

低環境負荷社会に資する 新しい触媒材料の表面設計指針

Atomic-level design of novel catalyst materials for eco-friendly society



教授 和田山 智正
Professor
Toshimasa Wadayama



准教授 轟 直人
Associate Professor
Naoto Todoroki



Group Photo

水素社会実現に向けて、関連する新規材料の開発やその機能向上は必須の技術課題であり、そのための学理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などの関連する表面反応を基礎的に理解することが、高効率触媒開発開発へ向けて必須となる。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)金属や合金の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)法を駆使して気相合成し、そのミクロ構造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議論するとともに、ボルタメトリーやオンライン電気化学質量分析(OLEMS)、走査電気化学顕微鏡(SECM)で評価した触媒特性との相関から、次世代電極材料開発に向けたナノ構造設計指針を得ることを目指している。

Comprehensive understandings of surface reactions on nano-sized metal- (alloy), oxide-, and carbon-related materials are essential for developing novel nano-materials with superior catalytic properties. Our approach for the subjects are (i) preparations of well-defined single-crystal surfaces and nanoparticles of alloys and metal compounds through dry-processes (molecular beam epitaxy; MBE and arc-plasma deposition; and APD) in ultra-high vacuum (UHV) and (ii) electrochemical evaluations of catalytic properties for the UHV-prepared nano-structural catalyst models aimed for developments of 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), scanning electrochemical microscope (SECM), and so forth to clarify the nano-material's surface reactions. Our research accomplishments directly relate to a true hydrogen-based society.

PEMFC 用構造制御モデル触媒

固体高分子形燃料電池(PEMFC)のカソードおよびアノードでは、それぞれ酸素還元反応(ORR)および水素酸化反応(HOR)が進行している。その触媒開発に向けて、現在Ptを中心とする合金ナノ粒子の合成とその特性評価が精力的に行われている。触媒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。しかし、最表面近傍のミクロ構造と触媒特性の関係性については未解明の部分が多い。我々は、モデル触媒の気相合成(UHV; $\sim 10^{-8}$ Pa中)とその特性解明を行っている。

○ 気相合成 Pt-Si ナノ粒子のカソード特性

アークプラズマ堆積法(APD)によりSiナノ粒子をUHV中で気相合成後、Ptを電子ビーム蒸着し、シングルナノメートルサイズのPt-Siナノ粒子を作製し、そのORR特性(活性および耐久性)を検討した。得ら

Well-defined model catalyst studies for PEMFCs

Pt-based alloy nanoparticles are effective catalysts for cathodes and anodes for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). Under the operating condition of a PEMFC, an oxygen reduction reaction (ORR) and a hydrogen oxidation reaction (HOR) proceed at the cathode and anode, respectively. For comprehensive understandings of ORR and HOR mechanisms, complex nano-structures of the practical catalysts should be modeled and investigated. This year, we fabricate Pt-based and Ir-based model catalysts in an ultra-high vacuum (UHV; $\sim 10^{-8}$ Pa) and discuss correlation between the topmost surface atomic structures and catalytic properties.

○ Single-nanometer-scale Pt-Si particles (Pt-Si NPs) were synthesized via the arc-plasma deposition (APD) of Si and the arc-plasma deposition of Si NPs, followed by e-beam deposition of metal elements (Pt) in UHV. In addition, the ORR properties were investigated (activity and durability).

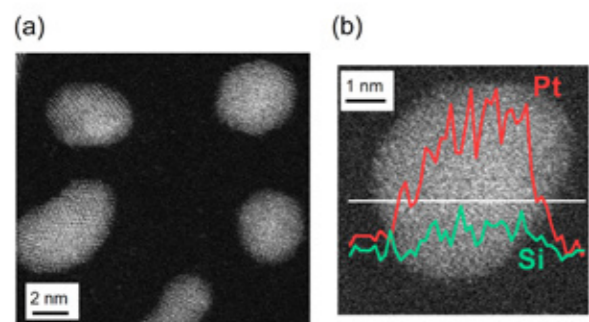


Fig.1 TEM image (a) and EDS line-profile (b) of the UHV-synthesized Pt-Si nanoparticles.

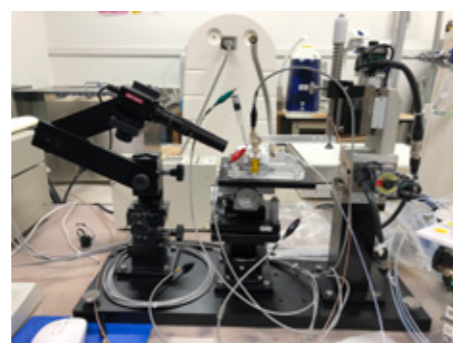


Fig.2 Scanning electrochemical microprobe (SECM).

れたPt-Siナノ粒子の透過電子顕微鏡像(a)とEDSラインプロファイル(b)をFig.1に示した。試料は固溶体を形成しており、市販のPt/C触媒と比較してORR特性に優れることがわかった。

○ Ir系単結晶表面のアノード特性

アノード特性評価に用いた走査型電気化学顕微鏡(SECM)をFig.2に示した。SECMにより評価したHORの標準速度定数(k_0)からIr基本低指数面のHOR活性を比較すると、対Pt(111)比でIr(111)では約半分、Ir(100)の場合1/3程度と評価された。さらに、Ir(111)はPt(111)と比較して測定電位領域に渡って H_2O_2 生成が抑制されており、Pt(111)に対して H_2O_2 生成電流は約2桁低い。したがって、Ir系触媒のアノード特性(HOR活性と H_2O_2 生成特性)は、表面原子配列に敏感であり、Pt系触媒と比較して、特に H_2O_2 生成抑制の点で優れている。

回転ディスクオンライン電気化学質量分析

オンライン電気化学質量分析(OLEMS)は、電極触媒反応時における電極近傍に存在分子の質量数(m/z)をその場分析する手法であり、電極近傍分子挙動をその電位依存性から議論可能である。我々は、OLEMSに対して、電極表面への反応分子の物質供給を制御可能な回転ディスク電極(RDE)と組み合わせたその場分析装置(RDE-OLEMS)を新規開発し、Pt電極表面におけるORRやAuナノ粒子表面における電気化学的 CO_2 還元反応(ECR)適用しその有効性を検討した。Fig.3に O_2 飽和0.1M過塩素酸中で測定したPtおよびAu電極のLSV曲線(黒)およびMSCV曲線(赤)をそれぞれ示す。新規開発したRDE-OLEMSを用いて、電極表面近傍に存在する O_2 の印加電位依存性が評価可能であることがわかる。

研究プロジェクト、受賞

NEDO, JST さきがけ, JSPS 基盤研究(B)などの研究プロジェクトを実施し、学生は成果報告を11件行った。(内2件受賞; Fig.4)

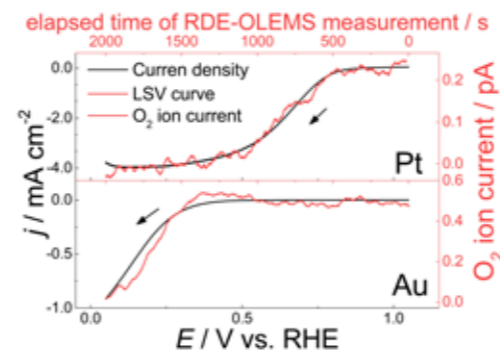


Fig.3 LSV (black) and MS-LSV (red) of Pt (top) and Au (bottom) electrodes in O_2 -saturated 0.1 M $HClO_4$.

The Pt-Si NPs are mainly comprised of solid solution of Pt-Si. Fig.1 shows the TEM image (a) and EDS line-profile (b) for the UHV-synthesized Pt-Si nanoparticles. The ORR properties of the Pt-Si NPs are higher than the commercial Pt NPs-supported carbon (Pt/C) benchmark catalyst.

○ Anode properties of Ir(hkl) single crystal surfaces

Fig.2 shows a scanning electrochemical microscope (SECM) used for evaluations of anode (HOR and hydrogen peroxide (H_2O_2) generation) properties. All the vacuum-prepared, clean Ir, and Ir-based alloy surfaces showed HOR activity, accompanied with less-active H_2O_2 generation properties in comparison to that for clean Pt(111). For example, HOR activities of Ir(111) and Ir(100) were estimated to be 1/2 and 1/3 of Pt(111), respectively, and the corresponding H_2O_2 generation current of Ir(111) is two orders of magnitude lower than clean Pt(111). The results showed the anode properties of Ir are sensitive to surface atomic arrangements and are superior to Pt, particularly for the H_2O_2 generation property.

Rotating disk electrode-online electrochemical mass spectrometry (RDE-OLEMS)

On-line electrochemical mass spectrometry (OLEMS) has been established and widely used for various electrochemical reactions to investigate the potential-dependent behaviors of reacting and product molecules. We developed a new rotating disk electrode-online electrochemical mass spectrometry (RDE-OLEMS) apparatus to investigate potential-dependent molecular behaviors in electrode surface vicinity under mass transport-controlled conditions of reacting molecules (e.g., ORR on the Pt electrode and CO_2 electrochemical reduction reaction on the Au electrode). Fig.3 shows LSV and MSLSV curves of Pt and Au electrodes measured in O_2 -saturated 0.1 M $HClO_4$. The curves clearly indicate that dynamic, potential-dependent behavior of O_2 present near electrodes can be evaluated by using the RDE-OLEMS.

Research project, award

We have performed NEDO, JST SAKIGAKE, JSPS KAKENHI. Our students presented 11 papers in domestic conferences and received two awards. (Fig.4)



Fig.4 Certificates of academic awards.