

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

ゼロカーボン社会の実現に向けて、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型プローブ顕微鏡(SPM)、走査型透過電子顕微鏡(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、ポルトンメトリーやオンライン電気化学質量分析(OLEMS)、走査型電気化学顕微鏡(SECM)で評価した触媒特性との関係を精査し、次世代触媒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 nanomaterials with superior catalytic properties. Our approach to the subjects involves (a) 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; APD) in ultra-high vacuum (UHV) and (b) electrochemical evaluations of catalytic properties for the UHV-prepared nanostructural catalyst models aimed at developments of practical electrocatalysts. We have routinely used UHV-MBE, UHV-APD, scanning probe microscopy (SPM), scanning transmission electron microscope combined with energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDS), X-ray photoelectron 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 nanomaterial's surface reactions. Our research accomplishments directly relate to a true zero-carbon society.

原子構造制御燃料電池触媒モデル

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や担体界面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。

Well-defined model catalyst studies for fuel cells

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, oxygen reduction reaction (ORR) and hydrogen oxidation reaction (HOR) proceed at the cathode and anode, respectively. For comprehensive understandings of ORR and HOR mechanisms, complex nano-structures of the metal(alloy) nanoparticle surfaces as well as nanoparticle/support interfaces should be modeled and investigated. In 2021, we fabricated Pt-based and Ir-based model catalysts in UHV ($\sim 10^{-8}$ Pa) and discussed the correlation between the topmost surface atomic structures and catalytic properties.

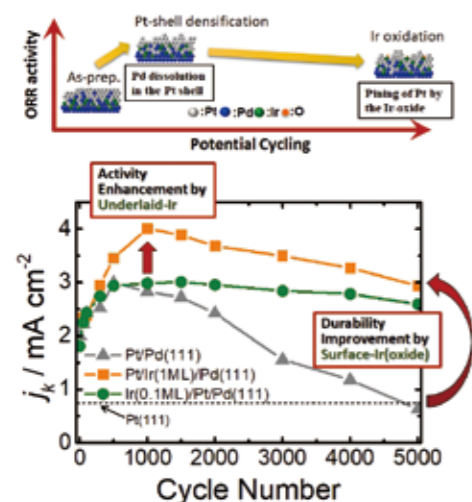


Fig.1 ORR Durability Improvement of Ir-Modified Pt/Pd(111).

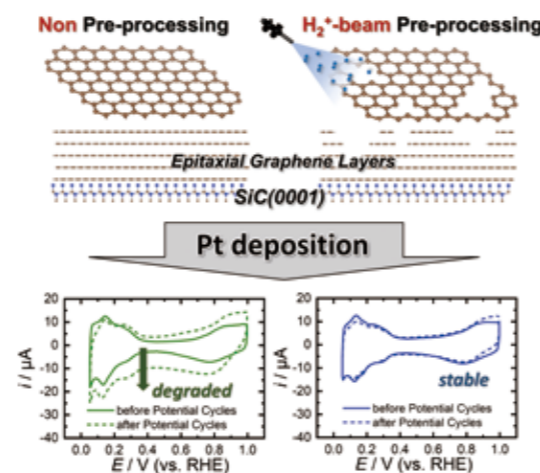


Fig.2 ORR Durability Improvement of Pt/EGLs/SiC(0001) by H_2^+ -beam Pre-processing.

○ Ir 添加 Pt/Pd(111) 表面系の ORR 特性

清浄な Pd(111) 基板上に Pt を堆積した Pt/Pd(111) に対して、Ir を中間層 (Pt/Ir/Pd(111)) および表面 (Ir/Pt/Pd(111)) に配置した積層構造を作製し、その ORR 触媒特性を検討した。Fig.1 にそれぞれの試料について、電位サイクル負荷時の ORR 活性推移をまとめた。STEM-EDS および XPS 分析結果と合わせ、中間層 Ir は電荷移動を通じて表面 Pt 層を高活性化し、また電位サイクル負荷により生成する Ir 酸化物は耐久性を向上させることがわかった。

○ Pt/EGLs/SiC(0001) 表面系の ORR 特性

SiC(0001) 基板上にエピタキシャル成長したグラフェン層 (EGLs) 上、さらに EGLs 層に H_2^+ イオンビームを照射した EGLs 上に Pt を蒸着した試料 (Pt/EGLs/SiC(0001) および Pt/ H_2^+ -EGLs/SiC(0001)) の ORR 特性を調査した。Fig.2 に試料作製シーケンスを模式的に示した。得られた試料の ORR 活性や電位サイクル負荷特性を検討した結果、Pt/ H_2^+ -EGLs/SiC(0001) の ORR 耐久性は H_2^+ イオンビーム未照射の EGLs 上の Pt 層に比較して向上することがわかった。

ステンレス鋼電極表面の酸素発生

水電解による水素製造時にアノードでは酸素発生反応(OER)が進行する。OER 過電圧低減に向けステンレス鋼電極が検討されているが、表面酸化皮膜の構造・組成や OER に対する影響は未解明である。本年は、アルカリ浴中における SUS316 ステンレス鋼電極表面の OER 耐久性を検討した。Fig.3 に示すように、Ni-Fe 水酸化物の生成が OER 耐久性向上に対して有効であることがわかった。

研究プロジェクト、受賞

NEDO、JSPS 基盤研究 (B)、挑戦的研究、JST さきがけ、次世代研究者挑戦的研究プログラムなどの研究プロジェクトを実施し、学生は成果報告を 16 件行った。(内 4 件受賞; Fig.4)

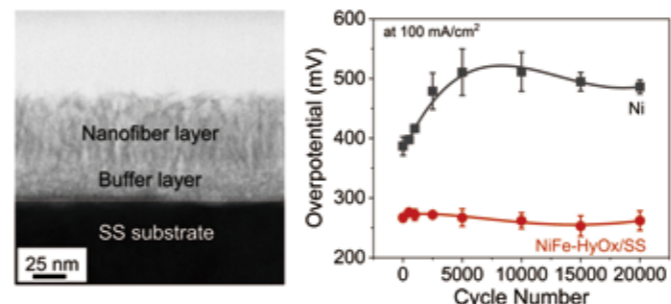


Fig.3 Cross-sectional ABF-STEM image and OER Overpotential changes of the NiFe-HyOx/SS.

○ Interlayer- and surface-Ir-modified Pt/Pd(111) model catalyst surfaces Pt/Ir/Pd(111) and Ir/Pt/Pd(111) were synthesized as surface structural models for practical core-shell type Pd@Pt catalysts by vacuum depositions of Ir and Pt on the Pd(111) substrate surface. Fig. 1 shows ORR activity trends while applying potential cycle loadings. Considering STEM-EDS and XPS results, the ORR behavior suggests that Ir located in the Pt(111) shell layers contributed to ORR activity enhancement via charge transfer between Ir and Pt surface atoms, while surface Ir-oxides generated by PC loadings are correlated with ORR durability improvement.

○ Pt nanostructures on epitaxial graphene layers (EGLs) were generated via the thermal annealing of SiC(0001) substrates (Pt/EGLs/SiC(0001)). Furthermore, Pt nanostructures were fabricated separately on a hydrogen-ion-beam (H_2^+ -beam) irradiated EGLs/SiC(0001) (Pt/ H_2^+ -EGLs/SiC(0001)). Fig.2 shows schematic ball models for the sample. The ORR properties of the vacuum-synthesized Pt/EGLs/SiC(0001) samples were evaluated, and the Pt/ H_2^+ -EGLs/SiC(0001) surface revealed improved electrochemical structural stability; that is, the enhanced ORR durability relative to the non- H_2^+ -irradiated Pt/EGLs/SiC(0001) surfaces.

Oxygen evolution reaction on stainless-steel electrode surface

Water electrolysis is one of the key technologies for achieving a zero-carbon society. To reduce overpotential of oxygen evolution reaction, stainless-steel electrodes are investigated, although the electrode surface morphological and compositional changes during the electrolysis are yet to be clarified. As shown in Fig.3, the superior oxygen evolution reaction property is originated from the NiFe-HyOx surface catalyst layer on the stainless-steel substrate.

Research project, award

We have performed NEDO, JSPS KAKENHI, JST PRESTO, and JST SPRING. Our students have presented six papers in international conferences and 10 papers in domestic conferences and received four awards (Fig.4).



Fig.4 Certificates of academic awards.