

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の達成には、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、その学理解明が求められている。触媒材料開発を考えると、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、炭化水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が前提となる。触媒活性とその反応が進行する材料表面の構造安定性（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) 法を駆使して真空合成したうえで、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、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相関を解明し、次世代ナノ材料開発に向けた表面設計指針を提示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 nanomaterials with superior catalytic properties. Our approach to the forementioned subjects 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-synthesized 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, 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 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。新規 PEMFC 用触媒開発を目指し、Pt 属元素を構成元素とした合金ナノ粒子の合成とその特性評価が行われている。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解明する必要がある。我々は、モデル触媒の気相合成 (UHV; $\sim 10^{-7}$ Pa 中) し、その触媒特性を精査している。2024 年は、Pt とハイエントロピー合金 (HEA) を積層した Pt-HEA 単結晶表面系における構成元素と ORR 特性、さらに Pt-Co 単結晶表面系の H_2O_2 生成と HOR の各機構を中心に検討した。

○ Pt-HEA(111) 表面系の ORR 特性

Pt(111) 単結晶基板上に、Cantor 合金 (Cr-Mn-Fe-Co-Ni) 層と Pt 層を堆積量を制御して逐次 APD して Pt-HEA(111) 表面系を

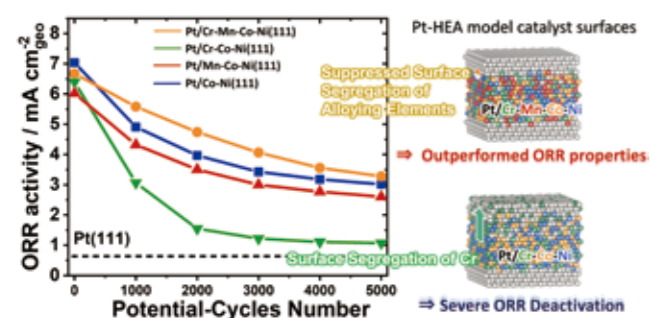


Fig. 1 ORR activity trends for various Pt-HEA(111) lattice stacking surfaces

Well-defined model catalyst studies for proton exchange membrane fuel cells

Pt-based alloy nanoparticles are effective catalysts for both cathode and anode for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). Under the operating condition of a PEMFC, ORR and hydrogen oxidation reaction (HOR) proceed at the cathode and anode, respectively. For comprehensive understandings of ORR and HOR mechanisms, dynamic behaviors of the metal(alloy) nanoparticle surfaces, as well as nanoparticle/support interfaces, should be clarified through an atomic level study of the electrode surfaces. In 2024, we studied the correlation between the surface atomic structures of Pt-high entropy alloy (HEA) lattice-stacking, single-crystal surfaces and their initial ORR activities and structural stabilities, as well as HOR mechanism of Pt-Co lattice-stacking, single-crystal surfaces.

○ ORR properties of Pt-HEA(111)

We studied the ORR properties of Pt-HEA lattice-stacking, single-crystal surfaces, focusing on the constituent alloying elements. The

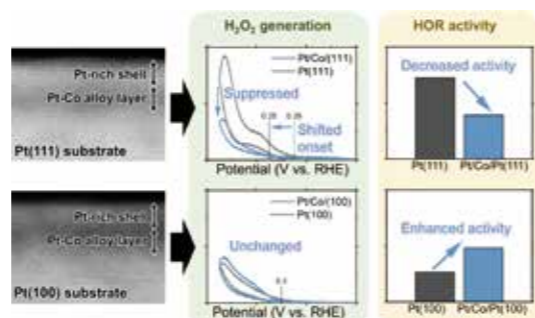


Fig. 2 H_2O_2 generation and HOR properties for Pt-Co(111) and (100) lattice stacking surfaces

構築し、構成元素種と ORR 特性との相関を検討した。その結果、Pt-Co あるいは Pt-Co-Ni 合金系に対して、Cr および Mn を共添加すると ORR 特性 (初期活性、電気化学的構造安定性) が向上し、構成元素種数の増加によるハイエントロピー効果に加え、Pt と個別合金化元素の化学親和性が重要であることがわかった (Fig.1)。

○ Pt-Co(111)、(100) 表面系の H_2O_2 生成及び HOR 特性

Pt(111) および (100) 単結晶基板上に Co と Pt を APD 逐次堆積して Pt-Co(111)、(100) 表面系を作製し、その H_2O_2 生成および HOR 機構を走査電気化学顕微鏡 (SECM) の SD/TC および TG/SC モードで検討した。その結果、Pt と Co の合金化を通じて Pt 表面の電子状態が変化し、 H_2O_2 生成が抑制されるとともに、HOR 活性は Pt とほぼ同等であることを明らかにし、各メカニズム解明を通じて Pt-Co 合金が Pt に比較して優れていることを示した (Fig. 2)。

ステンレス鋼電極表面の酸素発生

アルカリ水電解による水素製造時のアノードでは、酸素発生反応 (OER) が進行する。我々は、ステンレス鋼 (SUS) 電極を対象とした検討を行っているが、OER 時の表面酸化皮膜の構造・組成が及ぼす過電圧への影響は未解明である。本年は、SUS310S 電極の電位変動下における電極構造安定性の検討を目的に、OER 電位に対して上限 (x) および下限 (y) 電位を変えた電位サイクル負荷を施し、SUS 電極の腐食特性を精査した。その結果、サイクル負荷時の上・下限電位 (x,y) が腐食特性に大きく影響することがわかり、OER 電位変動制御が SUS 電極耐久性向上に重要であることを示した (Fig. 3)。

研究プロジェクト、受賞

NEDO、JSPS 科研費を中心に多数のプロジェクトに参画した。所属学生は、自らの研究成果について国際会議 1 件、国内会議 14 件の発表を行った (内 3 件受賞)。さらに、所属博士課程学生は 2023 年度東北大学総長賞を受賞した (Fig. 4)。

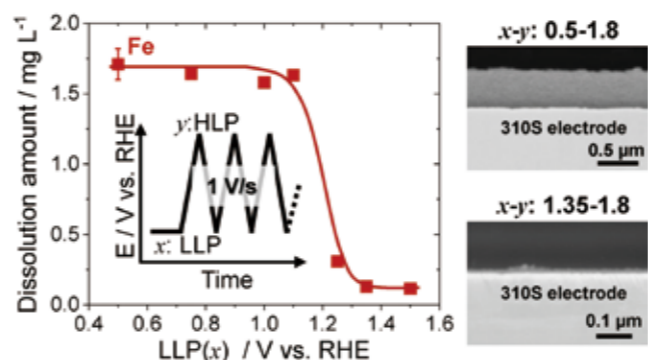


Fig. 3 Fe corrosions of the SUS310S electrode under applying various potential cycle loadings

results clearly say that the co-addition of Cr and Mn to Pt/Co binary and/or Pt/Co-Ni ternary alloy catalysts is essential for enhancing ORR performances and demonstrates a “high-entropy” effect induced by increasing the numbers of constituent elements; in addition, the “chemical affinity” of the Pt and HEA elements determines ORR performances of the Pt-HEA surfaces (Fig. 1).

○ H_2O_2 generation and HOR properties of Pt-Co(111),(100)

Pt/Co lattice-stacking surfaces were used as microstructural surface models of the Pt-Co anode catalyst, and the H_2O_2 generation and HOR mechanisms were discussed using the substrate-generation/tip collection (SD/TC) and tip-generation/substrate collection (TG/SC) modes of a scanning electrochemical microscope (SECM). The results clarify the alloying effect of Pt with Co for suppressing H_2O_2 generation while maintaining substantial HOR activity, which are desirable properties for PEMFC anode catalysts (Fig. 2).

Oxygen evolution reaction (OER) on stainless-steel (SS) electrode surface

Water electrolysis is one of the key technologies for achieving a “ZERO Carbon” society. In 2024, to reduce the oxygen evolution reaction (OER) overpotential of SUS electrodes, corrosion behaviors of the 310S stainless-steel (SS) electrode under various potential cycle loadings by means of changing the lower (y) and higher (x) limit potentials to simulate the power-fluctuation characteristics of renewable energy sources. The results show precise potential control of OER potentials to prevent the potential fluctuation-induced corrosion (Fig. 3).

Research project, award

We have performed many research projects (e.g., NEDO and JSPS KAKENHI). Our students have presented one paper in an international conference and 14 in domestic conferences, and they received three awards. Furthermore, a doctor course student received the TOHOKU UNIVERSITY PRESIDENT award of 2023 (Fig. 4).



Fig. 4 Certificate of academic award