

2017B1784

BL14B2

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局所構造解析 Local Structural Analysis 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)で作製した白金/カーボン(Pt/C)系触媒は、優れた酸素還元触媒活性を発現する固体高分子形燃料電池の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情報を得ることを目的として、Pt-L₃ 吸収端蛍光 X 線吸収端微細構(XAFS)の測定を実施し、白金触媒の局所構造・電子状態を調べた。EXAFS 解析からは、APD 法により作製された Pt/C 触媒においては、一般的な錯体含浸法によって合成された Pt/C と比べて Pt-C 結合が多く存在することが示唆され、また、XANES スペクトルには、わずかにシフトすることが見出された。APD 法によって、カーボン担体表面に欠陥が導入され、その構造欠陥と Pt 原子との強固な結合が形成され、その結果として Pt 粒子の電子状態の変化、特に触媒活性に関わる Pt の d-バンドセンターが変化することで酸素還元反応に有利に作用していると考えられる。

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、蛍光 X 線吸収端微細構 (XAFS)

背景と研究目的:

白金(Pt)ナノ粒子は、酸素還元反応(ORR)に対して高い活性を示し、酸性溶液中でも安定なことから固体高分子形燃料電池に使用されている [1]。現行では、単位体積当たりの活性を高めるため、高比表面積カーボンに対して、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、自動車用固体高分子形燃料電池の 2025 年度以降の本格的普及を見据え、出力密度×耐久時間(単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の 10 倍以上を実現することが求められている。

東京理科大学の研究グループでは、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 法とは、パルス型の真空アーク放電によってプラズマ化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、蒸着化学種の形成過程や形状を制御することができる。炭素間結合を切断することが可能なエネルギー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。

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とが見出されている。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 原子が強く結合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 ナノ粒子の局所構造が異なっていることに起因するものと考えている[2-7]。

本研究では、APD 法で作製した Pt/C 触媒の高活性発現要因として、上記の仮説を検証するため、APD 法によって作製した Pt/C 系触媒に対し、蛍光 X 線吸収端微細構(XAFS)により Pt 微粒子および Pt 微粒子とカーボン担体の局所構造解析を実施した。

実験・解析:

測定試料は、GC(グラッシーカーボン)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 法による Pt ナノ粒子の担持は、アーク電圧(300 V)とパルス周期は同一とし、コンデンサ容量とショット数を変えることで、担持する Pt 総量は同程度に維持し、GC

基板へ与える放電エネルギー総量($1/2CV^2 \times n$ [J])を変化させて行った。APD 法による Pt ナノ粒子の担持条件(コンデンサ容量、ショット数、放電エネルギー総量)と TEM 観察から求めた各試料の平均粒径を表 1 に示す。本試料の想定白金担持量は $2.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。参照試料として、田中貴金属工業 (株) から市販されているカーボン担持 Pt ナノ粒子触媒 TEC10E50E を用いた。

表 1. APD 法による Pt プラズマの照射条件と粒径

サンプル	コンデンサ容量 / μF	ショット数 / n	放電エネルギー総量 / J	平均粒径 / nm
GC050	50	234	526.5	1.7
GC100	100	195	877.5	5.4
GC200	200	52	468.0	3.8
GC300	300	27	364.5	2.7

APD 法で作製した各試料と TEC10E50E の電極電位 0.9V vs. 可逆水素電極(RHE)基準の ORR 電流値を表 2 に示す。面積比活性、質量活性いずれも、APD 法で作製した試料は TEC10E50E よりも高活性であった。中でも GC100 が最も高く、TEC10E50E に対して面積比活性は 9.1 倍、質量活性は 8.2 倍に達していた。

表 2. 用いた Pt/C 試料の酸素還元活性

サンプル	面積比活性 / $\mu\text{Acm}^{-2}_{\text{ECA}}$	質量活性 / A_{gPt}
GC050	663.2	392.3
GC100	1561	727.6
GC200	302.4	182.2
GC300	607.7	472.9
TEC10E50E	170.9	88.56

放射光を用いた蛍光 XAFS 測定は SPring-8 の BL14B2 で実施した。ガスフロー型セルを使用し、室温・水素雰囲気下で 30 分間還元処理した後に、水素封入下で Pt-L₃ 吸収端の蛍光 XAFS 測定を行った。十分な還元処理により、表面の Pt-O 種は除去されている[8]。EXAFS スペクトルの解析は、Artemis により実施した。

結果および考察：

初めに、標準 Pt/C 触媒として、TEC10E50E と APD 法で担持条件が異なる Pt/C 系触媒の Pt-L₃ 吸収端の XANES スペクトルより電子状態と触媒活性の関係を調べた。図 1 に XANES スペクトル (a) と APD 法で作製した Pt/C 触媒の吸収端エネルギー E_0 の TEC10E50E に対するシフト量 ($\Delta E = E_0 - E_{0(\text{TEC10E50E})}$) と ORR 面積比活性の関係 (b) を示す。 E_0 については規格化後エッジジャンプの 1/2 の強度のエネルギー値で規定した。

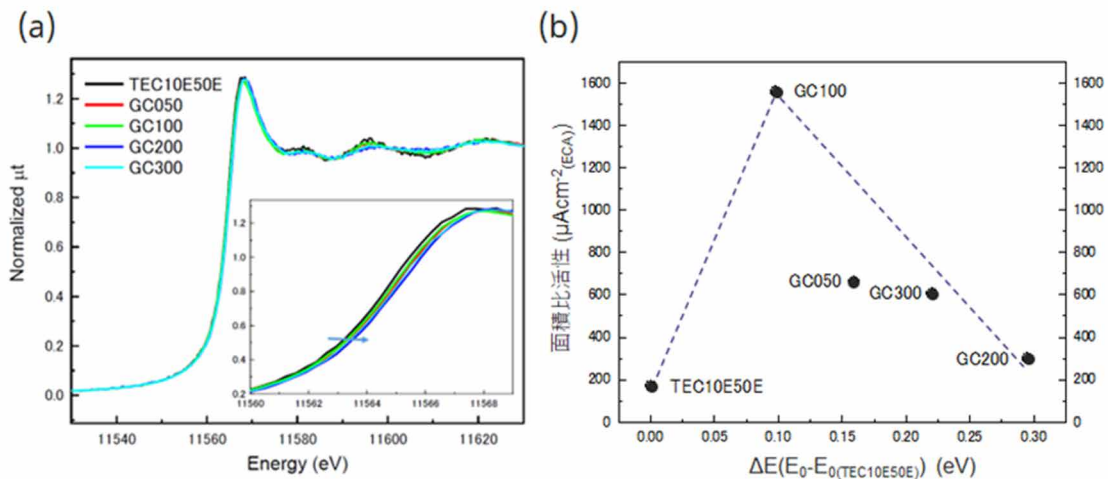


図 1. Pt-L₃ edge の(a) XANES スペクトルと(b) ΔE と ORR 面積比活性の関係

TEC10E50E と比べて、APD 法で作製した Pt/C 系触媒の XANES スペクトルはいずれも高エネルギー側にシフトしていることが確認された。すなわち、APD 法で担持された Pt ナノ粒子の電子状態は、TEC10E50E に対して変化していると考えられる。各触媒の TEC10E50E 基準のエネルギーシフト ΔE の増大に対して面積比活性をプロットすると、火山型の相関を示していることが見出された。今回観測された ΔE のシフトも、Pt の電子状態酸素還元反応を担う Pt 5d バンドの中心値 (d-バンドセンター) の低下に相当すると考えられる。XANES と d-バンドセンターおよび触媒活性の関係については、これまでもいくつかの研究例が報告されており、シフト量や Pt 5d 軌道空孔数との相関があると考えられている。[9-12]

Pt 触媒および Pt 合金系触媒の d-バンドセンターと ORR 活性の関係は V. Stamenkovic らに報告されており[13]、Pt と他の金属から成る合金の ORR 活性と d-バンドセンターは火山型の相関が見られ、d-バンドセンターの位置を適切に制御することで触媒活性が最大化される。

APD 法によって作製された Pt/C でも同様の現象が起こっていると考えられる。これまで、HAXPES の解析から、APD 法によりカーボン担体と担持 Pt 粒子の間に新たな Pt-C 結合が形成される可能性があることを報告している[8]。APD 法により形成されるカーボン担体の欠陥と担持 Pt 粒子の間に形成される構造が d-バンドセンターシフトに影響を与えていると推定される。

続いて、EXAFS 解析(図 2 (a))により、APD 法により形成される Pt-C 結合の量を導出し、エネルギーシフト ΔE との相関について解析した。Pt-Pt 結合と Pt-C 結合を想定し、カーブフィッティングで EXAFS 解析を実施した。フィッティングに際しては、束縛条件として、Pt-Pt 結合の配位数は TEM で得られた平均粒径から、粒子形状を Cuboctahedron 構造として求めた配位数とした。Pt-C 結合については、Debye-Waller 因子(DWF)は段階的に固定し、配位数の変化を解析した。

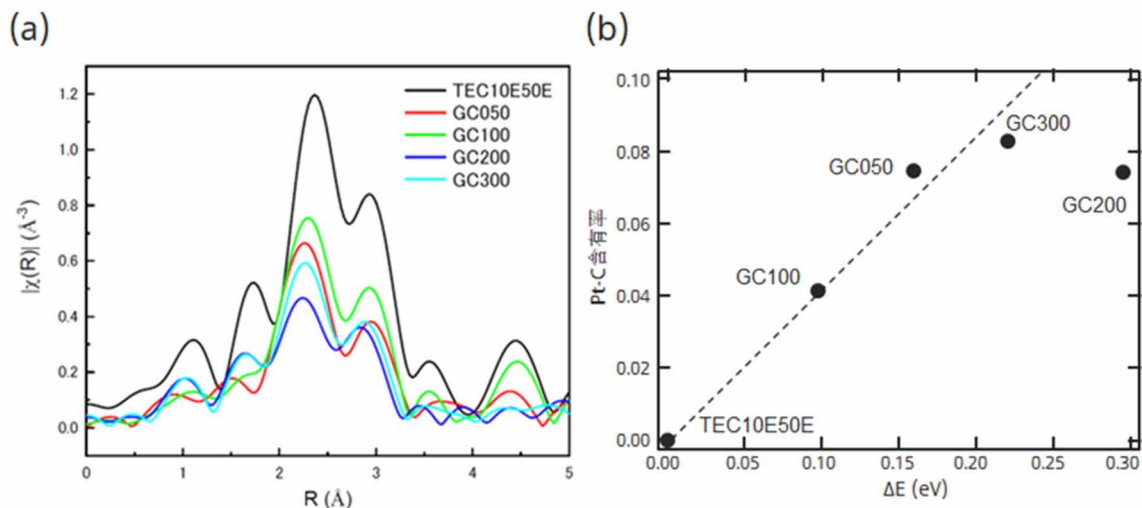


図 2. Pt-L₃ edge の(a)EXAFS スペクトルと(b) ΔE と Pt-C 結合含有率の関係

表 3 に EXAFS 解析の結果を示す。Pt-Pt 結合長(R_{Pt-Pt})は、APD 条件によりショット数を増やすとわずかに減少する傾向が見て取れる。Pt-C の結合長(R_{Pt-C})は、ほぼ一定である。配位数に関するフィッティング解析から、APD 法のプラズマの発生条件により、Pt-C 結合の配位数(N_{Pt-C})が変化することが確認された。 N_{Pt-C} と Pt-Pt 結合の配位数(N_{Pt-Pt})より Pt-C 結合の含有率($N_{Pt-C}/(N_{Pt-C} + N_{Pt-Pt})$)を算出し、 ΔE との相関について解析すると図 2(b)に示している、R-factor が 0.1024 と大きく、解析精度の低い GC200 を除けば、Pt-C 結合の含有率が大きくなると ΔE も大きくなる正の相関性が確認された。この結果は、APD 法によって導入された Pt-C 結合が多くなるほど、Pt の d-バンドセンターのシフトが大きくなる可能性を示している。

以上、XANES および EXAFS 解析の結果をまとめると、

- ①APD 法により Pt-C 結合が形成されている。
- ②その Pt-C 結合が Pt 触媒粒子の電子状態を変化させている
- ③XANES シフト量は Pt-C の形成量とリニアな相関がある
- ④この電子状態の変化が Pt の d-バンドセンターのシフトを誘引し、最適な d-バンドセンターの位置(GC100)で触媒活性を最大化させていると考えられる。

表 3. EXAFS 解析結果

サンプル		GC050	GC100	GC200	GC300
Pt-Pt	$N_{\text{Pt-Pt}}$	8.10	10.86	10.35	9.62
	$R_{\text{Pt-Pt}}(\text{\AA})$	2.738	2.742	2.692	2.719
	$\text{DWF}_{\text{Pt-Pt}}(\text{\AA}^2)$	0.0075	0.0083	0.0123	0.0096
Pt-C	$N_{\text{Pt-C}}$	0.65	0.47	0.83	0.87
	$R_{\text{Pt-C}}(\text{\AA})$	1.980	2.041	2.045	2.056
	$\text{DWF}_{\text{Pt-C}}(\text{\AA}^2)$	0.01	0.01	0.01	0.01
R-factor		0.0245	0.0160	0.1024	0.0320

まとめと今後の課題：

本研究では、APD 法で作製した Pt/C 触媒の高活性発現要因を解明することを目的とし、GC を担体として APD 法によって作製した Pt/C 触媒の Pt-L₃ XAFS 測定を行い、Pt 触媒粒子の電子状態や Pt 微粒子とカーボン担体の局所構造を解析した。Pt の電子状態を表す XANES スペクトルにおいて、APD 法で作製した Pt/C 系触媒の吸収端エネルギー E₀ はいずれも標準 Pt/C 触媒である TEC10E50E に対して大きく、TEC10E50E に対するシフト量(ΔE)と ORR 面積比活性の関係は火山型の相関を示していることが見出された。

EXAFS 解析では、既報の HAXPES 解析[8]と同様に Pt-C 結合の形成が認められ、APD 法により形成される Pt-C 結合の含有率が大きくなるほど、ΔE が大きくなる傾向が確認され、APD 法により形成される Pt-C 結合の形成量が Pt 触媒粒子の電子状態を制御する要因の一つとなっている可能性が示された。ΔE の増大は酸素還元反応を担う d-バンドセンターの低下に相当し、APD 法を適用することで、Pt/カーボンというシンプルな系であっても、「カーボン担体に欠陥を導入しつつ、そこに Pt を埋め込む手法」によって、Pt 合金系触媒と同様な電子状態制御が可能であることが示された。

活性が GC100 で最大化されている理由については、現時点でアークプラズマ条件が最適化されておらず、今後のさらなる検討が必要であるが、放電容量が小さい場合は、担体カーボンの構造破壊と Pt-C の形成が安定していなかったり、放電容量が大きい場合は、一部 Pt がカーボンに埋もれて不活性になってしまったりするため、ある程度 Pt-C が形成され、同時にカーボンと Pt の連結がよい GC100 程度が現時点で最高値を示していると考えられる。

さらに、APD 法で作製した Pt/C 触媒の高活性発現要因は電子状態の他に、担体の欠陥への Pt 粒子の担持構造や触媒粒子表面の歪みや欠陥も大きく関わっていると考えられる。今回適用した XAFS の他に、HAXPES とラボ XPS など検出深さの異なる光電子分光などにより担体と Pt の界面情報を抽出し、界面構造を解析したり、より高分解能な TEM などを用いて Pt 触媒粒子を原子スケールで直接観察し、表面構造の歪みなどを解析したりするなど、活性因子に関わる他の構造情報も追加することで、より詳細に高活性発現要因を把握できると考えられる。

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, M. Yoshitake and Y. Tanaka, *J. Nanopart. Res.*, **19**, 191 (2017).
 [3] K. Miyazawa, M. Yoshitake and Y. Tanaka, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **43**, 121 (2018).
 [4] K. Miyazawa *et al.*, *Int. J. Eng. Res. Appl.*, **8**(11), 13 (2018).
 [5] K. Miyazawa *et al.*, *Mater. Lett.*, **237**, 96 (2019).
 [6] 吉武優, 田中優実, *工業材料*, **67**, 46, (2019).
 [7] K. Miyazawa *et al.*, *Diam. Relat. Mater.*, **101**, 107623 (2020).
 [8] 宋 哲昊 ら, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **9**, 343 (2021).

- [9] T. Wu *et al.*, *ACS Catal.*, **2**, 2433 (2012).
[10] Q. Jia *et al.*, *Electrochim. Acta*, **88**, 604 (2013).
[11] S. Mukerjee *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1409 (1995).
[12] S. Mukerjee *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4577. (1995).
[13] V. Stamenkovic *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2897 (2006).

(Received: September 12, 2022; Accepted: November 16, 2022; Published: February 28, 2023)