

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01741

研究課題名（和文）CO₂フリー水素大量生成のための酸化物歪みマネジメント

研究課題名（英文）Strain-managements of oxide catalysts for large scale generation of carbon-free hydrogen

研究代表者

轟 直人（Todoroki, Naoto）

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：10734345

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、アルカリ水電解用酸素発生触媒として知られるコバルト酸化物を対象に、酸化物触媒の結晶格子に加わるひずみが触媒活性におよぼす影響を調査した。アークプラズマ蒸着法によりPtやIrの単結晶基板上にコバルト酸化物のナノ薄膜を形成し、そのミクロ構造と電気化学的酸素発生触媒能を評価した。ナノ薄膜の触媒特性および構造安定性は堆積金属基板種に大きく依存し、Ir基板上で特に高い特性を示した。また、酸性酸素発生触媒として知られるイリジウム酸化物への異方歪みの導入により高活性化にも成功した。これらの結果は基板と触媒層の格子ミスマッチに起因した格子歪みが触媒特性に影響することを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の遂行により、酸化物触媒と金属基板の相互作用により酸素発生触媒活性を向上するための重要な基礎的知見が得られた。酸素発生反応用触媒は、水素社会を実現するためのキーテクノロジーの一つである水電解水素製造装置のボトルネック技術であり、本研究で得られた知見を実用材料に生かすことにより、水電解法による水素製造効率の向上、水素コストの低減が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the effect of strain on the crystal lattice of oxide catalysts on the catalytic activity of cobalt oxides, which are known as oxygen evolution catalysts for alkaline water electrolysis. Cobalt oxide nano-thin films were formed on Pt and Ir single crystal substrates by arc plasma deposition, and their microstructures and electrochemical oxygen evolution electrocatalytic activity were evaluated. The electrocatalytic properties and structural stability of the nano-thin films were highly dependent on the deposited metal substrate elements and were particularly high on Ir substrates. These results suggest that lattice strain due to lattice mismatch between substrate and catalyst layer affects the catalytic properties.

研究分野：電極触媒

キーワード：電極触媒 水電解 酸素発生反応 金属酸化物 真空蒸着 単結晶

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化や化石燃料資源枯渇の問題から、水素を用いたエネルギーシステムの構築が期待されている。燃料電池自動車一般販売されている中、次の段階として水素インフラの構築が急務である。しかしながら、現状では水素は主に水蒸気改質や鉄鋼所・化学工場からの副生成物として得られており、生成時に温室効果ガスである CO₂ を多量に排出している。よって、低炭素化のためには生成時の CO₂ 排出がほとんど無い水素 (CO₂ フリー水素) を中心とするべきであり、その生成手段としては再生可能エネルギー由来の電力を用いた水電解法が理想的である。室温動作する水電解には大きく分けて固体高分子形水電解とアルカリ水電解がある。前者は小型化可能、高効率などを特長とするが、強酸環境であるため電極材料の触媒に高価、希少な白金族金属の多用が不可避である。一方で、後者は生成効率で固体高分子形に劣るものの、アルカリ環境のため 3d 遷移金属 (Co, Ni, Fe) の酸化物などの安価な材料が使用できることから、システムコストが低く大規模水素生成装置としての普及が期待される。しかしながら、水素が生成するカソードに対し、対極反応であるアノードで起こる酸素発生反応 (OER) の過電圧が著しく大きく全体反応の律速段階であり、水素生成効率向上のボトルネックとなっていることから、アノード触媒材料開発が世界的に進められている。

このような背景の中、申請者は予備実験結果として、Pt 基板上に堆積した厚さ数ナノメートルの CoO_x 酸化物薄膜の触媒特性がカーボン基板上にそれに対し飛躍的に高い OER 特性を発現することを見出した。また、その特性はナノ薄膜の厚さに著しく依存した。この結果は、ナノレベルまで薄層化した酸化物触媒は近接する基板からの影響を受け、その化学的特性をバルクとは著しく変化させることを示唆している。

ところで、燃料電池用コアシェル触媒の研究では、Pd などのコアと Pt の格子不整合に起因した Pt シェルへの格子歪みにより活性向上することが知られる。一方で、酸化物触媒の活性支配因子は主に表面原子配列、結晶構造、酸素空孔と考えられており、格子歪みの影響を報告した例は申請者が調査した限り無い。格子歪みが酸化物の物性に影響することは固体イオニクス等の分野ではよく知られるが、触媒反応に作用するためには歪みを最表面原子層まで伝達する必要があり、実験的に実証するための材料構造制御が極めて困難である。

以上の背景から、ナノ・原子層オーダーの酸化物薄膜を金属基板に擬整合成長させた酸化物/金属ヘテロ構造を用いることで、金属基板と酸化物薄膜の格子不整合に起因する格子歪みを利用して活性サイト (金属原子) の電子状態を変化し、酸化物層の触媒特性を自在に変調できるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

超高真空中でのドライプロセス法による、酸化物極薄膜/金属単結晶・ナノ粒子ヘテロ構造の構築、その水電解触媒特性評価を通じ、酸化物/金属異相界面を利用した格子歪み制御による酸化物水電解触媒特性向上を実現する。

3. 研究の方法

1. 酸化物/金属ヘテロ構造の構築方法確立

初期課題として、ヘテロ構造の構築方法を確立する。ターゲット酸化物相を fcc 金属基板と結晶構造上の格子整合性が高い CoO、金属基板を Pt (111) とし、Co 酸化物薄膜合成時の酸素分圧、熱

処理温度、堆積 Co 層厚などを検討因子とする。Co 堆積には超高真空中での分子線エピタキシ (MBE)法を用いる。

2. 構造評価・触媒特性評価による歪み効果検証

ヘテロ構造の構造評価、モデル触媒としての特性評価により、歪み効果を検証する。構造評価法として、表面原子配列観察が可能な走査トンネル顕微鏡、長周期構造同定のため表面電子線回折、界面構造評価のため透過型電子顕微鏡を用いる。触媒特性は、アルカリ水電解実環境を模擬した強アルカリ環境下でのリニアスイープポルタンメトリー (LSV)およびサイクリックポルタンメトリー (CV)により評価する。

3. 酸化物薄膜の歪み制御による活性変調

歪み制御因子として、単結晶基板種、酸化物層厚を検討する。Pt と同じ fcc 構造を有する一方で格子定数が異なる Ir を基板として用い、格子不整合度を変える。また、酸化物層の厚膜化に従い最表面層への歪みは小さくなることが想定されるため、その膜厚を制御する。これらの因子を基にヘテロ構造を構築し、構造・触媒特性評価から歪み制御による活性変調を狙う。

4. 研究成果

4.1 CoO_x/Ir(111), CoO_x/Pt(111)表面系の酸素発生反応特性

アークプラズマ蒸着により約 3nm の Co 酸化物 (CoO_x) を Pt(111) および Ir(111) 基板のように堆積して作製した CoO_x/Ir(111), CoO_x/Pt(111) 表面系について、0.1 M KOH 中における OER 特性を評価した。

Fig.1 に作製した試料の原子間力顕微鏡 (AFM) 像および Co2p, O1s 起動の XPS スペクトルを示す。AFM 像とラインプロファイルの結果からいずれの試料においても試料表面の起伏は 0.2nm 以下であり、ほぼ原子レベルで平坦であるといえる。一方、XPS の結果から、堆積した CoO_x は Co 酸化物の特徴を示す表面化学状態を有していることがわかる。以上より、作製直後の試料はいずれの基板の場合にも平坦な CoO_x 酸化物薄膜が形成されていることがわかった。

Fig.2 にこれらの試料について OER 特性を評価した結果を示す。(a) の LSV から CoO_x/Ir(111) は LSV 測定を繰り返す毎に電流値が増加した。一方、CoO_x/Pt(111) の LSV 曲線の変化は僅かであった。(b) に示す CV 曲線の結果から、CoO_x/Ir(111) では LSV 測定後に Ir 基板表面上での H や OH の吸着脱離に起因するピーク (* マーク) が顕著に増加しているのに対し、CoO_x/Pt(111) では LSV 同様にその変化は小さい。(c) に OER 活性の指標となる過電圧をまとめた。作製直後の試料では基板に寄らず過電圧の値はほぼ同じであるが、CoO_x/Ir(111) では 3 回目の LSV 測定時に大幅な過電圧低下がみられた。一方、CoO_x/Pt(111) の過電圧はほとんど変化しなかった。Ir は高活性な酸素発生触媒として知られるが、今回評価した 3 回目の LSV 測定時の CoO_x/Ir(111) は Ir より高い活性を示した。

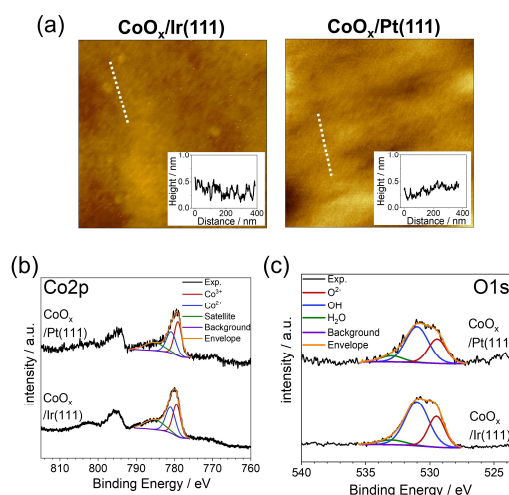


Fig.1 作製直後の CoO_x/Ir(111), CoO_x/Pt(111)表面の AFM 像(a)、XPS スペクトル(b), (c)

LSV 測定による活性変化の起源を明らかにするため、LSV 測定後について構造解析を行なった(Fig.3)。(a, b)のAFM 像に示すように基板に寄らず粒子状のナノ構造が観察されたが、Ir 基板の上のそれは Pt 基板の上に対しサイズが2倍以上大きい。(c)のCo2pのXPS スペクトルにおいていずれの試料も三価のCoのピークが増大していた。一方、(d)に示すO1sでは、Pt 基板の上のCoO_xは作製直後とあまり変化が見られないが、Ir 基板の上ではOHの強度が顕著に増加していた。OER 環境では酸化物表面は容易に水酸化物に変化することが知られており、Co2p バンドの変化を考慮すると Ir 基板の上ではCoO_xはCoOOHが水酸化物の生成し、それに伴い粒子状に凝集したと考えられる。この結果、CoO_xとIrの界面が形成し、これがOER 活性サイトとして機能し、高い酸素発生特性を示したと結論づけた(e)。一方、Pt 基板の上ではCoO_xは比較的安定なため構造やOER 活性の変化が小さくなった。このような基板に依存した構造変化の違いは基板の格子定数の差に起因するCo 酸化物層との格子不整合度の違いに起因すると予想されるが、本研究では明確な証拠は得られなかった。

以上のように、本研究により、コバルト酸化物触媒のOER 特性は堆積基板に依存して評価中の活性変化に顕著な違いが見られ、CoO_xナノ構造とIrを組み合わせることにより高いOER 活性を発現することが明らかになった。

4.2 IrO₂/TiO₂(110)の酸素発生反応特性

4.1 節で示したようにCoO_x酸化物触媒について、基板に依存した構造・活性の変化を明らかにすることができたが、当初の目的である酸化物触媒に対する歪みの影響については明確化する

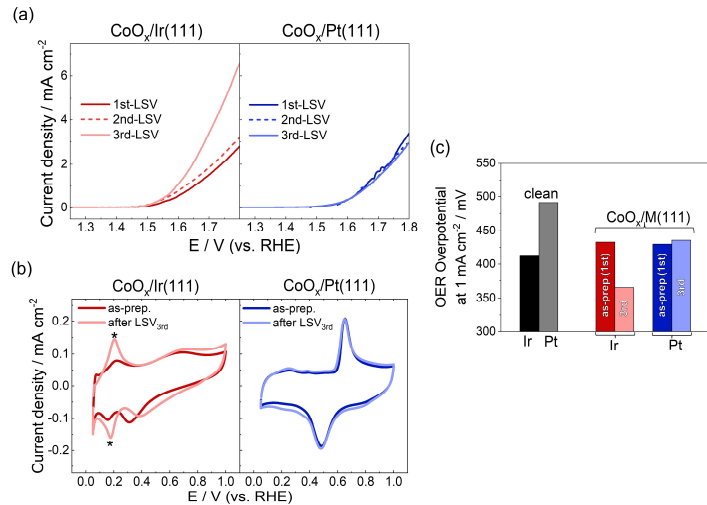


Fig.2 CoO_x/Ir(111), CoO_x/Pt(111)のLSV(a), CV (b), OER 過電圧(c).

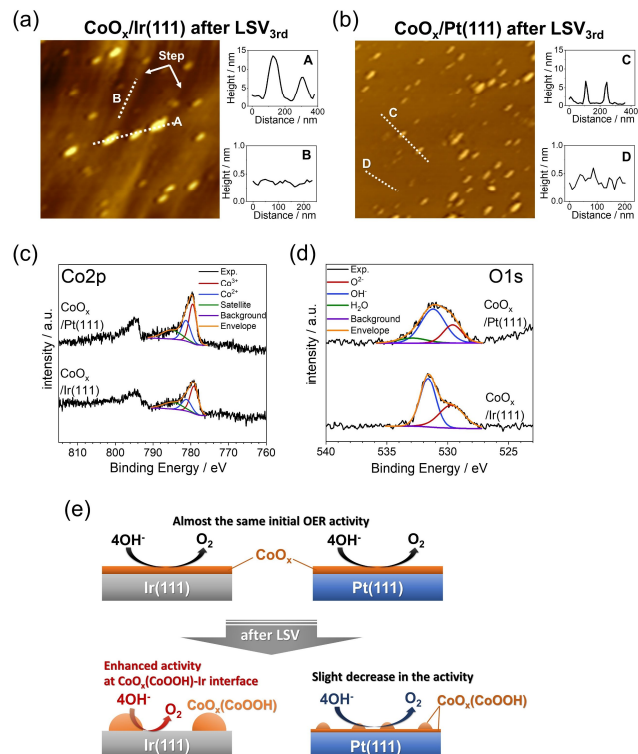


Fig.3 LSV 測定後のAFM 像(a, b), XPS スペクトル (c, d). LSV 測定前後のOER 活性と構造変化の模式図(e).

ことができていない。これは結晶性の高いコバルト酸化物薄膜を基板上に形成することが困難であったこと、コバルト酸化物が OER 環境下で水酸化物化することに起因する。そこで、酸性環境下での酸素発生触媒として現在用いられているイリジウム酸化物(IrO_2)を対象を移し、 $\text{TiO}_2(110)$ 基板上に厚さの異なる IrO_2 エピタキシャル薄膜を成長した試料を用い、OER 活性と触媒中に加わる歪みの影響を調査した。

$\text{IrO}_2/\text{TiO}_2(110)$ 試料はアークプラズマ蒸着法で作製した。Fig.4 に 0.1 M HClO_4 溶液中で評価した OER の LSV 曲線を示す。図から明らかなように、 IrO_2 の厚さが 6nm, 4nm, 2nm の順に低電位側にシフトしており、厚さが薄くなるほど高活性化していることがわかる。 IrO_2 触媒層に加わる歪みの影響を調べるため in-plane XRD 測定を行ない、面内の格子歪み量を見積もった。Fig.5 に示すように IrO_2 堆積試料の $\text{IrO}_2(002)$ 面に帰属するピークはバルクのそれに対し高角度側に位置しており、圧縮歪みが加わっていることがわかる。4nm, 6nm 試料の歪み量はそれぞれ-2.7%, -3.6%と見積もられ、 IrO_2 層の厚さが薄いほど歪み量が大きくなった。一方、 $\text{IrO}_2(110)$ の面内直交方向にある(220)面のピーク位置は厚さに寄らずほとんど変化しなかった。よって、 $\text{TiO}_2(110)$ 基板上に堆積した $\text{IrO}_2(110)$ 層には異方的な圧縮歪みが印加されており、これにより OER 活性が向上することが初めて示された。

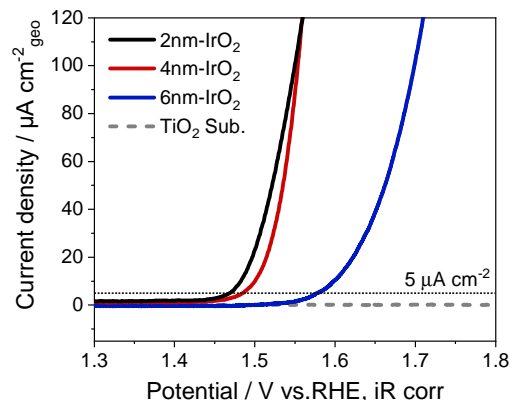


Fig.4 $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2(110)$ 試料の LSV 曲線

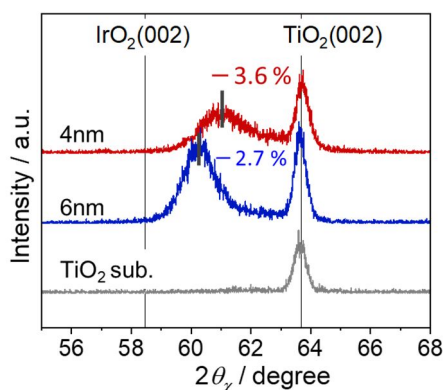


Fig.5 $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2(110)$ 試料の in-plane XRD 測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 N. Todoroki, H. Tsurumaki, H. Tei, T. Mochizuki, T. Wadayama	4. 巻 167
2. 論文標題 Online electrochemical mass spectrometry combined with the rotating disk electrode method for direct observations of potential-dependent molecular behaviors in the electrode surface vicinity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 106503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/ab9960	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 轟直人	4. 巻 20
2. 論文標題 ドライプロセス法による表面原子構造制御に立脚した燃料電池触媒の開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 燃料電池	6. 最初と最後の頁 50-56
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 N. Todoroki, T. Wadayama	4. 巻 122
2. 論文標題 Electrochemical Stability of Stainless-Steel-Made Anode for Alkaline Water Electrolysis: Surface Catalyst Nanostructures and Oxygen Evolution Overpotentials Under Applying Potential Cycle Loading	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 106902
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.elecom.2020.106902	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 N. Todoroki, T. Wadayama	4. 巻 11
2. 論文標題 Hetero-Layered Ni-Fe Hydroxide/Oxide Nanostructures Generated on Stainless-Steel Substrate for Efficient Alkaline Water Splitting	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 44161-44169
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.9b14213	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 轟直人	4. 巻 58
2. 論文標題 表面科学的視点に基づくエネルギー・物質変換触媒の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 まてりあ	6. 最初と最後の頁 328-332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.58.328	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 轟直人, 和田山智正	4. 巻 87
2. 論文標題 よく規定された合金系電極触媒表面モデルのドライプロセス合成と特性評価	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 電気化学	6. 最初と最後の頁 250-257
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/denkikagaku.19-TE0006	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naoto Todoroki and Toshimasa Wadayama	4. 巻 86
2. 論文標題 Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reaction Activity on Co/Pt(111) Surfaces in Alkaline Solution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 569-574
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/08613.0569ecst	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naoto Todoroki and Toshimasa Wadayama	4. 巻 86
2. 論文標題 Oxygen Reduction Reaction Activity for Cobalt-Deposited Pt(111) Model Catalyst Surfaces in Alkaline Solution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 243-245
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.18-00024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Naoto Todoroki, Toshimasa Wadayama
2. 発表標題 Ni-Fe Hydroxide/Oxide Nanostructures generated on Stainless Steels for Efficient Alkaline Water Electrolysis
3. 学会等名 71st ISE Annual Meeting 'Belgrade Online' (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 謙汰, 横井 瑞穂, 轟 直人, 和田山 智正
2. 発表標題 TiO ₂ (110)基板上にアークプラズマ堆積したIrO ₂ の酸素発生特性
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 轟 直人, 林 謙汰, 横井 瑞穂, 和田山 智正
2. 発表標題 気相法により作製したIrO ₂ /TiO ₂ (110)表面系の酸素発生反応特性
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 轟 直人, 和田山 智正
2. 発表標題 ステンレス鋼のアルカリ水電解電極への応用に向けた基礎検討
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第178回秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 轟 直人, 和田山 智正
2. 発表標題 NiFe水酸化物皮膜を形成したステンレス鋼酸素発生電極の電気化学的耐久性
3. 学会等名 第43回電解技術討論会 - ソーダ工業技術討論会 -
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 四之宮 新, 轟 直人, 和田山 智正
2. 発表標題 アルカリ水電解酸素発生反応電極としてのステンレス鋼の比較検討
3. 学会等名 日本金属学会2020年春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 轟 直人, 四之宮 新, 和田山 智正
2. 発表標題 アルカリ水電解模擬環境におけるステンレス鋼酸素発生電極の電気化学的安定性
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. Todoroki, T. Wadayama
2. 発表標題 Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reaction Activity on Co/Pt(111) Surfaces in Alkaline Solution
3. 学会等名 AiMES2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 轟直人, 和田山智正
2. 発表標題 ステンレス表面酸化皮膜のナノ構造と酸素発生特性
3. 学会等名 第42回電解技術討論会-ソーダ工業技術討論会-
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 轟直人, 和田山智正
2. 発表標題 アルカリ水電解酸素発生電極としてのステンレス鋼の検討
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------