

令和 4 年 6 月 26 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05657

研究課題名(和文) Pt系金属間化合物触媒のd-バンドセンターのチューニングによるORR活性の向上

研究課題名(英文) Improvement of ORR with optimization of d-band center of Pt-based ordered intermetallic compound catalysts

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸素還元反応の活性を十分に向上するために、白金ナノ粒子の電子状態と酸素還元反応の関係性を明らかにすることを目的とした。遷移金属酸化物 ( $MO_x$ ,  $M = Ti, Nb, Ta, W, Y$  and  $Zr$ ) および遷移金属を二種類用いた複合遷移金属酸化物 ( $M1M2O_x$ ;  $M1M2 = TiNb, NbTa, \text{ and } TaW$ ) 上に白金ナノ粒子を担持させることにより、酸素還元反応を様々に変化させた電極触媒を調製した。白金ナノ粒子の電子状態と酸素還元反応の関係は従来から予想されている火山型の関係を示すことが明らかとなった。また、白金/TiNbO<sub>x</sub> において最大活性を観察することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、CO<sub>2</sub>を削減し水素(H<sub>2</sub>)を主とするエネルギー構成が進んでいることで、中低温での作動を可能とし、H<sub>2</sub>と酸素(O<sub>2</sub>)から高効率で電気エネルギーが得られる固体高分子形燃料電池(PEFC)に注目が高まっている。しかし、現在のPEFCの正極側で生じる酸素還元反応(ORR)の触媒として用いられているカーボンブラック(CB)上に担持した白金(Pt)触媒(Pt/CB)は、ORRで高い過電圧が生じること触媒の劣化に関して問題視されている。本研究において従来のPt/CBに比べ、触媒活性と触媒耐久性を両立する触媒を開発した。この研究成果は他の触媒開発においても研究開発の参考になるものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, in order to develop sufficient ORR activity, clarification of the correlation between the electronic state and the activity of the electrocatalysts was examined.

Therefore, Pt deposited on a series of transition metal oxides ( $MO_x$ ,  $M = Ti, Nb, Ta, W, Y$  and  $Zr$ ) and transition metal oxide composites ( $M1M2O_x$ ;  $M1M2 = TiNb, NbTa, \text{ and } TaW$ ) formed on conducting cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs) and PtX ( $X = Co, Fe, Ni$  and  $Pb$ ) /CB were prepared. The ORR activities and d-band centers of the electrocatalysts prepared were evaluated with electrochemical and spectroscopic experiments. Because of the so-called strong metal-support interactions (SMSI), the significantly increased ORR activity was attained in 0.1 M HClO<sub>4</sub>, compared with the Pt NPs deposited on CB and CSCNT. Their ORR activities on Pt NPs/ $MO_x$ /CSCNT and Pt NPs/ $M1M2O_x$  /CSCNT were found to significantly depend on the atomic ratio of M1 and M2 in  $M1M2O_x$  as well as the type of metal oxide support.

研究分野：電気化学 触媒化学

キーワード：燃料電池 酸素還元反応 d-バンドセンター 担持体

### 1. 研究開始当初の背景

現在、CO<sub>2</sub>を削減し水素(H<sub>2</sub>)を主とするエネルギー構成が進んでいることで、中低温での作動を可能とし、H<sub>2</sub>と酸素(O<sub>2</sub>)から高効率で電気エネルギーが得られる固体高分子形燃料電池(PEFC)に注目が高まっている。しかし、現在のPEFCの正極側で生じる酸素還元反応(ORR)の触媒として用いられているカーボンブラック(CB)上に担持した白金(Pt)触媒(Pt/CB)は、ORRで高い過電圧が生じること、および触媒の劣化に関して問題視されている。燃料電池のより広い実用化には、触媒活性が高く、その活性が持続できる特性を有する電極触媒を開発することが急務である。

### 2. 研究の目的

現在までに、ORR活性や担持体の耐久性に関する議論は、担持体においては、金属-担持体相互作用(SMSI)によるPtの触媒活性の向上、Ptのd-バンドセンターの位置とORR触媒活性との相関など様々な研究が多く報告されている。しかし、ORR中での高電位による触媒の溶出や、担持体をカーボンより安定な金属酸化物にした際に、抵抗が高く十分な活性が得られていないなど、十分な結果が得られていない。そこで、これらの問題点を解決するために、カップスタックカーボンナノチューブ(CSCNT)表面に金属酸化物 MO<sub>x</sub>(M=Ti, Nb, Ta, W, etc.)を担持させ、さらにそのMO<sub>x</sub>を担持体として使用し、Ptを析出させてPt/MO<sub>x</sub>/CSCNTを合成することにより電解液やO<sub>2</sub>と反応する界面がカーボンより安定な金属酸化物で覆われているため高電位における反応面の酸化を抑えることで従来のPt/CBよりも耐久性が高くでき、なおかつCSCNTの表面に金属酸化物を担持させることで金属酸化物の層を薄く形成することが可能であり、また内部にCSCNTが存在することで導電体となり金属酸化物を担持体を使用することによる高い抵抗の問題も解決されPt/MO<sub>x</sub>あるいはPt/M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>よりも触媒活性が高くなると考えられる。また、金属酸化物とPtとの電子的相互作用で、PtのORR活性が向上すると期待できる。

### 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と各金属の前駆体である金属アルコキシドを目的の割合になるように2-プロパノール溶媒に加え1h攪拌した後、H<sub>2</sub>Oを添加し熱処理を施すことによってMO<sub>x</sub>/CSCNT(or M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/CSCNT)を得た。Pt/MO<sub>x</sub>/CSCNT(or M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/CSCNT)の合成は光析出法を用いてMO<sub>x</sub>/CSCNT(or M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/CSCNT)を分散させた水溶液中にPtの前駆体(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)を添加し、犠牲試薬としてメタノールを使用し紫外光を6h照射することによって行った(Fig. 1)。合成したNafionを用いてグラッシーカーボン(GC)電極に過塩素酸溶液中、O<sub>2</sub>飽和、1600 rpm、5 mVs<sup>-1</sup>の条件で回転電極ボルタンメトリーにより行った。また、各試料の表面観察にはSTEM-EDSを用

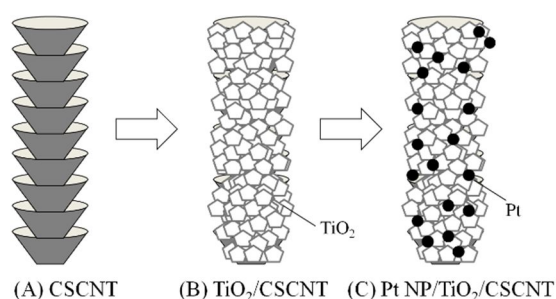


Fig. 1 Schematic description of (A) CSCNT, (B) TiO<sub>2</sub>/CSCNT and (C) Pt/TiO<sub>2</sub>/CSCNT.

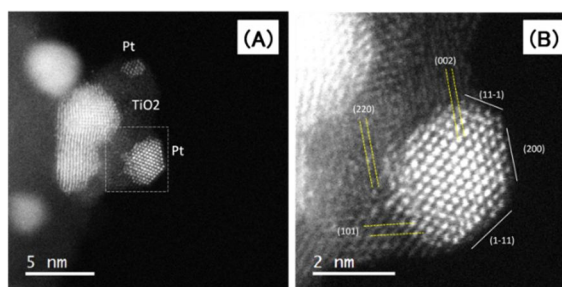


Fig. 2 HAADF-STEM images of Pt/TiO<sub>2</sub>/CSCNT samples with (A) Low- and (B) high-magnification. The high-magnification image in (B) was collected from the selected areas denoted by the dotted square in (A).

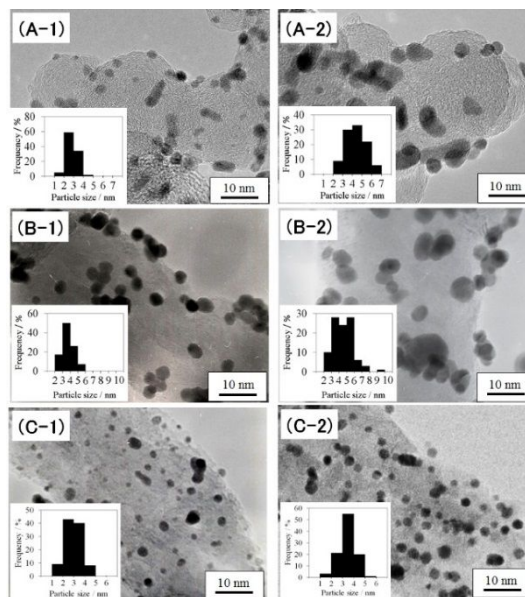


Fig. 3 TEM images of (A) Pt/CB, (B) Pt/CSCNT and (C) Pt/TiO<sub>x</sub>/CSCNT obtained (1) before and (2) after 2000 potential cycles in the potential region from 0.05 to 1.1 V (vs. RHE).

照射することによって行った(Fig. 1)。合成したNafionを用いてグラッシーカーボン(GC)電極に過塩素酸溶液中、O<sub>2</sub>飽和、1600 rpm、5 mVs<sup>-1</sup>の条件で回転電極ボルタンメトリーにより行った。また、各試料の表面観察にはSTEM-EDSを用

いて Pt および各金属元素のマッピングを行った。さらに、電子状態の評価には XPS を用いて Pt の価電子帯領域のスペクトルを得ることで  $d$ -バンドセンターの値を算出し、活性と  $d$ -バンドセンターとの相関性を評価した。

#### 4. 研究成果

Fig. 2 は走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて、合成した Pt/TiO<sub>x</sub>/CSCNT における Pt と TiO<sub>x</sub> の界面を観察した結果である。Pt ナノ粒子は凹凸が激しい TiO<sub>x</sub> 表面にめり込んだ形で析出していることが観察できる。このサンプルを用いて ORR 活性や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および ORR が進行する電位において高い耐久性を示した。そこで触媒活性の耐久性を確認するために ORR を 2000 サイクル行った後の Pt ナノ粒子の析出状態を観察したところ (Fig. 3)、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わかる。一方、Pt/TiO<sub>x</sub>/CSCNT においては粒子の大きさがほとんど変化なく、ORR を繰り返しおこなうことにより、Pt 粒子の凝集、担持体の酸化などが起こらないことが確認できた。

Pt/M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/CSCNT の評価において XPS を用いた測定を行うと同一のサンプルからそれぞれ二種の元素のピークが得られたことから CSCNT 上でそれぞれの金属酸化物が積層していることが分かる。

Pt/NbTiO<sub>x</sub>/CSCNT と NbTiO<sub>x</sub>/CSCNT の差スペクトルから Pt の  $d$ -バンドセンター値を評価した。Ti に対して混合させる Nb の割合を増加させることで  $d$ -バンドセンターの値も変化していることが判明した。また、 $d$ -バンドセンターの値と ORR 活性のプロットより、Pt/CB の  $d$ -バンドセンター値よりも約 0.2 eV 小さい触媒 (g) が最も高い ORR 活性を有する火山型の関係が得られた (Fig. 4)。これは DFT 計算を用いて予測されている理論的な結果と一致する。このときの触媒 (g) は担持体である NbTiO<sub>x</sub> の割合が Nb:Ti=6.6:1 の状態であった。このことから金属酸化物を担持体としているときその金属の割合を変化させることで ORR 活性を向上させることが可能であると判明した。以上の結果から、二種類の遷移金属を用いた金属酸化物担持体に Pt を担持させることでの Pt の価電子帯領域の電子状態を変化させることによる ORR 活性の向上を確認することができたと同時に ORR 触媒において触媒表面における電子状態を調整することが ORR 活性の向上に大きな影響を与えることが判明した。一方で今回得られた結果からは触媒全体の電子状態であり局所的な情報は得られていない。そこでもう一つの試みとして TEM-EELS を用いた Pt ナノ粒子、Pt ナノ粒子と金属酸化物の界面、金属酸化物しか観察されない領域における Pt および金属元素の EELS スペクトルと組成比の分布などのデータを得ることにより、局所的な電子状態の変化を追跡し Pt-金属酸化物間の電子的相互作用の情報を得ることができる。得られた EELS スペクトルからは TiO<sub>2</sub> のスペクトルが顕著に見られ、Pt

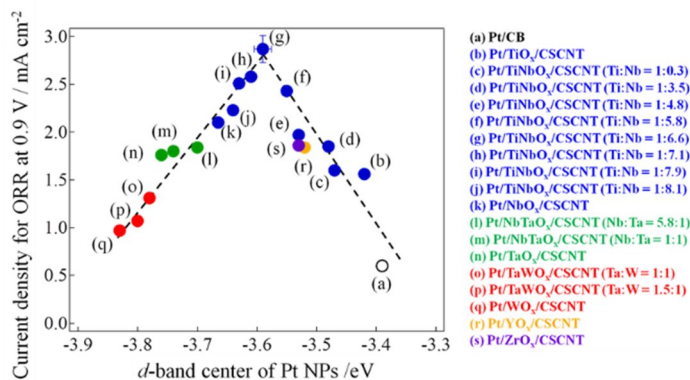


Fig. 4 Relationship between  $d$ -band center of the Pt NPs and current density at 0.9 V (vs. RHE) for the ORR.

Figure 5 shows a comparison between Ti L<sub>2,3</sub>-edge EELS spectra for (A) TiO<sub>x</sub>, (B) Pt/TiO<sub>x</sub>, (C) NbTiO<sub>x</sub>, and (D) Pt/NbTiO<sub>x</sub>/CSCNT. The left side of the figure contains two TEM images: the top one is for Pt/TiO<sub>x</sub>/CSCNT with labels (A) and (B), and the bottom one is for Pt/NbTiO<sub>x</sub>/CSCNT with labels (C) and (D). Both images include a 50 nm scale bar. The right side of the figure shows the Ti L<sub>2,3</sub>-edges EELS spectra, plotting intensity in arbitrary units (a. u.) against energy loss in eV (440 to 465). The spectra are stacked vertically: (A) TiO<sub>x</sub> (black), (B) Pt/TiO<sub>x</sub> (red), (C) NbTiO<sub>x</sub> (blue), and (D) Pt/NbTiO<sub>x</sub>/CSCNT (green). Arrows in the spectra indicate the shift of the Ti L<sub>2,3</sub>-edge peaks.

Fig. 5 Comparison between Ti L<sub>2,3</sub>-edge EELS spectra for (A)TiO<sub>x</sub>, (B)Pt/TiO<sub>x</sub>, (C)NbTiO<sub>x</sub> and (D)Pt/NbTiO<sub>x</sub>/CSCNT.

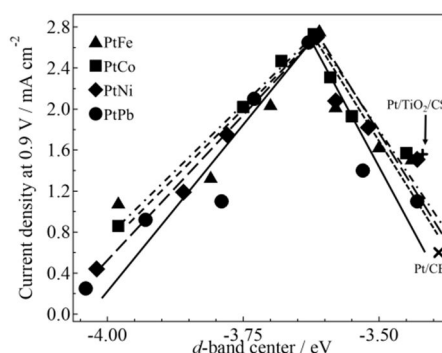


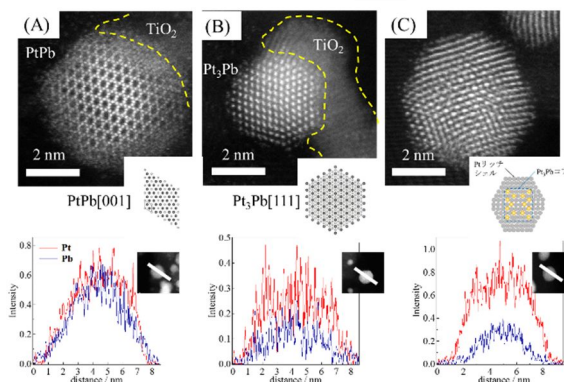
Fig. 6 Relationship between  $d$ -band center and current density at 0.9 V (vs. RHE) for the ORR on PtPb-(●), PtFe-(▲), PtCo-(■), PtNi-(◆) Pt-(○)/TiO<sub>2</sub>/CSCNT, and Pt/CB(×).



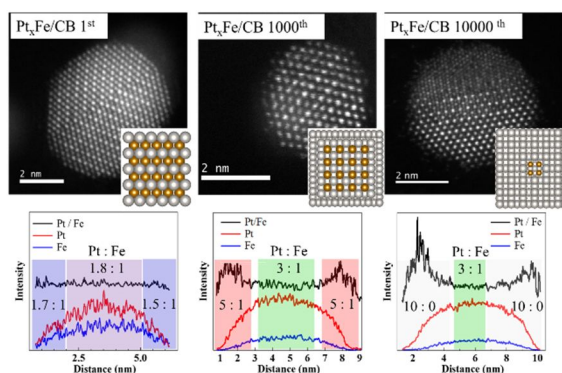
担持している界面とPtが担持していない領域ではピークのシフトが見られた(Fig. 5)。しかし、他の元素の情報についての検出は、現在、使用したTEM-EELSでは困難であると判明した。Ptのスペクトルはより低いエネルギー域でピークが見られるが低いエネルギー域ではカーボン材料からの情報である共役電子のピークが得られ、また電子の向きにおいてもスペクトルに変化が見られるため触媒の形状における情報が顕著に得られてしまうためPtのスペクトルを分離することが困難である。また、Ptのより内殻の電子の情報は非常に高いエネルギー域でありTEM-EELSでの検出が不可能であった。そこでより高性能な電子顕微鏡のARM-200Fを使用することでPtや金属酸化物の元素のスペクトルを得た。

ORR活性の変化を評価したところ、PtX/TiO<sub>x</sub>/CSCNT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Pt/TiO<sub>x</sub>/CSCNT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、XPSを用いてPtのd-バンドセンターの位置を評価したところ、サイクルを重ねることによってX元素の溶出によって電極触媒の電子状態および触媒活性に変化が見られ、従来報告しているような火山型のプロットが確認でき、頂点の位置がどの試料においても一致する結果が得られた(Fig. 6)。この結果から、Ptのd-バンドセンターの位置がORR活性を決定する因子の一つでありPt合金触媒においても、d-バンドセンターの位置を調節することにより、それぞれの触媒におけるORRの最大活性が得られることが明らかになった。

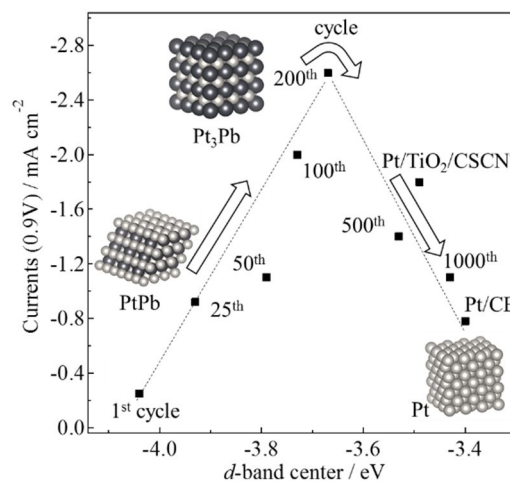
カップスタックカーボンナノチューブ(CSCNT)の表面上にTiO<sub>x</sub>を析出させ、TiO<sub>x</sub>上にPtを析出させてPt/TiO<sub>x</sub>/CSCNTを合成することで従来のPt/CBよりもORR活性が向上することを明らかにしてきた。また、Pt/TiO<sub>x</sub>/CSCNTに第二元素として鉛(Pb)を添加した触媒では、電位を掃引することでPbが溶出し、それに伴って活性に変化が起こりORR活性とPtのd-バンドセンターの間に火山型の関係が見られることが判明している。これは、Pt-TiO<sub>x</sub>およびPt-Pb間における電子的相互作用によるものであり、これまでもORR電極触媒活性とPtの電子状態の相関関係について多くの報告がある。そこで、PtおよびPtに第二元素X(X=Pb, Fe, Co)を添加したPt-Xナノ粒子をCBに担持させ電位を印加することで第二元素を溶出させてPtとの組成比を変化させることによるPtの5d軌道の変化とORR活性の向上の検討、表面電子状態の評価及びTEMによる表面観察を行った。合成したPtPb/TiO<sub>x</sub>/CSCNT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。特に、200 cycle電位を掃引させた触媒は、これまでに合成したPt電極触媒よりも高いORR活性を示していた。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、それぞれのサンプルで



**Fig. 7** HAADF-STEM of (A) as-prepared, ordered intermetallic PtPb /TiO<sub>x</sub>/CSCNT, (B) samples after 200 and (C) 500 cycles. EDS line profiles of Pt and Pb are along with the position of the scan line used shown in STEM images.



**Fig. 8** HAADF-STEM of as-prepared ordered intermetallic PtFe/CB and samples after 1000 and 10000 cycles. EDS line profiles of Pt (red line) and Fe (blue line) are along with the position of the scan line used shown in STEM images.



**Fig. 9** Relationship between the d-band center and activity of PtPb /TiO<sub>2</sub>/CSCNT catalysts.

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、それぞれのサンプルで

表面の状態が異なることが確認できた(Fig. 7)。また、他の Pt-X ナノ粒子においても 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た(Fig. 8)。PtPb ナノ粒子の初期サイクルのサンプルは Pt/CB 及び Pt/TiO<sub>x</sub>/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. 9 からは 200 cycle サイクル後のサンプルである Pt<sub>3</sub>Pb 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。

#### 研究業績

- [1] 「PtX 金属間化合物ナノ粒子における X 元素の脱離度合いと酸素還元電極触媒活性との関係」 *燃料電池(The Journal of Fuel Cell Technology)*, 19 (4), 91-99 (2020).
- [2] “Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt by Tuning its *d*-Band Center via Transition Metal Oxide Support Interactions” *ACS Catalysis*, 11(15), 9317–9332 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 安藤 風馬, 田邊 豊和, 郡司 貴雄, 松本 太	4. 巻 19 (4)
2. 論文標題 PtX金属間化合物ナノ粒子におけるX元素の脱離度合いと 酸素還元電極触媒活性との関係	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Fuel Cell Technology	6. 最初と最後の頁 91-99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Fuma Ando, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Isao Fukano, Hector D. Abru&#241;a, Jianfei Wu, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto	4. 巻 11
2. 論文標題 Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt by Tuning its d-Band Center via Transition Metal Oxide Support Interactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 9317-9332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c01868	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 F. Matsumoto, F. Ando, T. Gunji, T. Ohsaka
2. 発表標題 Improvement of ORR Activity and Durability of Pt Electrocatalyst Nanoparticles Anchored on TiO <sub>2</sub> /Cup-Stacked Carbon Nanotube in Acidic Aqueous Media
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 F. Ando, T. Gunji, T. Ohsaka, F. Matsumoto
2. 発表標題 Tuning of d-Band Center of Platinum Nanoparticles By Chaning Transition Metal Oxide Support Materials for Enhancement of Oxygen Reduction (2)
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安藤風馬, 郡司貴雄, 大坂武男, 松本 太
2. 発表標題 電極触媒表面の電子状態のチューニングによるORR活性の向上に関する検討
3. 学会等名 第30回キャラクタリゼーション講習会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安藤 風馬, 郡司 貴雄, 大坂 武男, 松本 太
2. 発表標題 電極触媒表面の電子状態のチューニングによるORR活性の向上に関する検討
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安藤 風馬, 郡司 貴雄, 大坂 武男, 松本 太
2. 発表標題 ORR活性の向上のための金属酸化物担持体とPtナノ粒子の電子的な相互作用によるPt d-バンドセンターのコントロール(2)
3. 学会等名 電気化学会第88回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takao Gunji, Hiroya Ochiai, Yu Isawa, Futoshi Mstsumoto
2. 発表標題 Conversion of Carbon Dioxide to Formic Acid over Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> with a SnO <sub>2</sub> Shell Layer
3. 学会等名 Electrochem-2019 conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安藤風馬、大坂武男、松本 太
2. 発表標題 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
3. 学会等名 KISTEC Innovation Hub
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安藤風馬、郡司貴雄、大坂武男、松本 太
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第12回 新電極触媒シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安藤 風馬, 郡司 貴雄, 大坂 武男, 松本 太
2. 発表標題 ORR活性の向上のための金属酸化物担持体とPtナノ粒子の電子的な相互作用によるPt d-バンドセンターのコントロール
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安藤風馬、郡司貴雄、大坂武男、松本 太
2. 発表標題 In Electrochemical Dealloying of Ordered Intermetallic Platinum-Lead (PtPb) Nanoparticles Supported on TiO <sub>2</sub> -Deposited Cup-Stacked Carbon Nanotube for Highly Efficient Catalysis Toward Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media
3. 学会等名 第37回電気化学会関東支部夏の学校
4. 発表年 2019年



〔図書〕 計1件

1. 著者名 松本太、郡司貴雄	4. 発行年 2020年
2. 出版社 御茶の水書房	5. 総ページ数 80
3. 書名 化学の魅力	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------