

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



准教授 轟 直人
Associate Professor
Naoto Todoroki



Group Photo

次世代の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ためには、高効率触媒開発の開発が不可欠である。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て、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、合成モデル触媒の特性を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)を用いて評価し、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。

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 to this subject has included i) preparations of well-defined single-crystal surfaces and nano-particles of alloys and metal compounds through dry processes (molecular beam epitaxy [MBE] and arc-plasma deposition [APD]) in ultra-high vacuum (UHV) and ii) electrochemical evaluations of the catalytic properties of UHV-prepared nano-structural catalyst models used to develop practical electro-catalysts. We have routinely use 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 microscopy (SECM), etc., to clarify the nano-materials' surface reactions. We believe our research accomplishments will be directly linked to realizing 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。現在、カソード側ではPtシェル/X(合金化元素)コアナノ粒子がORR触媒として精力的に研究されている。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も多い。本研究室では超高真空($\sim 10^{-8}$ Pa)中においてモデル触媒を気相合成し、その解明に取り組んでいる。

○ Ptシェル/Pdコア触媒の耐久性向上に向け、超高真空中(UHV; $\sim 10^{-8}$ Pa)で構築したPt/Pd(111)表面系を対象とし、Ir添加

Oxygen-reduction reaction on a well-defined model catalyst's surface

Pt-based alloy nanoparticles are effective for low-noble-metal content oxygen-reduction reaction (ORR) cathode catalysts of proton-exchange membrane fuel cells (PEMFCs). To obtain a comprehensive understanding of ORR mechanisms, complex nano-structures of the practical Pt shell/Pt-M core catalysts should be modeled and investigated. In this year, we have fabricated Pt/X hetero-layered nanostructures on a clean Pt(111) substrate, as a model of Pt-shell/Pt-X-core nano-particle catalysts, through vacuum depositions in UHV ($\sim 10^{-8}$ Pa) and investigated the ORR properties (pristine activity and durability) of the prepared catalysts.

○ We discussed suitable locations for alloying Ir to enhance the ORR properties of the Pt/Pd(111) model core-shell nano-structures. Fig. 1 clearly shows that the ORR activities of Pt/Ir/Pd(111) and Ir/Pt/Pd(111) are

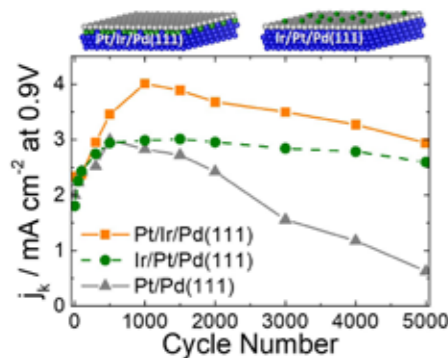


Fig.1 Influence of Ir addition to the Pt/Pd(111) bimetallic system on ORR properties (activity and durability) for the Pt(111)/Pt-Zr(-N)(111) model catalysts.

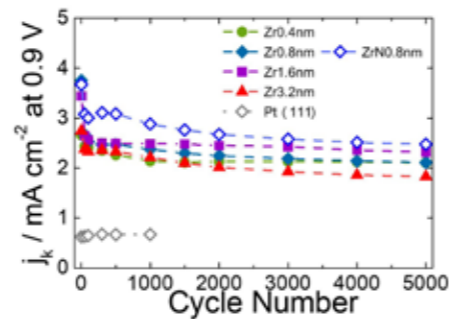


Fig.2 ORR properties (activity and durability) for the Pt(111)/Pt-Zr(-N)(111) model catalysts.

量やその添加位置がORR特性に及ぼす影響を検討した。その結果をFig.1にまとめた。Irを表面に配置したIr/Pt/Pd(111)、および界面に配置したPt/Ir/Pd(111)のいずれも、ORR初期活性が向上するとともに電位サイクル負荷時の活性低下が抑制されており、とくに後者のIr配置が有効であることがわかった。

○ Ptの合金化元素として酸性溶液中で不動態化するZrを取りあげ、その化学結合状態を変化させてPt(111)シェルの下層に配置したPt/Zr-X/Pt(111)をPtとZrの交互堆積により気相合成し、そのORR特性を調査した。断面STEM観察からPt-Zr(-N)合金層がPt(111)基板にエピタキシャル成長しており、最表面には1nm厚程度のPt(111)シェル層が形成されていることを確認した。作製したモデル触媒の活性・耐久性をFig.2にまとめた。Zrや窒化ZrはORR活性・耐久性を両立する元素・化合物であることがわかる。

ステンレス鋼電極表面の酸素発生反応

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、電解過程における表面酸化皮膜の構造や組成は未解明である。そこで、アルカリ浴中におけるSUS316ステンレス鋼電極表面のOER特性評価、生成する酸化皮膜の構造解析を行った。Fig.3に示すように、Fe-Ni複合酸化物表面層がOERに対して有効であることがわかる。

研究プロジェクト、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・モビリティ基金などの助成による研究を実施し、論文および学会発表を行った。轟は第59回原田研究奨励賞、エネエフ基金第8回研究開発奨励賞などを受賞した。また、所属学生は国際および国内会議においてそれぞれ2件および15件の成果報告を行い、計7件の賞を獲得した(Fig.4)。

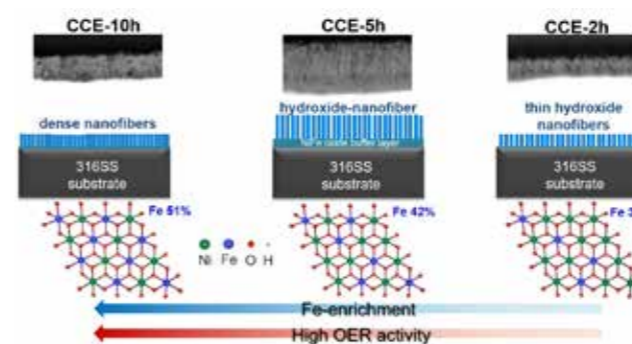


Fig.3 Growing schematics of Ni-Fe hydroxides/oxides hetero-layered nanostructures on the stainless-steel substrate during.

enhanced by ca. $\times 3$ and $\times 4$, respectively, relative to Pt/Pd(111). Furthermore, the Ir-added Pt/Pd(111) is durable against potential-cycle loadings, indicating that adding Ir, particularly for Pt/Ir/Pd(111), is effective for improving the ORR properties (pristine activity and durability) of Pt-shell/Pd-core-type catalysts.

○ We fabricated bimetallic Pt/Zr/Pt(111) and Pt-Zr-N/Pt(111) surfaces through alternate arc-plasma depositions of Zr (in vacuum and 0.1 Pa N_2 atmosphere) and Pt (in UHV) on the clean Pt(111) substrate and investigated the ORR properties. The cross-sectional STEM images for the prepared Pt-Zr and Pt-Zr-N model catalysts showed that the ca. 1-nm-thick Pt(111) shells can be fabricated on the Pt-Zr(-N)(111) alloy layers. As shown in Fig.2, the ORR properties for the Pt/Zr/Pt(111) and Pt/Zr-N/Pt(111) are clearly enhanced versus those of Pt(111), indicating that Zr and its nitride are effective as the alloying elements (compounds) for Pt-based ORR catalysts, with excellent activity and durability.

Oxygen evolution reaction (OER) on stainless-steel electrode surfaces

Water electrolysis is considered indispensable for the mass production of hydrogen. Stainless-steel electrodes are investigated to reduce the overpotential of OER, although the morphological and compositional changes to the electrode surface during electrolysis have yet to be clarified. As shown in Fig.3, the SUS316 electrode surface, comprised of hetero-layered Ni-Fe hydroxide/oxide nanostructures, is effective as the anode of alkaline water electrolysis.

Research project, patent and award

We have performed for the NEDO, JSPS KAKENHI, and the Toyota Mobility Foundation projects, and the results have been published in several papers. N. Todoroki received the NF Foundation and Harada Research Encouragement awards. Furthermore, our students have presented two papers in international conferences and 15 papers in domestic conferences and received seven awards (Fig.4).



Fig.4 Certificates of academic awards.