

令和元年6月17日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05945

研究課題名(和文) 金属間化合物ナノ粒子表面の電子的・構造的修飾による触媒活性の向上および長寿命化

研究課題名(英文) Improvement of ORR activity and its durability by electronic and structural modification of ordered intermetallic nanoparticle surface

研究代表者

松本 太(Matsumoto, Futoshi)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：20318215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：白金および白金系合金ナノ粒子が光還元により選択的にTiO_xに担持された。この担持体は、カップスタックカーボンナノチューブ(CSCNT)上にコーティングされた。このPt/TiO_x/CSCNTおよびPtX/TiO_x/CSCNTの酸素還元反応の電極触媒活性を評価した。また、X線光電子分光法(XPS)を用いて触媒中のPt原子の電子状態、つまりTiO_x担持体とPtの電子的な相互作用strong metal support interactionsが酸素還元反応を促進していることが明らかとなった。また、酸素還元反応の触媒活性の安定性もPtナノ粒子と担持体の相互作用に依っていることを考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸素還元反応は固体高分子形燃料電池のカソード反応に使われているものであり、白金の使用量を少なくすることで、燃料電池の価格が大きく変わると言われている。本研究で明らかにしたd-バンドセンターと酸素還元反応の活性の関係を使うことにより、少ない白金の量で燃料電池の性能を最大限に発揮させることができ、燃料電池の利用の拡大に大きく貢献することができる。さらに、担持体を用いた場合、触媒活性が長期間に持続することが明らかになっており、この点は、燃料電池触媒のもう一つの問題点であり、大きくこの問題を完全していることから、電池の普及に大きく関与できる。

研究成果の概要(英文)：Platinum (Pt, Pt NPs) and Pt-based alloy nanoparticles have been selectively anchored by photodeposition on titanium oxide (TiO_x) matrix which is formed by hydrolysis of titanium isopropoxide on cupstacked carbon nanotubes (CSCNT) in isopropanol, producing the composite Pt catalyst useful for oxygen reduction reaction (ORR) in acidic media, i.e., Pt NPs/TiO₂/CSCNT. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) allowed us to confirm changes in electronic properties of both Pt NPs and TiO₂ support, induced by the so-called strong metal support interactions (SMSI) and the significantly increased ORR activity was attained in 0.1 M HClO₄, compared with the Pt NPs deposited on CB (Vulcan carbon) and CSCNT. The results obtained demonstrate that the anchoring of Pt NPs on the TiO₂ support material deposited on CSCNT is an effective way to enhance the ORR activity of Pt NPs by the SMSI as well as to prohibit Pt NPs from aggregating, i.e., the degradation of the ORR activity of Pt NPs.

研究分野：電気化学

キーワード：燃料電池 酸素還元 d-バンドセンター 白金 白金合金 ナノ粒子 担持体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究では、固体高分子形燃料電池の普及のために最も重要な課題である安価な材料で且つ従来のものより高い性能を有する電極触媒の開発を金属間化合物という結晶構造を基軸に行う、これまで申請者たちが明らかにしている PtPb, PtBi, Pt₃Ti などの金属間化合物ナノ粒子が酸素還元、メタノール・エタノールの酸化反応を促進する結果を踏まえ、より高い活性およびその高い活性を長期間保持する触媒を開発するために、金属間化合物ナノ粒子表面を電子的・構造的に修飾し、それらの触媒活性を解析することで高い触媒活性と高耐久性の両方を満たす条件を明らかにすることを目的とする。

2. 研究の目的

金属間化合物/金属酸化物担持体による触媒表面の電子状態の修飾と触媒活性の向上について検討を行う。申請者は電子伝導性の低い金属酸化物を数 nm の厚さでカーボンブラック(CB)上に担持し、その金属酸化物上に金属間化合物を修飾することによって触媒活性が向上することを見出し、報告している。本申請においては、この研究を進め、金属間化合物中の Pt の電子状態に着目し、Pt の電子状態と触媒活性の関係について明らかにする。このような研究は Pt 原子中の *d*-バンドセンターと酸素還元活性という点で多くの研究が行われている(例えば、N.M. Markovic, Nature Materials, 6, 2007, 241-247)。しかし、金属酸化物上に担持した金属間化合物を用いて、検討した例はない。金属間化合物ナノ粒子および担持体の組成・種類を系統的に変化させることによって、触媒活性に影響を与える因子がナノ粒子、担持体のどのような条件にあるのかを明らかにし、金属間化合物ナノ粒子および担持体の組成・種類などの条件をチューニングし、触媒活性を最大限に発揮させる条件を明らかにする。

3. 研究の方法

硫酸と硝酸の混酸中で親水化処理を施した CSCNT と TiO₂ の前駆体である Titanium tetra isopropoxide を加え 1 h 攪拌した後、H₂O を添加し熱処理を施すことによって TiO₂/CSCNT を得た。Pt/TiO₂/CSCNT の合成は光電着法を用いて TiO₂/CSCNT を分散させた水溶液中に Pt の前駆体(H₂PtCl₆)を添加し、メタノールを犠牲試薬として紫外光を 12 h 照射することによって得た。PtPb/TiO₂/CSCNT は、エチレングリコールを溶媒および還元剤として使用し、Pt/TiO₂/CSCNT に、Pb の前駆体である Pb(AcO)₂ を添加しマイクロ波を照射することにより合成した。

4. 研究成果

(1) Pt/TiO₂/CSCNT の電極触媒特性と耐久性の向上

合成したサンプルを用いて ORR 活性及びその耐久性を評価したところ Pt/CB に比べて高い触媒活性及び ORR が進行する電位において高い耐久性を示した。CSCNT 上に Pt ナノ粒子を担持させたサンプル(Pt/CSCNT)からは大きな活性の変化が見られなかったことから、触媒活性及び耐久性の向上は TiO₂ 上に Pt を担持させることで得られたと考えられる。また、電位を 1.0-1.5 V で 2000 cycle のサイクルを行った後における ORR の結果から、Pt/CB ではサイクル前と比較し、過酸化水素が多く検出され、過酸化水素の発生率に大きな変化が見られた。これは、担持体である CB 表面が高い印加電位によって酸化され、Pt ナノ粒子の凝集が起こってしまい、担持体表面上の Pt の表面積が減少したことによる結果であると考えられる。そこで ORR を 2000 cycle 行った後の Pt ナノ粒子の析出状態を観察したところ(Fig. 1)、Pt/CB および Pt/CSCNT においては、Pt 粒子の形状が大きくなっていることが明らかとなった。一方、Pt/TiO₂/CSCNT においては粒子の大きさには、ほとんど変化がなく、ORR を繰り返し行うことによる Pt 粒子の凝集及び担持体の酸化などが起こらないことが確認できた。TEM を用いて、Pt/TiO₂/CSCNT における Pt と TiO₂ の界面を観察したところ、Pt ナノ粒子は凹凸が激しい TiO₂ 表面にめり込んだ形で析出していた(Fig. 2)。また、TiO₂ の光触媒における還元サイトでの結晶面で Pt

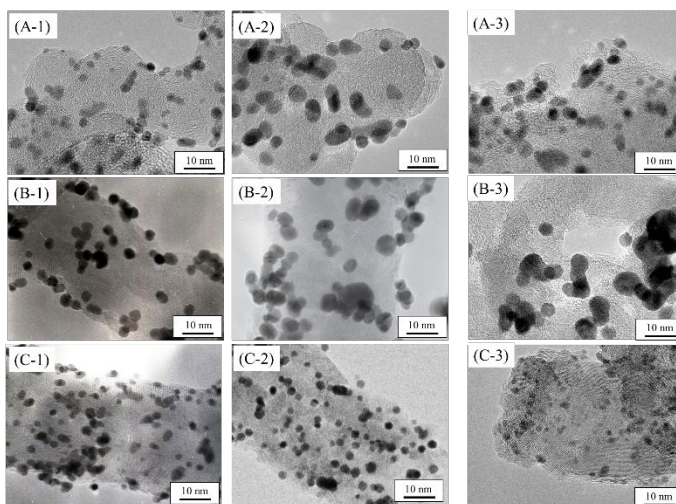


Fig. 1 TEM images of (A) Pt NPs/CB, (B) Pt NPs/CSCNT and (C) Pt NPs/TiO₂/CSCNT obtained (A-1, B-1, C-1) before the potential cycling, (A-2, B-2, C-2) after the 2000 times' potential cycling at 10 mV s⁻¹ in the potential range between 0.05 to 1.1 V and (A-3, B-3, C-3) between 1 to 1.5 V (vs. RHE).

の析出が確認されることから、光析出法を用いることによって、TiO₂の特定の結晶面にPtを選択的に析出させることができている。さらに、今回の場合、Ptの結晶面とTiO₂の結晶面が平行になることが見られることから、PtとTiO₂が結晶的に強くむすびついて界面を形成しており、このことがPt粒子の溶解や移動を抑えることになっていると考察した。

(2) Pt/MO_xにおけるMO_xを用いたd-バンドセンターのチューニングによるORR活性の向上

Ptの担持体にMO_x/CSCNT (M = Ti, Nb, Ta, W)を使用することで、Ptのd-バンドセンターに対し、Pt-MO_x間における相互作用での変化を与え、ORR活性の変化を評価したところ、担持体としてMO_xを用いることでカーボン担持体よりもPtのd-バンドセンターがシフトする結果が得られた。また、ORR活性とd-バンドセンターでプロットした図を作成すると、d-バンドセンターがPt/CBよりも0.2 - 0.3 eVシフトしたサンプルが非常に高いORR活性を有することが判明した (Fig. 3)。しかし、0.3 eV以上シフトしたサンプルからはORR活性の向上は見られなかった。このことから、実際の触媒の評価でもDFT計算を用いて予測される理論的な結果と同様の山型のプロットを得ることができ、MO_x上に担持したPtのd-バンドセンターとORR活性の向上の相関を示す結果を得ることができた。

(3) PtPbにおけるd-バンドセンターのチューニングによるORR活性の向上に関する検討

PtPb/TiO₂/CSCNTにおいては、初期サイクルでのORR反応はPt/CBに劣る結果であったが、電位を掃引させ続けることで活性の向上がみられた (Fig. 4)。特に、200 cycle電位を掃引させた触媒は、これまでのPt電極触媒よりも高いORR活性を示していた。一方で、500 cycleの掃引を行うとORR活性が大きく劣化した。それらの粒子表面を、STEMを用いて観察を行うと、それぞれのサンプルで表面の状態が異なることが確認できた (Fig. 5)。XPSを用いてPtとPbの電子状態を測定し、ピーク面積における組成比の計算及びd-バンドセンターの算出を行ったところ、サイクル前のPtPb粒子は組成比が1:1であり、Fig. 5で示したようにPtPb金属間化合物であることが分かった。次に、200 cycle掃引したサンプルではPbが減少しており、電位を掃引させることでPbの溶出が起きていることが分かる。また、200 cycle掃引したサンプルのPtとPbの組成比は約3:1で構成されており、さらに結晶構造もPtPbは斜方晶の構造を有するが、サイクル後のサンプルではPtと同じ立方晶の構造を有することからPt₃Pbナノ粒子を形成していることが分かった。500 cycle掃引後のサンプルでは、PtとPbの組成比は約4:1で構成されており、コアシェル構造が形成されていることが分かった。このことから、

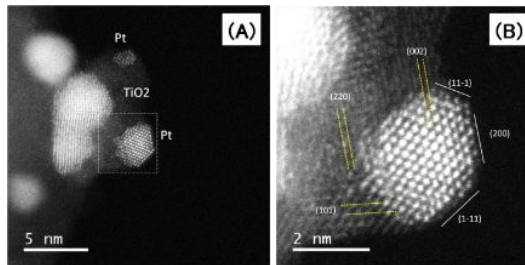


Fig. 2 HAADF-STEM images of Pt/TiO₂/CSCNT samples with (A) Low- and (B) high-magnification. The high-magnification image in (B) was collected from the selected areas denoted by the dotted square in (A).

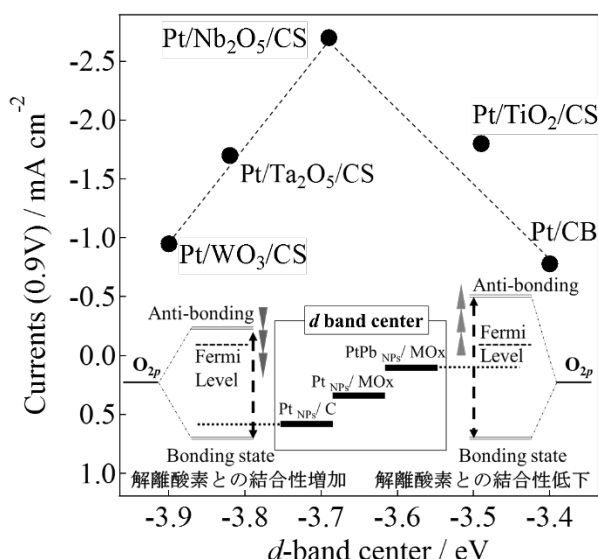


Fig. 3 Relationship between the d-band center and ORR activity of Pt/MO_x/CSCNT catalysts.

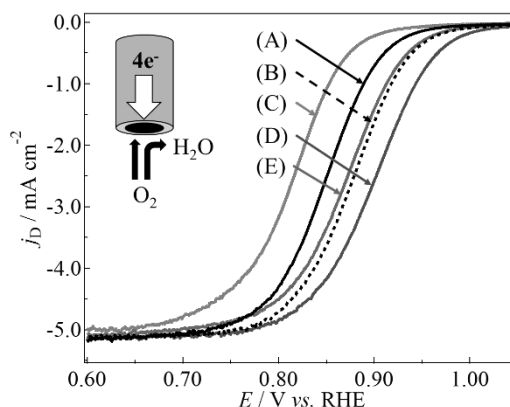


Fig. 4 Linear sweep voltammograms (LSVs) obtained for the ORR using PtPb/TiO₂/CSCNT in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution at an electrode rotation rate of 1600 rpm and potential scan rate of 5 mV s⁻¹ at the (C) 1st, (D) 200th, and (E) 500th cycle. The dotted lines were obtained using (A) Pt/CB and (B) Pt/TiO₂/CSCNT at the 1st cycle.

電位を掃引させることによって同一のサンプルでも Pt と第二元素の割合を変化させることが可能であり、結晶構造にも変化を与えることが可能であると判明した。測定した d -バンドセンターの結果からは、ORR 活性と d -バンドセンターとの相関を示唆する結果を得ることができた (Fig. 6)。PtPb ナノ粒子の初期サイクルのサンプルは Pt/CB 及び Pt/TiO₂/CSCNT の d -バンドセンターよりも大きくシフトしていることが分かる。これは、Pb を添加することによって Pt の価電子帯の電子状態に変化を与えたことによるものである。サイクルを重ね、Pb を溶出させることで d -バンドセンターが Pt のプロットに近づく結果が得られた。そのため、 d -バンドセンターと ORR 活性をプロットした Fig. 6 からは 200 cycle サイクル後のサンプルである Pt₃Pb ナノ粒子を頂点とした山型のプロットを得ることができた。以上の結果から、ORR 活性の向上には d -バンドセンターの調整が重要であることが確認された。

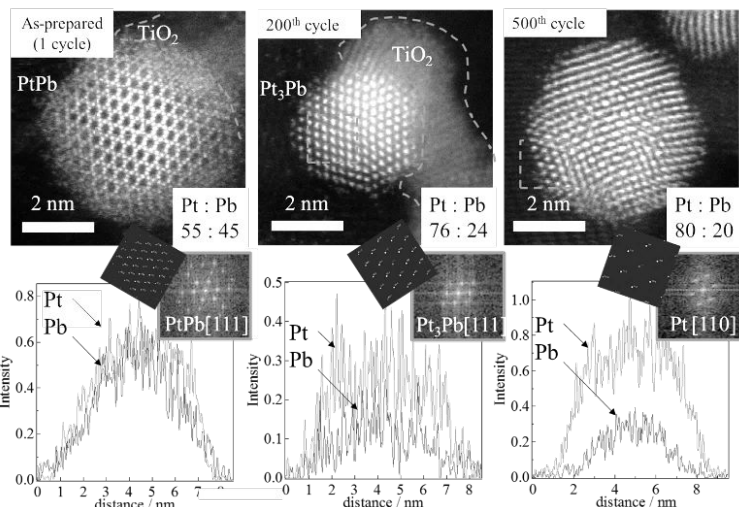


Fig. 5 HAADF-STEM of As-prepared ordered intermetallic PtPb /TiO₂/CSCNT, 200th cycle and 500th, respectively. EDS line profiles of Pt and Pb are along with the position of the scan line used shown in STEM images.

(4) PtX における d -バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上に関する検討

ORR 活性の変化を評価したところ、Pt-X/CB の初期のサイクルの段階では高い活性を得ることができなかったが、電位を掃引させていくことによって従来の Pt/CB 触媒より高 ORR 活性を示す結果が得られた。また、それらの試料を高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡 (HAADF-STEM) を用いて観察を行うと、それぞれの試料において Pt ナノ粒子とは違う結晶構造を有しており、さらにサイクル前後での第二元素の割合に変化が見られ

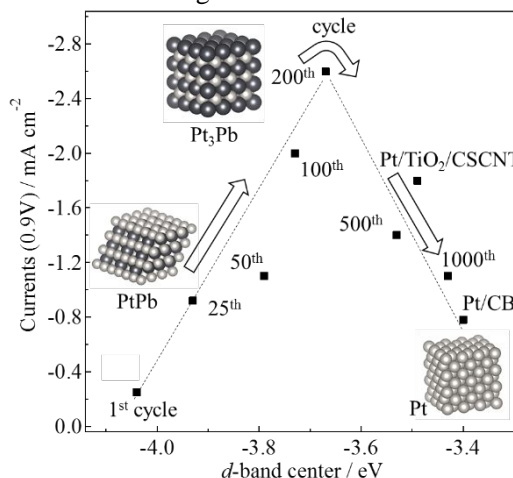


Fig. 6 Relationship between the d -band center and activity of PtPb /TiO₂/CSCNT catalysts.

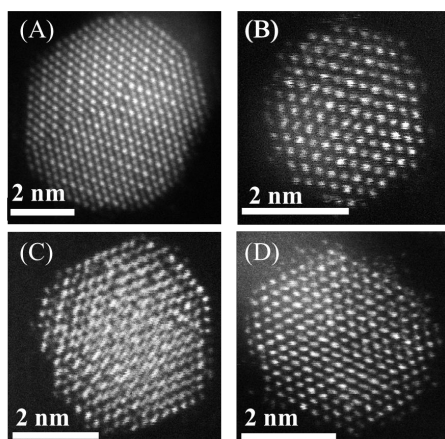


Fig. 7 HAADF-STEM of As-prepared ordered intermetallic PtFe/CB(A) before and (B) after 1,000 potential cycles, and PtCo/CB(C) before and (D) after 1,000 potential cycles.

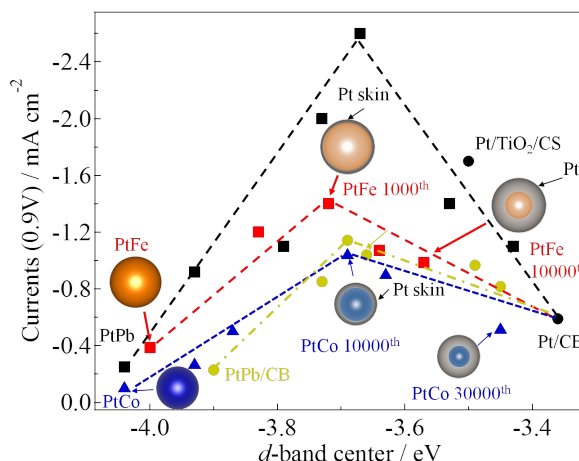


Fig. 8 Relationship between the d -band center and activity of PtPb, PtFe, PtCo /TiO₂/CSCNT catalysts.

た (Fig. 7)。これらの結果から、Pt に対し第二元素を添加することで結晶構造に変化を与え、電位を掃引させることによって同一のサンプルでも Pt と第二元素の割合を変化させることができ、ORR 活性を向上させることができることが明らかになった (Fig. 8)。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- (1) Takao Gunji, Seung Hyo Noh, Fuma Ando, Toyokazu Tanabe, Byungchan Han, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Electrochemical Activity of Structurally Ordered Intermetallic PdCu₃ Nanoparticles towards Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media, Journal of Materials Chemistry A, 6, 14828-14837 (2018).
- (2) Fuma Ando, Toyokazu Tanabe, Takao Gunji, Shingo Kaneko, Tsuyoshi Takeda, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Effect of the d-Band Center on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Electrochemically Dealloyed Ordered Intermetallic Platinum-Lead (PtPb) Nanoparticles Supported on TiO₂-Deposited Cup-Stacked Carbon Nanotubes, ACS Applied Nano Materials, 1(6) 2844-2850 (2018).
- (3) Takao Gunji, Ryo H. Wakabayashi, Seung Hyo Noh, Byungchan Han, Futoshi Matsumoto, Francis J. DiSalvo, Héctor D. Abruña, The Effect of Alloying of Transition Metals (M = Fe, Co, Ni) with Palladium Catalysts on the Electrochemical Activity for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media, Electrochimica Acta, 283, 1045-1052 (2018).
- (4) Fuma Ando, Toyokazu Tanabe, Takao Gunji, Takashi Tsuda, Shingo Kaneko, Tsuyoshi Takeda, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Improvement of ORR Activity and Durability of Pt Electrochemical Nanoparticles Anchored on TiO₂/Cup-Stacked Carbon Nanotube in Acidic Aqueous Media, Electrochimica Acta, 232, 404-413(2017).
- (5) Fuma Ando, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Tsuyoshi Takeda, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Enhancement of the Oxygen Reduction Reaction (ORR) on a PtPb Nanoparticle /TiO₂/Cup-stacked Carbon Nanotube Composite in Acidic Aqueous Solutions based on the Electronic Interaction between PtPb and TiO₂, ECS Transactions, Electrochemical Society, Inc., 72(33), 53-62 (2016).
- (6) Arockiam John Jeevagan, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Futoshi Matsumoto, Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Supported PtAu Catalysts and Their Electrochemical Activity for Formic Acid Oxidation, ECS Transactions, Electrochemical Society, 72 (29), 15-21 (2016).
- (7) A.J. Jeevagan, T. Gunji, F. Ando, T. Tanabe, S. Kaneko, F. Matsumoto, Enhancement of the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction on Pd₃Pb Ordered Intermetallic Catalyst in Alkaline Aqueous Solutions, J. Appl. Electrochem., 46, 745-753 (2016).

〔学会発表〕(計 16 件)

- (1) 安藤 風馬, 田邊 豊和, 郡司 貴雄, 金子 信悟, 大坂 武男, 松本 太, 担持体および第二元素を用いた Pt 系金属間化合物ナノ粒子の Pt d-バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上に関する検討(4), 電気化学会第 86 回大会, 2019.3. 27-29 京都大学吉田キャンパス.
- (2) 安藤風馬, 松本 太, Effect of the d-Band Center on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Electrochemically Dealloyed Ordered Intermetallic Platinum-Lead (PtPb) Nanoparticles Supported on TiO₂-Deposited Cup-Stacked Carbon Nanotubes The 28th Annual Meeting of MRS-J, 2018. 12. 19, 北九州国際会議場.
- (3) F. Ando, Toyokazu Tanabe, T. Gunji, S. Kaneko, T. Ohsaka, F. Matsumoto, An Electrochemical Dealloying of Ordered Intermetallic Platinum-Lead (PtPb) Nanoparticles Supported on TiO_x-Deposited Cup-Stacked Carbon Nanotube for Highly Efficient Catalysis Toward Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media, AIMES 2018, 2018.10.1-4, Cancun, Mexico.
- (4) 安藤 風馬, 田邊 豊和, 大坂 武男, 松本 太, 固体高分子形燃料電池用酸素還元電極触媒の触媒活性と電極触媒表面の電子状態の関係の解明, 7th CSJ Chemistry Festa, 2017.10-17-19, タワーホール船堀, 東京.
- (5) Fuma Ando, Toyokazu Tanabe, Takao Gunji, Shingo Kaneko, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Improvement of Electrochemical ORR Activity and Its Durability with Pt Electrochemical Nanoparticles Anchored on MO_x/Cup-Stacked Carbon Nanotube in Acidic Aqueous Media, The 6th International Seminar for Special Doctoral Program “Green Energy Conversion Science and Technology”, 2017.9.13-15, Nagano, Japan.
- (6) 安藤 風馬, 田邊 豊和, 郡司 貴雄, 金子 信悟, 大坂 武男, 松本 太, 担持体および第二元素を用いた Pt 系金属間化合物ナノ粒子の Pt d-バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上に関する検討, 2017 年電気化学秋季大会, 2017.9.10-11, 長崎大学.
- (7) F. Ando. T. Tanabe, T. Ohsaka, F. Matsumoto, Development of Metal Oxide-Supported Metal and Ordered Intermetallic Nanoparticles to Enhance the Oxygen Reduction Reaction in PEMFC, Advances in Functional Materials, 2017.8.14-17, UCLA, Los Angeles, USA.

- (8) F. Ando, T. Tanabe, T. Gunji, S. Kaneko, T. Ohsaka, F. Matsumoto, Improvement of Electrochemical ORR Activity and Its Durability with Pt Electrocatalyst Nanoparticles Anchored on MO_x/Cup-Stacked Carbon Nanotube in Acidic Aqueous Media, 231th ECS meeting, 2017.5.28-6.1, New Orleans, USA.
- (9) T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, T. Ohsaka, and F. Matsumoto, the Enhanced Electrocatalytic Activity over Carbon-Supported Pd-Based Ordered Intermetallic Compounds, PRiME2016, 2016.10.2-7, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA.
- (10) F. Matsumoto, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, and T. Ohsaka, Facile Route for the Preparation of Ordered Intermetallic Pt₃Pb-PtPb Core-Shell Nanoparticles and Its Enhanced Activity for Alkaline Methanol and Ethanol Oxidation, PRiME2016, 2016.10.2-7, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA.
- (11) T. Ohsaka, S. H. Noh, M. H. Seo, J. Kang, T. Okajima, B. Han, F. Matsumoto, Design of Metal Structure Encapsulated in N-Doped Carbon Layers As Tunable Catalyst for Electrochemical Applications, PRiME2016, 2016.10.2-7, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA.
- (12) 郡司貴雄, 田邊豊和, 金子信悟, 大坂武男, 松本 太, An Enhanced Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Ordered Intermetallic Palladium-Lead (Pd₃Pb) Core-shell structured Nanoparticles towards Electrooxidation of Formic Acid, 電気化学会関東支部第 34 回夏の学校, 八王子セミナーハウス, 2016.9.8-9.
- (13) 安藤風馬, 田邊豊和, 金子信悟, 大坂武男, 松本 太, Development of Metal Oxide-Supported Metal and Ordered Intermetallic Nanoparticles to Enhance the Oxygen Reduction Reaction in PEMFC, 電気化学会関東支部第 34 回夏の学校, 八王子セミナーハウス, 2016.9.8-9.
- (14) A. J. Jeevagan, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, and F. Matsumoto, Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Supported PtAu Catalysts and Their Electrocatalytic Activity for Formic Acid Oxidation, 229th ECS meeting, 2016.5.29-6.2, San Diego, US.
- (15) T. Gunji, R. Wakabayashi, H. D. Abruña, F. DiSalvo and F. Matsumoto, The Effect of Alloying of Transition Metals (M = Fe, Co and Ni) to Palladium Catalyst on Durability of Electrocatalytic Activity of Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media, 229th ECS meeting, 2016.5.29-6.2, San Diego, US.
- (16) F. Ando, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, T. Takeda, T. Ohsaka, and F. Matsumoto, Enhancement of the Oxygen Reduction Reaction (ORR) on a PtPb Nanoparticle /TiO₂/Cup-stacked Carbon Nanotube Composite in Acidic Aqueous Solutions based on the Electronic Interaction between PtPb and TiO₂, 229th ECS meeting, 2016.5.29-6.2, San Diego, US.

〔図書〕(計 2 件)

- (1) Takao Gunji, Futoshi Matsumoto, Electrocatalytic Activities of Bimetallic, Trimetallic, and Core-Shell-Structured Pd-based Materials, *Inorganics*, 7, 36 (2019).
- (2) 郡司貴雄, 田邊豊和, 松本 太, 金属間化合物ナノ粒子の電極触媒としての固体高分子形燃料電池への適用, *Acc. Mater. Surf. Res.*, 2(3), 89-100 (2017).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/matsumotolab/index8.html>

6 . 研究組織

研究代表者単独による研究

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。