

令和 6 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19078

研究課題名（和文）ルチルヘテロ構造を利用した異方歪みの導入による水電解触媒の高活性化

研究課題名（英文）Activity enhancement of water splitting electrocatalysts by tuning the anisotropic strains using rutile heterostructures

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、エピタキシャル成長した酸化物ヘテロ構造（ $\text{RuO}_2/\text{XO}_2/\text{TiO}_2(110)$ ;  $X = \text{Ir}, \text{Sn}$ ）をモデル触媒として用い、異方歪みが水電解酸素発生触媒特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(110)$ に対し、 $\text{SnO}_2$ を中間層として挿入することにより、 $\text{RuO}_2$ 触媒と $\text{TiO}_2$ 担体間の構造的・電気的ミスマッチが緩和され、触媒活性・耐久性ともに大幅に向上した。以上の結果より、 $\text{RuO}_2$ 触媒に加わる異方歪みを適切に制御することにより、酸素発生触媒特性の変調が可能であることが示された。

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、異相酸化物と $\text{Ru}$ 酸化物触媒の格子ミスマッチに起因して印加される異方歪みを制御することにより酸素発生触媒活性・耐久性を向上するための重要な基礎的知見が得られた。酸素発生触媒は固体高分子型水電解水素製造装置のボトルネック技術であり、既往の $\text{Ir}$ 酸化物触媒の代替材料開発は重要な課題である。本研究で研究対象とした $\text{Ru}$ 酸化物は $\text{Ir}$ 酸化物代替触媒の有力候補であり、本研究で得られた異方歪み制御の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, epitaxially grown oxide heterostructures ( $\text{RuO}_2/\text{XO}_2/\text{TiO}_2(110)$ ;  $X = \text{Ir}, \text{Sn}$ ) were used as model catalysts to clarify the effect of anisotropic strain on the catalytic properties for water electrolytic oxygen evolution. The insertion of  $\text{SnO}_2$  as an intermediate layer in  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(110)$  alleviated the structural and electrical mismatch between the  $\text{RuO}_2$  catalyst and  $\text{TiO}_2$  support, resulting in a significant improvement in both catalytic activity and durability. These results indicate that it is possible to modulate the oxygen evolution catalytic properties by appropriately controlling the anisotropic strain applied to the  $\text{RuO}_2$  catalyst.

研究分野：電極触媒、水電解、表面科学

キーワード：水素 水電解 酸素発生反応 電極触媒 異方歪み

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素生成法として普及が期待されている固体高分子形水電解 (PEMWE) のアノードでは酸素発生反応 (OER) が進行するが、カソードでの水素発生反応に対し遅い反応であるため、触媒として Ir 酸化物 (IrO<sub>2</sub>) が多量使われている。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 の普及に向け Ir 酸化物触媒の大幅な使用量低減もしくは非 Ir 化が求められている。アノード触媒には高い OER 活性だけでなく、強酸および高電位負荷環境における耐食性、高い電子伝導性が求められる。これらの要件を満たしうる非 Ir 系材料は現状 Ru 酸化物しかない。しかしながら、実用環境における Ru 酸化物の電気化学安定性は不十分であり、安定性向上に向け異種元素ドーピング、結晶構造制御など様々な取り組みが進められている。

申請者はこれまで、燃料電池触媒などの電極触媒についてモデル触媒を用いた基礎研究を行っており、材料表面近傍の構造が触媒特性にもたらす影響を明らかにしてきた。最近、RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 単結晶モデル触媒の OER 活性を調査する中、RuO<sub>2</sub> および TiO<sub>2</sub> が有するルチル構造の異方性に起因して RuO<sub>2</sub> 触媒層に異方歪みが印加され、その異方歪み量が増加するほど触媒活性が向上することを見いだした。異方歪みは、申請者が独自に見いだした RuO<sub>2</sub> の新しい活性向上因子であり、実用触媒の特性を向上するための新たなアプローチとなる可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、申請者が独自に見いだした RuO<sub>2</sub> 触媒の反応活性に得る因子である「異方歪み」に着目し、その機能を明らかにすることを目的とする (図 1 下)。ルチル型構造を有する酸化物の単結晶ヘテロ構造モデル触媒を真空蒸着法により作製し、ヘテロ構造の酸化物種・膜厚を制御因子として RuO<sub>2</sub> 層に与える異方歪み量を変調し、RuO<sub>2</sub> の OER 活性に対する異方歪みの影響を議論する。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 RuO<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>/Nb-TiO<sub>2</sub>(110)モデル触媒の作製

市販の Nb ドープ TiO<sub>2</sub>(110)単結晶を基板に用い、真空蒸着法の一つであるアークプラズマ蒸着 (APD) 法により Nb ドープ TiO<sub>2</sub> 基板上に異方歪み印加のための XO<sub>2</sub> (M=Ir, Sn; 全てルチル構造) 中間層、その上に RuO<sub>2</sub> 触媒層を堆積したルチル型結晶のヘテロ構造を作製し、これをモデル触媒とする。

RuO<sub>2</sub>, XO<sub>2</sub> 層の格子定数に基づき、RuO<sub>2</sub> 層に加わる歪みは中間層の XO<sub>2</sub> の種類によって大きく異なる。XO<sub>2</sub> 層の種類を変えることで RuO<sub>2</sub> 層に与える異方歪み量を変調する。このようなヘテロ構造の触媒特性を評価する際には下地 (中間層) からの電子的相互作用の影響の重畳が危惧されるが、RuO<sub>2</sub> 層の厚さを電子的相互作用がほとんど無視できる 4nm 以上にすることで、異方歪みの影響のみを議論することが可能となる。

#### 3.2 モデル触媒の OER 活性、構造評価

異方歪みが印加された RuO<sub>2</sub> モデル触媒の OER 活性、異方歪み量、電子状態などを評価し、歪みと特性の関係を議論する。具体的には、電気化学測定を行い、希硫酸電解液中で測定した分極曲線から OER の過電圧を求め、これを触媒活性指標とする。作製したモデル触媒の結晶構造および触媒層に加わる異方歪みは断面電子顕微鏡および in-plane X 線回折で評価する。更に、異方歪み印加による触媒層の電子状態変化を X 線光電子分光により評価する。

#### 3.3 モデル触媒の耐久性評価

優れた OER 活性を示したモデル触媒について、PEMWE の実環境を模擬した耐久性を評価する。耐久性試験としてクロノポテンシオメトリー (CP) を一定電流密度で行ない、試験後の活性・構造評価から、異方歪みの影響が維持されるかを議論する。

### 4. 研究成果

Fig. 1 に RuO<sub>2</sub>/XO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) 試料の In-plane XRD パターンを示す。(a) の [001] 方位について測定したパターンでは、中間層なしの RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) に対し IrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 中間層を形成した試料は RuO<sub>2</sub>(002) ピークが低角側にシフトしており、中間層の形成により RuO<sub>2</sub> 触媒層に加わる歪みが緩和していることが分かる。一方、(b) の [110] 方位では、中間層の有無で RuO<sub>2</sub>(220) ピーク位置がほとんど変わらない。(c) に TiO<sub>2</sub> 基板と XO<sub>2</sub> 層の理論上の格子ミスマッチの値と In-plane XRD の測定結果から見積もった RuO<sub>2</sub> 層の [001] 方位に加わる格子歪みの関係を示す。格子ミスマッチと格子歪みの値はよい相関関係にあることがわかる。以上より、TiO<sub>2</sub> 基板上に形成した RuO<sub>2</sub> 層に

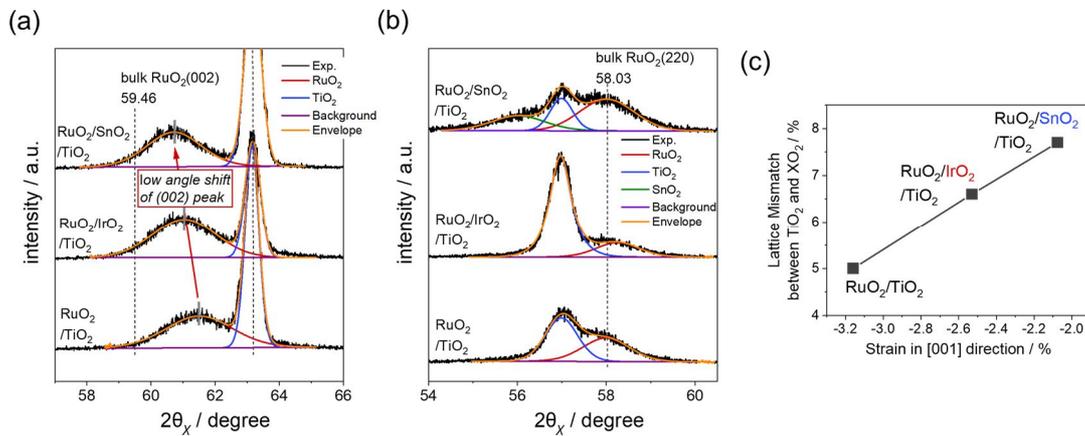


Fig.1 RuO<sub>2</sub>/XO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(110)試料の In-plane XRD パターン : (a) [001]方位, (b)  $\bar{1}10$  方位. (c) XO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>間の理論格子ミスマッチと[001]方位の格子歪みの関係.

は[001]方位に異方的な圧縮歪みが印加されており、RuO<sub>2</sub>よりTiO<sub>2</sub>基板と格子ミスマッチの大きいIrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>を中間層として形成することで歪み緩和が可能となることがわかった。

Fig.2 に RuO<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> および RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 試料の OER 特性を示す。(a)の LSV に示すように、RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>はRuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>試料に対しOERに起因する電流が低い電位から立ち上がっており、電流密度も大きい。(c)に示すように、RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>の0.1 mA cm<sup>-2</sup>で評価した初期の過電圧は他の2試料に対し約25mV過電圧が小さかった。(b)に0.5 mA cm<sup>-2</sup>で測定したCP曲線を示す。RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>は電解初期から急激に過電圧が上昇し、劣化していることがわかる。一方、IrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>を中間層とした試料の過電圧上昇は比較的緩やかであり、RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>は2h後まで最も低い過電圧を維持した。CP後に測定したLSVから見積もった過電圧(c)では、RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>はRuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>に対しそれぞれ45 mV, 25 mV小さく、初期に対しRuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>との過電圧の差が広がった。更に、中間層挿入による電極抵抗(R<sub>e</sub>)、OERの電荷移動抵抗(R<sub>ct</sub>)の変化を評価するため、交流インピーダンス測定を行なった。更に、等価回路フィッティングを行い、R<sub>e</sub>, R<sub>ct</sub>を求めた。初期のR<sub>e</sub>はRuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>とRuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>でほとんど変わらないが、RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>は他の2試料に対し約1/20に減少している。よって、OER活性向上要因の一つはSnO<sub>2</sub>中間層の挿入によるRuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>界面における電子移動抵抗の低下によるものであると考えられる。一方、RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>は初期R<sub>ct</sub>の値も最も小さかったことから、SnO<sub>2</sub>中間層は電極表面で進行するOERの反応速度を大きくし、OERの電荷移動抵抗も低減していることがわかる。2hのCP後には、RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>ではR<sub>e</sub>, R<sub>ct</sub>が共に初期に対し2倍以上増加した。一方、RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>ではR<sub>e</sub>の値がCP前後でほぼ変化が無く、R<sub>ct</sub>が増加するのみであった。

最後に、SnO<sub>2</sub>中間層形成により耐久性向上の要因を調査するため、耐久性試験前後の試料について断面STEM-EDS分析を行なった(Fig.3)。(a, b)の試験前のSTEM像から中間層の有無にかかわらず(110)基板の原子配列を保って薄膜が配向成長していることがわかる。一方、SnO<sub>2</sub>中間層試料は中間層なし試料に対し、RuO<sub>2</sub>層内のTiのシグナル強度が低く、TiO<sub>2</sub>基板とRuO<sub>2</sub>層間のTiの相互拡散が抑制されていることがわかる。耐久性(CP)試験後のSTEM像から、中間層なし試料はRuO<sub>2</sub>層とTiO<sub>2</sub>層間にナノスケールの空隙の生成していることがわかった。よって、インピーダンス測定において中間層なし試料の電極抵抗が大幅に増加は、この空隙層に起因すると考えられる。一方、SnO<sub>2</sub>中間層試料はこのような空隙層は確認されず、TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>の連続的な界面が維持されていた。以上より、RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(110)触媒の界面にSnO<sub>2</sub>中間層の挿入することにより、RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>間に作用する界面格子歪み・界面抵抗を緩和し、OER活性・耐久性の両方が向上することが示された。

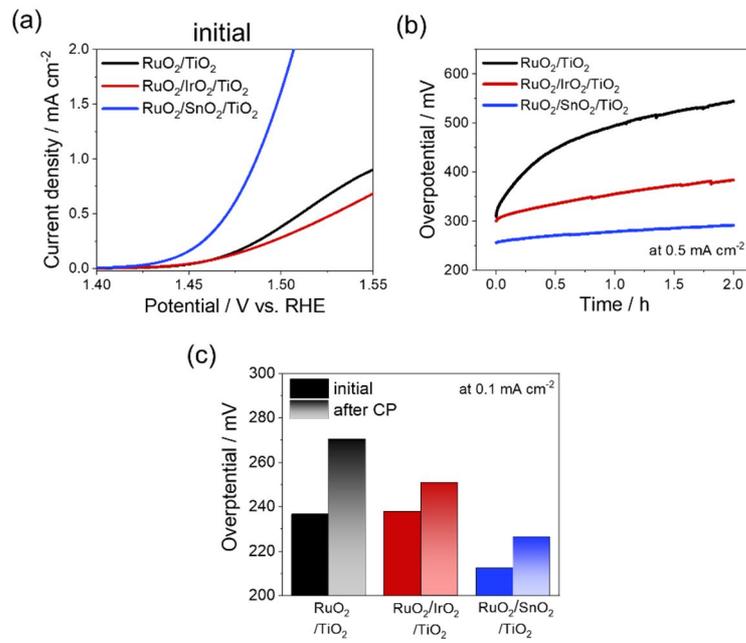


Fig.2 RuO<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> および RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 試料の初期 LSV 曲線(a), CP 曲線(b), OER 過電圧(c).

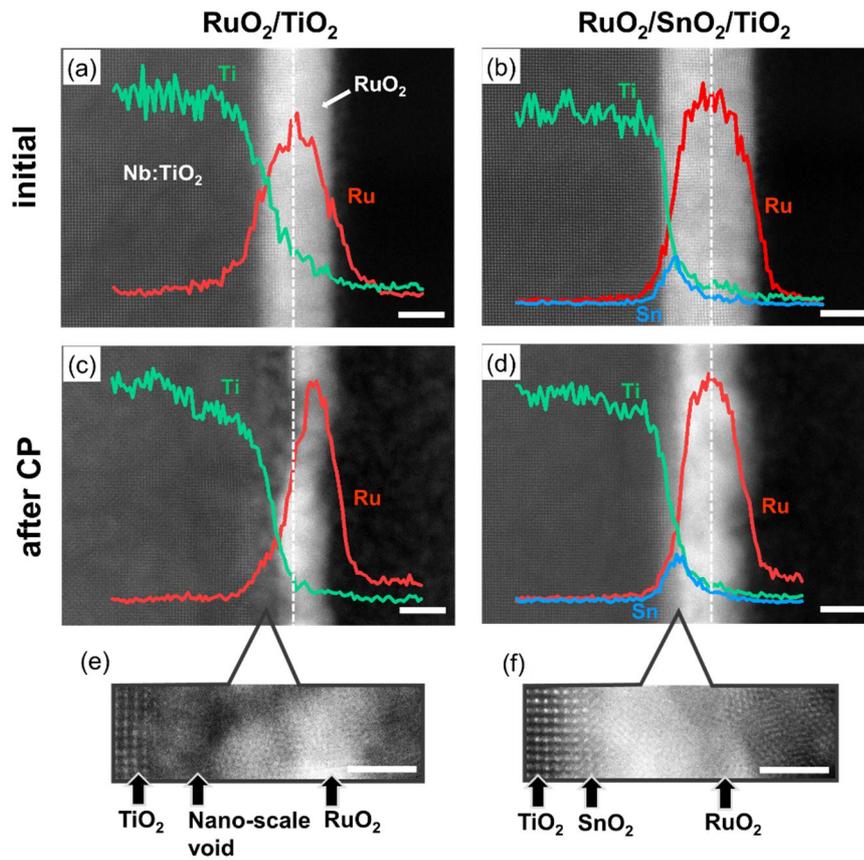


Fig.3 RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> および RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 試料の耐久性(CP)試験前後の断面 STEM 像、STEM-EDS ラインプロファイル.



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Todoroki Naoto, Kudo Ryutaro, Hayashi Kenta, Yokoi Mizuho, Naraki Naomi, Wadayama Toshimasa	4. 巻 13
2. 論文標題 Improving the Oxygen Evolution Activity and Stability of Nb-Doped TiO <sub>2</sub> -Supported RuO <sub>2</sub> by a SnO <sub>2</sub> Interlayer: A Model Catalyst Study on Single-Crystal Oxide Heterostructures	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 11433 ~ 11440
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.3c01525	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 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 N. Todoroki, N. Naraki, T. Wadayama
2. 発表標題 Enhanced Oxygen Evolution Activity and Stability of RuO <sub>2</sub> (110) Surface by Ti Doping
3. 学会等名 244th ECS meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 檜木 奈桜美, 岡山 雄飛, 轟 直人, 和田山 智正
2. 発表標題 異種金属添加RuO <sub>2</sub> 単結晶薄膜電極の酸素発生反応特性
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 轟 直人
2. 発表標題 水電解電極の表面界面構造制御
3. 学会等名 第47回電解技術討論会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 檜木 奈桜美, 轟 直人, 和田山 智正
2. 発表標題 Ti 添加RuO <sub>2</sub> (110)薄膜電極の酸素発生反応特性
3. 学会等名 第14回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 轟 直人
2. 発表標題 表面・界面構造制御による 電解電極触媒の高機能化
3. 学会等名 九州大学先端物質化学研究所内セミナー（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 轟直人
2. 発表標題 電極触媒の表面・界面構造設計
3. 学会等名 HESS 第172回定例研究会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 轟直人
2. 発表標題 グリーン水素製造のための触媒材料開発
3. 学会等名 第18回再生可能エネルギー世界展示会&フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 轟直人
2. 発表標題 表面・界面構造制御による水電解触媒の高機能化
3. 学会等名 日本分析化学会中国四国支部・宇部地区講演会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 轟直人, 工藤 龍太郎, 林 謙汰, 横井 瑞穂, 和田山 智正
2. 発表標題 RuO <sub>2</sub> /MO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (110)(M=Sn, Ir)積層構造の酸素発生反応活性
3. 学会等名 第46回電解技術討論会 -ソーダ工業技術討論会-
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoto Todoroki, Ryutaro Kudo, Kenta Hayashi, Mizuho Yokoi, Toshimasa Wadayama
2. 発表標題 Oxygen Evolution Activity of RuO <sub>2</sub> /MO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (110) (M = Ir, Sn) Surfaces in Acidic Electrolyte
3. 学会等名 242nd ECS meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 小島 宏一, 長澤 兼作, 轟直人, 伊藤 良一, 松井 敏明, 中島 良	4. 発行年 2023年
2. 出版社 情報機構	5. 総ページ数 463
3. 書名 グリーン水素製造に向けた水電解および周辺技術（第3章分担執筆）	

〔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
---------	---------