

低環境負荷社会に資する 次世代ナノ材料の表面設計指針

Atomic-level design of next-gen, novel nano-materials for eco-friendly society



教授 和田山 智正
Professor
Toshimasa Wadayama



助教 轟 直人
Assistant Professor
Naoto Todoroki



Group Photo

再生可能エネルギーによる水素の製造と貯蔵、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、次世代の水素社会の実現に向けた問題が山積している。関連する新規材料開発や機能向上は必須の技術課題であり、その解決に向けた学理的背景の解明が求められている。触媒材料を例にとれば、金属や合金、酸化物や炭素系材料表面における水素や酸素、炭化水素などが関連する表面反応の基礎的理解は、高効率触媒開発、ひいては水素社会の実現に直結する。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)の機構解明には、材料表面を原子レベルで構造規整する必要がある。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、構造規整したナノ粒子を実触媒のモデルとし、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。その上で、合成したモデル触媒の電極触媒能を評価し、次世代電極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 the surface reactions on nano-sized metals (alloys), oxides, and carbon-based materials is essential in the development of novel nanomaterials with unique catalytic properties. Our approach involves (1) preparations of well-defined single crystal surfaces and nanoparticles of alloys and metal compounds through dry processes (molecular beam epitaxy and arc-plasma deposition; APD) in an ultrahigh vacuum (UHV) and (2) electrochemical evaluations of the catalytic properties of UHV-prepared nano-structural surface models that are intended for the development of practical electro-catalysts. We routinely use UHV and molecular-beam epitaxy, UHV-APD, scanning probe microscopy (SPM), scanning transmission electron microscopy (STEM), X-ray photo-electron spectroscopy (XPS), low-energy ion-scattering spectroscopy (LE-ISS), electrochemical (EC) voltammetry, gaschromatography (GC), online electrochemical mass spectrometry (OLEMS), and other techniques to clarify nanomaterials' surface phenomena. Our research accomplishments provide a direct link to the next-generation hydrogen society.

よく規定され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)カソードで進行する酸素還元反応(ORR)の触媒開発に向け、Pt基合金ナノ粒子の合成とその特性に関する研究が精力的に行われている。ORRメカニズムの解明には、活性・耐久性と触媒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。本年は、清浄なPt(111)基板の上にPt/Zr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、そのORR触媒能を検討した。得られたPt-Zrモデル触媒の断面HAADF-STEM像および対応するEDSライン分析結果から、約1nm厚のPt(111)シェル層が約4nm厚のPt-Zr(111)表面合金層上に合成可能であることがわかった。Fig.1に合成したPt-Zrモデル触媒の酸素還元反応活性をまとめた。図から、Pt(111)シェル層に対して面内引張歪が働く場合でもORR活性が向上することがわかる。

Oxygen-reduction reactions on well-defined models of catalyst surfaces

Pt-based alloy nanoparticles are effective for a low noble-metal content oxygen reduction reaction (ORR) cathode catalysts in fuel cells with proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC). Models and investigations are needed ensure a comprehensive understanding of the ORR mechanisms involved in the complex nanostructures of practical catalysts with a Pt shell and a core comprising an alloy of Pt and transition metals. Thus, this year, using the APD method, we fabricated hetero-layered nanostructures of Pt and Zr on a clean Pt(111) substrate to create a nanoparticle model with a Pt shell and a combination Pt-Zr core. Both the cross-sectional HAADF images from scanning transmission electron microscopy and the corresponding energy dispersive X-ray (EDS) line profiles of the Pt-Zr catalysts clearly show that shells of approximately 1-nm-thick Pt(111) can be synthesized on 4-nm-thick Pt-Zr(111) alloy layers. Figure 1 shows that tensile surface strain also enhances ORR activity.

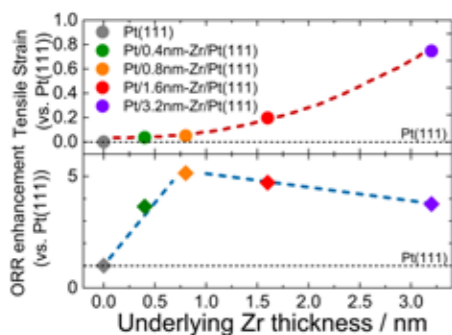


Fig.1 ORR activity enhancements (bottom) & surface strain for the Pt-Zr model catalysts.

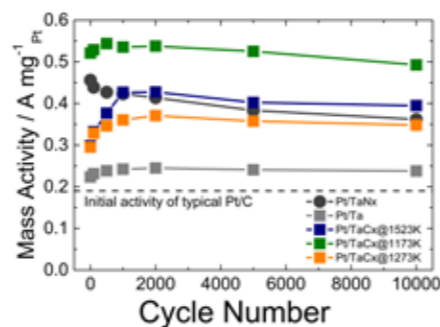


Fig.2 ORR durabilities for the Pt/TaCx model catalysts.

PEMFC触媒用Pt-M(M=遷移金属)合金ナノ粒子は、電位変動下におけるPt表面の配位不飽和サイトと合金化元素Mの電気化学的酸化還元を通じたMの溶出により構造劣化し失活する。したがって、Mをより安定なM化合物とすることは、PtおよびPt-M合金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、合金化元素Taを窒素や炭素ドーブしたナノ粒子をAPD法により合成し、Pt被覆して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Taコアへの窒素や炭素ドーブは、コアシェル構造の安定化に有効であることがわかる。

CO₂電解還元反応生成物の電気化学質量分析

CO₂の電解還元反応(ECR)に有効な触媒材料の開発に向けて、ECR機構の包括的理解が不可欠である。そこでAu単結晶の基本低指数面Au(hkl)表面にCoやSnを極微量堆積したモデル触媒表面を構築し、CO₂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に示したように、CoおよびSnをAu(hkl)基板表面上に堆積して作製したCo/Au(hkl),Sn/Au(hkl)は、Au(hkl)に比較して一酸化炭素(CO)生成に対する活性が前者で向上し、後者で低下した。STMによる最表面構造観察に基づいてECR活性を議論した。

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(B)、トヨタ・モビリティ基金、矢崎科学技術振興記念財団助成による研究を実施し、論文および学会発表と特許優先出願を行った。轟は日本金属学会奨励賞を受賞した。また、所属学生は国際および国内会議においてそれぞれ3件および17件の成果報告を行い、計4件のポスター賞を受賞した(Fig.4)。

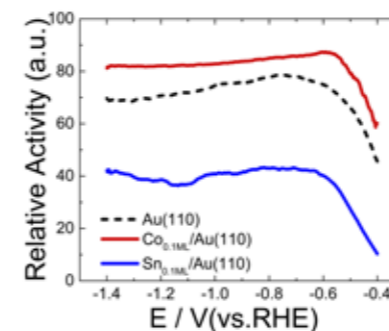


Fig.3 Relative activity of CO₂ electrochemical reduction on the Co_{0.1ML} and Sn_{0.1ML}/Au(110) surfaces.

Pt-M(M=transition metals) alloy nanoparticles (NPs) have been widely studied. Because the alloying transition metals M are easily dissolved under the PEMFCs' operating conditions, explorations of electrochemically stable transition-metal compounds are needed in order to develop highly active and durable cathode-electrode catalysts. Therefore, we investigated the ORR properties (initial activity and durability) of platinum and tantalum carbide alloy (Pt/TaCx) NPs, which we prepared through the APD of TaCx followed by the electron-beam deposition of Pt. Figure 2 summarizes the activity trends for the potential applications (in terms of durability). The results clearly indicate that the Pt-shell/TaCx-core type NPs are effective, active, and durable ORR catalysts.

Analysis of the products of CO₂ reduction using electrochemical mass spectrometry

A comprehensive understanding of the electrochemical reduction (ECR) of CO₂ is essential to the development of highly active electrode materials for ECR. We investigated the ECR of CO₂ into carbon monoxide for 0.1-monolayer(ML)-thick Co- and Sn-deposited Au(hkl) using online electrochemical mass spectrometry. Figure 3 shows that the activity of Au(110) depends upon surface modifying elements; the ECR activity of the Co_{0.1ML}/Au(110) (red) is higher than that of the Au(110) (dashed), whereas the surface 0.1-ML-thick Sn (blue) deactivates the ECR. We discussed the ECR mechanism based on the scanning tunneling microscopic (STM) images.

Research projects, patents, and awards

We have conducted projects in conjunction with NEDO, JSPS KAKENHI, the Toyota Mobility Foundation, and the Yazaki Memorial Foundation for Science and Technology. The results of these studies have been published in several papers and have led to a priority patent application. Dr. N. Todoroki received the Japan Institute of Metals and Materials' Young Researcher Award. In addition, our students have presented three papers at international conferences and 17 papers at domestic conferences, receiving four poster awards as a result (Fig.4).



Fig.4 Certificates of academic awards.