

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

カーボンニュートラルに向けて、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。触媒材料の場合、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が関連する表面反応を原子や分子のレベルで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ー(MBE)法やアークプラズマ堆積(APD)法を駆使して真空合成し、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)などで評価した触媒特性との関係を精査し、次世代ナノ材料開発に向けた表面設計指針を得ることを目指している。

Comprehensive understanding of surface reactions on nano-sized, metal- (alloy), oxide-, and carbon-related materials is essential for developing novel nanomaterials with superior catalytic properties. Our approach involves (a) preparations of well-defined single-crystal surfaces and nanoparticles of alloys and metal compounds through vacuum 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 the development 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), online electrochemical mass spectrometry (OLEMS), and scanning electrochemical microscope (SECM) to clarify the nanomaterial's surface reactions. Our research accomplishments directly relate to a carbon-neutral 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)と水素酸化反応(HOR)が進行する。その触媒開発に向けて、現在Pt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。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、最表面や担体界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; $\sim 10^{-7}$ Pa中)とその特性解明を行っている。本年は、Ptとハイエントロピー合金(hkl)(hkl=111,110,100)格子を積層させた単結晶表面系に着目し、その表面系の物理構築法と得られる表面ミクロ構造やORR特性を中心に検討した。

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 via cathode and anode, respectively. For a comprehensive understanding of ORR and HOR mechanisms, dynamic behaviors of the metal (alloy) nanoparticle surfaces as well as nanoparticle/support interfaces should be clarified at an atomic level. In 2023, we fabricated Pt and high entropy alloy (HEA) lattice stacking layers on Pt(hkl) (hkl = 111, 110, 100) single crystal substrates in UHV ($\sim 10^{-7}$ Pa) by using the APD method as model ORR catalyst surfaces and discussed the correlation between the topmost surface atomic structures, initial specific ORR activities, and structural stabilities by applying potential cycle loadings.

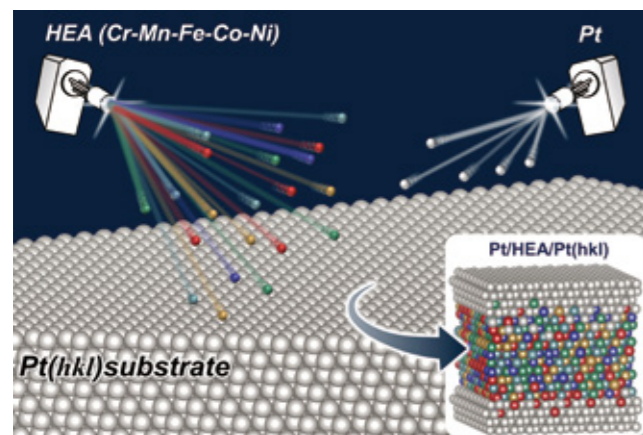


Fig. 1 Schematic illustration for Pt/HEA/Pt(hkl) fabrication process

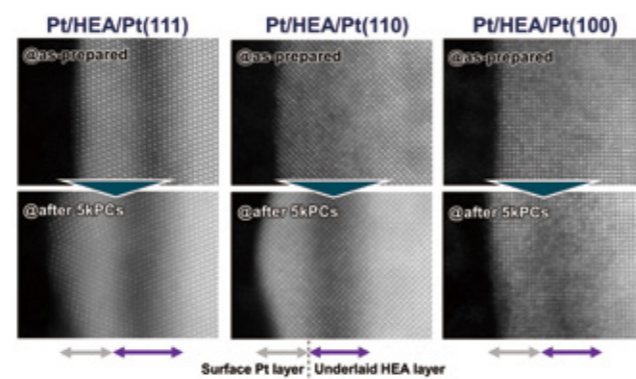


Fig. 2 Cross-sectional STEM images of Pt/HEA/Pt(hkl) collected before and after 5,000 PCs-loading

○ Pt/HEA/Pt(hkl) 表面系の ORR 特性

Pt 単結晶基板 (hkl = 111, 110, 100) 上に Cantor 合金 (Cr-Mn-Fe-Co-Ni) と Pt 層とを堆積量を制御して逐次堆積し、Pt/HEA/Pt (hkl) 表面系を物理構築した。(Fig. 1) 得られた表面系のミクロ構造は原子分解能 STEM 像を用いて、さらに合金の化学結合状態を XPS により解析した。その上で、N₂ 脱気および O₂ 飽和 0.1M HClO₄ 電解液中でサイクリック (CV) およびリニアスイープポルトンメトリー (LSV) を実施し ORR 特性を評価した。

いずれの Pt/HEA/Pt (hkl)も、ベンチマークとした Pt/Co/Pt (hkl) に比較して高い ORR 特性を示した。さらに、電位サイクル負荷後に STEM 観察を行うと、表面 Pt 層の下層に合金 (HEA) 層が濃縮した「疑似 core-shell 構造」が形成 (Fig. 2) することを見だし、この表面系における ORR 耐久性向上要因であることを結論した。

○ メラミン修飾 Pt/HEA/Pt (hkl) 表面系の ORR 特性

Pt 単結晶基板 (Pt (hkl)) 上に構築した Pt/HEA/Pt (hkl) 表面系について、濃度を調整してメラミンを加えた 0.1 M HClO₄ において ORR 活性と電位サイクル (PCs) 負荷時のミクロ構造の変化を検討した。Pt/HEA/Pt (111), (100) では 0.1 μM のメラミン添加により初期 ORR 比活性がメラミン未添加に比較して約 2 倍に向上し、5,000 PCs 負荷まで未添加試料を上回る活性を維持した。これに対して、Pt/HEA/Pt (110) では、メラミン添加により初期 ORR 比活性は低下し、5,000 PCs 負荷後は未添加試料と同等の活性となった。(Fig. 3) また、メラミンを添加して行った PCs 負荷後の Pt/HEA/Pt (hkl) 表面では Pt 表面の荒れが抑制されており、メラミン表面被覆率の最適化が重要であることが示唆された。

研究プロジェクト、受賞

NEDO, JSPS 科研費、JST さきがけ、JSPS 特別研究員プログラムなどのプロジェクトに参画した。また所属学生は、自らの研究成果報告について国際会議 1 件、国内会議 14 件行った。(内 1 件受賞) また、所属博士課程学生が 2022 年度環境科学研究科長賞を受賞した。(Fig. 4)

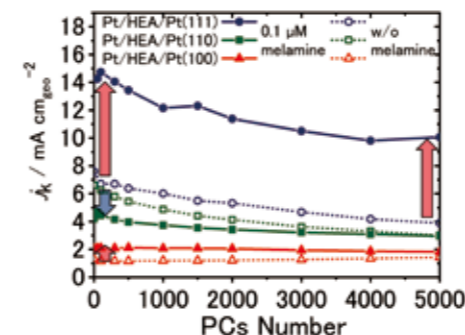


Fig. 3 ORR activity trends for Pt/HEA/Pt(hkl) under applying 5,000 PCs-loading with and without melamine addition

○ We synthesized Pt/HEA/Pt(hkl)-ORR model catalyst surfaces through APD of underlaid Cantor alloy (Cr-Mn-Fe-Co-Ni) and surface Pt layers on Pt(hkl) single crystal substrate surfaces (Fig. 1). The microstructures and composition ratios of Pt/HEA/Pt(hkl) surfaces were analyzed by cross-sectional STEM-EDS and XPS. Then, cyclic voltammetry (CV) and linear-sweep voltammetry (LSV) were performed in N₂-purged and O₂-saturated 0.1 M HClO₄, respectively, to evaluate specific ORR activities. Cross-sectional STEM images of the potential-cycles (PCs)-loaded Pt/HEA/Pt(hkl) surfaces showed enhanced Z-contrasts induced by the surface Pt-enriched and underlaid Cr-Mn-Fe-Co-Ni rich layers. The results demonstrated that the ORR properties of Pt-HEA(hkl) were superior compared with the corresponding Pt-Co binary surfaces (Pt-Co(hkl)) and that the PCs-loading-induced separations of the surface Pt and underlaid HEA layers should correlate the outperformed ORR properties of the Pt-HEA systems through the formations of the “pseudo-core shell-like structure” (Fig. 2).

○ The ORR activity and structural stability of Pt/HEA/Pt(hkl) surfaces were evaluated in 0.1 M HClO₄ and investigated in 0.1 M HClO₄ by changing the melamine concentrations from 0.01 to 10 μM. The initial ORR activities for Pt/HEA/Pt(111) and (100) depended upon the melamine concentrations. For example, the activities for surface modified Pt/HEA/Pt(111) and (100) by 0.1 μM of melamine addition showed activity enhancements of ca. × 2, compared with unmodified surfaces. However, the activity for Pt/HEA/Pt(110) decreased by the melamine addition (Fig. 3). Furthermore, STEM images collected after the 5,000 PCs-loadings clearly showed that 0.1 μM of melamine addition effectively suppress the Pt surface degradations induced by the PCs loadings. The results suggest that an optimization of surface coverages of melamine for Pt/HEA/Pt(hkl) surfaces is key for improving ORR properties (activity and durability), i.e., PEMFCs' performance.

Research project, award

We have performed NEDO, JSPS KAKENHI, JST PRESTO, and JST SPRING. Our students have presented 1 paper at international conferences and 14 papers at domestic conferences and received 1 award. Furthermore, a doctoral student received a dean's award for 2022 (Fig. 4).



Fig. 4 Certificate of academic award