

表面・界面現象の理解に基づく 持続可能社会への貢献

Contributing to a Sustainable Society through Surface and Interface Science



教授 轟 直人
Professor
Naoto Todoroki

カーボンニュートラルの実現に貢献する水電解、燃料電池、二酸化炭素電解などのエネルギー変換・物質変換デバイスの効率は、電極に用いられる触媒材料の特性に強く依存している。これらの触媒材料の活性・安定性は、材料表面の原子構造に由来する幾何学的・電子的・化学的性質によって大きく左右される。さらに、電気化学デバイスにおける電極材料は、金属、合金、酸化物などからなる不均一な複合材料であることが多く、これら材料間の界面構造によって支配される機械的安定性や電気伝導性などの種々の物性が電極性能に大きく影響する。我々の研究室では、構造が明確に規定されたモデル電極を用いて、触媒表面の原子構造や異相界面構造が触媒反応活性や電極材料の安定性におよぼす影響を明らかにする基礎研究を推進している。更に、モデル電極を用いて得られた知見に基づき、実用環境で高い触媒性能を発現する、革新的な材料の開発を目指している。

The performance of energy conversion and material transformation devices that contribute to carbon neutrality, such as water electrolysis, fuel cell, and carbon dioxide electrolysis, is critically dependent on the catalytic materials used in the electrodes. The characteristics of catalytic reactions are strongly influenced by the geometric, electronic, and chemical properties of the material's surface atomic structure. Furthermore, electrode materials in electrochemical devices are often heterogeneous material composites (such as metals, alloys, and oxides), and the mechanical stability and conductivity, which are governed by the interface structure between these materials, significantly affect electrode performance. Our laboratory conducts fundamental research on catalytic reactions on electrode surfaces and their effects, using well-defined model electrodes. Our goal is to develop practical, high-performance electrodes based on these insights.

水電解触媒性能に及ぼす表面原子構造の影響解明

固体高分子型水電解 (PEMWE) のアノードでは、それぞれ酸素発生反応 (OER) が進行する。PEMWE のアノードは強酸かつ高電位環境であるため、使用できる元素が限定されており、現行装置では Ir 酸化物が使用されている。しかしながら、Ir は極めて希少かつ高価な元素であるため、PEMWE の広範な普及に向け使用量の大幅な削減が求められている。本研究では、IrO₂ および次世代触媒として期待されている RuO₂ について、表面構造が規定された単結晶薄膜モデル触媒を作製し、これらの触媒の活性・安定性におよぼす結晶面や異種元素添加の影響を調査した。

○ IrO₂, RuO₂ 単結晶薄膜モデル電極の OER 活性、安定性

アークプラズマ蒸着法を用い IrO₂, RuO₂ の単結晶薄膜モデル触媒を作製し、酸性電解液中における OER 活性と一定電流下での安定性を評価した。IrO₂, RuO₂ ともに初期活性、安定性の序列は (100) > (001) > (110) となり、(100) 面が活性・安定性の両面で優れた結晶面であることが明らかになった。一方、触媒活性評価と

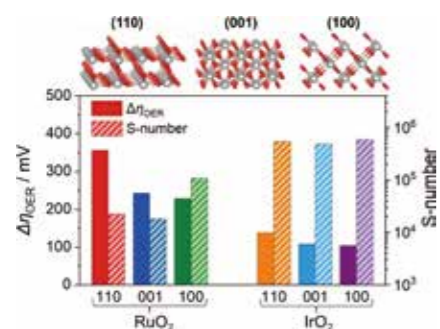


Fig. 1 Influence of Crystal Facets of IrO₂ and RuO₂ on OER activity and stability

Elucidating the Impact of Surface Atomic Structure on the Performance of Water Electrolysis Catalysts

The oxygen evolution reaction (OER) proceeds at the anode of polymer electrolyte membrane water electrolysis (PEMWE). Because the anode of PEMWE operates under strongly acidic and high potential conditions, the usable element is severely limited. Iridium (Ir) oxides are currently employed in practical PEMWE devices. However, since Ir is an extremely scarce and expensive element, substantial reduction of Ir usage is required for the widespread deployment of PEMWE. In this study, single-crystal thin-film model catalysts with well-defined surface structures were prepared. Using these model systems, we investigated the effects of crystal orientation and dissimilar element doping on the catalytic activity and stability.

○ OER Activity and Stability of IrO₂ and RuO₂ model catalysts

Single-crystal thin-film model catalysts of IrO₂ and RuO₂ were fabricated using an arc plasma deposition method, and their OER activity in acidic electrolyte as well as their stability under constant-current conditions

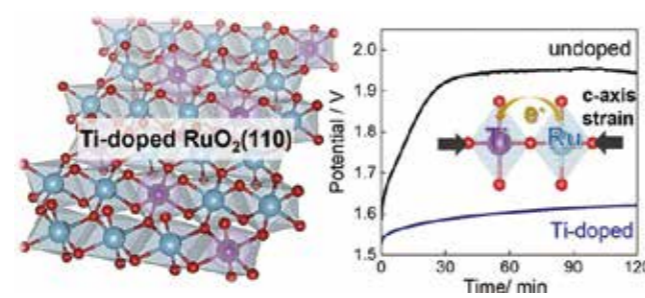


Fig. 2 Enhancement of OER Activity on RuO₂(110) by Ti Doping

反応後の金属溶出量から求められた安定性指数 (S-number) については、RuO₂ では (100) が最大の値を示したものの、IrO₂ では結晶面毎の差はほとんどなかった。これより、触媒活性・安定性と耐食性を決定づける要因が触媒種や結晶面によって異なることが示唆された (Fig.1)。

○ Tiドーピングによる RuO₂(110) 表面の OER 活性向上

RuO₂(110) モデル触媒に Ti を微量添加した際の OER 性能を評価し、Ti の添加量が 2-10 at% の際に OER 活性と安定性が飛躍的に向上することを見出した。更に、薄膜 X 線回折や X 線吸収分光法などによる詳細な表面構造の解析から、Ti 添加による触媒活性性能が Ti サイトから Ru サイトへの電子供与と Ti 添加による異方的な格子ひずみの導入による相乗的な効果に起因することが示された (Fig. 2)。

電解精錬用 Pb 電極の触媒活性種解明

亜鉛電解精錬のアノードには Pb 電極が使用されているが、電解反応中に Pb 表面に生成し、その OER 活性を決定づける Pb 酸化物皮膜の化学構造は未解明な点が多い。本研究では、オペランド電気化学ラマン分光法を Pb 電極に適用し、電解反応時の印加電位に依存した被膜の化学種、化学組成の変化をその場観測することに初めて成功した。さらに、生成する酸化物種が電極表面の局所環境に大きく依存し、特に β-PbO₂ が高い OER 活性を示すことを明らかにした (Fig. 3)。

研究プロジェクト、受賞

NEDO, ASPIRE, F-REI を中心に多数のプロジェクトに参画した。また、水電解触媒材料を主な対象として、複数の企業と共同研究を行った。所属学生は、自らの研究成果について国際会議 2 件、国内会議 6 件の発表を行った。轟教授が金属学会第 83 回功績賞を受賞した。また、電気化学会にて、学生 1 名が優秀学生講演賞 (Fig.4) を受賞した。

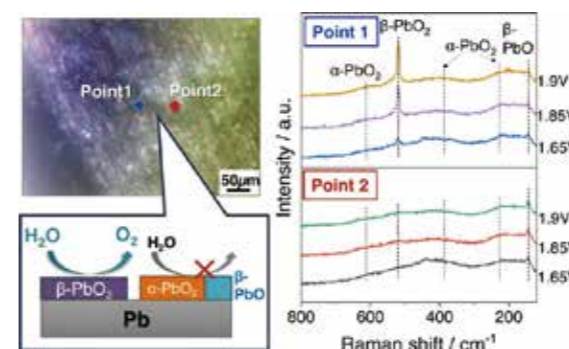


Fig. 3 Identification of Catalytic Species on Pb electrode for Zn Electro-winning



Group Photo

were evaluated. For both IrO₂ and RuO₂, the order of initial activity and stability was (100) > (001) > (110), clearly indicating that the (100) surface exhibits superior performance in terms of both activity and stability. On the other hand, the stability number (S-number), determined from the catalytic activity and the amount of metal dissolution after the reaction, showed the highest value for the (100) surface in the case of RuO₂ whereas almost no significant dependence on crystal orientation was observed for IrO₂ (Fig. 1).

○ Enhancement of OER Activity on RuO₂(110) by Ti Doping

The OER performance of RuO₂(110) model catalysts with trace amounts of Ti doping was evaluated, revealing that both OER activity and stability are dramatically enhanced by Ti doping. Furthermore, surface structural analyses demonstrated that the enhanced catalytic performance induced by Ti doping originates from a synergistic effect of electron donation from Ti sites to Ru sites and the introduction of anisotropic lattice strain resulting from Ti incorporation (Fig. 2).

Identification of Catalytic Species on Pb electrode for Electrowinning

Lead electrodes are used as anodes in zinc electro-winning; however, the chemical structure of the lead oxide films that form on Pb during electrolysis and determine OER activity remains poorly understood. In this study, operando Raman spectroscopy was applied to Pb electrodes, enabling *in situ* observation of potential-dependent changes in the chemical species and composition of the surface oxide films during electrolysis (Fig. 3).

Research project, award

We have conducted many research projects, e.g., NEDO, ASPIRE, F-REI. In addition, collaborative research was conducted with multiple companies. Our students have presented two papers at an international conference and 6 papers at domestic conferences. Prof. Todoroki received the 83rd Achievement Award from the Japan Institute of Metals and Materials. In addition, one student received the Outstanding Student Presentation Award at the Electrochemical Society of Japan (Fig. 4).



Fig. 4 Certificate of academic award