

令和元年5月29日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04957

研究課題名（和文）パラジウム金合金表面における水素吸放出サイトの解明

研究課題名（英文）Elucidation of hydrogen absorption and desorption sites on palladium-gold alloy surfaces

研究代表者

小倉 正平（Ogura, Shohei）

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：10396905

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではパラジウム金合金表面における水素の吸収・放出サイトを一酸化炭素の吸着を利用して明らかにすることを目的とした。一酸化炭素が水素の吸収・放出サイトをブロックすることを利用して、反射型赤外吸収分光により一酸化炭素の吸着サイトを明らかにし、水素の吸収・放出サイトを原子レベルで解明した。また昇温脱離スペクトルのシミュレーションと合わせて一酸化炭素が水素放出をブロックするメカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素の新しいエネルギーとしての利用には、水素の生成、純化、貯蔵、運搬などの過程が必要であり、純化と貯蔵の方法として水素吸蔵材料による水素吸収を利用した方法が研究されている。パラジウムは水素吸蔵材料の一つであるが、表面に吸着した分子により水素の吸収が阻害され、また水素の放出温度が室温以下であるという問題があった。本研究により水素吸収・放出における吸着分子の効果が明らかになり、表面制御による水素吸蔵材料の高性能化や分子の吸着・脱離を利用した水素放出温度の制御につながる重要な成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to elucidate the hydrogen absorption and desorption sites on palladium-gold alloy surfaces. By using the result that CO molecules block the hydrogen absorption and desorption sites, we elucidated the CO adsorption sites with the use of reflection-absorption infrared spectroscopy. From the results, we elucidated the hydrogen absorption and desorption sites at the atomic level. We also performed numerical simulations of thermal desorption spectra, and clarified the CO blocking mechanism.

研究分野：表面界面物性

キーワード：水素 水素吸蔵材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素は近年エネルギー媒体として利用されつつあり、水素の貯蔵・純化が重要な問題となっている。水素吸蔵合金がその用途として期待されており、より高い水素吸蔵性と放出温度の制御性を持つ水素吸蔵材料が求められている。しかし従来研究されてきた水素吸蔵材料には熱力学的に決まるある温度でしか水素の放出を行うことができないという問題があり、そのため低温で脱離したり、かなりの高温加熱が必要とされたりと、実用的ではなかった。我々はこれまでに水素吸蔵性が高いとされているパラジウム(Pd)と金(Au)の合金である Pd₇₀Au₃₀ (110)合金表面での水素の吸収・放出を調べ、水素の吸収・放出が表面 Pd サイト周辺で起こり、一酸化炭素(CO)の吸着により水素の放出温度が上昇することを明らかにした。CO が水素の出入り口をキャップすることから我々はこの現象を CO キャップ効果と呼んでいる。しかし CO の原子レベルでの吸着サイトはわかっておらず、水素の吸収・放出サイトのミクロな構造は未解明となっていた。また CO キャップ効果は単純な水素の放出サイトのブロックだけでは説明できず、そのメカニズムについても未解明な点が残されていた。

2. 研究の目的

本研究では CO の吸着を利用して PdAu 合金表面における水素の吸収・放出サイトの原子レベルでの構造を明らかにすることを目的とした。Pd₇₀Au₃₀ (110)表面において CO が水素の吸収・放出サイトをブロックすることを利用し、反射型赤外吸収分光法(RAIRS)により CO の吸着サイトを調べることにより水素の吸放出サイトのミクロな構造を明らかにする。また昇温脱離スペクトル(TDS)のシミュレーションを行い、CO キャップ効果のメカニズムを解明する。さらに紫外光照射による CO の非熱的な脱離を利用して、水素放出温度の制御を試み、水素放出温度の新たな制御法を探る。

3. 研究の方法

超高真空槽内に Pd₇₀Au₃₀ (110)単結晶試料を準備し、アルゴンイオンスパッタリングにより表面を清浄化し、超高真空中での加熱により表面 Au 濃度を制御した表面を作製した。低速電子線回折により表面周期構造、オージェ電子分光により表面組成を測定し、表面構造を評価した。超高真空槽に赤外光用の窓を導入し、RAIRS 装置と組み合わせた。CO を基板温度約 100 K で吸着させ、その後試料をある温度まで加熱して再度 100 K まで冷却して RAIRS 測定を行った。

CO キャップ効果のメカニズムの解明のため、試料内部の水素の拡散に加えて CO 吸着による水素放出サイトのブロック効果を取り入れた TDS シミュレーションプログラムを開発した。さらに超高真空槽に紫外光を通す合成石英窓を追加し、重水素ランプからの紫外光を照射しながら RAIRS 測定を行い、紫外光照射による CO の脱離の有無を調べた。

4. 研究成果

図 1 に表面 Au 濃度約 90%の表面について 10 Langmuir (1 Langmuir = 1.33 × 10⁻⁴ Pa s)の CO を基板温度 100 K で曝露し、その後ある温度まで加熱した後 100 K で測定した RAIRS スペクトルを示す。100 K で吸着させた直後は 2116 cm⁻¹に鋭いピーク、1957 cm⁻¹に小さなピークが観測された。200 K で加熱すると 2116 cm⁻¹のピークは 2121 cm⁻¹にシフトして強度は減少し、新たに 2080 cm⁻¹付近にピークが現れ、1957 cm⁻¹のピークは消失した。さらに 260 K で加熱すると 2121 cm⁻¹のピークは消失し 2075 cm⁻¹のピークが観測された。340 K で加熱すると 2075 cm⁻¹のピークは 2073 cm⁻¹にシフトして強度は減少し、1906 cm⁻¹に新たなピークが現れた。400 K の加熱により 2073 cm⁻¹のピークは消失し、1906 cm⁻¹のピークが 1902 cm⁻¹にシフトしたピークのみが観測された。また表面 Au 濃度を減少させて同様の実験を行った場合、2116、2121 cm⁻¹のピーク強度は減少し、他のピーク強度は増加することを明らかにした。過去の研究によると、原子の真上(オントップサイト)に吸着した CO は 2100 cm⁻¹程度、2 原子間のサイト(ブリッジサイト)に吸着した CO は 2000 ~ 1900 cm⁻¹、3 原子の中間のサイト(ホローサイト)に吸着した CO は 1900 ~ 1800 cm⁻¹に CO 伸縮振動のピークを示すことが知られている。今回の結果を過去の研究と比較し、2116、2121 cm⁻¹のピークを Au オントップサイト、2073、2075 cm⁻¹のピークを Pd オントップサイト、1957 cm⁻¹のピークを Pd-Au ブリッジサイト、1902、1906 cm⁻¹のピークを表面再構成に伴って現れる Pd-Pd ブリッジサイトに吸着した CO に帰属した。加熱温度により CO の吸着サイトが変化することを明らかにした。

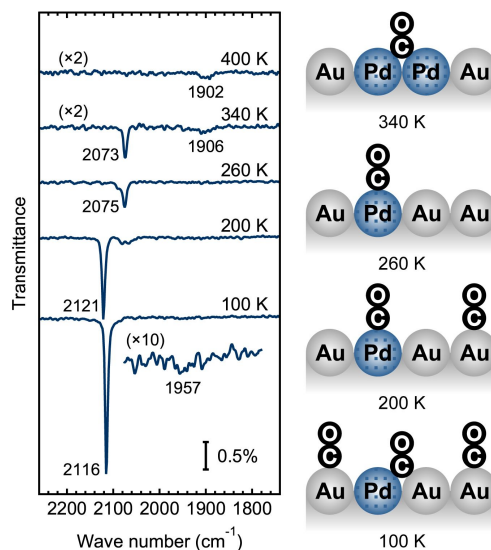


図 1. RAIRS スペクトルと CO 吸着構造。

CO キャップ効果のメカニズムを解明するために、試料内部の水素拡散とCO吸着による水素放出サイトのブロック効果を取り入れたTDSのシミュレーションを行った。図2のようにRAIRS測定により明らかにしたCO吸着による表面再構成とCOの吸着サイト移動の動的効果を取り入れ、Pdオントップサイトに吸着したCOは表面Pdサイトを1サイト分、Pd-Pdブリッジサイトに吸着したCOは表面Pdサイトを2サイト分ブロックすると仮定したシミュレーションを行った。図2のようにCOの初期被覆率を変えて測定したTDSスペクトルをすべて再現することに成功し、COが吸着サイトを変えながら移動し、COがPdを含む表面サイトに吸着していると水素の脱離がブロックされ、ブリッジサイトに吸着している場合にはオントップサイトに吸着している場合に比べてブロック効果が大きくなるというメカニズムでCOキャップ効果が起きていることを明らかにした。

さらに紫外光照射によるCOの光脱離の測定を行った。基板温度100 Kで10 LangmuirのCOを吸着させた後、重水素ランプからの紫外光を照射しながら測定したRAIRSスペクトルを図3に示す。紫外光照射時間を増やすにつれてAuオントップサイトに吸着したCOに対応する 2116 cm^{-1} のピーク強度が減少し、紫外光照射によりCOが脱離することが確認された。しかし照射時間を増やしても完全にCOを脱離させることはできず、またPdサイトに吸着したCOは光脱離しなかった。そのため水素を試料中に吸収させて同様の実験を行っても紫外光照射により水素の放出温度を制御することはできなかった。しかし、見方を変えればCOが水素の脱離を非常に安定にブロックする分子であることを明らかにしたと言える。

本研究により水素吸収・放出における吸着分子の動的な効果が明らかになり、表面制御による水素吸蔵材料の高性能化や分子の吸着・脱離を利用した水素放出温度の制御につながる重要な成果が得られた。PdAu合金にとどまらず、他の水素吸蔵材料や分子への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 18 件)

S. Ogura, S. Ohno, K. Mukai, J. Yoshinobu, K. Fukutani, H-D exchange mechanism of butene on a D-absorbed Pd-Au alloy surface, *Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, 123, 2019, 7854-7860

DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06964

Y. Sasahara, R. Shimizu, H. Oguchi, K. Nishio, S. Ogura, H. Morioka, S. Orimo, K. Fukutani, T. Hitosugi, A hysteresis loop in electrical resistance of NbH_x observed above the α - β transition temperature, *AIP Advances*, 査読有, 9, 2019, 015027

DOI: 10.1063/1.5066367

W. Mao, M. Wilde, S. Ogura, J. Chen, K. Fukutani, H. Matsuzaki, T. Terai, Hydrogen-accelerated phase transition and diffusion in TiO_2 thin films, *Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, 122, 2018, 23026-23033

DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06893

T. Mochizuki, K. Gotoh, A. Ohta, S. Ogura, Y. Kurokawa, S. Miyazaki, K. Fukutani, N. Usami, Activation mechanism of TiO_x passivating layer on crystalline Si, *Applied Physics Express*, 査読有, 11, 2018, 102301

DOI: 10.7567/APEX.11.102301

K. Namba, S. Ogura, S. Ohno, W. Di, K. Kato, M. Wilde, I. Pletikosić, P. Pervan, M. Milun, K. Fukutani, Acceleration of hydrogen absorption by palladium through surface alloying with gold, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*, 査読有, 115, 2018, 7896-7900

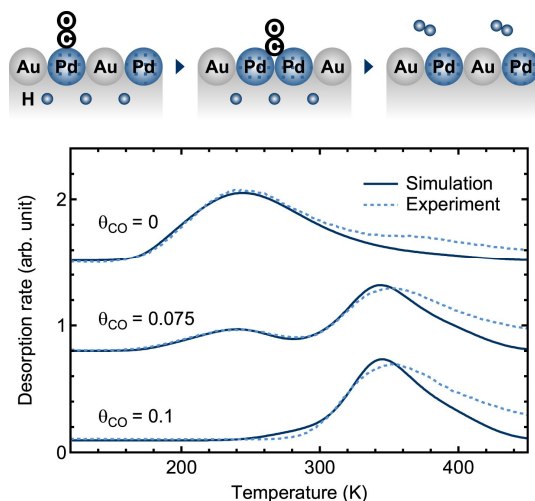


図2. CO吸着サイトの变化とTDSシミュレーションの結果。

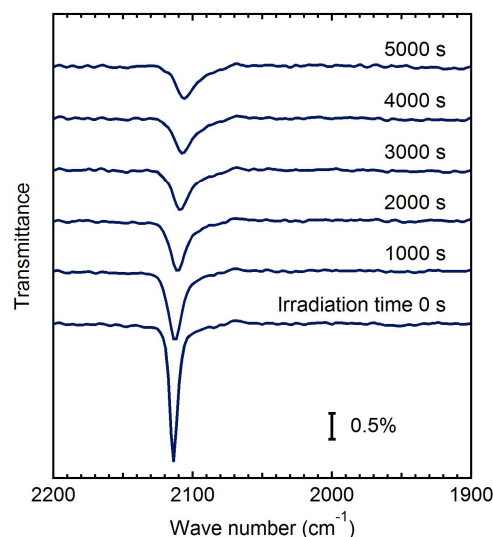


図3. 紫外光照射によるRAIRSスペクトルの変化。

DOI: 10.1073/pnas.1800412115

福谷克之, 小倉正平, 表面吸着水素の物理, 固体物理, 査読有, 53, 2018, 661-671

ISSN: 0454-4544

S. Ohno, D. Ivanov, S. Ogura, M. Wilde, E. Arguelles, W. A. Diño, H. Kasai, K. Fukutani, Rotational states and ortho-para conversion of H₂ trapped within a highly anisotropic potential of Pd(210), Physical Review B, 査読有, 97, 2018, 085436

DOI: 10.1103/PhysRevB.97.085436

S. Ogawa, K. Kato, N. Nagatsuka, S. Ogura, K. Fukutani, 2×2 R45° reconstruction and electron doping at the SrO-terminated SrTiO₃(001), Physical Review B, 査読有, 96, 2017, 085303

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.085303

小倉正平, 福谷克之, 水素と水の表面・真空科学, Vacuum and Surface Science, 査読有, 61, 2018, 27-32

DOI: 10.1380/vss.61.27

B. Chantaramolee, A. A. B. Padama, H. Nakanishi, H. Kasai, S. Ogura, K. Fukutani, CO adsorption on (110)-(1×2) missing-row reconstructed surfaces of Pd, Au, and Pd₃Au: Electronic structures and vibrational frequencies, Journal of Physical Society of Japan, 査読有, 86, 2017, 044712

DOI: 10.7566/JPSJ.86.044712

Y. Higashi, R. Takaishi, K. Kato, M. Suzuki, Y. Nakasaki, M. Tomita, Y. Mitani, M. Matsumoto, S. Ogura, K. Fukutani, K. Yamabe, Mechanism of gate dielectric degradation by hydrogen migration from the cathode interface, Microelectronics Reliability, 査読有, 70, 2017, 12-21

DOI: 10.1016/j.microrel.2017.01.011

S. Ogura, K. Fukutani, Dynamic blocking by CO of hydrogen transport across Pd₇₀Au₃₀(110) surfaces, Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 121, 2017, 3373-3380

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10965

I. V. Silaev, S. A. Khubezhov, I. V. Tsvauri, G. S. Grigorkina, A. G. Kaloeva, O. G. Ashkhotov, D. Sekiba, S. Ogura, K. Fukutani, T. T. Magkoev, Role of anionic vacancies in lithium fluoride in the catalytic oxidation of carbon monoxide on the surface of the Au/LiF/Mo(110) system, Kinetics and Catalysis, 査読有, 57, 2016, 797-802

DOI: 10.1134/S0023158416060148

S. A. Khubezhov, I. V. Silaev, Z. S. Demeev, A. V. Ramonova, A. G. Kaloeva, I. V. Tsvauri, G. S. Grigorkina, D. D. Kibizov, O. G. Ashkhotov, S. Ogura, D. Sekiba, K. Fukutani, T. T. Magkoev, Dynamics of the photoinduced desorption of nitric oxide molecules from the surface of pure and modified platinum, Russian Journal of Physical Chemistry A, 査読有, 90, 2016, 1489-1492

DOI: 10.1134/S003602441607013X

W. Mao, M. Wilde, T. Chikada, S. Ogura, K. Fukutani, T. Terai, H. Matsuzaki, Fabrication and hydrogen permeation properties of epitaxial Er₂O₃ films revealed by nuclear reaction analysis, Journal of Physical Chemistry C 120, 15147-15152 (2016)

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02864

G. S. Grigorkina, I. V. Tsvauri, A. G. Kaloeva, O. G. Burdzieva, D. Sekiba, S. Ogura, K. Fukutani, T. T. Magkoev, Reduction of nitric oxide with carbon monoxide on the Al-Mo(110) surface alloy, Solid State Communications, 査読有, 233, 2016, 11-14

DOI: 10.1016/j.ssc.2016.02.010

I. V. Silaev, S. A. Khubezhov, A. G. Ramonova, G. S. Grigorkina, A. G. Kaloeva, Z. S. Demeev, A. P. Bliev, D. Sekiba, S. Ogura, K. Fukutani, T. T. Magkoev, Photoinduced conversion of carbon dioxide and water molecules to methanol on the surface of molybdenum oxide MoO_x (x < 2), Technical Physics Letters, 査読有, 42, 2016, 271-273

DOI: 10.1134/S1063785016030147

福谷克之, 小倉正平, 大野哲, 真空に関連の深い分子の特性, Journal of the Vacuum Society of Japan, 査読有, 59, 2016, 145-155

DOI: 10.3131/jvsj2.59.145

[学会発表](計 8 件)

小倉正平, PdAu 合金表面における水素の吸収・放出制御(招待講演), NIMS ナノシミュレーションワークショップ 2018, 2018

小倉正平, PdAu 合金表面における水素吸収と同位体交換反応(招待講演), 第 1 回ハイドロジェノミクス研究会, 2018

S. Ogura, K. Fukutani, Development of a spin-polarized atomic hydrogen beam, IIRC 5, 2017

小倉正平, 福谷克之, スピン偏極水素原子ビームの開発: スピン偏極率測定, 日本物理学

会秋季大会, 2017

小倉正平, 福谷克之, スピン偏極水素原子ビームの開発, 2017 年真空・表面科学合同講演会, 2017

小倉正平, 福谷克之, スピン偏極水素原子ビームの開発:水素原子ビームの速度測定, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017

小倉正平, 大野哲, 向井孝三, 吉信淳, 岡田美智雄, 福谷克之, HREELS による Pd₇₀Au₃₀(110)表面におけるプテンの H-D 交換メカニズムの解明, 日本物理学会秋季大会, 2016

小倉正平, Markus Wilde, 福谷克之, 共鳴核反応法による表面・界面の水素分析(招待講演), 放射線科学とその応用第 186 委員会第 19 回研究会, 2016

〔図書〕(計 1 件)

S. Ogura, K. Fukutani, Springer, Singapore, Thermal desorption spectroscopy in The Surface Science Society of Japan (eds) Compendium of Surface and Interface Analysis, 2018, 719-724

DOI: 10.1007/978-981-10-6156-1, Hardcover ISBN: 978-981-10-6155-4

〔その他〕

新聞報道

日経産業新聞, 合金で水素吸収 速く, 2018 年 7 月 11 日

ホームページ等

<http://oflab.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6 . 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 福谷 克之

ローマ字氏名: (FUKUTANI, katsuyuki)

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、研究者個人に帰属されます。