

硬 X 線光電子分光法によるアークプラズマ法で作製した
燃料電池材料用白金触媒の電子構造解析
HAXPES Characterization of Carbon Supported Pt Catalysts Synthesized
by an Arc Plasma Method

宋 哲昊^a, 松本 匡史^a, 今井 英人^a, 田中 優実^b
Chulho Song^a, Masashi Matsumoto^a, Hideto Imai^a, Yumi Tanaka^b

^a(株)日産アーク, ^b東京理科大学
^aNISSAN ARC, LTD., ^bTokyo University of Science

アークプラズマ (APD) 法によって作製した白金/カーボン (Pt/C) 系触媒は、優れた触媒活性を発現する新規固体高分子形燃料電池カソード触媒として注目されている。この触媒における高活性要因に関する新たな情報を得ることを目的として、硬 X 線光電子分光実験を行い、構造と電子状態を調べた。担体としてグラッシーカーボン (GC) を用いた Pt/C 系触媒に対して C 1s と Pt 3d スペクトルを収集して電子構造を解析し、APD 条件/担持条件の違いが及ぼす影響を検討した。C 1s スペクトルの成分分析により、APD 法による触媒担持プロセスにおいて、GC 担体の一部が、ダイヤモンド構造への変形を示唆する結果を得た。また、Pt 3d のピークが高結合エネルギー側に位置することを確認し、担体と Pt が強く結合している可能性を見出した。APD 法による構造変化を伴う強固な Pt-C 触媒担体相互作用が、高活性要因の一つと考えられる。

キーワード： 燃料電池、白金カーボン系触媒、アークプラズマ法、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

白金 (Pt) ナノ粒子は、酸素還元反応に対して高い活性を示し、酸性溶液中でも比較的安定なことから固体高分子形燃料電池に使用される [1]。現行では、単位体積当たりの活性を高めるため、高い比表面積を有するアモルファスカーボンに対して液相下で Pt 系ナノ粒子を担持することにより作製された触媒が用いられている。しかし、2025 年度以降に期待されている燃料電池自動車の本格的普及のためには、それでも不十分で、出力密度×耐久時間×1/ (単位出力あたりの貴金属使用量) として現行 Pt 系触媒の 10 倍以上の性能を発現する触媒の開発が求められている。

この目標をクリアする一つのアプローチとして、我々は、単位出力あたりの貴金属使用量削減に向けた Pt とカーボンとの電子的相互作用に基づく担体効果の発現による高活性化を視野に入れ、グラファイト構造の発達したカーボン担体に対して、アークプラズマ (Arc Plasma Deposition; APD) 法によって Pt ナノ粒子を直接担持する技術開発を進めている。

APD 法を用いて一定の条件下で作製したカーボン担持 Pt (Pt/C) 触媒は、優れた触媒活性を発現する。これは、Pt 粒子/カーボン界面において、プラズマ照射時に生成するカーボン担体の欠陥に Pt 原子が強く吸着した状態が多数存在することで、通常のカーボン担持 Pt 触媒とは Pt ナノ粒子の局所電子構造が異なっていることに起因するものと考えている。また、この触媒上の Pt 表面では、水素分子の解離吸着性が弱いことが実験的に確認されており、第一原理計算による検討と併せて、Pt の d バンドセンターが下がっていることが予想されている。

本研究では、これらの高活性発現要因をより詳細に検証するため、グラッシーカーボン (GC) をモデル担体として APD 法によって作製した Pt/C 系触媒に対し、硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy; HAXPES) による Pt およびカーボン担体の電子状態解析を実施した。

実験・解析：

測定試料は、GC 製のディスク (φ4 mm) の上面に APD 法を用いて白金ナノ粒子を堆積させて作製した。APD 法とは、パルス型の真空アーク放電によってプラズマした化学種を基板上に照射する手法であり、プラズマの発生条件 (アーク電圧 $V[V]$ 、コンデンサ容量 $C[F]$ 、パルス周期=蒸着間隔 $f[Hz]$ 、shot 数=照射回数 n) の制御によって、基板上における化学種の形成過程や性状を制御

することができる。炭素間結合を切断することやダメージを与えることが可能なエネルギー（アーク電圧とコンデンサ容量で制御可能）を付与した白金種をカーボン担体に直接照射できることに加え、カーボン担体上に様々な条件で白金ナノ粒子をボトムアップ構築することが可能である。担持条件（Pt プラズマの照射条件）と担体に生成された Pt の粒子径を表 1 に示す。

表 1. APD 法による Pt プラズマの照射条件

サンプル	アーク電圧 / V	コンデンサ容量 / μF	Pt の粒子径 / nm
GC050	300	50	1.7
GC100	300	100	5.4
GC200	300	200	3.8
GC300	300	300	2.7

本試料の想定白金担持量は $1.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。標準試料としては、田中貴金属工業（株）から市販されている TEC10E50E（粒子径 3.6 nm）を利用した。

高輝度放射光を用いた HAXPES 測定は SPring-8 の BL46XU で実施した。入射 X 線エネルギーは約 8 keV、硬 X 線光電子分光装置（Scientia Omicron 製 R-4000）を用いた。測定試料を試料ホルダに固定し、サブチャンバー内で 3% H_2 -Ar ガスを 1 時間フローして還元処理を行った。その後、大気非曝露で測定チャンバーに搬送し、HAXPES 測定を行った。

結果および考察：

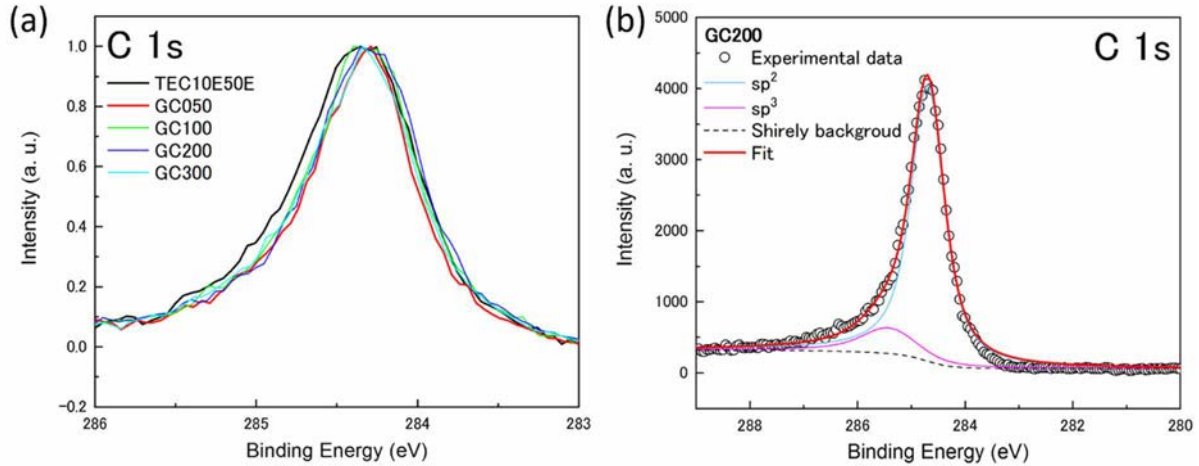


図 1. (a) Pt/C 触媒系の C 1s スペクトル、(b) GC200 のピーク分離結果。

担持条件（APD 条件）が異なる Pt/C 系触媒の C 1s スペクトルを図 1 (a) に示す。バックグラウンド除去は Shirley(シャーリー)法を利用した。TEC10E50E と比べて、Pt/C 系触媒の C 1s の半値幅が狭いことが見て取れる。担持条件による担体への影響を検討するため、二つ成分 (sp^2 、 sp^3) を用いてピーク分離解析を行った。例として G200 の結果を図 1 (b) に、Pt/C 系触媒のピーク分離結果を表 2 に示す。ピーク位置の校正は C 1s sp^2 (284.3 eV) を基準にして行った。

表 2. C1s スペクトルの波形解析結果

	sp^2				sp^3			
	position / eV	FWHM	Area	%	position / eV	FWHM	Area	%
TEC10E50E	284.3	0.70	3481.6	71.9	284.76	0.92	1360	28.1
GC050	284.3	0.63	3739.9	75.4	284.81	1.06	1219.7	24.6
GC100	284.3	0.70	3362.9	80.8	284.87	1.10	798.9	19.2
GC200	284.3	0.74	4290.5	86.7	285.03	1.22	659.3	13.3
GC300	284.3	0.69	4352.3	76.0	284.83	1.07	1373.4	24.0

GC 担体は導電性のグラファイト構造 (sp^2) が主体であるが、APD 法によって一部絶縁性のダイヤモンド構造 (sp^3) に変形する可能性がある事を HAXPES の結果は示している。これは、既報の STEM-EELS (Scanning Transmission Electron Microscopy-Electron Energy Loss Spectroscopy) 研究

結果と一致しており、GC 担体の場合、表面から 15–17 nm まで APD 法によるダメージがあると報告されている[2]。

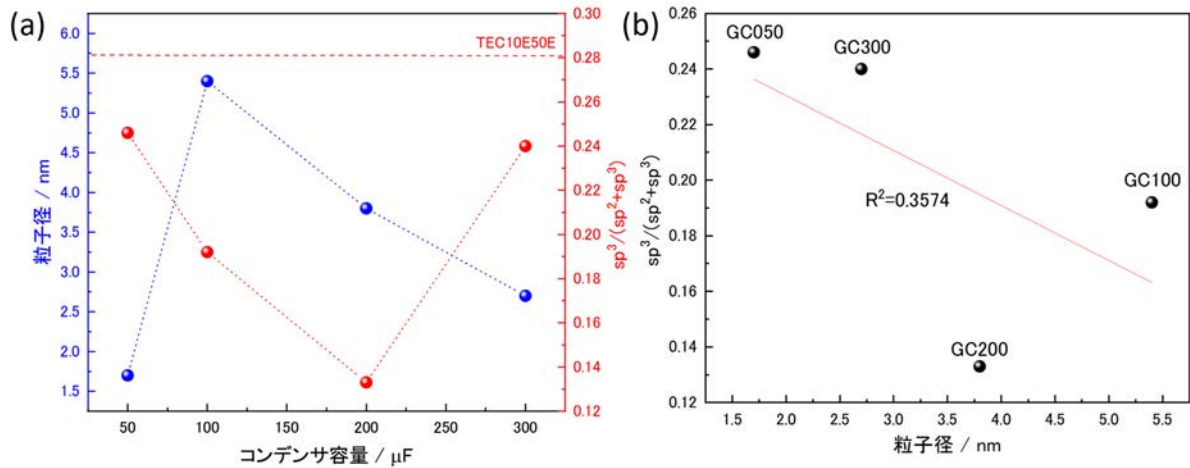


図 2. (a) 担持条件による Pt の粒子径とダイヤモンド構造の割合の変化、
(b) Pt の粒子径とダイヤモンド構造の割合の相関。

担持条件（コンデンサ容量）が異なる Pt/C 系触媒に関わる Pt の粒子径と絶縁性のダイヤモンド構造の割合 ($sp^3/(sp^2+sp^3)$) との相関を図 2 に示す。GC を担体として APD 法によって作製した Pt/C 系触媒は粒子径と関係なく、TEC10E50E よりも sp^3 の混合率が少ないことを確認した。また、弱い相関ではあるが、APD 法によるダメージ（絶縁性のダイヤモンド構造の割合）が少ない方が大きい粒子径を持っていると見ることもできる（図 2 (b)）。

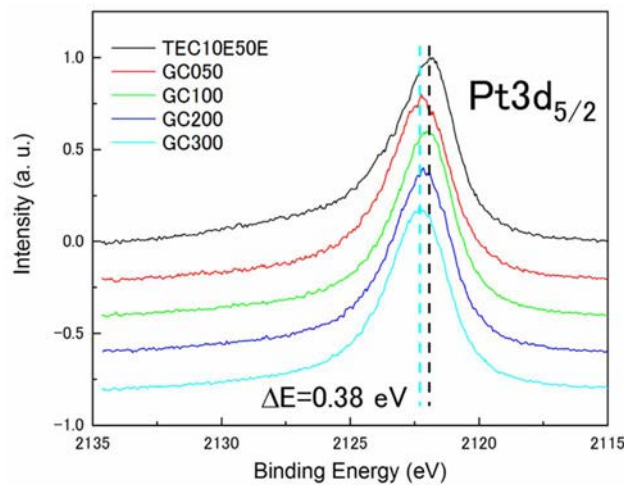


図 3. Pt/C 系触媒の Pt 3d_{5/2} スペクトル。

担持条件が異なる Pt/C 系触媒の Pt 3d_{5/2} スペクトルを図 3 に示す。バックグラウンド除去は Shirley(シャーリー)法を利用し、ピーク位置の校正は C1s sp^2 (284.3 eV) を基準にして行った。硬 X 線に対する光イオン化断面積は Pt 3d の方が Pt 4f よりも大きいため、高 S/N のスペクトルを収集することができ、Pt 含有量が少ない Pt/C 触媒の電子構造や化学状態の分析に有用である[3]。TEC10E50E のピーク位置 (2121.91 eV) と比べて、Pt/C 系触媒のピークが高結合エネルギー側に位置することを確認した。内殻電子のエネルギーシフトは、始状態効果 (initial state effects) と終状態効果 (final state effects) の観点から解釈されている。前者はナノ粒子の電子構造と光電子放出前の状態に関連している。例えば、原子が正にイオン化すれば内殻準位は深くなり、逆に負にアニオン化すれば浅くなると定性的に解釈される。これは、価電子の移動によって内殻電子が感じる静電ポテンシャルが変化する効果を考慮したものである。後者は光電子放出、緩和、コアホール (core-hole) のスクリーニング過程中、表面に残された正電荷 (positive charge) に関連している。

例として内殻にできた正孔のスクリーニング効果や、担持された金属ナノ粒子における粒子径による内殻電子の高エネルギーシフトはしばしば終状態効果 (final state effects) と解釈されている[4, 5]。一方、始状態効果としては、グラフェンナノシート (GNS) やカーボン担体上の Pt ナノ粒子の Pt 4f スペクトルにおいて Pt の担持量に依存する 0.2–0.6 eV のエネルギーシフトが Siburian らにより報告されており、カーボンとの結合が原因であると結論している[6]。また、PtCo 合金/C 触媒や Pt/CeO₂ 触媒の Pt 4f スペクトルでは、単体 Pt に帰属される成分と、その 1.2–1.4 eV 程度高束縛エネルギー側に Pt 酸化物に帰属される成分が観測されている[7, 8]。Pt の結合相手がカーボンか酸素かを判断するには注意する必要がある。例えば、今回の実験では O 1s を測定しなかったが、O 1s のスペクトルまたはピーク強度比から酸素の影響の有無について考察できる。ただし今回の実験では、測定試料への酸素の吸収・吸着による効果を抑える (除去する) ため、測定試料を水素還元処理した後、非曝露で測定チャンパーに搬送して HAXPES 測定を行ったので、酸素との結合は考えにくい。よって、Pt 3d_{5/2} スペクトルの高エネルギーシフトの理由として、Pt の粒子径によって生じる終状態効果と担体であるカーボンと Pt との結合が考えられるが、Pt の粒子径が 1.7–5.4 nm の Pt/C 系のピークが同 3.6 nm の TEC10E50E のピークより高エネルギー側に位置する事で、粒子径によるエネルギーシフトも影響が大きい。したがって、Pt 3d_{5/2} スペクトルにみられた高エネルギーシフトは、APD 法に基づく担体であるカーボンと Pt との結合によって Pt が正にイオン化して内殻準位は深くなった事が原因であるものと推測される[9]。上記の結果から、標準試料である TEC10E50E より Pt の d バンドセンターが下がっていることが示唆される。これが、酸素還元反応を有利に進め活性を高めている要因の一つと考えられる。

今後の課題：

本実験では、HAXPES により、Pt/C 触媒の電子構造解析 (C 1s と Pt 3d 領域) を行って、APD 法による担体である GC へのダメージや担体と Pt との結合について議論できた。一方で、APD 法によって作製した Pt/C 系触媒の高活性要因を明らかにするためには、Valence Band 測定による d バンドセンターの測定、Pt スペクトルの成分分析が必要と考えられる。特に、本実験の知見は、触媒反応をさせながら *in situ* HAXPES や *in situ* XAFS 実験を行うことなどにより、APD 法によって高活性化した Pt/C 触媒の電気化学反応メカニズムを解明することに役立つと期待される。

謝辞：

本研究は NEDO 事業「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/普及拡大化基盤技術開発/触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」の助成を受けたものです。ここに厚く謝意を示します。

参考文献：

- [1] S. Sepp *et al.*, *Electrochim. Acta.*, **203**, 221 (2016).
- [2] K. Miyazawa *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, **52**, 23 (2020).
- [3] Y. Takagi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 6013 (2017).
- [4] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. B*, **33**, 5384 (1986).
- [5] S. Peters *et al.*, *Surf. Sci.*, **608**, 129 (2013).
- [6] R. Siburian, T. Kondo, J. Nakamura, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 3635 (2013).
- [7] Hui Liu *et al.*, *Sic. Rep.*, **7**, 11421 (2017).
- [8] F. Dvořák *et al.*, *Nat. Commun.*, **7**, 10801 (2016).
- [9] K. Yamazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 27292 (2018).

(Received: June 1, 2020; Accepted: July 16, 2021; Published: August 26, 2021)