

ビルデ研究室

[水素吸収材の表面ダイナミクス]

生産技術研究所 基礎系部門

Department of Fundamental Engineering

専門分野：表面ナノ分子物性

工学系研究科物理工学専攻

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

金属表面における水素吸収・放出と化学反応

Atomic Scale Mechanisms of Hydrogen Penetration, Diffusion, and Catalytic Reactions

水素の次世代クリーンエネルギー源としての応用は極めて強く期待されています。将来の「水素社会」に、表面経由で金属内部へ水素が進入する過程は、水素貯蔵材、水素純化装置、燃料電池さらには水素化反応の触媒等に不可欠です。本研究では、気相の水素分子、表面に吸着した水素原子と金属内部に溶解した水素、それぞれの状態を繋げる微視的な経路を解明します。構造的に明確かつ制御した単結晶表面をモデルシステムとして使用し、同位体標識化により水素の進入過程を原子レベルで明らかにします。この研究で得られた水素吸収・放出機構の基本的な理解は、新たな高性能水素貯蔵材と、より選択性の高い水素化反応触媒の開発に重要な知見になると考えられます。最近、オレフィンの水素化触媒反応に不可欠なパラジウム触媒内部に吸収された水素の役割の解明に成功しました。

◆ 実験方法

- ✓ 共鳴核反応法 (NRA): 定量的、非破壊的、高分解能の水素深さ分析・表面吸着とサブサーフェスに吸収された水素の同定・実空間で金属に溶解した水素分布の視覚化
- ✓ 昇温脱離法 (TDS): 水素種の熱的な安定性の評価・水素吸収速度の測定・表面とサブサーフェス水素の交換反応・気体、表面、固体内の水素交換における同位体効果の観察

◆ 最新の研究の話題

- ✓ 水素吸蔵材 → 水素吸収・放出の機構
- ✓ 水素化反応触媒 → サブサーフェス水素の反応性
- ✓ 半導体MOSデバイス → 水素不純物と信頼性の関係

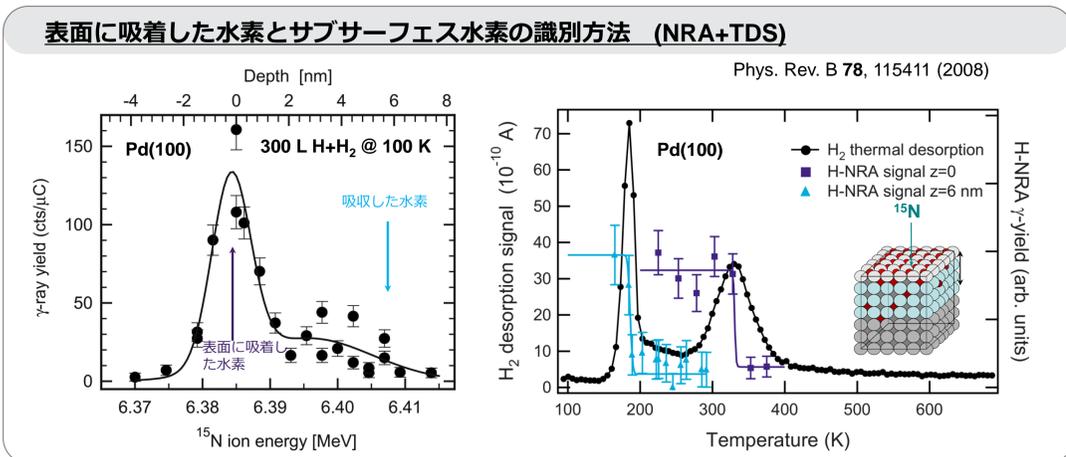
NRAの原理 $^{15}\text{N}(6.385 \text{ MeV}) + ^1\text{H} \rightarrow ^{12}\text{C} + \alpha + \gamma(4.43 \text{ MeV})$

J. Vis. Expt. 109, e53452 (2016) Surf. Sci. Rep. 69, 196 (2014)

$\gamma \propto [\text{H}_{\text{surface}}]$
 $\gamma \propto [\text{H}_{\text{bulk}}]$

$E_i = E_{\text{res}}$
 $E_f > E_{\text{res}}$

ion beam γ -detector



Pdナノ粒子に吸収された水素とオレフィンの水素化触媒反応性の関係

Angew. Chem. Int. Ed. 47, 9289 (2008) Phys. Rev. B 77, 113412 (2008)

300 x 300 nm

50 x 50 nm

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

$\text{D}_{\text{surface}}$

D_{volume}

Al₂O₃ support

Pd nanoparticle

Al₂O₃-supported Pd-Nanocrystals

Model Hydrogenation Catalyst

=> Pdナノ粒子内部に吸収した水素の触媒反応での必要性を証明できました。

Pd表面構造に敏感な水素進入機構又はPd(110)表面の構造改質による水素吸収・放出の制御

J. Chem. Phys. 140, 134705 (2014) J. Phys. Chem. C 119, 11732 (2015)

表面

サブサーフェス

バルク

正常な表面部位で起こる進入速度は遅い。⇒バルクで固溶体または水素化物の状態。

表面欠陥で起こる進入速度は速い。⇒表面下の水素化物の核生成。

Defects

- Pairing-row
- Bulk-truncated (1x1)
- Missing-row

CO共吸着による再構成したPd(110)からのH₂ TDS

H₂ desorption signal [arb. u.]

Temperature [K]

α_1 γ_1 γ_2 γ_3

Pd内部から再表出する水素が触媒水素化反応を誘引

J. Phys. Chem. C 120, 11481 (2016)

Mechanism of olefin hydrogenation catalysis driven by Pd-dissolved hydrogen

$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$

Butane yield (arb. units)

Temperature [K]

H₂ desorbing below 250 K [ML]

H₂ desorbing below 250 K [ML]

H concentration (arb. units)

Depth [nm]

Olefin hydrogenation

Excess hydrogen

Resorbing