



大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時提供先：文部科学記者会、科学記者会)



2022年9月2日
大阪公立大学

耐腐食性・高活性・低コスト！

パラジウム亜鉛の金属間化合物が持つ特性の仕組みを明らかに

※パラジウム亜鉛…燃料電池等の電極触媒として注目されているパラジウムは高価な貴金属のため、亜鉛との合金化により触媒活性を維持・向上させながらパラジウムの含有率を下げる材料となることが期待されています。

<本研究のポイント>

- ◇アルカリ水溶液に浸漬後の i-PdZn の原子構造を明らかに。
- ◇パラジウム亜鉛の金属間化合物^{*1} (i-PdZn) は高い耐腐食性を示す。
- ◇i-PdZn はパラジウムに比べて約 5.1 倍のエタノール酸化活性を示す。

<概要>

大阪公立大学大学院 工学研究科 物質化学生命系専攻の井上 博史教授、樋口 栄次准教授、知久 昌信准教授らの研究グループは、等モルのパラジウム (Pd) 原子と亜鉛 (Zn) 原子からなる金属間化合物 (i-PdZn) が規則的に配列した原子構造を持つことを明らかにし、アルカリ水溶液に対して高い耐腐食性をもつことを解明しました。

パラジウム亜鉛の金属間化合物 (i-PdZn) は、Pd とは異なる結晶構造をもち、銅に似た性質を持ちます。このため、i-PdZn は、高価な Pd の含量を低減するだけでなく、Pd には見られない反応性や反応選択性を有することが期待され、様々な触媒としての応用が検討されています。

本研究では、Pd 原子の半分が Zn 原子でランダムに置換された置換型パラジウム亜鉛合金^{*2} (s-PdZn) では Pd 原子と Zn 原子がランダムに配列しているのに対し、**i-PdZn** では Pd 原子と Zn 原子が隣り合い規則的に配列していることを明らかにしました (図 1)。

次に、i-PdZn と s-PdZn をアルカリ水溶液に浸したところ、s-PdZn では、Zn 原子の大半は数分間でアルカリ水溶液中に溶出してしましますが、i-PdZn では、隣り合った Pd 原子と Zn 原子の規則的な配列が粒子内部の Zn 原子の溶出を効果的に防ぐため、i-PdZn は s-PdZn に比べてアルカリ水溶液に対する耐腐食性ははるかに高いことを解明しました。

さらに、i-PdZn は、シェルの形成により表面積が大きくなる効果に加え、コアの電子的な効果により、アルカリ水溶液中でエタノール酸化反応の触媒として用いた場合、Pd に比べて約 5.1 倍の面積比活性を示すことが明らかになりました。

本研究成果は、シュプリンガーネイチャー社が刊行する国際学術誌「Research on Chemical Intermediates」に、2022年7月23日にオンライン掲載されました。

水素を貯蔵できるなど金属間化合物のユニークな性質はこれまでも知られていましたが、今回、アルカリ水溶液によく溶けることが知られている Zn と Pd の金属間化合物では Zn の溶解が大幅に抑制されることを明らかにしました。この結果は、耐腐食性が課題となる非貴金属電極触媒の開発にもヒントとなるのではないかと考えています。

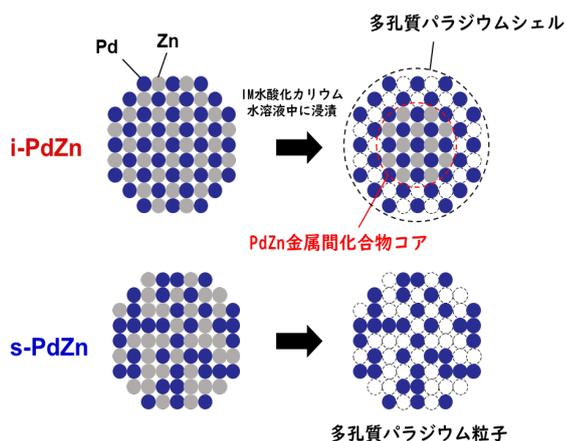


図1 アルカリ水溶液に浸漬したときの i-PdZn と s-PdZn の構造変化



井上 博史教授

<研究の背景>

エタノールはバイオマスなどから生産することができるカーボンニュートラルな燃料として知られています。エタノールを燃料に用いる直接型エタノール燃料電池は、リチウムイオン電池よりはるかにエネルギー密度が大きいと、携帯機器用電源としての利用が期待されています。Pd はエタノール酸化反応に対する触媒活性が高く、特にアルカリ水溶液中では Pt を凌ぐエタノール酸化活性を示すことが知られていますが、Pd は Pt より高価な貴金属であるため、より安価な金属との合金化により触媒活性を維持あるいは向上させながら Pd の含有率を下げる試みが活発に行われています。

等モルの Pd と Zn が合金化すると、Pd 原子と Zn 原子が隣り合い規則的に配列する金属間化合物 (i-PdZn) を形成し、フェルミ準位^{*3} 付近のバンド構造^{*4} が Pd ではなく銅 (Cu) に似ていることが報告されています。また、電子構造の変化に伴って i-PdZn 上での反応選択性も Pd とは変化し、例えば、Pd 上で進むメタノールの分解反応は i-PdZn 上では起こらず、代わりに Cu 上と同様のメタノールの水蒸気改質反応が進むことが報告されています。

<研究の内容>

本研究では、i-PdZn をエタノール酸化反応に適用した場合に触媒の活性や安定性がどのようになるかについて検討しました。また、電極触媒として使用するためには、酸やアルカリ水溶液中での触媒の耐腐食性は必須ですが、これまでに定量的に調べられたことはなかったため、異なる温度のアルカリ水溶液中での Zn 成分の溶解性について定量的に評価しました。

本研究ではまず、i-PdZn と Pd 原子の半分が Zn 原子でランダムに置換された置換型パラジウム亜鉛合金 (s-PdZn) (図 2) の簡便な作製条件を見出しました。

また、s-PdZn 合金では、20°C の 1 mol L⁻¹ (M) 水酸化カリウム (KOH) 水溶液中に 30 分間浸したときに Zn 成分の大半が溶出したのに対し、i-PdZn では、60°C の 1 M KOH 水溶液中でさえ、30 分間浸しても 70% 以上の Zn 成分を維持することが分かりました (図 3)。このとき、i-PdZn は PdZn 金属間化合物の周りを Zn 原子の抜けた多孔質 Pd 原子層で取り囲んだコアシェル構造をもつことも分かりました。

さらに、このような構造をもつ i-PdZn 触媒のエタノール酸化反応の面積比活性は Pd 触媒の約 5.1 倍になりました。これは、多孔質 Pd シェルの形成により表面積が大きくなる効果に加え、PdZn 金属間化合物コアの電子的な効果に起因していると考えられます。

<期待される効果・今後の展開>

これまでの研究により、i-PdZn の耐アルカリ腐食性ならびにエタノール酸化活性については明らかにしましたが、i-PdZn 上でのエタノール酸化反応生成物の定性定量ならびに反応機構の解明については今後の課題です。また、他の合金触媒においても、金属間化合物を形成させることにより同様の性質を示すものが見つかるかもしれません。

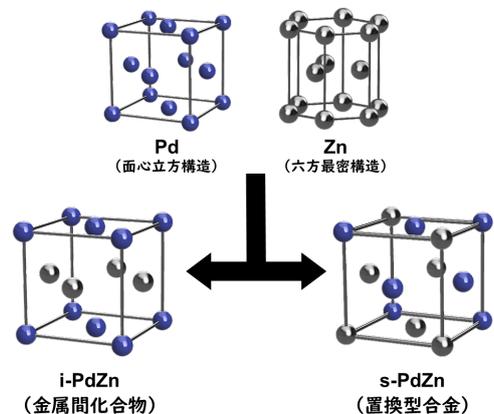


図 2 i-PdZn と s-PdZn の結晶構造

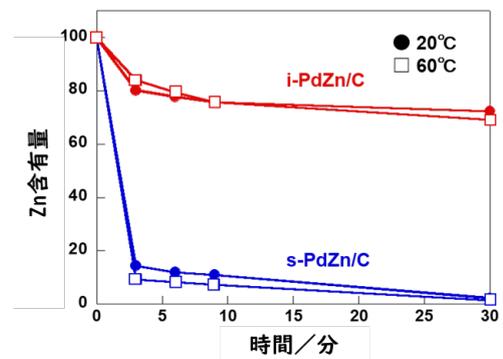


図 3 1 M KOH 水溶液に i-PdZn と s-PdZn を浸漬した時の Zn 含有量の経時変化

■掲載誌情報

【発表雑誌】 Research on Chemical Intermediates

【論文名】 Activity and durability of intermetallic PdZn electrocatalyst for ethanol oxidation reaction

【著者】 Nguyen Trung Kien, Kanaru Hashisake, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, Hiroshi Inoue

【論文 URL】 <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04780-z>

<用語解説>

- ※1 金属間化合物…2種類以上の金属元素から形成される化合物で、元の金属とは全く異なる結晶構造をもち、簡単な整数比の組成をもち。
- ※2 置換型合金…2種類の金属が合金化する際、元の金属のどちらかの構造を保持しながらもう一方の金属原子がランダムに置換・侵入した合金で、組成はある幅の中で可変である。
- ※3 フェルミ準位…絶対零度において、有限個の電子をエネルギーの低い量子状態から順番に詰めていき、電子が満ちる最大エネルギー値のエネルギー準位
- ※4 バンド構造…エネルギー差が非常に小さい数多くのエネルギー準位が集まって帯状（バンド状）になった構造

【研究内容に関する問い合わせ先】

大阪公立大学大学院 工学研究科
教授 井上 博史 (いのうえ ひろし)

T E L : 072-254-9283

E-mail : inoue-chem@omu.ac.jp

【報道に関する問い合わせ先】

大阪公立大学 広報課

担 当 : 竹内 春奈

T E L : 06-6605-3411

E-mail : koho-list@ml.omu.ac.jp