

平成 30 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14397

研究課題名(和文)異種元素フレーム終端金属ナノ微粒子創製

研究課題名(英文)Fabrication of different-metal-frame-terminated metal nano-particles

研究代表者

和田山 智正 (WADAYAMA, TOSHIMASA)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：20184004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)： 固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード電極触媒に用いられるカーボン担持Pt(Pt/C)触媒は、Ptナノ微粒子のC担体から脱離や担体上における凝集を通して劣化する。Pt-Auナノ微粒子は、PEFC動作環境を模擬した電位サイクル負荷時に優れた構造安定性を示すことが報告されているが、ナノ微粒子最表面におけるAuの存在状態がナノ微粒子の構造耐久性に及ぼす影響については未解明である。本研究では高配向性グラファイト(HOPG)上にアークプラズマ堆積(APD)法を用いてAu/Ptナノ微粒子を作製し、その電気化学応答から表面Auの存在状態と触媒活性・耐久性との関係を検討した。

研究成果の概要(英文)： Pt-Au alloy and Pt-shell Au-core core-shell nanoparticles (NPs) show superior durability as the oxygen reduction reaction (ORR) catalysts for polymer electrolyte fuel cell (PEFC). However, the relation between surface atomic ratio and structural stability of the Pt-Au NPs under applying electrochemical potential cycling (PC) has yet to be further elucidated. In this study, Pt-Au NPs are synthesized by using arc-plasma deposition (APD) method onto highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrate in ultra-high vacuum. Then, ORR activities and electrochemical structural stabilities of the APD Pt-Au NPs are discussed.

研究分野：材料界面物性

キーワード：合金ナノ粒子 燃料電池 酸素還元反応 電極触媒 構造安定化 ナノフレーム終端

### 1. 研究開始当初の背景

金属あるいはその合金触媒は、単位質量あたりの反応表面積を極限まで高めるために、一般には担体に担持したナノ粒子として実用に供される。ナノ粒子表面はバルク金属(合金)よりも表面エネルギー(表面の配位不飽和結合による自由エネルギー)が高く、きわめて化学反応性に富むが、その実用化には、触媒調整直後の初期活性の高さに加え、動作環境下における耐久性との両立が不可欠である。ナノ粒子のエッジサイトに代表される配位不飽和部は、その大きな自由エネルギーにため反応活性に優れる。しかしその一方で、エッジサイトを基点とした局所構造の変化を誘起しやすい。その結果、ナノ構造が物理的・化学的に変化し不活性化(失活)することが実用上の問題となる。ナノ粒子構造は原子レベルで考えれば複雑かつランダムであり、その物性に関する議論は一般にナノ構造モデルに基づき行われる。例えばBallettoらは、ナノ粒子としてcubo-octahedron構造が最安定であることを理論計算に基づき明らかにした[1]。またHardeveldらは、cubo-octahedron表面における(111)、(110)、(100)ファセットの割合と平均粒径との関係を調べ、サイズ(平均粒径)が増大すると(111)ファセットの割合が相対的に増加することを示した[2]。ナノ粒子は表面ファセット(面方位)ごとに異なる反応活性を発現するが、例えば燃料電池反応の1つである酸素還元に対しては、Ptの最稠密(111)ファセットが活性と構造安定性に優れる。一方、担体に高分散担持され、反応表面積の大きなPtナノ粒子の場合、動作環境における電位変動のため互いに衝突・凝集し、反応表面積が低下して失活する。すなわち、触媒材料としての金属(合金)ナノ粒子の成否は、ナノ粒子表面ファセットの化学反応性と構造安定性の制御にある。従って、バルク合金構造や合金組成と触媒特性との関係に基づいて、ナノ粒子最表面構造を原子レベルで制御することは、新しい概念を有する触媒開発に向けてきわめて重要な知見を提供するとともに、高活性・高耐久性触媒に対する開発ロードマップを提示するための前提となる。一般的な電極触媒材料を考えると、反応表面積を大きくとり、粒子間の衝突・凝集を抑えるため、金属(合金)ナノ粒子をカーボンブラック等の導電性担体上に担持して用いられる。現状、担体担持ナノ粒子の合成は、金属錯体塩を化学還元する湿式法が多用される。最近では、スパッタ法などのドライプロセスによる触媒合成法も模索されている。例えば、担体を用いない新たな電極触媒としてNSTF(Nano Structured Thin Film)触媒[3]が挙げられる。NSTF構造はナノレベルの細毛を持った基板に、PtまたはPt合金薄膜を形成後、基板を除去して得られる。この方法によれば、カーボン担体を用いずに高表面積を有するPtあるいはその合金触媒を作製することができ

る。しかし、上記いずれの合成法においても、錯体溶液の利用が不可避であり、その過程でナノ粒子表面構造が変化し、Ptナノ粒子のエッジサイトをAu原子により選択的に終端した特異構造に対しては、電極触媒としての構造安定性(耐久性)を学術的に議論できない。

### 2. 研究の目的

本研究は、金属(合金)ナノ粒子を如何に構造安定化させるかという技術的課題の解決に向け、ドライプロセス技術を活用した高活性と高耐久性を両立する合金ナノ粒子の表面構造制御を目指す。具体的には、ナノ粒子のエッジサイトを異種原子により終端したナノフレーム構造の構築を目指す。その上で、作製したナノフレーム構造の電気化学環境における安定性を精査し、合成条件にフィードバックしてナノフレーム構造を実現する。より詳細に述べれば、化学的に最安定なAu原子によりPtナノ粒子の配位不飽和部であるエッジサイトを終端し「Auナノフレーム終端Pt微粒子」を合成し、さらにその局所構造を走査透過電子顕微鏡観察し、構造安定性(触媒耐久性)との関係を調査して、ナノフレーム化による触媒ナノ粒子の高耐久性を実証する。

### 3. 研究の方法

Ptナノ粒子を超高真空下( $\sim 10^{-8}$ Pa)において773Kに加熱したHOPG基板にAPD法を用いて堆積し、その後Auを所定量で追加APDしAu修飾Ptナノ粒子を作製した。さらにPt-CoおよびPt-Co-N合金ナノ粒子を超高真空下および窒素雰囲気下(0.7 Pa)において773 Kに加熱したHOPG基板にPtとCoを同時APDして作製した。作製したAu/Pt/HOPG, Au/Pt/Co/HOPG, Au/Pt/Co-N/HOPG試料は真空チャンバーから不活性雰囲気としたグローブボックスに大気暴露せず搬送し、電位サイクル負荷(0.6~1.0V vs. RHE, 10kPCs)による加速劣化試験を酸素飽和した0.1M HClO<sub>4</sub>中で行った。劣化加速試験前後における電気化学特性はサイクリックボルタンメトリ(CV)および回転ディスク電極法によるリニアスイープボルタンメトリ(LSV)測定によって評価した。劣化加速試験前後における試料の構造評価はX線回折(XRD)、走査トンネル顕微鏡(STM)、走査透過電子顕微鏡(STEM)及びX線光電子分光法(XPS)を用いて行った。

### 4. 研究成果

(1) 異種金属終端白金ナノ粒子合成装置  
本研究を遂行するために、研究室において設計したアークプラズマ蒸着(Arc-plasma deposition; APD)源およびバリアブルリークバルブを備えたUHV装置を用いた。装置の概略をFig. 1に示す。本装置は試料基板を成膜室に導入するための準備室と、APD源を備えた成膜室の2つのステンレススチール製チ

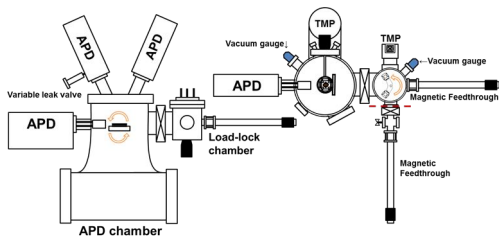


Fig.1 UHV-APD 装置模式図

チャンバーから構成されている。各チャンバー間の試料搬送はマグネットフィードスルー(MFT)機構により行われる。準備室は、ターボ分子ポンプ排気システムにより排気され、通常、真空度は約  $5 \times 10^{-6}$  Pa 以下に保たれており、基板導入時や作製試料を電気化学測定システムに搬送する際に利用する。また準備室側部にはフルレンジ真空計が備え付けられており、試料の導入・交換が必要な場合には準備室のみを大気開放して試料基板を導入・交換する。成膜室はターボ分子ポンプにより排気され、ヌードイオンゲージで測定したベースプレッシャーは、約  $5 \times 10^{-7}$  Pa である。準備室から搬送された HOPG 基板は成膜室中央に位置するマニピュレータのホルダ受けに MFT 機構を用いて挿入・固定される。ホルダ受け裏面に位置するパイロリティックグラファイト製ヒーターへの通電加熱により試料の熱処理が可能であり、ヒーター裏面に設置した熱電対により評価した、到達温度は 1373K 程度である。成膜室上部および側部にはナノ粒子を基板上に堆積するためのアークプラズマ蒸着源(アルバック理工: ARL-300)が計 3 基装着され、目的に応じたナノ構造の構築が可能となっている。

## (2) Au 表面修飾 Pt ナノ構造の電気化学特性

本研究においては、Pt あるいはその合金ナノ構造の安定化手法として、ナノ粒子表面の配位不飽和サイトを化学的に安定な Au で修飾することを考案し、その有効性を精査することを通じてフレーム終端の成否を判断した。具体的には、Pt と Au を逐次 APD により Au 修飾 Pt ナノ構造をモデル触媒として作製し、その ORR 特性評価を通じて Au 堆積量と Au 修飾ナノ構造の発現する ORR 活性との関係を調査して、フレーム終端を検証した。

合金系触媒を検討する上で、熱力学的平衡を満たす合金ナノ構造の理解は極めて重要である。Au-Pt 二元系合金のバルク状態図から、この合金系は規則相を形成しない二相分離系であるとわかる。このとき、Au マトリクスに対して Pt は 15%程度固溶するが、一方で、Pt リッチ側では 1273K 以下では Au は Pt マトリクス中にほとんど固溶しない。ナノ粒子の場合、粒径が  $R=20$  nm から 2.5 nm へと小さくなるにつれて、Pt と Au の表面エネルギーの差が微細構造に反映され、Pt リッチ側において Au の固溶量は増大すると

考えられる。実際に Braidy らは、5 nm の粒径を持つ Pt-Au 合金ナノ粒子における 800K における Au の Pt への固溶度は 3%程度であると報告している[1]。このような二相分離の合金系では、Pt と Au の表面偏析の違いもまた考慮する必要がある。表面偏析は各元素の表面エネルギーの差を駆動力に起こる現象で、より表面エネルギーの小さい元素が選択的に表面偏析する現象である。Ruban らの密度汎関数法を用いた最稠密構造を有する遷移金属表面上に堆積した遷移金属原子の表面偏析エネルギーの計算結果によれば、バルク Pt 上に堆積した Au は表面に強く偏析する傾向がある[2]。以上から、本研究では Pt の反応表面積の低下を極力抑え、Au の表面偏析を促進させる観点から Au 堆積時の基板温度を 773K とし、Pt ナノ粒子表面の Au 原子による修飾を目指した。

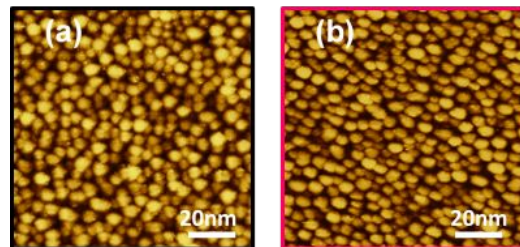


Fig.2 (a)APD-Pt/HOPG 試料(Pt<sub>100</sub>)および (b) Au 修飾 Pt ナノ構造

Fig. 2 に(a)APD-Pt/HOPG(Pt<sub>100</sub>)と(b)Au を逐次 APD して作製した試料の STM 像を比較して示す。いずれの試料も平均粒径は 4 nm 程度であり、逐次 APD した Au 原子は HOPG 基板上的 Pt ナノ粒子の形態にほとんど影響を及ぼさないと見える。

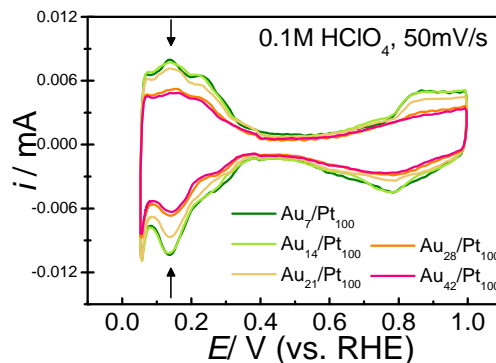


Fig.3 Au 修飾 Pt ナノ構造の CV

Fig. 3 に Au 修飾 Pt ナノ構造試料のサイクリックボルタモグラム(CV)を示した。Au 堆積量が Au<sub>7</sub>/Pt<sub>100</sub> から Au<sub>42</sub>/Pt<sub>100</sub> へ増加するにともない、水素および酸素種の吸脱着による電流応答(電荷量)は減少した。この電荷量の低下は単味 APD-Au 試料の CV との比較から、Pt 原子の溶液露出面積(電気化学表面積)に対応すると考えられる。すなわち、Pt ナノ粒子に対して逐次 APD した Au 原子は、Pt ナノ粒子の表面に偏析して存在することが

考えられる。さらに Au 修飾 Pt ナノ構造の水素波領域(0.05 ~ 0.35V)に現れる 図中矢印で示した Pt の (110)原子配列(ナノ粒子のコーナー・エッジ部に相当)に対応する電流応答は、Au 堆積量増加に強く依存し、堆積量の増加にともなって減少する。このレドックスピークは、Pt ナノ粒子表面のコーナーやエッジに代表される配位不飽和サイトに対応すると考えられる。STM 観察の結果(Fig. 1)から、粒径変化による粒子表面のサイト割合が変わらないとすれば、0.13 V のレドックスピークの縮小は Pt の配位不飽和サイトに逐次 APD した Au 原子が優先的に位置していることを示唆しているといえる。

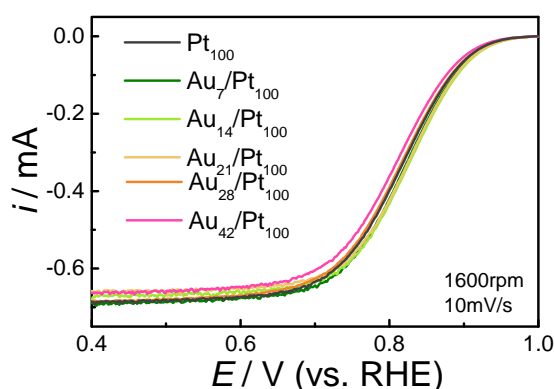


Fig.4 Au 修飾 Pt ナノ構造の LSV

Fig. 4 に Fig. 3 の CV に対応するリニアスイープボルタモグラム(LSV)測定結果をまとめて示す。回転電極の回転数はすべて 1600 rpm である。LSV における応答電流は電極触媒活性評価の指標であり、曲線が高電位側にシフトするほど酸素還元反応活性が高いといえる。図から明らかなように、CV に比較すれば LSV では Au 堆積量に依存した変化に乏しい。このことは Pt の溶液へ露出面積(電気化学表面積)と LSV の 0.9 V における電流から見積もった ORR 活性( $i_k$ )が直接対応していないことを示している。この活性の Au 堆積量依存性に対して、より詳細な議論を行うため、ECSA から面積比活性を算出し、Au 堆積量との関係として棒グラフにまとめたものを Fig. 5 に示す。

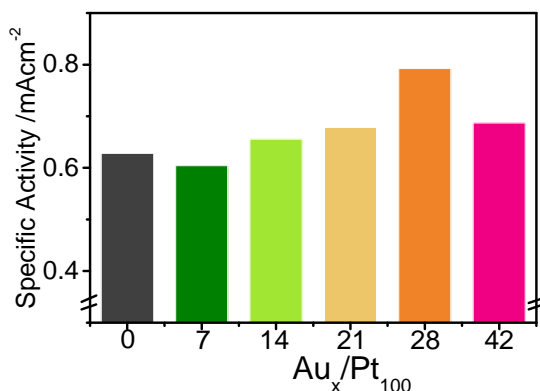


Fig.5 Au 修飾 Pt ナノ構造の面積比活性

Au 修飾 Pt ナノ構造の面積比活性は、Fig.5 に示したように Au<sub>28</sub>/Pt<sub>100</sub> の場合に最大値をとる Au 堆積量に対して噴火山型(volcano)の活性序列を示している。Au は 5d 軌道を電子が満たしている化学的に安定な金属であり、Pt に対しては電子的な影響をほとんど与えない[3]ことが知られている。そこで、合金元素(Au)による Pt への電子的相互作用(ligand effect)がないものと仮定し、Au の存在している Pt ナノ粒子の表面サイトについて以下考察する。

### (3) 配位不飽和サイトのナノフレーム 終端

UHV 中にて清浄化した Au 修飾 Pt ナノ構造の電極触媒特性は、Au 原子が Pt ナノ粒子表面のどのサイトに存在するか、言い換えればどのような配位数をとるかによって変化すると考えられる[4]。理論計算によれば、配位数の低いコーナーやエッジ部に位置する Pt 原子はテラス部に比較し表面エネルギーがより大きく、酸素吸着種との結合エネルギーが大きいため、その結果として ORR 活性が低下すると推定されている[5]。Au 修飾 Pt ナノ構造における面積比活性の変化は、逐次 APD した Au 原子が Pt ナノ粒子内部と表面に位置する場合のエネルギー差(安定性)に加えて、表面サイトの違いによる表面エネルギー差にも依存して偏析することを考慮する必要がある。Deng らは理論計算(第一原理計算: DFT)を用いて、Au-Pt 合金ナノ粒子においては、表面 Au 原子が配位数の小さい Pt 表面から選択的に析出することを示している[6]。この計算結果に基づいて本研究における実験結果を考察すると、逐次 APD した Au 原子は Pt ナノ粒子表面のコーナー部(配位数: 6)やエッジ部(配位数: 7)に優先的に位置し、堆積量の増加にともなって(100) (配位数: 8)や(111) (配位数: 9)原子配列を有するテラス部を埋めていくと考えられる。また兒玉らの Pt(755)単結晶基板上への Au を化学析出させて評価した ORR 活性変化によれば、(110)ステップ上に Au が偏析する傾向にある[7]。したがって、本研究における Pt ナノ粒子系においても、Au を逐次 APD し熱偏析させた場合、コーナーやエッジ部などの配位不飽和サイトに Au 原子が優先的に位置していることは十分に考えられる。

本研究で APD 法を用いて作製した Au 修飾 Pt ナノ構造試料のナノ粒子モデルを考える。ナノ粒子において各サイトが粒子表面に占める割合は粒径に強く依存しており、配位数の小さいコーナーやエッジ部の割合は、粒径が小さくなるにつれて増加することが知られている[8]。例えば本研究における APD-Pt の代表的平均粒径である 4 nm のとき、(111)以外の原子配列(表面サイト)の比率は 35%程度であり、堆積 Au 原子がすべて Pt ナノ粒子表面に単原子層偏析すると仮定すれば、計算上は Au<sub>28</sub>Pt<sub>100</sub>(=Au<sub>22</sub>Pt<sub>78</sub>)の仕込



み組成比で配位不飽和サイトに位置する Pt を被覆(あるいは置換)できる。

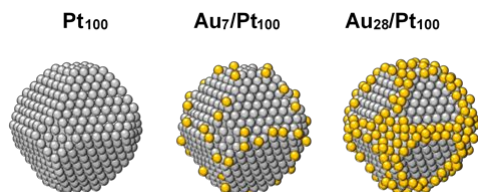


Fig.6 Au 修飾 Pt ナノ粒子の構造モデル

以上の考察に基づいて、本研究で作製した Pt<sub>100</sub>、Au<sub>7</sub>/Pt<sub>100</sub>、Au<sub>28</sub>/Pt<sub>100</sub> の仕込み組成における試料のナノ粒子モデルを Fig.6 に示した。したがって、Pt ナノ粒子への Au の APD 追加堆積により、ナノフレーム終端 Pt ナノ粒子が合成できたと結論した。

#### 参考文献：

- [1] N. Braidy, et al., *Acta Mater.* **56**, (2008) 5972-5983.
- [2] A. V. Ruban, et al., *Phys. Rev. B.* **59**, (1999) 15990-16000.
- [3] B. Hammer, *Nature.* **376**, (1995) 238-240.
- [4] S.W. Lee, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, (2010) 1316-1320.
- [5] A.B. Anderson, et al., *J. Phys. Chem. C.* **117**, (2013) 41-48.
- [6] L. Deng, et al., *J. Phys. Chem. C.* **114**, (2010) 11026-11032.
- [7] K. Kodama, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **138**, (2016) 4194-4200.
- [8] R. Van Hardeveld, et al., *Surf. Sci.* **15**, (1969) 189-230.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計2件)

- 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), 1247-1252. 査読有
- S. Takahashi, N. Takahashi, N. Todoroki, T. Tanabe, T. Wadayama, "Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Pt/TaN<sub>x</sub> Model Catalysts Fabricated in Ultra-High-Vacuum", *ECS Transactions*, **75**, (2016), 821-826. 査読有

##### [学会発表](計7件)

妙智力也、長尾哲朗、府金裕亮、高橋俊太郎、轟直人、和田山智正、「Pt シェル

-Ta 炭化物コアモデルナノ粒子のドライプロセス合成と電極触媒特性」、電気化学学会第 85 回大会、東京理科大、東京、2018/3/9.

長尾哲郎、高橋俊太郎、Felix Feiten、脇坂祐輝、轟直人、妙智力也、関澤央輝、坂田智裕、東晃太郎、宇留賀朋哉、岩澤康裕、朝倉清高、和田山智正、「Pt-Co 合金ナノ粒子の酸素還元反応耐久性に対する表面 Au 修飾の影響」、電気化学学会第 85 回大会、東京理科大、東京 2018/3/9. 轟直人、高橋俊太郎、川口浩太郎、和田山智正、「アークプラズマ蒸着法により合成した Pt 基合金ナノ粒子の燃料電池電極触媒特性」、日本金属学会 2017 年秋期講演大会、北大、札幌、2017/9/7.

妙智力也、金子聡真、高橋俊太郎、田邊匡生、轟直人、和田山智正、「アークプラズマ堆積した Pt/Co ナノ構造の酸素還元反応特性」、日本金属学会 2017 年秋期講演大会、北大、札幌、2017/9/6. 高橋俊太郎、千葉洋、高橋直己、川口浩太郎、轟直人、和田山智正、「アークプラズマ合成した Au 修飾 Pt-Co 合金ナノ粒子の酸素還元反応特性」、電気化学学会第 84 回大会、首都大学東京、八王子、2017/3/27.

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、2016/11/29.

S. Takahashi, N. Takahashi, N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Pt/TaN<sub>x</sub> Model Catalysts Fabricated in Ultra-High-Vacuum", *PRiME2016*, Honolulu, USA, 2016/10/5.

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

和田山 智正 (WADAYAMA TOSHIMASA)  
東北大学・大学院環境科学研究科・教授  
研究者番号：20184004

##### (4)研究協力者

高橋 俊太郎 (TAKAHASHI SHUNTARO)  
東北大学・大学院環境科学研究科・大学院生