

令和 6 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01661

研究課題名（和文）水電解触媒の省貴金属化に向けたマルチフェイズ界面設計

研究課題名（英文）Multi-phase interfacial design for developing low noble metal water electrolysis catalysts

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） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、表面・界面構造がよく規定された触媒-担体二相界面および触媒-担体-電解液の三相界面モデル触媒を用い、異相界面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。二相界面モデルでは、SnO₂を中間層としてRuO₂触媒-TiO₂担体モデル間に挿入することにより、構造的・電気的ミスマッチが解消され、触媒活性・耐久性が大幅に向上することが示された。三相界面モデルでは、島状構造の測定箇所によって酸素発生反応活性が著しく異なることを見出した。以上の結果より、異相酸化物の二相・三相界面の構造制御が酸素発生触媒特性の向上に重要であることが示唆された。

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、Ru酸化物触媒と導電性担体間の二相・三相界面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、特に既往のIr酸化物触媒代替材料の開発は喫緊の課題である。本研究で研究対象としてRu酸化物はIr酸化物代替触媒の有力候補であり、本研究で得られた界面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）：The aim of this study was to clarify the effect of different phase interfaces on the catalytic properties of water electrolytic oxygen evolution using catalyst-support two-phase interface and catalyst-support-electrolyte three-phase interface model catalysts with well-defined surface and interface structures. In the two-phase interface model, the insertion of SnO₂ as an intermediate layer between the RuO₂ catalyst and TiO₂ support model was shown to eliminate the structural and electrical mismatch and significantly improve the catalytic activity and durability. In the three-phase interface model, we found that the oxygen-evolving reaction activity was significantly different depending on the measured location of the island structure. These results suggest that structural control of the two- and three-phase hetero-interfaces of metal-oxides is important for the improvement of oxygen-evolving catalytic properties.

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 界面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

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、水素を中心としたエネルギーシステムの構築が求められている。しかし現状では、水素は天然ガスの水蒸気改質などにより化石燃料を原料として得られており、生成時にCO₂を大量に排出している。よって、水素エネルギー普及のためには、再生可能エネルギー由来の電力を基に生成されるCO₂排出がほとんどない水素(グリーン水素)を中心とすべきであり、その生成法として水電解法の開発が進められている。

室温動作する水電解装置の中でも、固体高分子型水電解(PEMWE)は装置が比較的小型、高効率などを特長とする。しかし、動作環境が強酸であることから卑金属触媒が使えず、高価・希少な白金族金属が触媒として必要とされ、水素発生反応(HER)が起こるカソードではPtが、酸素発生反応(OER)が起こるアノードではIrO₂やRuO₂などの貴金属酸化物が用いられている。特に、OERの反応過電圧はHERに対し著しく大きく、全体反応の律速段階であることから、反応速度向上のために多量の触媒を使用しており、貴金属使用量が少なくかつ高活性・高耐久なアノード触媒材料開発が求められている。これまで、アルカリ金属元素のドーピング、複酸化物化、酸素欠損の導入など様々なアプローチによる新規OER触媒の開発が進められている。

このような背景の中、申請者はアルカリ電解液中で比較的高いOER活性を示すCo酸化物触媒について、金属基板上に堆積したCo酸化物のOER活性が、

- ・ 触媒堆積量(膜厚)が減少するほど表面積当たりの活性が上昇する
- ・ 同じ堆積量でも基板種により活性が著しく異なる
- ・ 堆積量1原子層以下(基板が露出する)では、堆積量が少なくなるほど単位触媒量当たりの活性が急激に上昇する

ことを見出した。

以上の結果よりOER触媒特性に影響する因子として、下記(a)、(b)の可能性を考えた。

- (a) OER触媒では、触媒-担体(CS; Catalyst-Support)二相界面での電子および幾何学的相互作用が触媒活性に影響し、触媒層が薄くなるほど相互作用の効果が大きい
- (b) 触媒-電解液の二相界面だけでなく、触媒-担体-電解液(CSE; Catalyst-Support-Electrolyte)三相界面で触媒反応が起き、三相界面の反応速度が二相界面より大きい

(a)のCS二相界面について、触媒-担体間の相互作用があることは触媒分野でよく知られており、OER触媒においても相互作用を示唆する報告例がある。しかし、そのほとんどがナノ粒子触媒を用いた研究であり、活性支配因子の一つである触媒粒子形状の影響が重畳しているため、CS二相界面の相互作用を明示することはできていない。一方、(b)のCSE三相界面については、申請者が調べた限りOER触媒に対してその効果を調べた研究は無く、未解明である。PEMECアノードでは、チタン酸化物などの強酸中で安定な材料を担体とし、それに触媒ナノ粒子を堆積した「担持触媒」の開発が中心的であり、PEMEC用担持触媒にはCSE三相界面が多分に存在する。それにも関わらず、現状、担体の効果はCS二相界面の相互作用により説明されており、CSE三相界面における反応は議論されていない。

ところで、固体酸化物燃料電池(SOFC)用電極材料の分野では、電極-電解質-反応物(酸素)の三相界面が反応速度の大きい活性サイトとして機能していると考えられており、電極内の三相界面サイトを「三相界面長」として定量化し、反応速度との関係を議論している。申請者はCo酸化物触媒の研究で得られた知見と、このSOFC研究にヒントを得て、CS二相・CSE三相界面モデルを用いた実験研究を着想した。すなわち、CS二相界面相互作用の影響のみが現れる「RuO₂薄膜触媒/酸化物担体」試料と、CSE三相界面長を定量化した「担体酸化物ナノ構造/RuO₂薄膜触媒」試料を用い、CS二相・CSE三相界面の影響を明確化できるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

表面・界面構造がよく規定されたCS二相界面およびCSE三相界面モデル触媒の構築、その水電解触媒特性評価を通じ、異相界面が水電解触媒特性に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

3-1. CS二相界面モデルの作製

CS二相界面における相互作用を調査するためのモデルとして、単結晶RuO₂薄膜/酸化物担体構造を作製する。具体的には、導電性を付与するためにNbドーピングしたTiO₂(110)単結晶を基板に用い、その上に中間層として2nm厚のIrO₂もしくはSnO₂を堆積し、最後に4nm厚のRuO₂薄膜を堆積する。各層の作製にはアークプラズマ蒸着法を用いる。

3-2. CS二相界面モデルの触媒特性・構造評価

酸素発生触媒特性、構造評価により、担体層材料および触媒層厚の違いを界面相互作用の変調因子として、CS 二相界面における電子的・幾何学的相互作用の影響を検証する。触媒特性は、PEMEC 環境を模擬した硫酸電解液中での電気化学測定（分極曲線）により評価する。耐久性は長時間定電流電解試験を行い評価する。構造評価として、原子レベルの表面・界面構造評価のため断面走査型透過電子顕微鏡観察を行う。また、界面相互作用による触媒表面電子状態の変化を X 線光電子分光法で評価する。

3-3. CSE 三相界面モデルの作製と構造・触媒特性評価

CSE 三相界面の影響を調べるモデルとして、Nb ドープ $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶基板上に RuO_2 ナノ島堆積した試料を作製した。三相界面のナノ構造は走査プローブ顕微鏡 (SPM) により、触媒特性は走査電気化学顕微鏡 (SECM) により評価した。SECM による三相界面の触媒特性評価をするために、 RuO_2 ナノ島のサイズを堆積酸素分圧、熱処理条件の精密制御により幅数十-数百 nm, 高さ数十 nm 程度に制御した。

4. 研究成果

4-1. CS 二相界面の構造、触媒特性

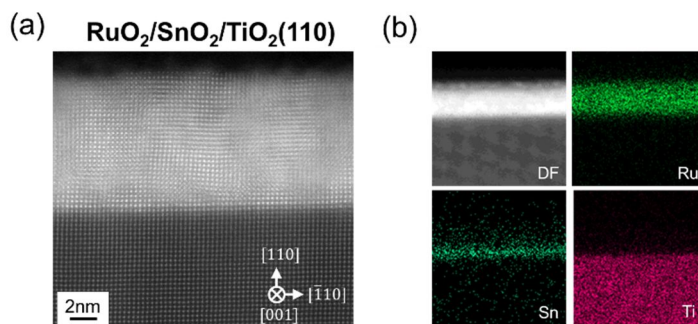


Fig.1 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2(110)$ 試料の断面 STEM 像(a), STEM-EDS マッピング(b).

Fig. 1(a)に中間層として SnO_2 を形成した、 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2(110)$ 試料の断面 STEM 像を示す。 RuO_2 , SnO_2 層が基板面直方向に (110) 配向して堆積していることがわかる。Fig.1(b)の STEM-EDS マッピングから明らかなように SnO_2 および RuO_2 層は $\text{TiO}_2(110)$ 基板上に堆積シークエンス通りに積層している。

Fig. 2 に $\text{RuO}_2/\text{MO}_2/\text{TiO}_2$ および $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 試料の OER 特性を示す。(a)の LSV に示すように、 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ は $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ 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、 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ の 0.1 mA cm^{-2} 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^{-2} で測定した CP 曲線を示す。 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 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_2 , SnO_2 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、 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 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、 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ は $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ に対しそれぞれ 45 mV, 25 mV 小さく、初期に対し $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ との過電圧の差が広がった。

中間層挿入による電極抵抗(R_e)、OER の電荷移動抵抗(R_{ct})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。Fig.3(a, b)に 1.5 V vs. RHE で初期および CP 後に測定した Cole-Cole プロットを示す。いずれの試料も 2 つの円弧を示していることから、(a)の挿入図に示す等価回路を元にフィッティングを行い、 R_e , R_{ct} を求め、それぞれ(c), (d)に示した。初期の R_e は $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ と $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ でほとんど変わらないが、 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 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_2 中間層の挿入による RuO_2 - TiO_2 界面における電子移動抵抗の低下によるものと考えられる。一方、 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ は初期 R_{ct} の値も最も小さかったことから、 SnO_2 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、 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ では R_e , R_{ct} が共に初期に対し 2 倍以上増加した。一方、 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ では R_e の値が CP 前後でほぼ変化が無く、 R_{ct} が増加するのみであった。

以上より、 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(110)$ 触媒の界面に SnO_2 中間層の挿入することにより、OER 活性・耐久性の両方が向上することが示された。

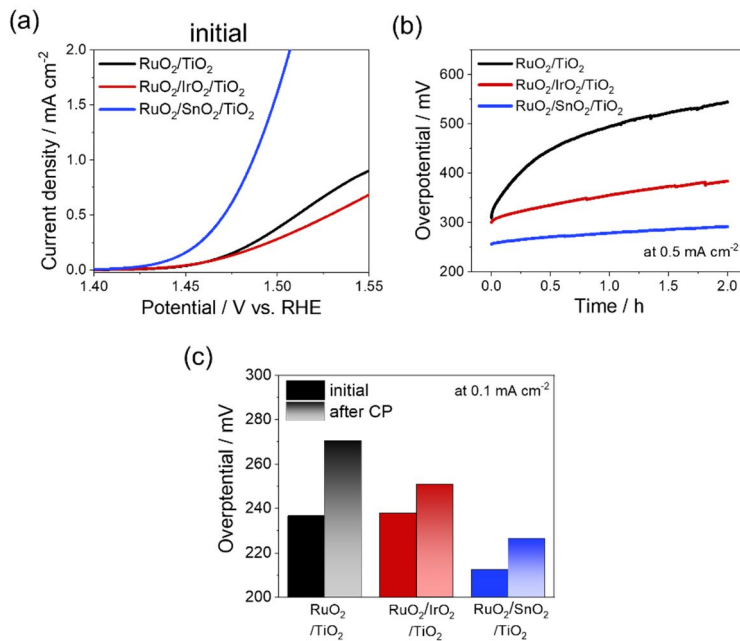


Fig.2 RuO₂/MO₂/TiO₂ および RuO₂/TiO₂ 試料の初期 LSV 曲線(a), CP 曲線(b), OER 過電圧(c).

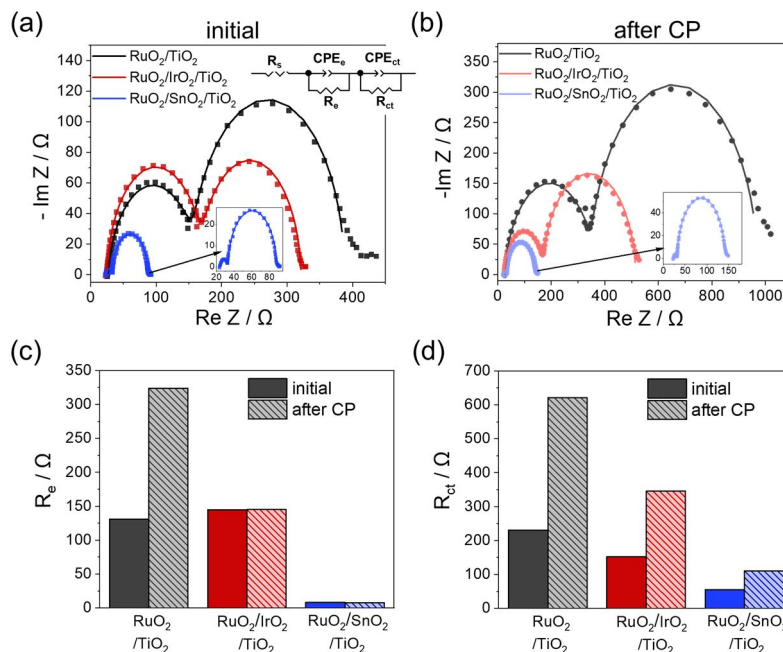


Fig.3 RuO₂/MO₂/TiO₂ および RuO₂/TiO₂ 試料の Cole-Cole plot (a, b). 等価回路フィッティングより見積もられた R_e (c), R_{ct} (d).

4-2. CSE 三相界面の構造、触媒特性

RuO₂/TiO₂ 触媒の水電解酸素発生反応における触媒-担体-電解液三相界面の影響を評価するために、Nb:TiO₂ 単結晶基板上に島状 RuO₂ 触媒が堆積したモデル触媒を用いた研究を行なった。AFM 観察の結果より、アークプラズマ蒸着法および大気中での後熱処理により作製した RuO₂ 触媒は、基板面方位とエピタキシャル関係を有する島状構造を形成していることを確認した (Fig. 4(a))。触媒特性評価は走査型電気化学顕微鏡 (SECM) を用いて行なった。SECM により作製したモデル触媒の形状像および酸素発生反応活性に起因する電流像を得ることに成功した。更に、島状構造の測定箇所によって酸素発生反応活性が著しく異なることを見出した。この違いを考察するため、走査型透過電子顕微鏡を用い、触媒表面および触媒/酸化担体界面のミクロ構造解析を行なった。その結果、RuO₂ 触媒が一部 TiO₂ 基板と固溶している箇所が確認された。興味深いことに、基板方向への固溶の深さが場所に大きく依存しており、ステップ-キックなどの TiO₂ 基板の表面欠陥が固溶度に影響していることが示唆された (Fig. 4(b))。SECM で観測された

測定箇所によって異なる活性は RuO_2 の TiO_2 基板への固溶度の違いに起因すると考えられる。本年度の結果からは、本来想定していた触媒-担体-電荷液三相界面の影響を評価することができなかったが、偶発的に異相酸化物間の固溶とそれに応じた触媒活性の違いを明らかにすることができた。

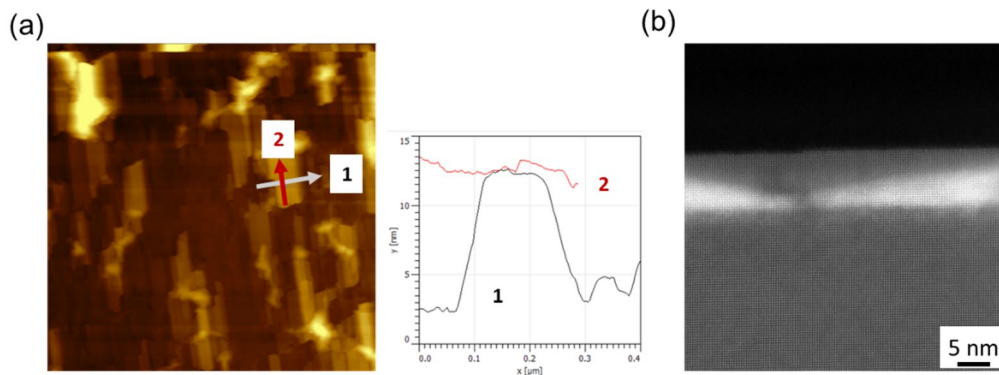


Fig.4 RuO_2 ナノ島/ TiO_2 試料のミクロ構造 : (a)AFM 像, (b)断面STEM 像.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Todoroki Naoto, Wadayama Toshimasa	4. 巻 47
2. 論文標題 Dissolution of constituent elements from various austenitic stainless steel oxygen evolution electrodes under potential cycle loadings	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 32753 ~ 32762
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2022.07.175	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 Todoroki Naoto, Tsurumaki Hiroto, Shinomiya Arata, Wadayama Toshimasa	4. 巻 xx
2. 論文標題 Surface microstructures and oxygen evolution properties of cobalt oxide deposited on Ir(111) and Pt(111) single crystal substrates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemical Science Advances	6. 最初と最後の頁 xx
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/elsa.202200007	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 Kojima Hirokazu, Nagasawa Kensaku, Todoroki Naoto, Ito Yoshikazu, Matsui Toshiaki, Nakajima Ryo	4. 巻 48
2. 論文標題 Influence of renewable energy power fluctuations on water electrolysis for green hydrogen production	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 4572 ~ 4593
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2022.11.018	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 Todoroki Naoto, Wadayama Toshimasa	4. 巻 xx
2. 論文標題 Stainless Steel Anode for Alkaline Water Electrolysis: Recent Progress in Active and Durable Surface Catalyst Layer Generation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 xx
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MH2022002	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 Todoroki Naoto, Shinomiya Arata, Wadayama Toshimasa	4. 巻 13
2. 論文標題 Nanostructures and Oxygen Evolution Overpotentials of Surface Catalyst Layers Synthesized on Various Austenitic Stainless Steel Electrodes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrocatalysis	6. 最初と最後の頁 116 ~ 125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12678-022-00705-x	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7件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

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 ₂ /MO ₂ /TiO ₂ (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 轟 直人
2. 発表標題 ナノ構造触媒層を形成したステンレス鋼電極の水電解酸素発生特性
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋季講演大会
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 ₂ /MO ₂ /TiO ₂ (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

1. 発表者名 Naoto Todoroki, Shinomiya Arata, Toshimasa Wadayama
2. 発表標題 Electrochemical Stability of Stainless Steels-Made Alkaline Water Electrolysis Anodes Under Potential Cycle Loadings
3. 学会等名 240th ECS meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 轟直人
2. 発表標題 単結晶薄膜電極を用いた高機能電極触媒表面構造の探索
3. 学会等名 2021年電気化学会東海支部-東北支部合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 轟 直人, 四之宮 新, 和田山 智正
2. 発表標題 ステンレス鋼電極の水電解酸素発生特性に及ぼす鋼種の影響
3. 学会等名 第45回電解技術討論会 -ソーダ工業技術討論会-
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 轟直人
2. 発表標題 水電解電極への応用に向けたステンレス鋼上へのナノ構造触媒の構築
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会（招待講演）
4. 発表年 2021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章第3節分担執筆)	

〔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
---------	---------