

令和 5 年 5 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18801

研究課題名(和文)垂直磁気異方性を付与したPt単結晶表面における常磁性酸素の触媒反応

研究課題名(英文)Catalytic reaction of paramagnetic oxygen molecule on platinum single crystal surface with perpendicular magnetic anisotropy

研究代表者

和田山 智正(Wadayama, Toshimasa)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：20184004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：超高真空中で作製したPtスキン層/Co(Ni)層/Pt(111)基板からなる積層構造(Pt-Co(Ni)(111)表面合金)表面において、Pt-Co(111)系は垂直磁気異方性(PMA)を示すのに対してPt-Ni(111)系は示さないこと、さらにいずれのPt(111)スキン層にも下地のCo(Ni)層の存在により圧縮歪が働くことを明らかにした。その上で、Pt(111)スキン層表面における常磁性酸素分子の還元反応活性は熱処理温度に依存し、対Pt(111)比で最大9倍程度増大するが、PMAを示すPt-Co(111)と示さないPt-Ni(111)では、活性の歪み依存性が異なることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、表面法線方向に揃った磁化が常磁性酸素の表面反応にどのように影響するか実験的に検討し、新たな触媒反応場として提案することを目的として行われた。得られた結果は、Pt単結晶表面における常磁性酸素分子の電気化学的酸素還元反応が垂直磁気異方性(PMA)の付与により影響を受けることを初めて実験的に明らかにしたものであり、「スピン触媒分野」開拓への端緒とすることができたものと考えている。

研究成果の概要(英文)：Pt-skin/Co-underlayer/Pt(111) (Pt-Co(111)) and Pt-skin/Ni-underlayer/Pt(111) (Pt-Ni(111)) lattice stacking surfaces are prepared in ultra-high-vacuum (UHV) by using molecular beam epitaxy (MBE). While the former Pt-Co(111) surface shows perpendicular magnetic anisotropy (PMA), the latter Pt-Ni(111) surface does not show PMA. Compressive surface strain is induced for both the Pt-skin layers of Pt-Co(Ni)(111) due to underlaid Pt-Co(Ni)(111) lattice layers. ORR activities for both the Pt-Co(111) and Pt-Ni(111) surfaces depend on thermal treatment temperatures in UHV during the sample fabrication process and maximum oxygen reduction reaction (ORR) activity is estimated to be ca. 9-fold higher than clean Pt(111). Nevertheless, dependences of the estimated ORR activities on surface compressive strains of the surface Pt-skin layers for PMA-Pt-Co(111) and non-PMA-Pt-Ni(111) are different, suggesting that PMA of the Pt-skin surface influences the surface reaction of paramagnetic O₂ molecules.

研究分野：材料界面物性

キーワード：酸素還元反応 垂直磁気異方性 白金コバルト合金 白金ニッケル合金 表面歪 スピン触媒

1. 研究開始当初の背景

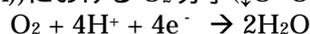
垂直磁気異方性 (PMA; Perpendicular Magnetic Anisotropy) は、ハードディスク記録密度の飛躍的向上をもたらした。この成果は、人工格子のような原子層レベルで構造制御した異種金属交互堆積膜の発現する磁性とその量子電磁気学的な学理的背景にしており、人工格子を構築するための薄膜成長や真空技術の進歩が相俟って得られたもので、主として応用物理学や電磁気学を専門とする研究者が挙げた成果である。これに対して触媒反応の包括的理解は、PMA のような表面物理現象に比べ大幅に遅れている。本研究は常磁性 O₂ 分子の固体表面 (触媒) 反応に対して PMA が影響するのか否かを実験的に明らかにしようとするものであり、そのねらいが実現すれば PMA を付与した固体表面における基本的な分子の反応についての包括的理解といった学術的意義に加え、将来の水素社会においても重要な常磁性 O₂ の関与する電極反応の効率向上にも繋がると期待され、社会的インパクトがあると考えられる。

2. 研究の目的

PMA が及ぼす触媒特性への影響を実験的に検討する。表面反応系としては、PMA を付与した Pt (PMA_Pt) 表面において、常磁性酸素(O₂)が関与する酸素還元反応(ORR)を取りあげる。O₂ 分子 (O=O) と Pt 表面の PMA (e⁻ (PMA)) が関与する電極表面反応は、学術的にも固体高分子形燃料電池の技術的要素としても非常に興味深い。具体的目的の第一は、電極電位や極性 (+, -) 電位掃引方向を制御し、基板表面法線方向に揃った Pt 表面の電子スピンの影響により ORR (e⁻ (PMA) + O=O) がどのように変化するか実験的に精査することである。さらに第二の目的として、PMA を発現しない類似の表面マイクロ構造を有する表面系との比較を行って、PMA_Pt 表面が ORR 活性に及ぼす影響を明確にする。その上で、本研究の学術的な最終目標を「スピン触媒分野」の開拓のための端緒を得ることに置く。すなわち、申請者自らが獲得してきた、よく規定された(well-defined)合金表面系の構築技術、さらにその電極触媒特性評価に関して自らが開発してきた独自の実験技術を最大化し、「スピン触媒分野」開拓の端緒とすることも狙いとした。

3. 研究の方法

(1)概要: PMA_Pt 表面(↑e⁻ (PMA))における O₂ 分子(↓O=O↓)の酸素還元反応(ORR)



を検討対象とした。さらに、類似の原子構造を有する非 PMA_Pt 表面と比較検討を行い、PMA と常磁性 O₂ 分子との触媒反応の観点から結果を整理する。Pt は ORR の代表的触媒材料である。したがって、上記の Pt 表面系は常磁性 O₂ 分子の表面反応に及ぼす PMA の影響を総合的に理解する対象として好適と考える。まず、表面 Pt スキン層を形成した Pt-Co 合金系において PMA_Pt が O₂ 系電極触媒反応へ及ぼす影響を検討する。具体的には、研究室所有の MBE 装置を利用し、超高真空(UHV)中において Co あるいは Ni を Pt(111)単結晶基板上に堆積する。さらに熱処理を加えて基板 Pt 原子を表面偏析させ表面に Pt スキン層、下層に Co あるいは Ni 層が位置する Pt/Co(Ni)/Pt(111)単結晶表面系 (Pt-Co(Ni)(111)) を研究室内で構築する。さらに得られた試料を所属学科の面内 XRD 装置を用いて測定し、Pt スキン層の格子歪と熱処理温度の関係を明確にする。さらに、Pt 表面の垂直保持力と熱処理温度との関係についても極カー磁化曲線から明示する。その上で、Pt-Co(111)系のような PMA_Pt 表面(↑e⁻ (PMA))と Pt-Ni(111)系のような非 PMA_Pt 表面における常磁性 O₂ 分子が関わる電極触媒 (ORR) 特性を比較し、PMA の ORR への影響を検討する。ORR は触媒表面における H₂O や O₂ の吸着・解離などの素過程から成る。電気化学実験としては、電極電位や極性 (+, -) 電位掃引方向を制御し PMA 表面(↑e⁻ (PMA))における O₂ 分子と解離 O 原子の状態を変化させる。

(2)具体的方法: UHV 中で Pt(111)単結晶基板を Ar⁺スパッタとアニールを繰り返して表面清浄化後、電子ビーム蒸着法により 0.3nm 厚の Co(Ni)を基板温度 673K ~ 873K の温度範囲で分子線エピタキシ(MBE)堆積し、その場で走査トンネル顕微鏡(STM)観察や低速イオン散乱分光法(LE-ISS)測定を行った。次に、作製試料の表面磁気カー効果(SMOKE)と面内 X 線回折(In-Plane XRD)測定を大気中で実施した。電気化学評価用に UHV 中で作製した試料は、大気暴露することなく N₂ 雰囲気下のグローブボックス内に設置した電気化学システムに搬送し、リニアスイープボルタンメトリー(LSV)とサイクリックボルタンメトリー(CV)を実施し、0.9V vs. RHE における ORR 活性を評価した。以後試料名称は、作製時の熱処理温度(T)により Co(Ni)-TK のように表記する。

4. 研究成果

(1)熱処理温度と最表面 Pt/Co(Ni)組成比: 823K で作製した Pt-Co(111)表面系試料の STM 像にはモアレ縞が現れ、表面 Pt 層に歪みが生じていることが推定された。また、高さ方向のラインプロファイルをから原子レベルで平坦なテラスを有することを確認した。一方、熱処理温度の

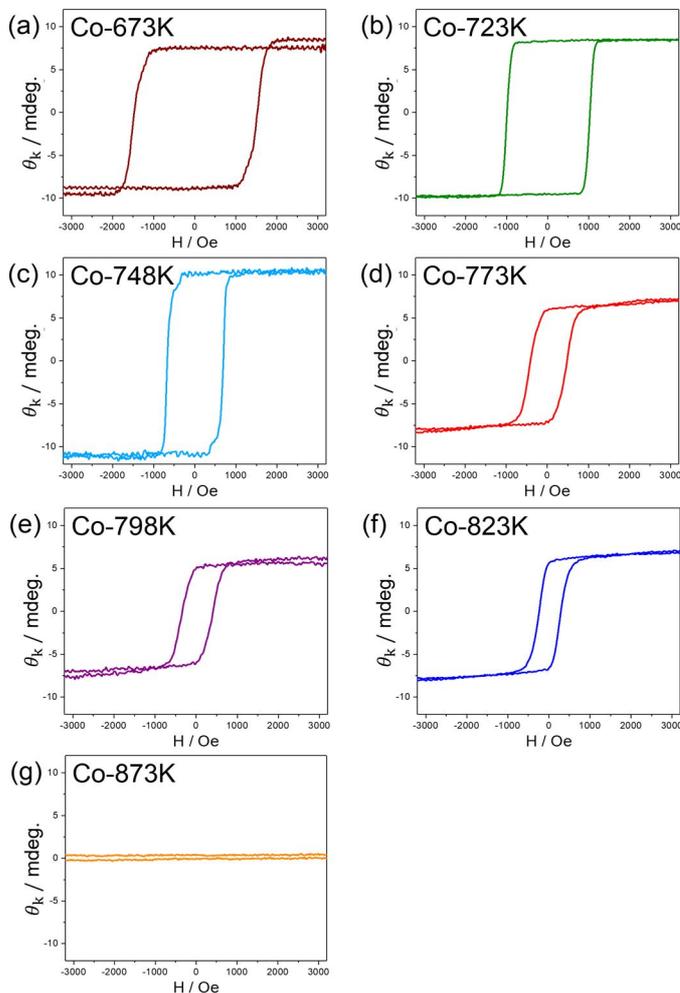


図 1 : Pt - Co(111)表面系試料の極力-磁化曲線、
 (a)673K 試料(茶)、(b)723K 試料(緑)、(c)748K 試料(水色)、
 (d)773K 試料(赤)、(e)798K 試料(紫)、(f)823K 試料(青)、
 (g)873K 試料(橙)

の温度で Pt(111)スキン層が形成され、それ以下の温度では M(Co,Ni)原子が最表面に残存した構造をとっていることがわかった。

(2)表面歪 : Pt(111)スキン層と判断される 773K 以上の熱処理温度で作製した試料の回折ピークの角度 2θ に基づいて、Pt(111)スキン層に生じる表面歪を評価した。その結果を、表面歪みを縦軸に、Co 堆積時基板温度(K)を横軸にしてプロットした結果から、いずれの試料も表面歪の値は負で、Pt スキン層の下層に原子径(格子定数)がより小さい Co(Pt-Co 格子)が位置するため Pt(111)スキン層格子には圧縮歪が生じていることがわかる。また Co 堆積時基板温度の上昇に伴い表面圧縮歪は緩和される。このことは、Co 堆積時の基板温度が高くなるにつれて堆積 Co がより Pt(111)基板の内部(下層)へ熱拡散し、Pt(111)スキン層と下層 Co (PtCo 合金)層との格子ミスフィットが小さくなることと矛盾しない。

(3)PMA : 図 1 に Pt/Co/Pt(111)表面系試料の極力-磁化曲線をまとめた。図から、熱処理温度 673 ~ 823K で試料表面は明瞭な PMA を示すが、873K では PMA が消失していることが明らかである。また、垂直保磁力は熱処理温度の低い試料の方が大きい傾向が見て取れる。すなわち、表面 Pt(111)スキン層の発現する PMA は Pt(111)基板への Co の熱拡散(Pt の表面偏析)に依存すると言える。一方、同様の Pt(111)スキン層が形成された Pt/Ni/Pt(111)表面系試料の場合、熱処理温度によらず図に示したような明確な PMA を示さなかった。このように、類似の Pt(111)スキン層を持つ Pt-Co(111)系と Pt-Ni(111)表面系試料であっても、その表面磁気特性に大きな違いが認められた。

(4)サイクリックボルタモグラム(CV) : Pt(111)スキン層が完成していると推定された Co-773K 試料と Co-798K 試料の CV 曲線は、熱処理温度が低く表面の堆積 Co が残存する Co-673K、Co-723K および Co-748K 試料とは大きく異なり、OH 基の吸着・脱離領域(0.6 - 1.0 V(vs. RHE))に

低い Co-773K 試料ではモアレ縞は認められなかった。このような STM 像の差異は、堆積 Co 原子の基板格子中における熱拡散に依存して表面マイクロ構造が変化することしたことに対応したものと考えられる。次に、得られた試料の低速イオン散乱分光(LE-ISS)測定を行った。室温で Co を堆積した場合(Co-RT)、表面 Co のピーク強度は、Pt に帰属されるピークに比較してその相対強度が大きい。これは堆積 Co が試料表面に対して島状に存在することに対応する。これに対し、Co-673K および Co-723K 試料では、Co と Pt のピーク強度が最表面 Co によるピーク強度が熱拡散のために低下し、逆に Pt のそれが増加している。いずれにしても、熱処理温度 723K 以下では、試料最表面は Pt 濃度が高いものの、一部 Co 原子が最表面に残存していると推定される。さらに Co 堆積基板温度 748K 以上とすると、Co に対応する LE-ISS ピークは完全に消失し、最表面には 1 原子層厚の純 Pt(111)格子で構成された Pt スキン層が形成することがわかる。別途実施した試料表面の X 線光電子分光(XPS)測定結果も、上記の LE-ISS や STM 測定結果と矛盾しない。以上の傾向は、Pt-Ni(111)表面系でも同様であり、最表面の Pt/Co(Ni)組成は堆積基板温度に敏感であり、概ね 773K 以上

において上下対称に近いバタフライ状の電流応答が認められる。この CV 形状は、上記の表面ミクロ構造解析結果によく対応し、下層の Co(Pt-Co)濃縮層は Pt スキン層により完全に被覆され、CV 測定時には下層 Co 原子が電解液中へ溶出する挙動が抑制されていることを反映したものと考えられる。さらに、CV 曲線において水素原子の吸着・脱離に対応する 0.35V 以下の電流応答と 0.6V 以上の OH 基の吸着・脱離領域のいずれも、それぞれの電流が立ち上がる電位（オンセット電位）が低電位および高電位方向にシフトしている。これらのシフトは、合金化により Pt(111)テラス表面における水素と OH 基の吸着・脱離特性が大きく変化することを示している。さらに熱処理温度が高い試料の CV 曲線では、Co-823K 試料は OH 基の吸着・脱離領域において比較的上下対称に近い電流応答を示しており、オンセット電位も Pt(111)清浄面に比較し高電位側にシフトして観測された。さらに温度が高い Co-873K では、OH 基の吸着・脱離領域で上下対称の電流応答を示しているものの、オンセット電位の高電位シフトは Co-773K、Co-798K、Co-823K 試料の場合と比較して小さく、むしろ Pt(111)面に特有の 0.8 V(vs. RHE)付近の上下対象の電流応答に近い。このことから、Co-873K 試料の場合、熱処理温度が高く、堆積 Co がより深く Pt(111)基板格子内に拡散して存在し、表面近傍の Co 原子濃度（組成）が低下し、その結果として Pt(111)スキン層に及ぼす下層 Co 格子の影響を通じた化学結合状態変化や垂直保持力（図 1 参照）が低下して、清浄な Pt(111)表面に近づいたものと考えられる。これらの結果から、試料作製時の熱処理温度が上昇すると、堆積 Co は Pt(111)基板格子内により活発に熱拡散し、試料最表面から遠い（深い）位置に拡散して存在するようになるため、堆積基板温度 873K で Co を堆積した場合、堆積 Co の大部分は Pt(111)スキン層表面の電気化学特性に影響を及ぼしうる位置（表面第 2 原子層）よりも深い位置に拡散して存在することが推定される。

(5)ORR 活性の試料作製温度依存性：電極回転数 400 ~ 2500rpm で得られた ORR 分極曲線

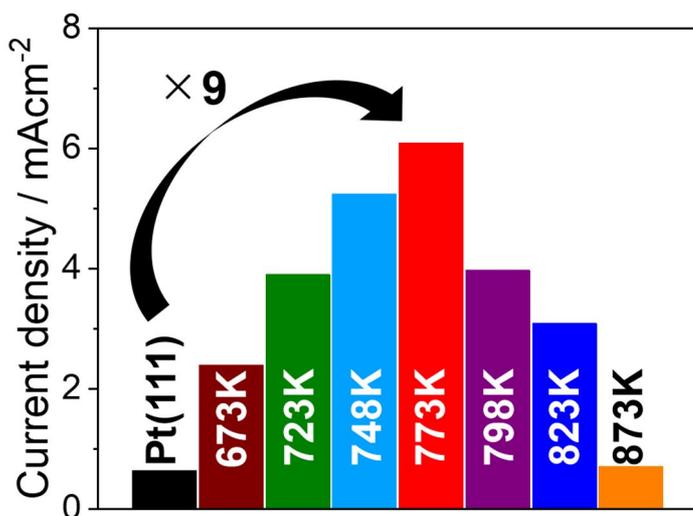


図 2： Pt - Co(111)表面系試料の 0.9Vvs.RHE における活性化支配電流密度(j_k)、Pt(111)(黒)、Co-673K(茶)、Co-723K(緑)、Co-748K(水色)、Co-773K(赤)、Co-798K(紫)、Co-823K(青)、Co-873K(橙)

に基づき、0.9 V における活性化支配電流密度(j_k)を求めて ORR 活性を評価した。その結果を図 2 にまとめた。Pt(111)スキン層が完成していると判断される Co-773K 試料(赤)が最も高い ORR 活性を示し、対 Pt(111)清浄面比で約 9 倍と評価された。

(6)常磁性酸素分子 O_2 :

ORR の原料分子である O_2 は、基底状態で図 3 のような電子配置をとり、二つの不対電子のスピンの向きが上向きまたは下向きの常磁性体である。 O_2 スピン電子が上向きの場合、解離・吸着反応が進行する過程では、 O_2 の上向きスピン準位は満たされているため、試料表面から供給される電子は下向き準位にしか移動できない。つまり O_2 のス

ピン電子に対して逆向きのスピン電子が試料表面から移動しないと解離・吸着反応は進行しないことになる。

強磁性 Pt 基合金表面における Pt 原子の電子状態密度変化について第一原理計算を行った先行研究が報告されている。Razee らは、強磁性合金である Pt_xCo_{1-x} における Pt 原子の場合、ス

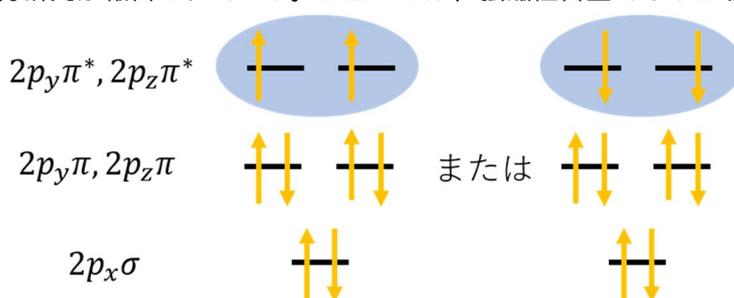


図 3： 常磁性 O_2 の電子配置

ピンについての支配的な向きとその逆向きのスピン電子状態密度の割合に磁気異方性エネルギーの大きさが寄与することを述べている。本研究で作製した Pt/Co/Pt(111)表面系試料の場合、図 1 に示したように磁化容易軸方向が Pt(111)基板に対して垂直であり、ORR に寄与する最表面 Pt 層のスピン電

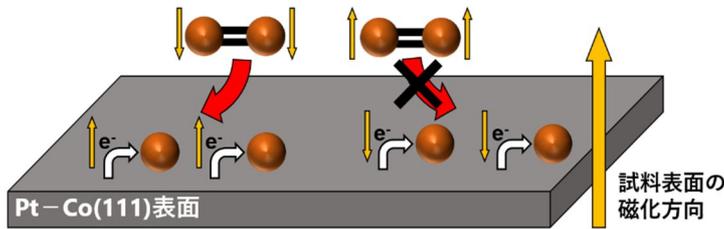


図 4: Pt - Co(111)表面上での三重項 O₂ の解離・吸着

なり、エネルギー的に有利である。一方当然のことながら、電解液中ではスピン電子が上向きと下向きの O₂ が混合して存在している。したがって、Pt 表面のスピン電子は上向きが支配的であるため、スピン電子が表面に対して下向きの O₂ の方が上向きの O₂ よりも ORR に対して有利であることも事実である。もちろん常磁性 O₂ 分子は表面に対して常に一定のスピン方向を有するわけではないので、Pt/Co/Pt(111)表面系試料で PMA を示す表面 Pt(111)スキンのスピン電子状態密度と常磁性 O₂ 分子の反応の詳細については明確に述べることはできない。今後、O₂ 分子と金属表面との電荷移動やその際のスピン状態がどのように変化(エントロピー変化)するのか今後詳細に検討する必要がある。

(7) Pt/Co/Pt(111)表面系および Pt/Ni/Pt(111)表面系試料の ORR 活性比較: ここで、上記で示

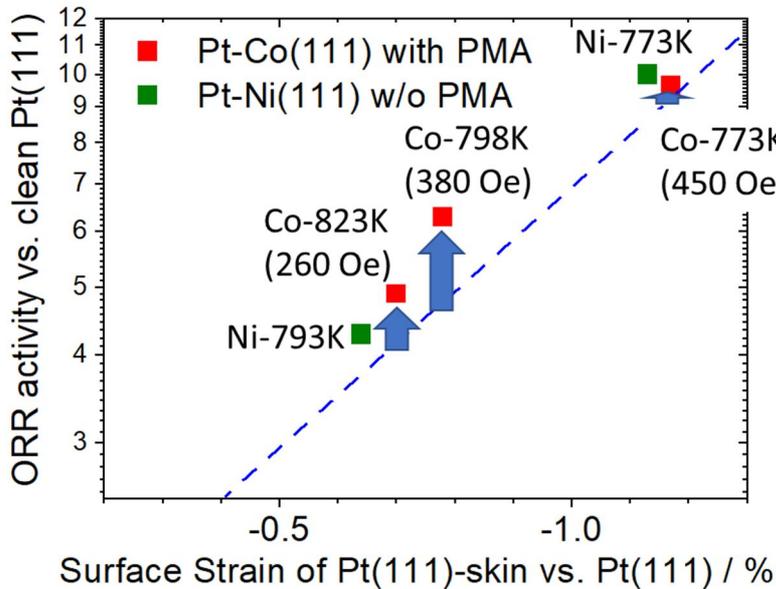


図 5: Pt-Co(111)および Pt-Ni(111)表面系試料の ORR 活性増大率(対 Pt(111)比)と Pt スキン層の圧縮歪

処理温度によらず磁化方向は面内であり PMA を示さない。そこで、最表面に Co 原子が存在せず完全な Pt(111)スキン層を形成した判断した Co-773K、Co-798K、Co-823K 試料(赤)と、同様に最表面に Ni 原子が存在しない Pt(111)スキン層が形成していると考えられる Ni-773K、Ni-798K 試料(緑)のそれぞれ ORR 活性を表面圧縮歪との関係で整理した。その結果を図 5 にまとめた。図中の破線は理論から求められた Pt(111)表面格子の圧縮歪と ORR 活性増大率の関係を引用して示したものである。図から Co-798K(垂直保持力 380Oe)と Co-823K(同 260Oe)は理論値との差が大きく、一方 Co-773K(同 450Oe)はほとんど差がない。また、Ni-773K および Ni-798K では理論値からのズレとしては一定であった。実験的には Co-798K 試料の ORR 活性増大率は Pt スキン層の圧縮歪との乖離が大きく、PMA は O₂ の Pt(Pt スキン)表面における解離・吸着反応に何らかの影響を及ぼしている可能性が示唆されるが、現時点ではその詳細を明確に示すことはできない。いずれにしても、本研究で作製した 1 原子層厚相当の堆積 Co や Ni を基板 Pt(111)格子中へ熱拡散させて得られる Pt(111)スキン層は、その下層に M 濃縮層が位置する影響により ORR 活性増大率に関係する表面圧縮歪因子以外にも、表面磁氣的異方性(PMA)を考慮する必要があると言える。

子の向きは、PMA を示さない常磁性体である純 Pt と比較すれば一方向に揃っている。ここで、Pt/Co/Pt(111)表面系の磁化方向が基板表面に対して図 4 に模式的に示したように上向きであると仮定する。この時、表面系の電子のエントロピーは、常磁性 O₂ 分子との反応により増加することになり、

してきた Pt/Co/Pt(111)表面系試料と同様の表面ミクロ構造(Pt スキン層)を有する一方で PMA を示さない Pt/Ni/Pt(111)表面系を加え、Pt/M(Co,Ni)/Pt(111)表面系の示す ORR 活性について、表面 Pt(111)スキン層とその下層に位置する M 層との格子定数(原子径)の差により生じる表面圧縮歪および表面磁性(PMA)の物性因子から考察する。先に述べたように、Pt/Ni/Pt(111)表面系試料は XPS のケミカルシフトや表面圧縮歪(面内 XRD による回折角のシフト)に関しては、Pt/Co/Pt(111)表面系と類似した物性を示す。その一方、Pt/Ni/Pt(111)表面系試料では、作製時の熱

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 和田山智正 |
| 2. 発表標題 Pt合金の高エントロピー化による触媒特性向上 |
| 3. 学会等名 電気化学会燃料電池研究会セミナー（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 和田山智正 |
| 2. 発表標題 Pt-遷移金属高エントロピー合金単結晶表面の酸素還元反応と有機物修飾 |
| 3. 学会等名 第130回 触媒討論会（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 和田山智正 |
| 2. 発表標題 高エントロピー合金単結晶上に構築したPt表面の電極触媒特性 |
| 3. 学会等名 2022電解プロセス研究会（招待講演） |
| 4. 発表年 2022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 |
|---------|---------|
|---------|---------|