

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18243

研究課題名(和文) 金属間化合物制御によるコア シェル型触媒の高機能化

研究課題名(英文) High functionalization of core-shell type catalysts by controlling intermetallic structures

研究代表者

轟 直人 (Todoroki, Naoto)

東北大学・環境科学研究科・助教

研究者番号：10734345

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では合金単結晶を固体高分子形燃料電池用コアシェル触媒のモデルとし、コア材料での金属間化合物の形成が電極触媒特性に与える影響を調査することを目的とした。まずPt<sub>3</sub>Co(111)合金単結晶をモデル触媒とし、金属間化合物を形成し得る熱処理条件を施した試料の触媒特性を評価したところ、固溶合金相を形成する熱処理条件を施した試料に対し、高活性かつ高耐久性であった。また、Ir合金系のコア材料としての検討において、Ir(111)上のPtが極めて高い触媒特性を発現することを見出した。これらの結果は、燃料電池用コアシェル触媒の開発において、新たな材料設計指針を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：Purpose of this study is to investigate effect of intermetallic structure formation in core-alloys of core-shell type catalysts for polymer electrolyte fuel cell on the electrocatalytic properties, using alloy single crystal as model catalysts. First, we investigated electrocatalytic properties of Pt<sub>3</sub>Co(111) and found that thermal annealing for intermetallic structure formation leads to enhancement both of catalytic activity and durability in comparison with annealing for solid solution formation. Next, we also demonstrated that Pt-monolayers on Ir(111) substrate show high enhanced electrocatalytic properties. The results obtained provide new guideline for development of core-shell type catalysts for fuel cells.

研究分野：電極触媒

キーワード：固体高分子形燃料電池 酸素還元反応 コアシェル触媒 白金基合金 合金単結晶 分子線エピタキシ

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、低温作動、小型化が可能という特徴から、家庭用電源や燃料電池自動車(FCV)の動力源としての利用に適している。PEFCの酸素還元反応(ORR)触媒には遷移金属の中でも比較的高い化学的安定性、触媒活性を有する白金(Pt)または白金合金をナノ粒子化して炭素担体に担持して使用される。現状の開発動向はPtを全く用いない非白金系とPt使用量を極限まで削減する低白金化に大別される。Pt資源量とコスト面を考慮すると、前者が理想的であるが、そのいずれのORR活性も未だPt触媒には及ばず、基礎研究の域を出ていない。従って、当面は後者のPt使用量を極限まで削減するPt基合金触媒開発が最も重要である。

申請者らはこれまで様々な合金系について超高真空(UHV)中での分子線エピタキシ(MBE)法によるモデル合金触媒の作製およびその電極触媒特性評価を行ってきた。MBE法によるモデル触媒構築と電気化学測定評価を組み合わせる実験手法は世界的に見てほとんど例がないものであり、通常の触媒合成・評価手法では極めて困難な原子スケールにおける合金表面近傍構造が触媒特性に与える影響を明らかにしている。

近年の研究から、カソード電極用合金触媒は微粒子最表面原子層に白金が偏析した合金コアPtシェル型構造を取ることで、高い触媒特性を発現することが知られている。そのため、Pt基合金コアシェル型ナノ粒子触媒は燃料電池用酸素還元触媒として最も広範囲に研究されている。しかしながら、従来研究では合金化元素や合金組成を検討因子とした合金触媒の探索がほとんどであり、コア合金部の構造や局所的な組成の変化が電極触媒特性に与える影響を調べた研究はほとんどない。材料科学的にはPt-Co, Pt-Ti, Ir-Niなどの合金は所定の組成において規則的に原子が配列した金属間化合物(規則合金相)を形成し、固溶合金相(不規則相)とは合金の格子定数・電子状態などが大きく異なることから電子・磁気デバイスなどにおいて特異な物性を発現することが知られている。燃料電池電極触媒用合金触媒でも金属間化合物を形成する合金系および合金組成を選択した場合、コア合金構造の金属間化合物形成によるコアシェル合金ナノ粒子のORR活性や触媒構造安定性への影響が予測される。しかしながら、先行研究では金属間化合物形成の影響を明確化した例は未だ無い。

## 2. 研究の目的

上記背景およびこれまでの研究成果をもとに、本研究ではPEFCカソード電極用コアシェル合金ナノ微粒子触媒について、MBE法を利用して作製したモデルコアシェル合金触媒の電極触媒特性評価を通じてコア合金部の金属間化合物形成が触媒特性に与える影響を解明する。更に、得られた結果から実用環境に適した新規なコアシェルナノ微粒子触媒形態と触媒設計指針を提示することを目的とした。

## 3. 研究の方法

平成27年度はPt-Co合金、平成28年度はIr基合金に着目し、下記の流れに従い、研究を遂行した。

### (1) モデルコアシェル合金触媒の作製

コア合金構造を制御した合金単結晶基板表面上にMBE法によりPt単原子層超薄膜を形成し、モデルコアシェル単結晶触媒を作製する。得られたモデル触媒の表面構造および電子状態をLEED、走査トンネル顕微鏡(STM)やX線光電子分光法(XPS)により評価し、原子レベルでas-preparedの試料表面構造を規定した。

### (2) 電極触媒活性・構造安定性評価

不活性雰囲気にしたグローブボックス中に備えられた電気化学測定系に搬送し、電解液中での電極触媒特性評価を行った。電気化学環境下での電極触媒活性(ORR活性)を評価後、燃料電池実作動環境下を模擬した電位サイクルを施し、電気化学的な構造安定性を評価した。

## 4. 研究成果

平成27年度では、購入したPt<sub>3</sub>Co(111)合金単結晶(8mm × t1mm)をモデル触媒とし、金属化合物形成が触媒特性に与える影響を評価した。

まず先行研究によりPt<sub>3</sub>Co合金が超格子構造を形成すると報告されている条件(1200・1min熱処理後、700・15hr保持、以下熱処理1)で試料熱処理を施し、構造評価を行った。しかしながら、超高真空中での低速電子線回折、大気中でのX線構造解析のどちらの結果からも超格子構造に起因する回折パターンは現れなかった。また、超高真空走査トンネル顕微鏡(UHV-STM)観察の結果から、熱処理条件に関わらずPt<sub>3</sub>Co(111)の表面は無数にステップがあるテラス幅数nm程度の

表面であることがわかり、通常の清浄化後の単結晶表面に対し(111)テラス幅が著しく狭い。そこで、熱処理後の合金単結晶表面のEBSD像を観察したところ、その表面は(111)以外に他の結晶面((110), (100)など)で構成されていることが分かった。よって、合金単結晶試料そのものの(111)面への表面配向性が極めて低いため、表面電子線回折やX線回折で金属間化合物由来の超格子構造が確認されなかったと考えられる。

上記した種々の構造評価からPt<sub>3</sub>Co(111)単結晶の金属化合物の形成は確認されなかったが、金属間化合物を形成し得る熱処理1と固溶体形成の熱処理2(1200℃, 1min熱処理後、1/1秒で降温)をそれぞれ施したPt<sub>3</sub>Co(111)試料の触媒特性を評価、比較した。その結果、熱処理1を施したPt<sub>3</sub>Co(111)試料は清浄Pt(111)試料に対し約10倍のORR活性を発現し、初期活性、耐久性ともに熱処理2を施した試料に対して高かった。したがって、金属間化合物の形成が電極触媒の触媒活性向上、電気化学安定性向上の両者に有効であることを示唆している。

平成28年度では、金属間化合物を形成し得るIr系合金のコア材料への適用を検討した。まずモデル合金コアの作製の前に、Ir(111)単結晶を基板とし、MBE法により正常Ir(111)表面にPtを1-4原子層(ML)堆積したPt/Ir(111)モデル触媒の電極触媒特性を評価した。

超高真空中での反射高速電子線回折(RHEED)解析から、Ir(111)上にPtはエピタキシャル成長することが確認された。しかしながら、ストリーク間隔の評価から、Pt原子層が薄いほど格子間隔が狭く、厚くなるにつれてバルクPtの値に近づくことがわかった。また、同様にUHV-STM観察から、Pt堆積時の基板温度が室温付近の場合Ptは10-20nm程度の島を形成するのに対し、基板温度673Kの場合100nm前後の広いテラスを形成することが確認された。このPtテラス幅の違いは堆積Pt層厚に関わらず同様の傾向であった。

これらの2ML-Pt/Ir(111)試料に対して0.1M HClO<sub>4</sub>中で電気化学測定を行った。窒素脱気電解液中でのサイクリックボルタモグラム(CV)の測定から、2原子層のPtを堆積した試料では、室温堆積の場合OH吸着領域のCVが非対称的であり、テラス幅の狭い島で形成されており、ステップやキンクなどの無数の表面欠陥が存在することとよく対応している。一方で、673K試料ではOH領域が対象的であり、その吸着立ち上がり電位は

Pt(111)に対し120mV程高電位側にシフトした。これは、2ML-Pt/Ir(111)表面ではPtに対し酸素種に対する吸着力が著しく弱まっていることを示唆している。このCV形状の変化を反映し、673K堆積した2ML-Pt/Ir(111)試料は室温堆積試料に対し、約4倍のORR活性を示し、またPt(111)に対しては24倍もの活性向上となった。

更に、673K試料堆積試料について電極触媒特性のPt層厚依存性を調査した。初期のORR活性序列は2ML > 3ML > 4ML > 1MLの順で、2MLのとき最大となった。一方で、燃料電池環境を模擬した電位負荷サイクル(矩形波、0.6V-1.0V、各3秒)を5000サイクル施したところ、その活性序列は4ML > 3ML > 2ML > 1MLの順で、特に4ML試料は5000サイクル後においても初期の75%を維持し、Pt(111)に対し約6.5倍のORR活性を示した。この結果は、高活性と高耐久性を両立するコアシェル触媒の開発においては、コア材料の選択だけでなくPtシェル層の層厚制御が重要であることを示している(雑誌論文6, 12)。

本研究計画期間内では、Ir合金系のコア材料としての評価には至らなかったが、Irそのものがコア材料として極めて有望であることが発見された。今後、Irへの卑金属元素の添加が電極触媒特性に及ぼす影響を調査する。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計12件)

1. M. Asano, R. Kawamura, N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen reduction reaction activities for various-monolayer-thick Pt shells on Pt<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub>(111)", ECS Transactions, 69 (17), 2015, pp. 619-624. (査読無)
2. S. Takahashi, H. Chiba, N. Todoroki, T. Wadayama, "Electrochemical structural stability of Au-modified Pt nanoparticles prepared by arc-plasma deposition", ECS Transactions, 69 (17), 2015, pp. 657-661. (査読無)
3. N. Todoroki, Y. Bando, H. Watanabe, T. Wadayama, "Effects of core-shell interface structures on ORR activities: A model catalyst study of Pt/Pd(111)", ECS Transactions, 69 (17), 2015, pp. 315-320. (査読無)
4. S. Takahashi, H. Chiba, T. Kato, S. Endo, T. Hayashi, N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen reduction reaction activity and

- structural stability of Pt-Au nanoparticles prepared by arc-plasma deposition", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 2015, pp. 18638-18644. (査読有)
5. S. Takahashi, N. Takahashi, N. Todoroki, T. Wadayama, "Dealloying of Nitrogen-Introduced Pt-Co Alloy Nanoparticles: Preferential Core-Shell Formation with Enhanced Activity for Oxygen Reduction Reaction", *ACS Omega*, 1, 2016, pp. 1247-1252. (査読有)
  6. N. Todoroki, H. Watanabe, T. Kondo, S. Kaneko, T. Wadayama, "Highly Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity and Electrochemical Stability of Pt/Ir(111) Bimetallic Surfaces", *Electrochimica Acta*, 222, 2016, pp. 1616-1621. (査読有)
  7. N. Todoroki, Y. Bando, H. Watanabe, Y. Tani, T. Wadayama, "ORR activity and electrochemical stability for well-defined topmost and interface structures of the Pt/Pd(111) bimetallic system", *Electrochimica Acta*, 212, 2016, pp. 822-827. (査読有)
  8. M. Asano, R. Kawamura, R. Sasakawa, N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen Reduction Reaction Activity for Strain-Controlled Pt-Based Model Alloy Catalysts: Surface Strains and Direct Electronic Effects Induced by Alloying Elements", *ACS Catalysis*, 6, 2016, pp. 5285-5289. (査読有)
  9. S. Takahashi, N. Takahashi, N. Todoroki, T. Tanabe, T. Wadayama, "Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Pt/TaNx Model Catalysts Fabricated in Ultra-High-Vacuum", *ECS Transactions*, 75 (14), 2016, pp. 821-826. (査読無)
  10. M. Asano, R. Kawamura, N. Todoroki, T. Wadayama, "ORR Properties for Model Pt-Shell Layers Prepared on Nitrogen-Beam Irradiated Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>(111) Substrate", *ECS Transactions*, 75 (14), 2016, pp. 809-814. (査読無)
  11. N. Todoroki, Y. Bando, Y. Tani, S. Kaneko, H. Watanabe, T. Wadayama, "Surface Structures and Electrochemical Stabilities for Pt/Pd(111) Model Electrocatalysts", *ECS Transactions*, 75 (14), 2016, pp. 741-746. (査読無)
  12. H. Watanabe, S. Kaneko, N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Model Pt Shell Layers on Ir(111) Prepared by Molecular Beam Epitaxy", *ECS Transactions*, 75 (14), 2016, pp. 815-820. (査読無)
- [学会発表](計 30 件)
- 国際学会発表
1. S. Takahashi, N. Takahashi, N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Pt/TaNx Model Catalysts Fabricated in Ultra-High-Vacuum", PRiME2016, Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, October 5 (October 2-7), 2016.
  2. H. Watanabe, S. Kaneko, N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Model Pt Shell Layers on Ir(111) Prepared by Molecular Beam Epitaxy", PRiME2016, Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, October 5 (October 2-7), 2016.
  3. M. Asano, R. Kawamura, N. Todoroki, T. Wadayama, "ORR Properties for Model Pt-Shell Layers Prepared on Nitrogen-Beam Irradiated Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>(111) Substrate", PRiME2016, Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, October 5 (October 2-7), 2016.
  4. N. Todoroki, Y. Bando, Y. Tani, S. Kaneko, H. Watanabe, T. Wadayama, "Surface Structures and Electrochemical Stabilities for Pt/Pd(111) Model Electrocatalysts", PRiME2016, Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, October 4 (October 2-7), 2016.
  5. N. Todoroki, Y. Bando, Y. Tani, H. Watanabe, T. Wadayama, "Surface structures and electrocatalytic properties for well-defined Pt/Pd(111) surfaces", IVC-20, Busan, Korea, August 22 (August 21 - August 26), 2016.
  6. T. Wadayama, R. Kawamura, M. Asano, R.

- Sasakawa, N. Todoroki, "ORR Activity and Durability for Pt(111) Epitaxial Layers Prepared on PtxNi1-x(111) Single Crystal Alloy Substrates", ISE 67th Annual Meeting, Hague, Netherlands, August 22 (August 21 - August 26), 2016.
7. R. Kawamura, M. Asano, R. Sasakawa, N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen reduction reaction activities and electrochemical stabilities for Pt/PtxNi1-x(111) model catalyst surface", European Vacuum Conference (EVC-14), Portoroz, Slovenia, June 7 (June 6 - June 10), 2016.
  8. R. Kawamura, M. Asano, Y. Bando, H. Watanabe, S. Takahashi, N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen reduction reaction activity and durability of well-defined Pt-M(111) single crystal surfaces", PACIFICHEM2015, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, December 19 (December 15-20), 2015.
  9. R. Kawamura, M. Asano, N. Todoroki and T. Wadayama, "Oxygen reduction reaction activities for Pt shells on PtxNi100-x(111)", ALC'15, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, JAPAN, October 28 (October 25 -30), 2015.
  10. M. Asano, R. Kawamura, N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen Reduction Reaction Activities for Various-Monolayer-Thick Pt Shells on PtxNi100-x(111)", 228th ECS Meeting, Hyatt Regency Phoenix & Phoenix Convention Center, PHOENIX, AZ, USA, October 13 (October 11-16), 2015.
  11. S. Takahashi, H. Chiba, N. Todoroki, and T. Wadayama, "Electrochemical Structural Stability of Au-Modified Pt Nanoparticles Prepared by Arc-Plasma Deposition", 228th ECS Meeting, Hyatt Regency Phoenix & Phoenix Convention Center, PHOENIX, AZ, USA, October 13 (October 11-16), 2015.
  12. N. Todoroki, Y. Bando, H. Watanabe, T. Wadayama, "Effects of Core-Shell Interface Structures on ORR Activities: a Model Catalyst Study of Pt/Pd(111)", 228th ECS Meeting, Hyatt Regency Phoenix & Phoenix Convention Center, PHOENIX, AZ, USA, October 13 (October 11-16), 2015.
  13. R. Kawamura, M. Asano, T. Todoroki, T.

Wadayama, "Oxygen reduction reaction activities and electrochemical stabilities for Pt/PtxNi1-x(111) model catalyst", ECOS31, CCIB, Barcelona, Spain, September 3 (August 31 - September 4), 2015.

#### 国内学会発表

1. 高橋 俊太郎, 川口 浩太郎, 轟 直人, 和田山 智正, "Pt 基合金ナノ微粒子の構造と酸素還元反応特性における窒化処理の影響", 第 57 回電池討論会, 幕張メッセ, 幕張, 2016 年 11 月 29 日 (11 月 29 日 - 12 月 1 日)
2. 浅野 真仁, 渡邊 将, 川村 隆太郎, 轟 直人, 和田山 智正, "窒素ビーム照射 Pt25Ni75(111)上に堆積した Pt シェル層の酸素還元反応特性", 第 57 回電池討論会, 幕張メッセ, 幕張, 2016 年 11 月 29 日 (11 月 29 日 - 12 月 1 日)
3. 轟 直人, 谷 佑樹, 渡邊 裕文, 金子 聡真, 和田山 智正, "80 電位サイクル負荷環境における Pt/M(111)モデルコア - シェル計の酸素還元反応活性", 第 57 回電池討論会, 幕張メッセ, 幕張, 2016 年 11 月 29 日 (11 月 29 日 - 12 月 1 日)
4. 渡邊 裕文, 金子 聡真, 細田 雅嗣, 轟 直人, 和田山 智正, "Pt/Ir(111), (100) 表面の酸素還元反応活性および耐久性", 第 57 回電池討論会, 幕張メッセ, 幕張, 2016 年 11 月 29 日 (11 月 29 日 - 12 月 1 日)
5. 笹川 廉, 浅野 真仁, 川村 隆太郎, 轟 直人, 和田山 智正, "Pt-Ni(111)合金単結晶表面の電気化学 STM 観察", 第 9 回新電極触媒シンポジウム, 東レ総合研修センター, 三島, 2016 年 10 月 21 日 (10 月 21 日 - 10 月 22 日)
6. 渡邊 裕文, 金子 聡真, 細田 雅嗣, 轟 直人, 和田山 智正, "Pt/Ir(111)酸素還元活性の電位サイクル負荷依存性", 第 9 回新電極触媒シンポジウム, 東レ総合研修センター, 三島, 2016 年 10 月 21 日 (10 月 21 日 - 10 月 22 日)
7. 笹川 廉, 浅野 真仁, 川村 隆太郎, 轟 直人, 和田山 智正, "Pt シェル/Pt25Ni75(111)合金の ORR 触媒活性と強酸性溶液中最表面構造", 日本金属学会 2016 年秋期講演大会, 大阪大学, 豊中, 2016 年 9 月 21 日 (9 月 21 日 - 9 月 23 日)
8. 金子 聡真, 渡邊 裕文, 近土 昂之, 番土 陽平, 轟 直人, 和田山 智正, "Pt 単

- 原子層被覆 M(111)(M=Pd, Ir, Au)モデル  
コアシェル単結晶表面合金の電極触媒特  
性”, 日本金属学会 2016 年秋期講演大  
会, 大阪大学, 豊中, 2016年9月21日 (9  
月21日- 9月23日)
9. 渡邊 裕文, 金子 聡真, 轟 直人, 和田山  
智正, “Ir(111)上に構築したPtシェル表  
面の酸素還元反応活性”, 第83回電気化  
学会, 大阪大学, 吹田, 2016年3月29日  
(3月29日- 3月31日)
  10. 浅野 真仁, 川村 隆太郎, 轟 直人, 和  
田山 智正, “窒素ビーム照射単結晶基板  
上に形成したPtシェルの電極触媒特性”,  
第83回電気化学会, 大阪大学, 吹田,  
2016年3月29日 (3月29日- 3月31日)
  11. 高橋 俊太郎, 高橋 直己, 轟 直人, 和  
田山 智正, “N<sub>2</sub>雰囲気下でドライプロセ  
ス合成したPt-Co合金ナノ微粒子の電気  
化学特性”, 第83回電気化学会, 大阪大  
学, 吹田, 2016年3月29日 (3月29日- 3  
月31日)
  12. 轟 直人, 番土 陽平, 谷 佑樹, 渡邊  
裕文, 金子 聡真, 和田山 智正,  
“Pt/Pd(111)モデル触媒の最表面構造と  
電気化学的安定性”, 第83回電気化学会,  
大阪大学, 吹田, 2016年3月29日 (3月  
29日- 3月31日)
  13. 轟 直人, 和田山 智正, “固体高分子形  
燃料電池カソード用白金基合金触媒の原  
子レベル構造設計”, 第379回電池技術  
委員会, 京都ガーデンパレス, 京都,  
2015年12月18日
  14. 轟 直人, 川村 隆太郎, 浅野 真仁, 和  
田山 智正, “Pt/Pt<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(111)系の最表  
面構造と酸素還元反応活性”, 第56回電  
池討論会, ウィンクあいち, 名古屋,  
2015年11月11日 (11月11日- 11月13  
日)
  15. 番土 陽平, 渡邊 裕文, 轟 直人, 和田  
山 智正, “Pt/Pd(111)最表面・界面構造  
と酸素還元反応活性”, 第56回電池討論  
会, ウィンクあいち, 名古屋, 2015年11  
月11日 (11月11日- 11月13日)
  16. 高橋 俊太郎, 高橋 直己, 千葉 洋, 轟  
直人, 和田山 智正, “ドライプロセス合  
成したPt基合金モデル構造の酸素還元反  
応特性”, 第56回電池討論会, ウィンク  
あいち, 名古屋, 2015年11月11日 (11  
月11日- 11月13日)
  17. 渡邊 裕文, 番土 陽平, 轟 直人, 和  
田山 智正, “Pt/Pd(111)表面の酸素還  
元反応活性と電位サイクル依存性”, 日

本金属学会 2015 年秋期講演大会, 九州  
大学, 福岡, 2015 年 9 月 16 日 (9 月 16  
日- 9 月 18 日)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)  
取得状況(計0件)

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

轟 直人 (Todoroki Naoto)  
東北大学・大学院環境科学研究科・助教  
研究者番号: 10734345