

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。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は、高効率触媒開発へ向けて極めて重要である。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、そのマイ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、ボルタ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)など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)のアノードおよびカソードでは、それぞれ水素酸化反応(HOR)および酸素還元反応(ORR)が進行する。その触媒開発に向けて、現在Pt属金属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。例えば現行のアノード触媒であるカーボン担持Ptナノ粒子(Pt/C)は、運転中に電解質膜の劣化要因となるH₂O₂を生成することが問題視されており、主反応たるHOR活性を確保しつつH₂O₂生成量の少ない触媒材料開発が求められている。我々は、触媒ナノ構造と触媒特性の関係を明らかにするため、モデル触媒の気相合成(UHV;<10⁻⁷Pa中)とその特性解明を行っている。

○ 1-1 Ru 添加 Ir(111) 表面系の HOR および H₂O₂ 生成特性

Ir(111) 基板上に1原子層相当厚のRuをアークプラズマ堆積したRu/Ir(111)をアノード触媒表面モデルとして作製した。低速イオン散

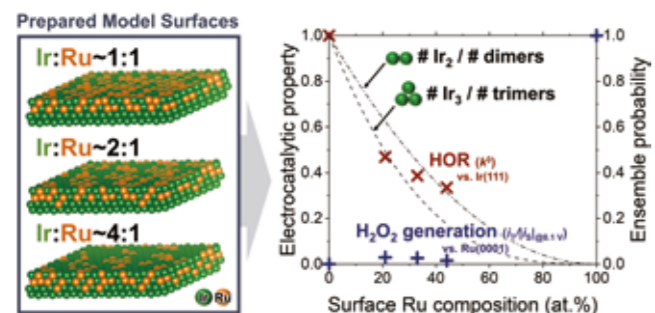


Fig.1 HOR and H₂O₂ generation properties of Ru/Ir(111)

Well-defined model catalyst studies for fuel cells

Pt-based alloy nanoparticles are utilized as catalysts for cathodes and anodes of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). Under the operating condition of a PEMFC, hydrogen oxidation reaction (HOR) and oxygen reduction reaction (ORR) proceed at the anode and cathode, respectively. Particularly, conventional Pt-based anode catalysts (Pt/C) generate hydrogen peroxide (H₂O₂), which deteriorates the polymer electrolyte membrane; therefore, the simultaneous accomplishment of high HOR activity and suppressed H₂O₂ generation is required for the anode catalyst of the next generation. In 2022, we fabricated model anode catalysts in UHV (<10⁻⁷ Pa) and discussed the correlation between the topmost surface atomic structures and catalytic properties for a comprehensive understanding of reaction mechanisms.

○ The topmost surface atomic ratios of Ru/Ir(111) were controlled via changing the Ir(111) substrate temperature during the deposition of a

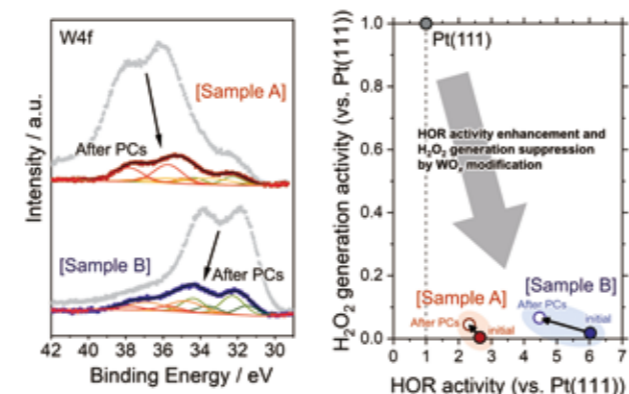


Fig.2 XPS (left) and HOR and H₂O₂ generation properties of WO_x/Pt(111) (right)

乱分光分析結果から試料最表面のRu/Ir原子組成は、試料作製熱処理温度に依存し、1:1(673 K), 1:2(773 K), 1:4(873 K)であった。HOR活性は、Ir₂やIr₃アンサンブルサイトがHORを担うことがわかった。一方、Ru(0001)の場合H₂O₂が生成するのに対し、Ru/Ir(111)では検出限界以下であり、最表面のIrサイトがH₂O₂生成抑制に寄与することがわかった。(Fig.1)。

○ WO_x 修飾 Pt(111) 表面系の HOR および H₂O₂ 生成特性

Pt/C触媒へのWO₃添加はH₂O₂生成を抑制するとの報告がある。本年は、気相合成により作製したWO_x/Pt(111)表面系をWO₃添加Pt/C触媒の構造モデルとし、そのH₂O₂生成特性を中心としたアノード触媒特性を調査した。XPS測定結果と合わせ、電位変動によりWO_x酸化状態は変化するものの、H₂O₂生成は低減することがわかった。(Fig.2)。

オゾン生成用窒化タンタル電極

オゾン水は排水処理や食品洗浄などの分野への応用が期待されており、代表的オゾン水製造法である電解法では生成効率の良い電極材料が求められている。そこで新規なオゾン水製造用電極材料として遷移金属窒化物に着目した。Pt基板上に窒化タンタル(TaN)をその結晶構造を制御してアークプラズマ堆積(APD)し、Ta₂N結晶構造と0.5 M H₂SO₄中で評価したO₃生成特性との関係を調査した。その結果、岩塩構造を有するTa₂N薄膜の場合3.7 V vs. RHEにおけるオゾン生成効率として21.5%が得られ、高効率オゾン生成電極として期待できる材料系であることがわかった。(Fig.3)。

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た。轟は村上記念奨励賞を受賞した。また所属学生は、自らの研究成果報告を15件行った。(内1件受賞; Fig.4)

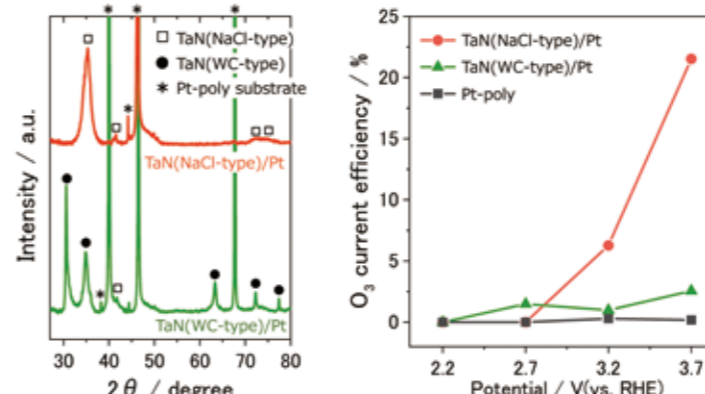


Fig.3 XRD Patterns (left) and O₃ Generation properties of TaN/Pt

one-monolayer-thick Ru. Low-energy ion scattering spectroscopy estimated the surface Ru/Ir ratio to be 1:1 (673 K), 1:2 (773 K), and 1:4 (873 K). HOR activity of Ru/Ir(111) correlated with the probability of Ir₂ and/or Ir₃ ensemble sites, indicating that the Ir sites directly contribute to the HOR. In contrast, the H₂O₂ generation property of Ru/Ir(111) was similar to clean Ir(111) and under the detection limit, while clean Ru(0001) generated H₂O₂. The results suggest that the Ir surface sites are responsible for the reduction of H₂O₂ generation (Fig.1).

○ The cooperation of Pt nanoparticles and WO₃ located nearby is reported to be effective for suppression of H₂O₂ generation during PEMFC power generation. Therefore, WO_x-vacuum-deposited Pt(111) (WO_x/Pt(111)) was used as an anode model catalyst, and their H₂O₂ generation behaviors were investigated. XPS results showed that oxidation states of surface WO_x changed by the potential cycles (PCs), but the H₂O₂ generation remained suppressed even under application of the PCs. (Fig.2)

Tantalum nitride electrode for ozone water generation

Because effective ozone generation electrodes are crucial for practical applications of wastewater treatments, food washing, etc., effective electrode materials are desired to generate the ozone. Therefore, tantalum nitride/platinum (Ta₂N/Pt) electrodes were fabricated through an arc-plasma deposition of Ta on a Pt substrate at 900°C under partial pressure of 0.1Pa-N₂ as ozone generation electrode. The generation efficiencies of Ta₂N/Pt evaluated in 0.5 M H₂SO₄ at 3.7 V vs. RHE were 1% to more than 20%, depending upon the crystal structures of Ta₂N. Particularly, an NaCl-type Ta₂N/Pt electrode showed the highest efficiency of 21.5%. The results indicate that the Ta₂N thin film electrode with NaCl-type crystal structure, is essential for developing a practical ozone-generation electrode (Fig.3).

Research project, award

We have performed NEDO, JSPS KAKENHI, JST PRESTO, and JST SPRING. N. Todoroki received Murakami Memorial Foundation encouragement awards. Our students have presented two papers in international conferences and 15 papers in domestic conferences and received one award (Fig.4).



Fig.4 Certificate of academic award