

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05379

研究課題名（和文）新規水素発生触媒の開拓と反応機構解明

研究課題名（英文）Investigation of an advanced catalyst for hydrogen evolution reaction

研究代表者

三輪 寛子 (Hiroko, Miwa)

電気通信大学・燃料電池・水素イノベーション研究センター・特任准教授

研究者番号：90570911

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：遷移金属-典型元素化合物は水素生成反応(HER)に対し、高い活性を持つことが近年報告され、貴金属触媒の代替触媒として期待されている。我々は、中でもNi<sub>2</sub>PのP終端表面が高い活性を有する可能性があることを第一原理計算から示した。本研究では、Ni<sub>2</sub>PのP終端表面のHER活性を実験により検証し、かつ、遷移金属-典型元素化合物が示すHER活性の要因を明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素生成は、水素社会の基盤となる技術であり重要である。水素生成反応に高い活性を示す触媒はPtが知られているが、高価であることから、代替となる触媒の開発が望まれている。本研究ではNi<sub>2</sub>Pを電極触媒として用いると高い水素生成反応特性を示すことを実験的に示し、また、その反応機構を実験と理論両面から解明することで、更なる活性向上の指針を示した。

研究成果の概要（英文）：Transition metal-typical element compounds have recently been reported to be highly active in hydrogen evolution reactions (HER) and are expected to be an alternative catalyst to precious metal catalysts. We have shown that phosphorus terminated surfaces of Ni<sub>2</sub>P may have high reactivity by first-principles calculations. In this study, we showed the high HER activity of the phosphorus terminated surface of Ni<sub>2</sub>P by electrochemical measurements and clarified the mechanism of the HER reactivity by transition metal-typical element compounds.

研究分野：表面化学

キーワード：水素生成反応 Ni<sub>2</sub>P 電極触媒 表面構造

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属燐化物、硫化物、及び、炭化物などの遷移金属-典型元素化合物は、特異な電子状態を有することが知られており、水素発生反応(HER)を始め、水素化脱硫反応や水素化脱窒素反応、水性ガスシフト反応など水素の拘る触媒反応に高い活性を持つことが近年盛んに報告されている。中でも、水の電気分解により水素を生成する HER は、化石燃料に替わるエネルギー源として考えられている水素を発生する最も単純な手法であり、水素を必要な時に必要な量だけ供給する重要な手段である。しかし、現状で最も高活性な HER 触媒は高価な Pt であり、より安価かつ安定な新規触媒の開発が重要な課題となっている。

新規触媒開発の指標として、触媒活性を予測するために、反応物の吸着エネルギー( $E_a$ )を指標とするサバティエの原理に基づいた volcano plot が一般的に用いられてきた。これは、 $E_a$  が高すぎると反応中間体が安定する結果、生成物は減少し、一方、 $E_a$  が小さすぎると反応中間体が減少し、生成物も減少するため、触媒活性と  $E_a$  は火山型の依存性(volcano plot)を示すという考え方である。HER においても、理論計算から得られる水素の吸着エネルギーと、活性の指標である交換電流密度が火山型の依存性を示すことが知られている。

遷移金属燐化物、硫化物、及び、炭化物の HER への応用は 2012 年以降、急速に進んでおり、中でも、 $Ni_2P$  は、ターフェル勾配が  $MoS_2$  と並び最も低い値を示し、かつ、高い交換電流密度が得られている( $MoS_2$  は活性点が少ないため交換電流密度が低い)。HER 触媒として  $Ni_2P$  が高い活性を持つ要因はわかっていないが、活性点だと考えられている Ni が表面に多く露出するような触媒が有利であると考えられていた。しかし、我々は、密度汎関数法(DFT)を用いた理論計算から、 $Ni_2P$  の P 終端表面上の水素の吸着エネルギーを volcano plot と比較すると Pt より高い活性が期待できることを見出した。

### 2. 研究の目的

本研究では、我々の DFT 計算結果から高い活性が予想される  $Ni_2P$  の P 終端表面の HER 活性を、実際、系統だって測定し、DFT 計算や表面科学的手法を援用して活性発現機構を明らかにすることで遷移金属-典型元素化合物の HER 活性の原理を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) $Ni_2P(10-10)$ と(0001)面の HER 測定

超高真空装置で清浄化・表面構造を規定した単結晶を、表面を大気にさらすこと無く、不活性雰囲気 ( $Ar, N_2$ ) で満たしたグローブボックスに輸送し、電気化学測定をおこなった。 $Ni_2P(10-10)$ 表面、Ni(111)表面の調製は、 $Ar^+$ スパッタリング(0.5 keV)とアニーリングを繰り返し、各構造の清浄平坦表面を得た。電気化学測定の条件については、参照電極を  $Ag/AgCl$  または RHE、対極を Pt、電解質溶液を  $H_2SO_4(0.5 M)$  溶液とし、ポテンショスタット(北斗電工)を用いて、作用極の電気化学特性 (Linear Sweep Voltammetry (LSV)) を測定した。掃引速度  $5 mV/s$  とした。

#### (2) 昇温脱離法(TPD)による $Ni_2P(0001)$ 面の水素脱離機構の解明

すべての実験は、超高真空条件下( $2 \times 10^{-8} Pa$ )で行い、試料は液体窒素により 100 K まで冷却した。低エネルギー電子線回折 (LEED; BDL800IR-MCP1-LMX, OCI Vacuum Microengineering)、アルゴンイオンスパッタリングガン (ISE 5, Omicron)、四重極質量分析計 (QMS: M-200QM-M, Anelva) を備えた超高真空装置を用いた。QMS はバックグラウンドを低減するために差動ポンプ付きシュラウドを用いた。

#### (3) DFT 計算による HER 反応経路の解明

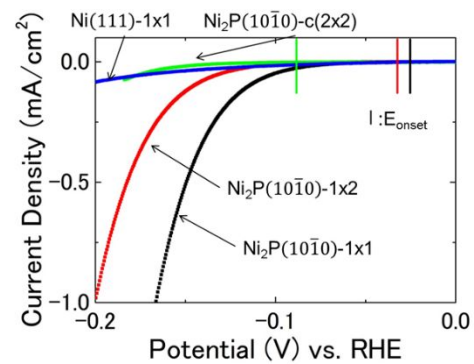
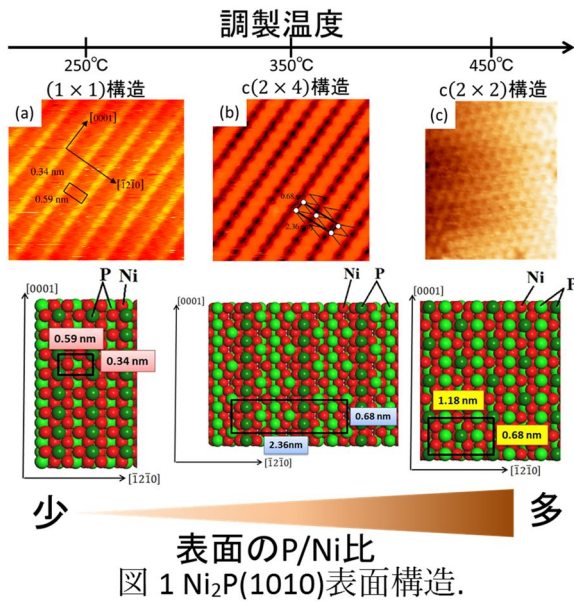
DFT 計算は Vienna ab initio Simulation Package コード (VASP 5.4.1) を用い、Perdew-Burke-Ernzerhof 交換相関汎関数を用いた。平面波基底セットと PAW 法を用いた。すべての計算はスピンを考慮し、双極子補正を行った。脱離障壁は、CINEB (climbing-image nudged elastic bands) 法により計算した。構造最適化したバルク  $Ni_2P$  格子定数は、 $a = b = 0.589 nm$ ,  $c = 0.337 nm$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  となった。

### 4. 研究成果

#### (1) $Ni_2P(10-10)$ と(0001)面の HER 測定

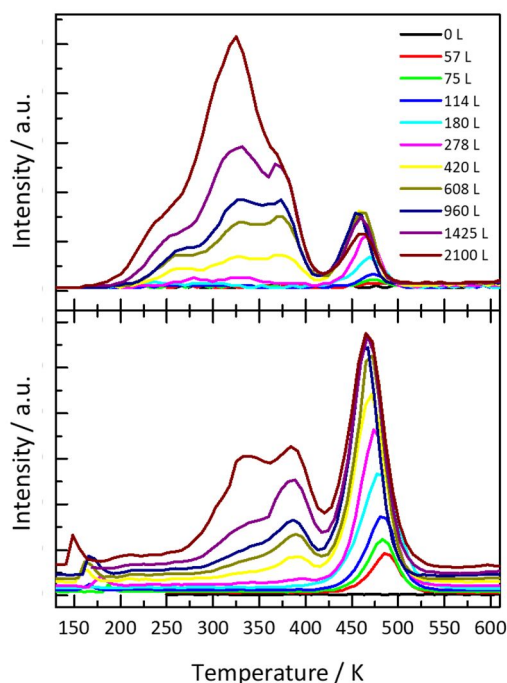
$Ni_2P(10-10)$ 面上に形成する  $1 \times 1$  構造、 $c(2 \times 2)$  構造、 $1 \times 2$  構造上(図 1)での水素生成反応(HER)活性を比較し、 $1 \times 1$  構造上での活性が最も高いことを明らかとした(図 2)。また、これらの表面は Ni(111)- $1 \times 1$  構造より活性が高いことを確認した。通常、Ni が HER の活性サイトと考えられるが、我々は、第一原理計算の結果から表面に露出した P が、より高い活性を示すものと考え

ている。しかし、3つの表面構造の活性の差は、表面のPの数と比例せず、また onset 電圧の値もことなつたことから、すべてのPの活性が同じではなく、その局所構造が活性の高さに重要であることが示唆された。



### (2) 昇温脱離法(TPD)による Ni<sub>2</sub>P (0001)面の水素脱離機構の解明

Ni<sub>2</sub>P(0001) (1x1)単結晶の D<sub>2</sub>-TPD (熱脱離分光法)を用いて Ni<sub>2</sub>P 表面と水素の相互作用を調べることで HER 反応の活性要因を明らかとすることを目的とした。超真空チャンバー内部の試料以外の部分での水の分解により生成する水素の影響を除外するため、重水素を用いた。分子状重水素はほとんど表面に解離吸着しなかったが、原子状重水素は吸着した。図 3 に示した TPD スペクトルでは、PD<sub>3</sub> の脱離とともに D<sub>2</sub> の 3 つの脱離ピークが観測された。最も高い D<sub>2</sub> の脱離ピークは 480K であり、Ni(111)-(1x1)表面の TPD における D<sub>2</sub> の脱離ピークよりもはるかに高い。D<sub>2</sub> ピークの脱離エネルギーは被覆率 0.20ML で 1.99±0.07eV、0.44ML で 1.53±0.08eV と見積もられた。このピークは Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> と呼ばれる Ni に 3 配位で結合している P-H からの脱離に起因すると考えられる。また、600 K までの昇温測定を繰り返すことで PD<sub>3</sub> のピークが著しく減少することもわかった。このことから、HER 活性が高いと考えられる表面 P のは HER 反応中に脱離するため、活性点が失われていくことがわかった。つまり、この P の回復が高活性化への課題であると考えられる。このように、Ni<sub>2</sub>P の HER 高活性化への指針を示した。



(3) DFT 計算による HER 反応経路の解明

計算された H 原子吸着エネルギーと観測された D<sub>2</sub> 脱離エネルギーの差は、Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 表面で大きく、それぞれ -0.22 eV と 1.99 eV であった。図 4 に、水素の脱離パスと活性化障壁を示す。Ni(111) 表面ではその差はずっと小さく、前者は -0.66 eV、後者は 0.95 eV であり、これは他の金属と同様であった。例えば、Pt(111) 表面での吸着エネルギーは -0.44 eV、脱離エネルギーは 0.76 eV である。この大きな差の理由は、P-D 結合が強く、Ni-P 結合が弱くなっているためと考えられる。実際、2 つの Ni-P の距離は、DFT 計算の結果、水素が 2 原子吸着することで、2.21 Å から 2.34 Å に増加した。Ni-P 結合が弱くなることで Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 構造からは D<sub>2</sub> だけでなく PD<sub>3</sub> が脱離すると考えられる。この違いは、Ni<sub>2</sub>P の局所的な共有結合に由来すると考えられる。以前の DFT 計算では、Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 表面は吸着エネルギーが十分であるため、高い HER 反応性を示す可能性が示唆された。しかし、本研究での TPD と DFT の結果から、Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 構造のような水素吸着によって表面を構成する原子の安定性が変化する表面では、吸着エネルギーと脱離エネルギーが大きく乖離していることを示した。この場合、脱離エネルギーがより良い volcano plot の指標になると考えられる。以上より、HER 反応の反応機構を明らかとし、H<sub>2</sub> の脱離エネルギーを指標とする評価方法を提案した。

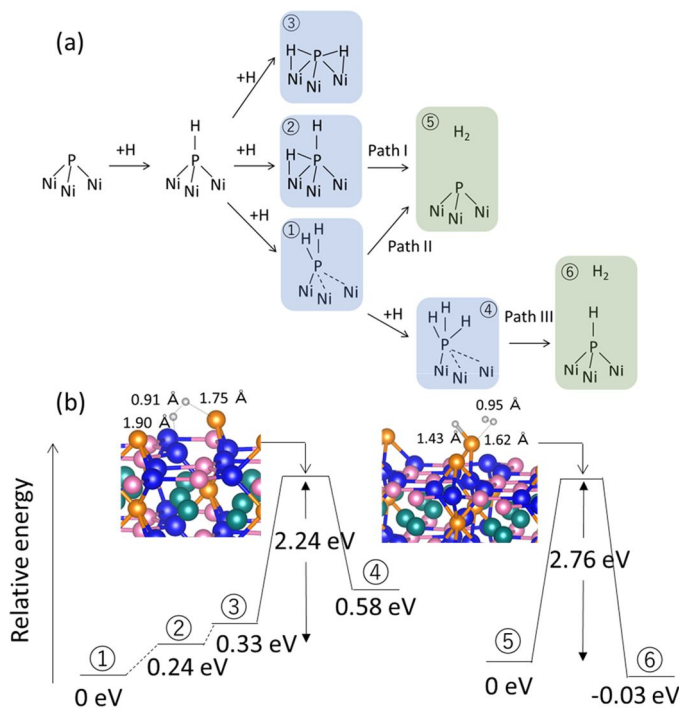


図 4. P 末端表面からの水素脱離過程の(a)模式図と(b)各 step の吸着エネルギーおよび活性化障壁。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hu Bing, Bharate Bapurao, Jimenez Juan D., Lauterbach Jochen, Todoroki Naoto, Wadayama Toshimasa, Higashi Kotaro, Uruga Tomoya, Iwasawa Yasuhiro, Ariga-Miwa Hiroko, Takakusagi Satoru, Asakura Kiyotaka	4. 巻 126
2. 論文標題 Abnormal Metal Bond Distances in PtAu Alloy Nanoparticles: In Situ Back-Illumination XAFS Investigations of the Structure of PtAu Nanoparticles on a Flat HOPG Substrate Prepared by Arc Plasma Deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1006 ~ 1016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c08393	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Barrow E, Seuser GS, Ariga-Miwa H, Chen DA, Lauterbach J, Asakura K	4. 巻 20
2. 論文標題 A new interpretation of the $7 \times 7$ R19.1° structure for P adsorbed on a Ni(111) surface.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS	6. 最初と最後の頁 379-387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14686996.2019.1598239	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 F.Mauriello, H.Ariga-Miwa,PaoneaR.Pietropaolo, S.Takakusagi, K.Asakura	4. 巻 -
2. 論文標題 Transfer hydrogenolysis of aromatic ethers promoted by the bimetallic Pd/Co catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2019.06.071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三輪寛子, 下村浩一郎, Amba Datt Pant, 鳥養映子, 永嶺兼忠, 朝倉清高
2. 発表標題 ミュオンスピン回転・緩和法を用いたルチル型 TiO <sub>2</sub> 欠陥構造解析
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 KASHABOINA, Upendar・鮑徳 玲・城戸大貴・三輪(有賀)寛子・高草木達・脇坂祐輝・西川祐太・井波雄太・栗山史也・ARNOLDUS LAMBERTUS, Dipu・荻原仁志・井口翔之・山中一郎・和田敬広・朝倉 清高
2. 発表標題 高温反応条件下でのXAFS 反応解析の可能性
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三輪寛子・下村浩一郎・PANT, Amba Datt・鳥養映子・永嶺兼忠・朝倉清高
2. 発表標題 $\mu$ SR法を用いた rutile型TiO <sub>2</sub> の欠陥構造解析
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩崎正弥・三輪寛子・朝倉清高
2. 発表標題 第一原理計算を用いたTiO <sub>2</sub> (110)-(1×2)における表面再構成の安定化機構の解明
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三輪 寛子, 下村 浩一郎, Pant Amba, 鳥養 映子, 永嶺 兼忠, 朝倉 清高
2. 発表標題 muSR法を用いたrutile型TiO <sub>2</sub> の欠陥構造解明
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------