

# 低環境負荷社会に資するナノ材料を中心とする表面設計指針

Atomic-level surface design for eco-friendly, novel nano-materials



教授 和田山 智正  
Professor  
Toshimasa Wadayama



助教 轟 直人  
Assistant Professor  
Naoto Todoroki



Group Photo

水素社会の実現へ向け、産学官を挙げた様々な取り組みがなされている。その実現には、再生可能エネルギーなどによる水素製造と貯蔵、利用サイトまでの運搬、さらに燃料電池による化学-電気エネルギー変換などの技術課題の克服が不可欠であり、新規材料開発やその機能向上に関する学問的・技術的アプローチが求められる。たとえば、金属や合金触媒表面上における水素や酸素などのエネルギー関係分子が関与する反応(触媒反応)を基礎的に理解することは、高効率触媒開発、ひいては水素社会実現に向けた重要なピースの一つである。触媒活性とその反応が進行する材料表面の安定性(耐久性)の包括的理解には、ナノ材料表面を原子レベルで明確化する必要がある。本研究分野では、よく規定された(well-defined)金属や合金単結晶表面に加えて、構造規制したナノ粒子を実触媒モデルとし、超高真空(UHV)下における分子線エピタキシ(MBE)法やアークプラズマ堆積(APD)法を駆使してモデル触媒を合成し、その構造評価を走査プローブ顕微鏡(SPM)、走査透過電子顕微鏡(STEM)、X線光電子分光(XPS)、低速イオン散乱分光(LE-ISS)などの表面科学的手法を用いて多角的に行っている。さらに、合成したモデル触媒の電極触媒能を評価し、次世代電極触媒材料開発に向けたナノ構造設計指針を明確化することを目指している。

A comprehensive understanding of surface reactions on nano-sized metal (alloy) particle surfaces is crucial for developing novel nano-materials with unique catalytic properties. Our approaches to this subject are (a) to prepare well-defined single crystal surfaces and nano-particles of alloys through dry-processes (molecular beam epitaxy; MBE and arc-plasma deposition; APD) in ultra-high vacuum (UHV) and (b) to evaluate electro-catalytic properties for the UHV-prepared nano-structural surface models for practical electro-catalysts. We have routinely used UHV-MBE, UHV-APD, scanning probe microscopy (SPM), scanning transmission electron microscope (STEM), X-ray photo-electron spectroscopy (XPS), low-energy ion-scattering spectroscopy (LE-ISS), electrochemical (EC) voltammetry, gas-chromatography (GC), on-line electrochemical mass spectrometry (OLEMS), etc., to clarify the surface phenomena. We believe our research accomplishments are directly linked to a future eco-friendly society.

## ドライプロセス合成したモデル触媒表面の酸素還元反応

○ 固体高分子形燃料電池 (PEMFC) の酸素還元反応 (ORR) を促進する目的で、高活性かつ低貴金属使用量の Pt 合金触媒を合成する試みが数多く報告されている。ORR 機構の解明には、Pt-シェル/Pt-M コアナノ構造を「表面テンプレート」利用しモデル触媒化して、活性・耐久性とナノ構造との関係を原子レベルで明らかにする必要がある。この研究では、Pt-シェル/Pt-M コアナノ粒子の構造モデルとして、清浄な Pt(111) 基板に Pt/Co 積層ヘテロナノ構造をアークプラズマ堆積 (APD) 法により構築した。得られた Pt-Co モデル触媒の断面 HAADF-STEM 像および対応する EDS ライン分析結果は、約 0.5nm 厚の Pt(111) シェル層が約 4nm 厚の Pt-Co(111) 表面合金層上にその Pt/Co 組成比を制御して合成可能であることを示した。

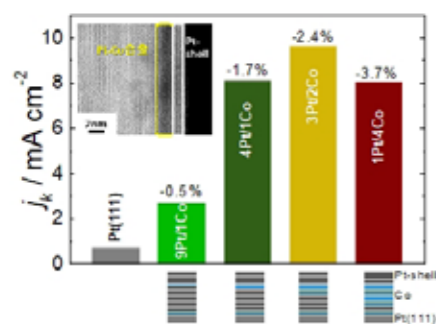


Fig.1 ORR activity for the Pt-Co model catalysts.

## Oxygen reduction reaction on dry-process synthesized model catalyst surfaces

○ Numerous studies have been performed on Pt-based alloys to synthesize highly active catalysts with a low noble-metal content oxygen reduction reaction (ORR) catalysts for cathodes of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). In order to investigate ORR mechanisms, the nano-architecture of Pt shell/Pt-M core catalysts can be modeled as surface templates. In this study, we fabricate Pt/Co hetero-layered nanostructures on a clean Pt(111) substrate as a model of the Pt shell/Pt-M-core nanoparticles using a cathode catalyst through alternate deposition of Pt and Co using the arc-plasma deposition (APD) method. Cross-sectional HAADF-STEM images and the corresponding energy-dispersive X-ray spectrometry line profiles of the APD-synthesized Pt-Co model catalysts clearly showed that the ca. 0.5-nm-thick-Pt(111) shells can be synthesized on ca. 4-nm-thick-Pt-Co(111) alloy layers with various atomic ratios of Pt and Co. Fig.1 presents the ORR activity for the Pt-Co model catalysts. From the figure,

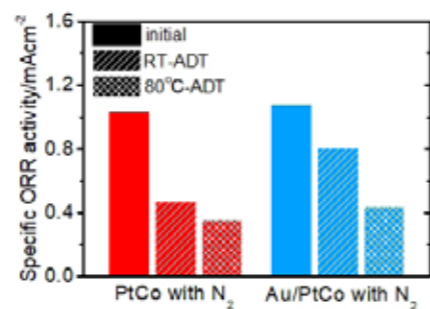


Fig.2 Electrochemical structural stabilization for the Pt-Co NPs by the surface Au modification.

Fig.1 に合成した Pt-Co モデル触媒の酸素還元反応活性をまとめた。図から、Pt-Co 合金層上の Pt(111) シェル層に対して約 2% 程度の面内圧縮が働くことと ORR 活性が最大となることが結論される。

○ PEMFC 触媒用 Pt ナノ粒子の劣化は、使用環境における Pt 表面の配位不飽和サイトの電気化学的酸化・還元により進行する。従って、そのような Pt ナノ粒子表面の配位不飽和サイトを Au 原子で終端することは Pt ナノ粒子の電気化学的構造安定化に効果があると期待される。そこで、Au で表面終端した Pt-Co ナノ粒子を APD 法により合成し、その電気化学的構造安定性を議論した。その結果を Fig. 2 にまとめた。図から Pt-Co ナノ粒子表面を Au で終端することは、電解液温度室温、および摂氏 80 度における加速劣化試験時の構造安定化に有効であることがわかる。

## 二酸化炭素電解還元反応生成物のオンライン電気化学質量分析

CO<sub>2</sub> の電解還元 (ECR) に有効な触媒材料の開発に向けて、ECR 機構の総合的理解が不可欠である。そこで Au 単結晶の基本低指数面 ((111), (110), and (100); Au(*hkl*)) において、CO<sub>2</sub> 還元生成物の印加電圧依存性をオンライン電気化学質量分析法により調査した。Fig. 3 に示すように、Au(*hkl*) 上の ECR 生成物である CO の生成開始電位は (110) が最も低く高活性である。

## 研究プロジェクト、特許、学生の受賞

NEDO 先進低白金化技術開発、科学研究費補助金基盤研究 (A) および挑戦的萌芽研究を実施し、論文および学会発表と特許申請を行った。とくに研究論文では物理化学分野のトップジャーナルである JPC letters (IF : 9.3) に論文が掲載された。また所属学生は、国際および国内会議において成果報告を計 16 件行い、計 5 件のポスター賞を受賞した。(Fig. 4)

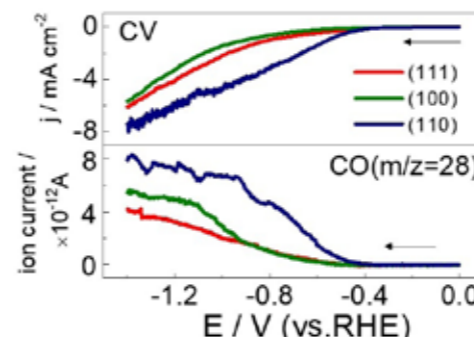


Fig.3 CV and MSCV for CO<sub>2</sub> electrochemical reduction on Au(*hkl*) surfaces.

we conclude that homogeneous, in-plane surface strain of ca. -2 % of the Pt(111)-shell vs. the intrinsic Pt(111) lattice gives the maximum ORR activity enhancement.

○ Pt atoms located at coordinatively unsaturated sites determine the degradation behavior of the Pt NPs through electrochemical oxidation and reduction under normal PEMFC operating conditions. Site blocking of the Pt NP surface with Au atoms is expected to be effective for the electrochemical stabilization of the unsaturated sites. Therefore, Pt-Co NPs with and without Au modification were prepared by using APD, and the resulting electrochemical structural stabilities are discussed. The results (Fig.2) demonstrate that the surface Au modification is effective for structural stabilization under an accelerated durability test protocol.

## Carbon dioxide reduction products analyzed by on-line electrochemical mass spectroscopy

A comprehensive understanding of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction (ECR) mechanisms is required for developing effective electrode-catalyst materials. Therefore, we investigate applied-voltage-dependent CO<sub>2</sub> reduction for Au low-index single crystal surfaces ((111), (110), and (100); Au(*hkl*)) by using on-line electrochemical mass spectrometry. Fig.3 clearly shows that the onset potential of (110) surface for CO evolution is the highest among the Au(*hkl*).

## Research project, patent and student's award

We have performed NEDO and JSPS KAKENHI (Scientific research (A) & Challenging Exploratory Research) projects. The results have been published in several journals and, furthermore, we have applied for a patent. One of the papers was published in the JPC letters (IF : 9.3), a top journal in physical chemistry field. Our students presented a total of 16 papers and received 5 poster awards (Fig.4).



Fig.4 Poster awards for the students.