

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

安藤風馬

現在、CO₂を削減し水素(H₂)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、H₂と酸素(O₂)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、酸素還元反応(ORR)で高い過電圧が生じることや触媒の劣化に関して問題視されている。

現在までに、ORR 活性や担持体の耐久性に関して、Pt の *d*-バンドセンターの位置と ORR 触媒活性との相関や、担持体の金属-担持体相互作用(SMSI: Strong-Metal-Support-Interaction)による Pt の触媒活性の向上など様々な研究が報告されている。しかし、PEFC の起動/停止時における高電位による触媒の溶出や、担持体を金属酸化物にしたことによる高い電気抵抗によって、十分な活性が得られていないなど、様々な問題点が挙げられている。そこで、これらの問題点を解決するために、カップスタック型カーボンナノチューブ(CSCNT)の表面上に金属酸化物 MO_x (M=Ti, Nb, Ta, W, etc.)を薄くコーティングし、その MO_x 表面上に Pt を析出させることにより、Pt/MO_x/CSCNT を合成し、表面を金属酸化物による耐久性の向上および SMSI 効果による Pt との相互作用による触媒活性の向上が期待できる。また、Pt 系合金を合成し、電位を掃引することによる脱合金化のデメリットを利用し、電位サイクルにおける Pt 系合金の表面組成の変化と *d*-バンドセンターの変化、加えて上記の変化に伴う ORR 活性の変化を同一の電極触媒での検討を行うことで、電極触媒における触媒活性と触媒粒子の電子状態の相関性を得ることが可能であると考えた。

本論文において、第 3 章の 3.1 項では Pt/MO_x/CSCNT 触媒を合成するためのアプローチとして、担持体に比較的合成が容易な TiO_xを使用した TiO_x/CSCNT を合成し、Pt を TiO_x表面上に析出させた Pt/TiO_x/CSCNT 触媒の触媒活性および触媒耐久性の両面の向上を検討した。合成した Pt/TiO_x/CSCNT の触媒活性および触媒耐久性を評価したところ、従来の Pt/CB に比べて高い触媒活性及び耐久性を示した。要因として、触媒活性の向上は、Pt-TiO_x間における SMSI 効果によって Pt の電子状態が変化したこと、耐久性の向上については、CB よりも高い耐久性を有する TiO_xの表面上に Pt が析出したことによって、Pt の凝集や溶出を防ぎ、表面を TiO_xにすることによって担持体の酸化を防ぐことができたと考えられる。

3.1 項の結果を踏まえて 3.2 項では Pt の担持体に、 MO_x/CSCNT を使用することで同様な効果が得られると予想し、Pt を MO_x 表面上に析出させた $\text{Pt}/\text{MO}_x/\text{CSCNT}$ 触媒の触媒活性および触媒耐久性の両面の向上を検討している。担持体として MO_x を用いることで、 Pt/CB よりも高い耐久性を得るとともに、Pt- MO_x 間における SMSI 効果によって Pt の電子状態が変化し、Pt の d -バンドセンターがシフトする結果が得られた。また今回の結果では、 d -バンドセンターが Pt/CB よりも 0.3 eV ダウン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。このことから 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が得られた。

3.2 項において、P を金属酸化物に担持させることで、Pt の電子状態を制御し、ORR 活性を向上させることができることを明らかにした。一方で、検討した金属酸化物では ORR で最大活性を示すと示唆される電子状態の触媒を合成することができなかった。そこで 3.3 項では、二種類の遷移金属(M_1 および M_2)の種類および元素比を適切に選択し、合成した遷移金属酸化物複合材料($\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$)を、Pt の担持体として使用することで、Pt の電子状態を制御ができないか検討している。 $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ に担持させることで Pt の d -バンドセンターをチューニングできることが判明し、ORR で最大活性を示すと示唆される電子状態の触媒を合成することができた。また今回の XPS や EELS の結果から、金属酸化物担持体から Pt への電子的影響と触媒活性の関係性が得られた。

第 4 章の 4.1 項では、Pt 系合金触媒においても、第 3 章と同様に Pt の電子状態をチューニングできるのではないかとこの考えから、 PtX/CB ($\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)触媒を合成した。電気化学的に X 元素を溶出させることで、Pt と X の元素比が違った触媒の表面を作り出し、Pt と X の元素比の以外による ORR 活性と d -バンドセンターとの関係から、ORR 活性に関する最適組成を検討した。X 元素を溶出させることで、Pt の d -バンドセンターが正の値へシフトし、ORR 活性との相関を示したプロットを行うと火山型のプロットが得られた。これは、Pt の d -バンドセンターの位置をチューニングすることが ORR 活性を決定する因子の一つであると考えられ、触媒における ORR の最大活性が得られる要因であることが明らかになった。

4.2 項では、4.1 項と同様に d -バンドセンターの位置に対する検討として、Pt に Pb を加えた $\text{PtPb}/\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ を合成し、電位を掃引させることで触媒の最適な電子状態の検討および活性の向上との関係性についての検討している。 $\text{PtPb}/\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ に対して、電位を掃引させ続けることで Pb の溶出し、Pt と Pb の元素比が変化することによる ORR 活性の変化がみられた。また、最大活性が得られた d -バンドセンターの位置は 4.1 項までに検討した触媒の位置と同じである。このことから、ORR 活性の向上には、合金化や SMSI 効果で Pt に対して電子的影響を与えて、 d -バンドセンターの位置をコントロールすることが重要なファクターであることが判明した。

Study on improvement of ORR activity by tuning surface electronic states of electrocatalysts.

Fuma Ando

The oxygen reduction reaction (ORR) is one of the most important electrochemical processes. Carbon-supported Pt nanoparticles (Pt/CB) are most frequently employed as electrocatalysts to enhance the slow kinetics of the ORR, at the cathode of PEFCs. However, Pt/CB still has the problem of large overvoltage and has been studied for decades to improve the Pt activity of ORRs. In order to obtain sufficient ORR activity, it is necessary to clarify the correlation between the electronic state of the catalyst and the activity.

In Chapter 3, The enhancement of the oxygen reduction reaction (ORR) activity of platinum nanoparticles (Pt NPs) using transition metal oxide (MO_x , $M = \text{Ti, Nb, Ta, W, Y, and Zr}$)/cup-stacked carbon nanotube (CSCNT) has been examined. Also, Metal oxide composites ($\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$) prepared from two types of transition metal (M_1M_2 : TiNb, NbTa, and TaW) precursors were also used as supports.

In result, XPS and EELS measurements indicated that electron donation from the metal oxide supports to the Pt NPs takes place as a result of the SMSI. This effect could be systematically and deliberately controlled by the type of MO_x support employed and the atomic ratio of M_1 and M_2 in $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$, leading to a systematic downshift of the Pt d -band center. The maximum ORR activity was observed for the Pt/TiNbO_x (Ti / Nb = 1: 6.6)/CSCNT catalyst.

In Chapter 4, In order to discuss the relationship between ORR activity and d -band center of Pt in electrocatalysts, PtCo, PtFe and PtNi ordered intermetallic compound deposited on CB, and PtPb/TiO₂/CSCNT catalysts were synthesized. The samples were electrochemically treated by potential cycling to dissolve the second elements X from PtX (X: Co, Fe, Ni and Pb) surfaces. With the values obtained in the measurements, the relationship between the d -band center of Pt and ORR activity were plotted.

The as-prepared catalyst exhibited only a low activity for the ORR, but its ORR activity was found to be largely enhanced by the electrochemical dealloying, by the dissolution of second elements X via a repeating potential scan cycling between 0.05 and 1.1 V (vs. RHE) at 100 mVs^{-1} in N_2 -saturated 0.1 M HClO_4 aqueous solution. Also, found that changing the number of the potential scan cycling leads to a change in the d -band center of the resulting catalyst, and consequently, a so-called volcano-type relationship between ORR activity.

第1章 序論.....	1
1.1. 緒言.....	1
1.2. 触媒の必要性.....	5
1.3. Pt 触媒.....	8
1.3.1. カーボンナノチューブ(CNT).....	9
1.3.2. カップスタック型カーボンナノチューブ(CSCNT).....	10
1.4. 遷移金属酸化物の半導体における光応答性.....	12
1.5. 金属間化合物.....	14
1.6. 担持体効果.....	16
1.7. <i>d</i> -バンドセンター.....	18
1.8. 研究目的.....	26
1.9. 参考文献.....	29
第2章 実験操作.....	40
2.1. 使用試薬.....	40
2.2. カーボン材料への金属ナノ粒子の担持.....	41
2.2.1. CSCNT の合成.....	41
2.2.2. CSCNT の酸処理.....	41
2.2.3. MO _x /CSCNT の合成.....	42
2.2.4. 光電着法による Pt/MO _x /CSCNT の合成.....	43
2.2.5. マイクロ波ポリオール法による Pt ナノ粒子/MO _x /CSCNT の合成.....	44
2.2.6. PtX (X=Fe,Co,Pb および Ni)金属間化合物/CB の合成.....	46
2.3. 物性評価.....	50
2.3.1. 粉末 X 線回折(Powder X-ray Diffraction: PXRD).....	50
2.3.2. 透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy : TEM).....	50
2.3.3. 走査型透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy : STEM).....	50
2.3.4. 高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM).....	51
2.3.5. 走査透過顕微鏡-電子エネルギー損失分光法(STEM-EELS).....	51
2.3.6. 走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析(SEM-EDX).....	52
2.3.7. 誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS).....	52
2.3.8. 蛍光 X 線分析(XRF).....	53
2.3.9. X 線電子分光測定(XPS).....	53
2.3.10. 熱重量/示差熱分析測定(TG-DTA).....	54
2.4. 電気化学測定.....	54
2.4.1. 使用試薬.....	54

2.4.2.	電解液の調製	54
2.4.3.	電極作製用触媒粒子懸濁液(スラリー)の調製	55
2.4.4.	電極	55
2.4.5.	測定用三極式セル	55
2.4.6.	サイクリックボルタンメトリー	56
2.4.7.	回転電極法(RDE)	56
2.4.8.	回転リングディスク電極法(RRDE)	57
2.4.9.	CV 測定による ORR 活性評価と触媒耐久試験	58
2.5.	参考文献	61
第3章	Pt/金属酸化物触媒における ORR 電極触媒特性と耐久性の向上	65
3.1.	Pt/TiO _x /CSCNT の電極触媒特性と耐久性の向上	65
3.1.1.	Pt/TiO _x /CSCNT のキャラクタリゼーション	65
3.1.2.	Pt/TiO _x /CSCNT の ORR 活性の評価	74
3.1.3.	まとめ	82
3.2.	Pt/MO _x /CSCNT における Pt ナノ粒子の <i>d</i> -バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上	83
3.2.1.	Pt/MO _x /CSCNT のキャラクタリゼーション	83
3.2.2.	Pt/MO _x /CSCNT の ORR 活性の評価	89
3.2.3.	まとめ	94
3.3.	Pt/M ₁ M ₂ O _x における <i>d</i> -バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上	95
3.3.1.	Pt/M ₁ M ₂ O _x /CSCNT のキャラクタリゼーション	95
3.3.2.	Pt/M ₁ M ₂ O _x /CSCNT の ORR 活性の評価	108
3.3.3.	まとめ	125
3.4.	参考文献	127
第4章	PtX 触媒における <i>d</i> -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	134
4.1.	PtX/CB における <i>d</i> -バンドセンターのチューニング	134
4.1.1.	PtX/CB のキャラクタリゼーション	134
4.1.2.	PtX/CB の ORR 活性の評価	140
4.1.3.	まとめ	144
4.2.	PtPb/TiO _x /CSCNT における <i>d</i> -バンドセンターのチューニング	146
4.2.1.	PtPb/TiO _x /CSCNT のキャラクタリゼーション	146
4.2.2.	PtPb/TiO _x /CSCNT の ORR 活性の評価	149
4.2.3.	まとめ	157
4.3.	参考文献	158

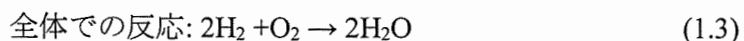
第5章 総括.....	161
(1) Pt/TiO _x /CSCNT の電極触媒特性と耐久性の向上.....	161
(2) Pt/MO _x における MO _x を用いた <i>d</i> -バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上.....	162
(3) Pt/M ₁ M ₂ O _x における M ₁ M ₂ O _x を用いた Pt の <i>d</i> -バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上.....	163
(4) PtX/CB における <i>d</i> -バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上に関する検討.....	164
(5) PtPb/TiO _x /CSCNT における <i>d</i> -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.....	165
業績	166
学術雑誌等に発表した論文(査読有り)	166
謝辞	167

第1章 序論

1.1. 緒言

現在の社会では、世界全体の人口の増加に伴い、エネルギーの供給が課題となっている。石油などは資源に限りがあり、生産国が限定的なため、海外の情勢に影響を大きく受ける問題がある。環境負荷が大きい化石燃料を使用したエネルギーの使用を抑え、自国で自給できる効率の高いエネルギーへの関心が高まっている[1]。その中で、有力とされていた原子力発電は、2011年の東日本大震災での事故において、非常に高い環境負荷や施設近隣への影響、コスト面による問題が露呈したことから、より安価で環境負荷の少ない再生可能エネルギーの研究が注目されている[2]。燃料電池(Fuel Cell : FC)は、再生可能エネルギーを用いた発電デバイスとして開発が進められている[3]。その1つの理由として、低環境負荷が挙げられる。FCは水素(H₂)と酸素(O₂)で発電し、水(H₂O)が排出されるのみであり、発電効率は火力発電の倍近いことから[4]、現在、様々な研究機関によって研究開発が行われている。

広く世間で知られているFCとは、トヨタ自動車のMIRAIなどに積載されているH₂とO₂を反応させて水になる過程で電気を生成する固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC) [5]である。主反応として、負極側に燃料となるH₂を供給することでH₂が酸化され二つのH⁺と2電子に分かれる(Fig. 1-1)。H⁺は固体高分子膜を通り、電子は回路を通り正極へと移動する。そして、正極では空気中のO₂が回路を通過してきた電子により還元反応を起こし、固体高分子膜を通過してきたH⁺と反応することで水となる。以下に各電極面で起こる反応を示す。



この時、回路の中を通る電子によって電力が得られる。FCは一次電池と違い、使い捨てになることが無く、電力がなくなったときに、交換の手間を省くことができる。そして現在、スマートフォンのバッテリーに使用されるリチウムイオン二次電池のような充電も必要ないため、充電切れを起こすことなく燃料さ

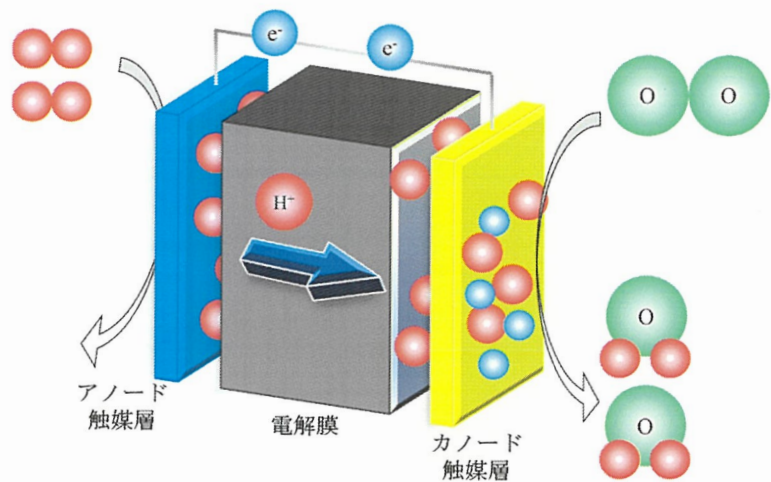


Fig. 1-1 PEFC の概念図

えあれば発電することができる。一方、燃料がないと発電することができなくなるが、これは安全面を考慮した際に、発電を停止させたい場合、燃料の供給を止めることで容易に発電を停止させることができるため、事故を起こしたとき FC からの電力供給による二次災害を防ぐことができる。

上記のメリットに加えて、PEFC は他の FC と違い、中低温下での動作の安定性、高エネルギー密度、小型化が容易といった特長から、新たなエネルギー変換デバイスとして注目されている。しかし、PEFC においても FC 自体が抱える様々な問題を解消できていない為、社会への実用化ができていない。いくつかの課題を挙げていくと①高コスト[6]、および②不十分な長期耐久性[7]などの問題が現在でも解決できていない。その中でも、②の触媒の耐久性については最も重要視すべき問題となっている[8]。

現在の PEFC の電極として、カーボン上に Pt 系ナノ粒子を担持させた電極触媒が広く使用されている[9]。カーボンは大きな表面積や高い導電性、安価である点から、担持体として利用する利点は大きい。しかし、電解液が酸性であることや、FC の起動/停止時には 1.5 V 程度の高い電位がかかってしまうことによって、FC が酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction : ORR)を繰り返

返すうちに、起動/停止時の高電位環境下に晒されたカーボンの表面が酸化され、触媒が劣化することが分かっている[10]。また、通常運転時の電位域(0.6-1.0V)付近の電位においても、2電子反応によって過酸化水素(H₂O₂)が発生し、担体表面の酸化が問題となっている。2電子反応による電極表面への腐食に関しては後述する。

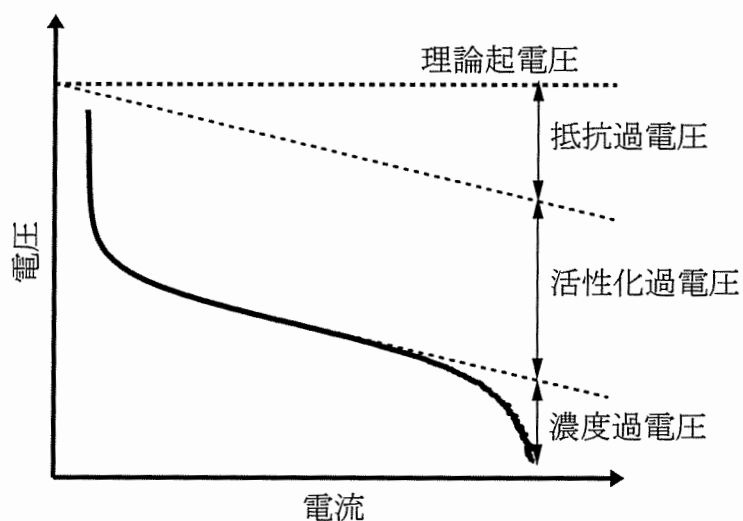


Fig. 1-2 過電圧における起電力のロスの模式図

主な要因は、カーボン表面の酸化によって、担持していた Pt の脱離や凝集が起こり、ORR 活性が低下してしまうことである。また、カーボンの表面の酸化を抑制できたとしても、Pt 触媒についての問題が残っている。現在、ORR 反応に対して高い活性を持つ Pt 触媒を使用していたとしても、高い過電圧が生じることで、起電力へのロスが大きくなってしまふ。PEFC の正極で起こる ORR 反応は理論上の電位では 1.23 V(vs. SHE)で反応が起こるが、過電圧により、低い電位でないと反応が進行しない。過電圧は主に、①抵抗過電圧、②活性化過電圧、③濃度過電圧があり、電極に電流が流れたときの反応電位と標準電極電位の差である(Fig. 1-2)。①抵抗過電圧については、電極やリードなどの部品に関する内部抵抗としての機械的な抵抗であり、大きな電流が流れた場合、大きな値となる。②活性化過電圧については、電極界面において反応を起こすために必要な活性化エネルギーを得るのにかかる過電圧であり、ORR 反応において最も大きなロスが生じる抵抗である。活性化過電圧を小さくするためには触媒が不可欠であるが、ORR 反応では Pt 触媒を使用してもまだ反応速度が遅いため電極反応の抵抗が大きくなり、ロスが生じてしまふ。このため、Pt をより多く使用することが必要となつてしまひ、担持体に安価なカーボン

使用していても触媒のコストの大きさが目立ってしまう[6]。③濃度過電圧については、電極界面において反応物の供給が生成物の拡散によって阻害され、電極の表面で局所的に反応物の濃度が低下し、反応の阻害が起こるため生じる抵抗である。このとき、電子の移動が物質の移動と比較し相対的に速い場合、反応速度は電極界面の拡散速度と同じとなる。その状態を拡散律速といい、拡散律速のときの電流を限界電流と呼ぶ。過電圧や電極触媒の劣化を抑えることによって、PEFCの電極触媒の長期利用を可能にするため、様々な研究が世界中の大学や企業で行われている。また、Ptの担持体の酸化による劣化を防ぐ無機酸化物の表面にPtを担持させることにより、Pt単体よりも高い触媒活性を有することが報告されている[11]。このような無機酸化物材料の一つの例として二酸化チタン(TiO_2)が挙げられる[11]。 TiO_2 は光触媒などに広く適用されている。また、良好な物理的および化学的性質を持っている[12,13]。また、酸性やアルカリ性で高い安定性を有していることから、高耐食性を有する TiO_2 は燃料電池の電解液に対しても高い耐久性を持つと考えられ、Ptとの間の強い電子的な相互作用により、触媒作用の向上のための有望な担持体として検討されている[14]。Pt/ TiO_2 /C触媒におけるORR活性はPt/C触媒に比べて向上が確認されている[15]。Pt/C触媒よりも優れたORR活性は、 TiO_2 にPtを担持させることによって増加した電子的な相互作用が起因すると考えられる。しかし、 TiO_2 単体の担持を行うと、 TiO_2 の高い電気抵抗によって十分な活性が得られない。そこで、 TiO_2 粒子を数十nmの厚さでカーボンナノチューブ(CNT)に担持させ、その表面にPtナノ粒子を担持させることによって、 TiO_2 の電気抵抗に関する問題を解決し、耐久性の向上、高活性で長寿命のFC電極触媒の作製を検討している[16]。CNTはカーボンブラック(CB)のような他の炭素材料より化学的安定性が高く、高い伝導性、さらに大きな表面積を併せ持つことから[17]、高い電子抵抗を有する物質を担持体とするのは適切である。一方で、他の炭素材料より安定であったとしても、カーボン材料であるためORR反応において電極触媒がFCの起動/停止時に起こる高い電位によってCNTの表面が酸化されてしまうため、長期的な使用を目的とした耐久性を持たせるには TiO_2 のような金属酸化物によ

て CNT 表面をコーティングし、直接電解液と CNT が接しないようにすることが重要である。しかし、CNT は非常に高い安定性を有しているため、金属酸化物をコーティングするための起点が存在しない。CNT には多くの担持体および電極触媒を固定することができない。このような問題を解決するため、CNT の中でも特徴的な構造であるカップがいくつも重なった構造を持つカップスタック形カーボンナノチューブ(CSCNT) [18]を本研究では用いることとした。他の CNT と比べると非常に多くのグラフェンエッジ面が CNT 表面に露出するため、このエッジ面を起点として、担持体や電極触媒が担持させやすいという特徴がある。また、CNT と同様に高い電子伝導性を持つため本研究では CSCNT を、金属酸化物をコーティングさせる担持体の材料として用いた。

1.2. 触媒の必要性

燃料電池に触媒を用いるのは、主にリン酸型燃料電池(PAFC)と PEFC である。この二種類の燃料電池が共通するところは比較的低温下での作動を可能としているところである。低温下での H_2 の酸化反応、 O_2 の還元反応を行うには触媒が不可欠

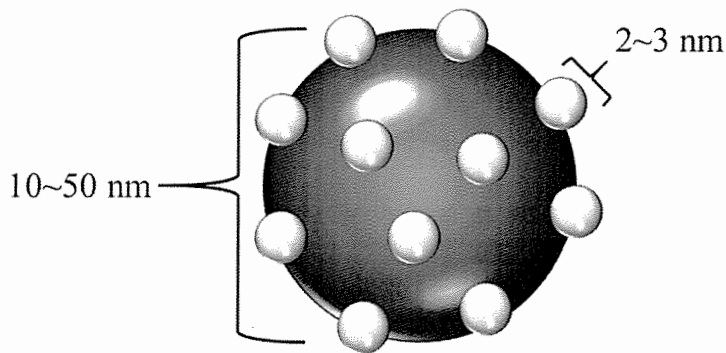


Fig. 1-3 Pt 担持 CB の概念図

であり、触媒による反応の活性化によって低温下での作動や小型化、高出力化が可能になったと言える。Pt は負極、正極どちらにおいても高い触媒活性を有している [19]。一般に使用されている Pt はカーボン担持体の上にナノ粒子状態で担持されたものであり、Pt の表面積が大きいほど触媒としての活性が高くなるため、Pt をより小さな粒子径、より高い分散度での合成が触媒効率へ大きな影響を与える。Pt 比表面積の増大には粒子径をより小さくすることが必要である。

Fig. 1-3 に Pt 担持 CB の概念図を示す。Pt 粒子が球形の場合、直径 2 nm で理論上約 $140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の比表面積となる。小さな粒子は凝集しやすいため、CB を担持体として用いて、CB 表面上に Pt 粒子を小さな粒子径で分散させ保持している。しかし担持体と Pt 粒子の界面は反応に寄与せず、実効的な Pt 表面積はその分減少する。また、露出している Pt 粒子表面がすべて反応に寄与するわけではなく、反応場である Pt の界面を多く露出させるように電極を作製する必要がある。FC の起動/停止時などにおける出力変動により正極の電位が上下することにより、正極の Pt 粒子の粒子径が増大することが知られている。小さな Pt 粒子を高担持率で CB 上に固定したとしても、電位の上下を繰り返すと、小さな Pt 粒子ほど速く凝集していく。Pt 粒子の凝集は、触媒の活性低下につながる要因である。つまり粒子径の増大を抑制することは、正極触媒の活性と耐久性を考える上で重要である。一般的に市販されている Pt 担持カーボン触媒(Pt/CB)においては、Pt 粒子径は 2~3 nm で合成されている場合が多く、その粒子径を維持したまま高分散で Pt を担持させることが大きな目標となる。

PEFC の Pt/CB は、高い正電位、酸性、 O_2 および水蒸気雰囲気、高温などの厳しい条件に晒されるため、Pt 粒子同士の凝集および溶出、再析出による Pt 粒子径の増大や、CB の表面酸化により Pt 粒子自体の欠落が起こる。その結果、Pt/CB の活性が低下してしまう [20-23]。Fig. 1-4 に高

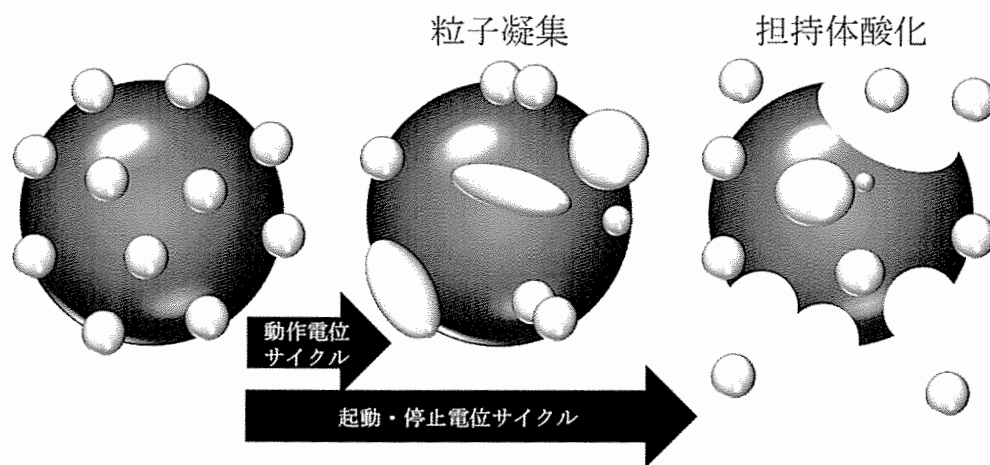
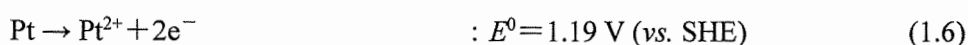
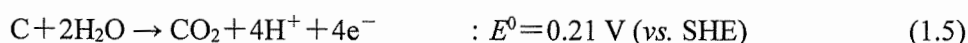
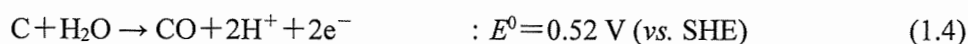


Fig. 1-4 高電位サイクル試験後の触媒劣化の簡略図

電位サイクル試験後の触媒の劣化の簡略図を示す。このような触媒劣化のため、現行の PEFC では正極での Pt 使用量を低減できない。加えて、正極の ORR 反応を起こす電位条件下では、熱力学的にほとんどの金属は溶解するため、正極触媒の非 Pt 化も難しい[24]。そこで様々な研究グループより行われている研究としては、Pt 正極触媒の耐久性向上を目的に、Pt/CB [25]や Pt 担持遷移金属酸化物触媒[26]の合成などがある。Pt/CB および Pt 担持遷移金属酸化物触媒は、高い ORR 活性を示すとともに、遷移金属酸化物の場合では、表面の安定性が非常に高いため、酸性条件下でも高い耐久性を示すことが見出されている[27]。Pt/CB の場合、運転時には次の電気化学反応が進行し、担持体であるカーボン材料が酸化される。



正極の電位が、式(1.4)と(1.5)の平衡電位 E^0 よりも高い時には酸化方向へ反応が進み、カーボン材料が酸化されてしまう。しかしながら、実際には 1.0 V 以下で CO_2 まで酸化されることはなく(式(1.4))、0.5 M H_2SO_4 溶液中では約 1.3 V 以上で表面のカーボン材料の酸化から起因する CO_2 発生(式(1.5))が起こる[28]。担持体のカーボン材料が酸化し、腐食が進行すると、Pt 粒子が担持体から脱落してしまい、電子の伝導経路を失うため、反応に寄与しなくなる。このカーボン担持体の電気化学的腐食は、FC の開発において大きな問題として注目されている[29]。負極へ燃料として H_2 が導入された状態で、負極の H_2 の出口付近で O_2 が存在する場合、この時、 H_2 と接している触媒上では、水素酸化反応により H^+ イオンと電子が発生し、 O_2 と接している触媒上では、ORR 反応が起こる負極内で腐食電流が流れる。負極のガスの入り口で生成した H^+ イオンは電解質膜の中を正極側へと移動して、正極側での O_2 ガスの入り口付近で ORR 反応が起こる。同時

に、腐食電流により正極のガス出口付近で酸化反応が起こるが、局所的に異常な高電位(1.5 V vs. SHE 程度)になる現象が起きる。この高電位域において、電位的に式(1.5)が一番進みやすいと考えられ、実際にカーボン材料の腐食が進行する。また、このような高電位下では Pt のイオン化反応(式(1.6))が引き起こされ、高電位にさらされた Pt は徐々に溶出し、FC 作動中の電位によって再凝集が起こり得る。

この溶出および再凝集する機構としては、比較的小さい粒子が Pt イオンとして高分子電解質膜中に溶出し、比較的大きな Pt 粒子表面に析出する電気化学的オストワルド成長機構[30]と Pt がカーボン担持体上を表面拡散してお互いに凝集するシンタリング機構[31]が示唆されている。触媒として使用されている Pt は nm オーダーのサイズの粒子であるため、界面付近の単層程度の溶出でも有効な Pt 電極面積が減少してしまう。PEFC の正極側の Pt 触媒に印加される電位は、PEFC の起動/停止時に伴って変動する。PEFC の出力の変動により電池特性の劣化が促進されることが知られており、電位サイクルを重ねていくと、Pt の溶出は加速してしまう。

1.3. Pt 触媒

前項で述べたように、Pt は正極負極の両極で高い触媒活性を有している。また、Pt は結晶面においても ORR 活性に差異が現れる。単結晶における異なる結晶面の ORR 活性の順序は Pt (110) > Pt (111) > Pt (100) である [32,33]。このことから、Pt(110)面のみの単結晶を面が露出した Pt 触媒を用いることによって、高い活性を有することが出来る。また、Pt の原子間距離と ORR 活性を比較すると、原子間距離を最適な距離にすることによって最大の活性が出ることを示唆されている[34]。触媒は、物質表面もしくは分子上に、反応させたい物質が吸着することで反応が促進する。そのため、目的とする物質よりも吸着力が強い物質が存在すると、触媒の活性サイトによる反応が阻害される。このような物質を触媒毒という。Pt 触媒では一酸化炭素(CO)がそれに当たり、CO が Pt 表面に吸着することで、O₂ の吸着を阻害し、結果的に触媒活性を低下させ

る要因となる。FC に用いられる H_2 や O_2 ガス中に CO が含まれると、Pt の触媒活性が失われるので、用いられるガスの純度には十分な注意が必要である。純度を高くするためにはガスの処理が必要となるので、ガスの価格が高くなる問題がある。そのため、全体的なコストを抑えるためには、FC に用いられる触媒の CO に対する耐性を持たせる必要もある[35]。

1.3.1. カーボンナノチューブ(CNT)

担持体を CB ではなく CNT を使用する狙いは、①CNT の高い結晶性によって Pt の凝集の抑制が期待できること、②担持体としての耐久性向上が見込めること、③Pt 等の触媒を担持した際に、活性や耐久性を向上させる効果が挙げられる。FC への CNT 利用は 21 世紀初頭から報告が始まっているが[36]、初期の CNT 担持体に関する報告は、高い電子伝導性と CB と比較して非常に化学的安定性を有する構造などの特徴に期待するものが多い。中村らは、CNT を担持体として使用することで、担持されている Pt の電子状態に影響を与えていることを報告している[37]。これは CNT に担持している Pt の d 軌道の電子状態と CNT の表面の構造であるグラフェンの π 軌道の電子状態が混成することによって、Pt の価電子帯領域における d 軌道のフェルミレベルがシフトするというものである[38,39]。Pt の d 軌道のフェルミレベルが変化することによって ORR 活性に影響を及ぼすことが以前からも報告されている[40]。しかし、表面にアモルファスカーボンが被覆している多層カーボンナノチューブ(MWCNT)では、担持体効果が期待できない。上述したように CNT の表面におけるグラフェン構造が Pt の電子状態に関与しているのであって、アモルファスカーボンが付着している場合、本来関与するはずだった CNT の表面におけるグラフェン構造が Pt への寄与を阻害してしまう。一方、表面にアモルファス層がない CNT は表面が化学的に非常に安定であり、エッジ面などがほとんど露出していないことから、Pt 触媒や担持体の担持が非常に困難である。そのため現在では、CNT の表面に有機材料[41]や金属酸化物[42]のコーティング、または酸処理[43]などの表面処理法が取られており、Pt や遷移金属酸化物

の担持前の表面処理として主に濃硝酸と濃硫酸の混酸での強酸処理が行われている[44]。

1.3.2. カップスタック型カーボンナノチューブ(CSCNT)

CNT はグラフェンによって構成されており、そのグラフェンが筒状に閉じた単層ナノチューブ(SWCNT)や、それらが多層になった MWNT があるが、その中でも特徴的な構造をもっているのが、本検討で用いた CSCNT である。

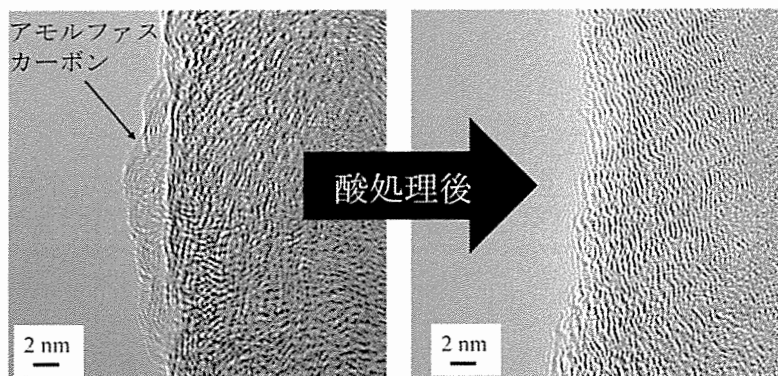


Fig. 1-5 酸処理前後における CSCNT 表面の TEM 像

CSCNT は、カップスタック型カーボンナノチューブで、炭素の層が CNT 中心軸に対して傾きを持った MWCNT の一種である。底の空いたカップ状に積層されており、中空構造になっている。CSCNT の層間の結合は分子間力であることから、比較的小さな力でも層の切り離しができ、分散性に優れている。また、グラフェンのエッジサイトが露出していることから、通常の CNT では困難とされている表面処理等ができる。機械的特性として熱伝導材や導電補助材、化学的特性として触媒担持体、構造体触媒など、これらの特長を生かし、様々な分野での応用が進んでいる[45]。

本研究では、CSCNT を混酸中において還流することで、CSCNT の合成工程で生じてしまった表面のアモルファスカーボンを除去し(Fig. 1-5)、表面のエッジサイトを酸化させることで、CSCNT の表面上に官能基を生成した。しかしながら、このように処理された CNT 表面は、PEFC の動作条件、すなわち低 pH、高電位、高湿度および高温下で腐食される。したがって、Pt 粒子の高分散性と化学的安定性を両立させるために、CSCNT 表面に Pt 触媒を析出させるための新し

い手法が必要である。

近年、触媒の担持体としてのナノ結晶 TiO_2 は、触媒と TiO_2 との相乗効果により、高い耐腐食性と電気触媒活性のために、注目を集めている[46]。例えば、メソ多孔性の Pt 担持 TiO_2 に関する研究を Shen らが報告している[47]。Robledo らは、高い圧力の試験条件下で高い安定性を有し、市販の Pt/C 触媒に匹敵する ORR 活性を有することを報告している[48]。また、Shukla らが TiO_2/C 上に析出したパラジウム(Pd)が Pd/C と比較して、メタノールのより高い酸化速度を示すことを報告している[46]。Pt と金属酸化物担持体との間の電子的相互作用に関する理論的検討も報告されている[49,50]。上述したように、本研究では、担持体としての CNT の問題に対して、CSCNT 上に TiO_2 をコーティングし、 TiO_2 上に触媒粒子を固定する方法を考案した。これは金属酸化物担持体と Pt 系ナノ粒子の電子的な相互作用に基づく、触媒活性の向上を目的としている。Fig.1-6 に CSCNT の様式図と CSCNT の酸処理及び、 TiO_2 のコーティングまでの工程を説明する模式図を示す。

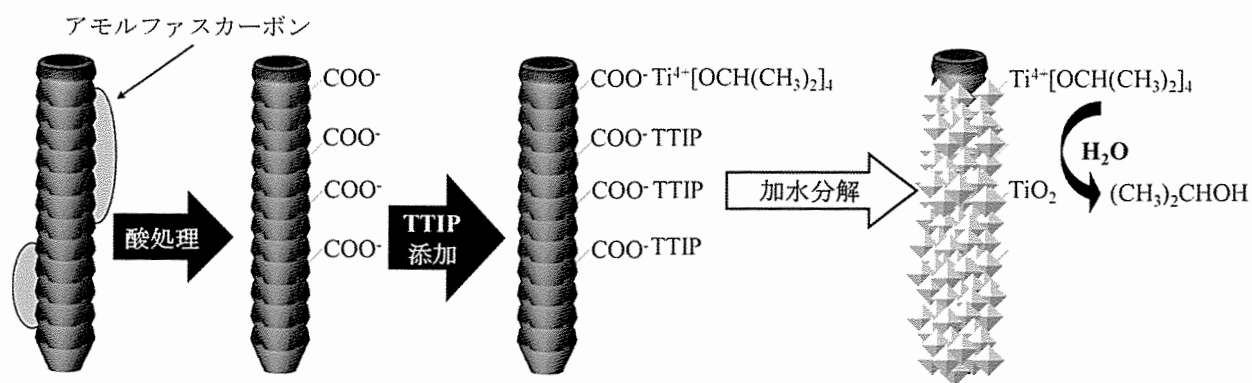


Fig. 1-6 CSCNT の酸処理、及び TiO_2 コーティングまでの工程

1.4. 遷移金属酸化物の半導体における光応答性

遷移金属酸化物の中には半導体として特性を有し、光触媒の研究で広く使用されているものがある。その中でも、TiO₂は半導体光触媒として社会で広く認知されている。1972年に藤嶋らが、TiO₂電極とPt電極を用いた電気化学反応系に紫外光を照射すると水が分解されることを報告している[51]。これが本多-藤嶋効果と呼ばれる光電気化学反応による水の分解である。TiO₂側をアルカリ性に、Pt電極側を酸性にして、光を照射すると、TiO₂側からO₂が発生する。これは、正孔によってH₂Oが酸化された結果である。対極であるPt電極上ではH₂が生成される。このように、励起電子と正孔は、さまざまな酸化還元反応に利用することができる。一般的に光触媒反応と呼ばれるものは、基本的にこの励起電子と正孔による反応である。半導体などの結晶性がある固体は、原子や分子の内の電子の軌道がバンドになったバンド構造と呼ばれるエネルギー構造を持っている。バンド構造には、価電子帯と呼ばれる電子が詰まったバンドと、伝導帯と呼ばれる電子がはいっていないバンド、さらに両者のあいだにバンドギャップがある。主に光触媒の反応は、半導体中の価電子帯から電子が空の伝導帯まで電子が励起し、還元能をもつ電子と、酸化能を有する正孔に分かれる。この時、電子を励起させるためにはエネルギーを必要とし、そのエネルギーをバンドギャップエネルギーという。バンドギャップ以上のエネルギーを外部から光として与えることで電子が伝導帯まで励起することが出来る。また、バンドギャップと光の波長には相関があり、以下の計算式によって価電子帯から伝導帯まで電子を励起させるエネルギーを持つ光の波長が分かる。

$$\text{波長 (nm)} = 1240 / \text{バンドギャップエネルギー (eV)} \quad [52] \quad (1.7)$$

以上で示すように、バンドギャップが広いほど波長の短い光を必要とし、TiO₂は光触媒の活性が高いと言われているアナターゼ型の結晶でもバンドギャップは3.2 eVであり、電子を励起さ

せるのに必要な光の波長は 380 nm 以下の紫外光になる。

本研究では、上記の遷移金属酸化物の半導体としての性質を利用し、遷移金属酸化物に対して紫外光を照射することで伝導帯まで電子を励起させ、その励起電子を用いて Pt イオンを還元させることで、遷移金属酸化物上に Pt を担持

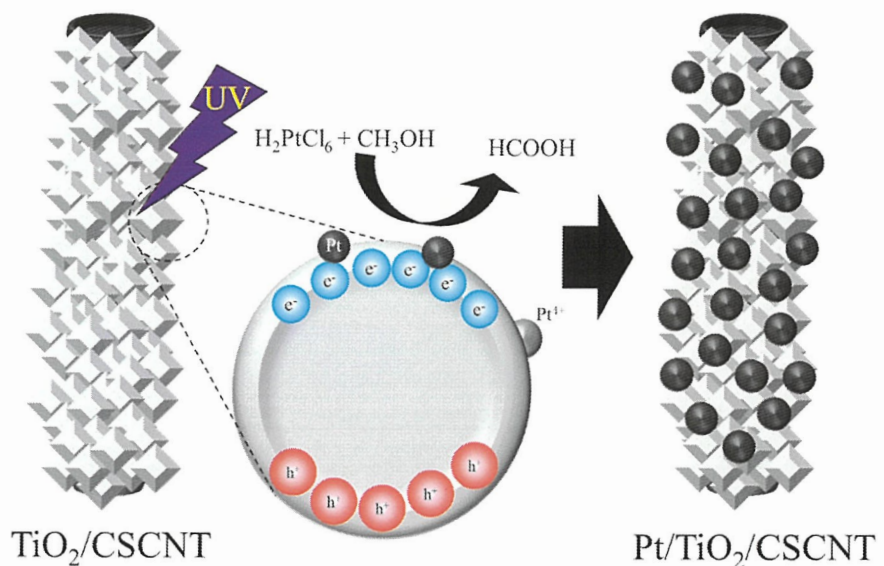


Fig. 1-7 TiO₂/CSCNT を例とした光電着法による Pt 担持の模式図

させる光電着法を用いた。Fig. 1-7 に TiO_x/CSCNT を例とした光電着法による Pt 担持の模式図を示す。この合成法は、犠牲試薬として低級アルコール(メタノールなど)を使用しているため、非常に安価であり、光の波長、光の強度及び照射時間を任意に制御することで様々な遷移金属酸化物上にナノ粒子(粒子径 3~4 nm 程度)を高分散で担持させることができる。しかし、すべての遷移金属酸化物で同様の合成ができるわけではなく、ZrO₂ではバンドギャップが 5.0 eV であり、電子が励起するのに必要な波長は 248 nm 以下であり、これは市販されている Xe ランプが出せる波長の範囲(300 nm ≦)より低いことから Pt を析出させることが困難である。また、WO₃のように可視光応答性のある半導体は、光触媒として必要とされる助触媒で担持させる程度の Pt の担持量では凝集の問題がないが、10 wt.%以上の担持を目指す時、Pt の凝集が見られることから、照射される光の波長の選択及びより酸化されにくい犠牲試薬を選択する必要がある。

1.5. 金属間化合物

前述したように、燃料電池触媒として研究されている Pt は、単体だけでは十分な活性が得られない。そこで、より高い活性を有する触媒

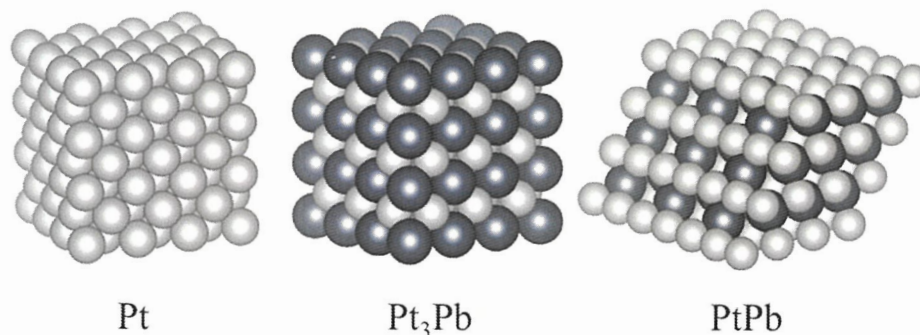


Fig.1-8 Pt 及び金属間化合物化した PtPb の結晶構造

を開発することが優先事項の一つとなっている。現在では、単体での ORR 反応に対する触媒活性は、Pt が最も高い。その中でも、この Pt に X 元素を添加した合金において Pt 単体よりも高い ORR 活性を有することが報告されている[53]。PtFe などの二元系触媒では、その表面の近傍にある Fe は溶出して最表面層は Pt になるが、下地に残った Fe が表面の Pt の電子状態に影響し、単独の Pt よりも高い触媒活性を持った表面を形成すると言われている[53-58]。この合金化による触媒活性向上の要因としては、主に Pt の *d* 軌道の電子密度の変化や Pt の 原子間距離の変化などが示唆されている。Pt および Pt 合金触媒の *d* 軌道の電子密度と触媒活性の間にはいわゆる火山型の関係がある。つまり、ORR 反応がすばやく進行するためには、Pt-O₂ 結合の強度が適度であることが望ましく、結合が強すぎると O₂ が脱離せず ORR 反応が阻害され、逆に弱すぎても Pt 表面に O₂ が吸着し難く ORR 反応はすばやく進行しない。Pt 上における ORR 反応をよりスムーズに行うためには、Pt よりも *d* 電子が少ない金属を第二元素として添加することで適度に *d* 電子の空孔密度を上げ、O₂ からの電子を受け入れ、さらに O₂ の反結合性軌道に *d* 電子が逆供与する ORR 反応に適した構造にすることが重要である。 Fig.1-8 に Pt 及び金属間化合物化した PtPb の結晶構造を示す。金属間化合物とは、通常の合金とは違い、原子が規則性を持った原子配列をしている。金属間化合物触媒は、通常の合金と違い、結晶構造が変化することから、触媒界

面で起こる ORR に対する触媒反応の大幅な向上が期待できる。これは、界面に露出する結晶面が大きく変化することで起こると考えられており、fcc 構造を有する Pt 触媒での ORR 反応は、(110)面での反応が最も高い活性を有する報告がされている[32,33]。対して、PtPb 金属間化合物は NiAs 構造を有しており、Pt と Pb が 3:1 で構成されている Pt₃Pb は Cu₃Au 構造を有している。上記のように、同一元素においても比率の変化によって金属間化合物は構造が大きく変化する。これらの構造の変化は、還元や熱処理における相転移によって容易に操作できるため、ORR 活性向上に向けた電極触媒開発だけでなく、触媒の界面における反応メカニズムの解明に期待が持てる。

Pt 触媒以外に高い ORR 活性を有するといわれている Pd 触媒についても、これまで Fe や Co、Ni などの遷移金属での合金が合成され[59-64]、酸性媒体中の ORR 反応の電極触媒に関して、純粋な Pd と比較して ORR 反応に対して触媒活性が増強されていることが以前より報告されている[65,66]。最近、電気化学的脱合金化による電極触媒の調製が、電極触媒活性および耐久性を改善するために用いられている。しかし、電極触媒として金属間化合物を用いたときに問題とされるのも第二元素の溶出である。FC 動作中の ORR 反応では、通常運転時には 0.6-1.0 V、起動/停止時には 1.5 V 程度の電位がかかる。これは、触媒に用いられている金属のイオン化傾向で見ると非常に高い電位で

あり、Pt や金(Au)のような貴金属以外は溶解してしまう電位である。Fig. 1-9 に PtPb をモデルとした合金における Pb 元素の溶出の模式図を

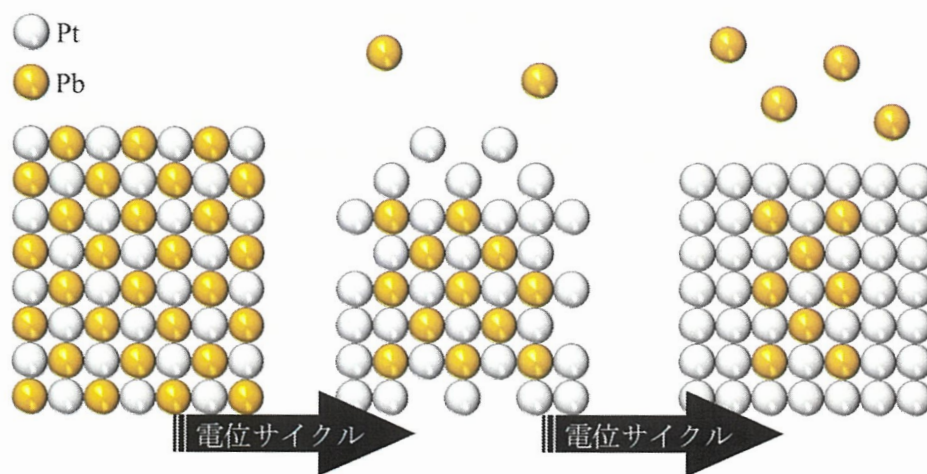


Fig. 1-9 PtPb をモデルとした合金における第二元素の溶出の模式図

示す。上記の溶出の問題においては、現在、様々な研究が進められており、Pt 粒子の中に Pt 金属間化合物を有する Pt 金属間化合物コア-Pt シェル構造を作ることが有力視されている[67-69]。Pt 金属間化合物コア-Pt シェル構造は、内部に金属間化合物が形成されているが、触媒界面は Pt で覆われているため、X 元素の溶出を抑え、内部の金属間化合物から電子供与を受けることによって、ORR 活性を向上させることができる[66-74]。

1.6. 担持体効果

触媒の担持体は、触媒を表面にナノ粒子で担持させることで、少量かつ高表面積による活性の向上

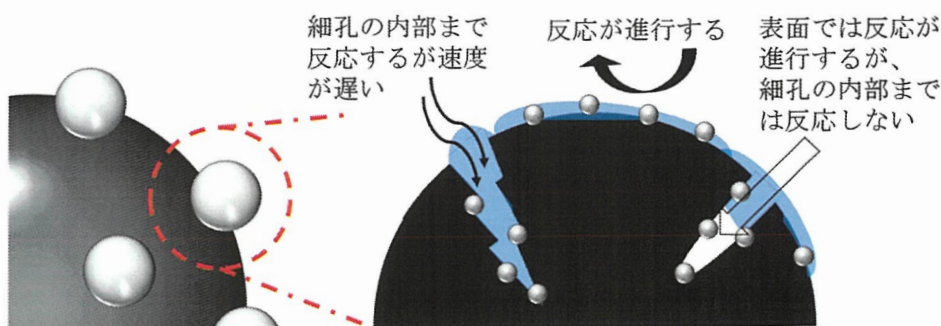


Fig. 1-10 細孔を有する担持体における反応を阻害する要因の模式図
触媒にかかるコスト

を軽減する点において重要である。金属は単体で触媒作用を示すが、実際に使用する触媒の担持体としては、金属ナノ粒子の分散性、触媒の安定性、担持体による SMSI (SMSI: Strong-Metal-Support-Interaction)効果による

活性向上のために、金属担持体触媒が多用されている。

Al₂O₃ や活性炭などは、細孔による非常に高い表面積から Pt などの貴金属ナノ粒子触媒の担持体として優れていることが知られているが、液体を含

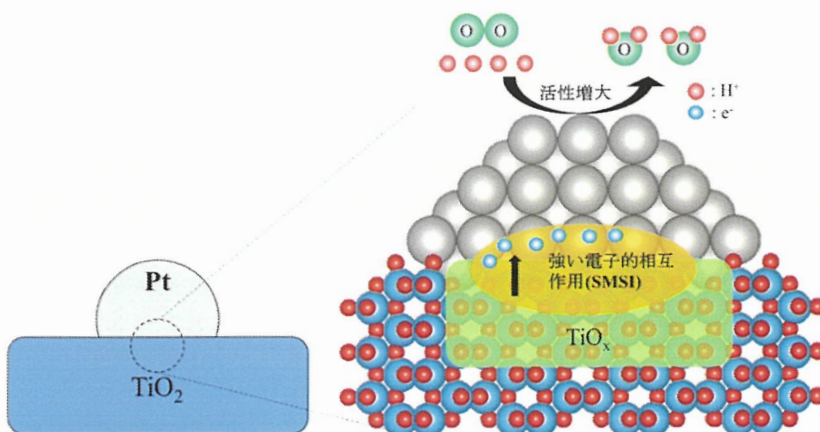


Fig. 1-11 金属酸化物上へ触媒を担持させた際の金属酸化物-触媒間への SMSI 効果の模式図

む反応系では活性が低下してしまう問題がある。O₂などの気体の反応物質は、細孔内の液体の中を拡散して、触媒に到達しなければならず、この進行速度が、非常に遅いことが問題となる。つまり、細孔によって担持体の表面積を増やし、触媒の粒子径を小さくすることで質量当たりの活性の向上およびの触媒使用を軽減することによるコストの低下を目的としているはずが、細孔を用いることで活性の低下を及ぼしてしまうのである(**Fig. 1-10**)。これらの問題の中で、燃料電池の触媒では、いかに高分散、且つ担持体表面に触媒を調製するかが、最も重要な課題である。

Ptなどの貴金属を担持するための担持体にTiO₂を用いた場合、触媒を高温下でH₂処理すると、H₂吸着量やCO吸着量がほとんどゼロになる現象が報告されている(**Fig. 1-11**)。Tausterらは、この現象を発見し、SMSIと命名した[75-77]。Au/TiO₂触媒における反応は、AuとTiO₂の界面付近に吸着したO₂への電子の供給で反応が促進されることなどが報告されているが[78-81]、実際のSMSI効果による吸着分子による反応過程での電子の供給については説明ができていない。

今までに、種々の基板上にAu、Pd、Ni、Cu、ロジウム(Rh)、Ptの各種ナノサイズ微粒子を製作し、X線光電子分光法(XPS)で電子状態を研究した報告例がある[82,83]。種々の担持体を用いて担持体効果を調べるうちに、TiO₂などに担持させた貴金属の吸着能が還元温度により変化することが見出された。これは、貴金属と担持体間で電子が移動し、貴金属の電子状態が変化したためである。それらの電子状態を測定するにあたって、触媒表面の電子状態に非常に敏感であるXPSを用いて検討が行われている。このように貴金属担持触媒の活性に関する考察において、XPSを用いて電子的相互作用の解明を目的とした研究が増加している[84]。

しかしながら、XPSは触媒全体の電子状態の平均的な値を示すものである。しかし、触媒の研究においては、触媒最表面の電子状態の情報が必要であるため、走査透過顕微鏡の電子エネルギー損失分光法(STEM-EELS)などを用いた局所的な電子的情報を得ることがSMSI効果の解明において重要である。

1.7. d-バンドセンター

貴金属触媒では、 O_2 が貴金属上で解離吸着する。触媒と O_2 の反応の関係性については貴金属上への O_2 の吸着の強さが活性に大きく影響する(Fig. 1-12)。例として銀(Ag)触媒の場合、 O_2 の吸着が強いため、Agから O_2 への電子移動が起こり、 Ag^+ イオンと AgO_x が表面に生成される。

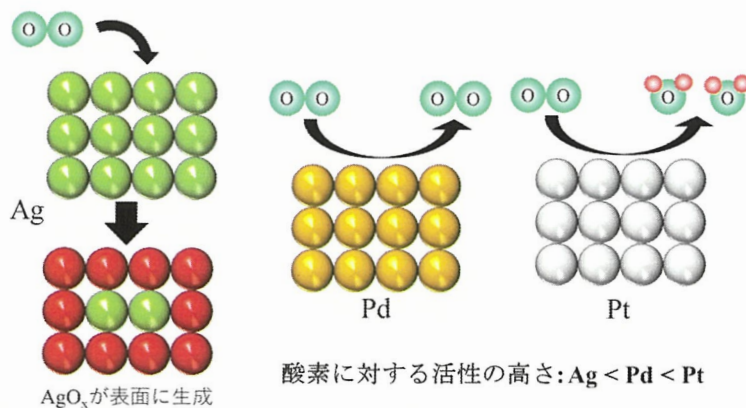


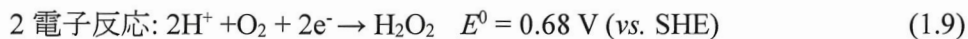
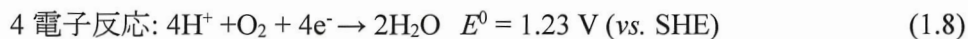
Fig. 1-12 Ag、Pd、Pt触媒のそれぞれの O_2 の吸着の強さの違いによる触媒表面における O_2 の反応の違いと関係性の簡略図

Pd触媒では活性種を生成するが、 O_2

の吸着は比較的弱く、Pt触媒の場合はこのような吸着は見られない。貴金属触媒に関しては、貴金属の表面に吸着した O_2 の反応性の高さは、 O_2 の吸着力とは逆になるため、例で示した貴金属の場合 $Pt > Pd > Ag$ の順に活性が高くなる。そのため、PtやPdが主に用いられ、使用量の抑制と活性を上げるために粒径を小さくして、表面積が大きくし、耐熱性の高い担持体表面上に担持される。

前述したように、電極触媒の基本的な反応は、電極触媒の表面上の反応中間体および生成物の化学吸着エネルギーが重要となってくる [85-87]。特にPt触媒においては2電子反応による反応生成物である H_2O_2 は触媒の担持体として広く使用されているカーボン材料の表面を酸化させてしまう酸化剤として広く知られている。また H_2O_2 によって高分子膜も同時に酸化されてしまうため燃料電池自体の持続性が損なわれてしまう要因である。

Pt触媒でのORR反応には、 H_2 と O_2 が一段階で反応する4電子反応と、2段階で反応が進行する2電子反応が存在する。それぞれの標準電極電位を以下に示す。



以上に示すように、燃料電池動作中の電位は2電子反応の起こる電位であり、2電子反応で生成された H_2O_2 は、強い酸化剤であることから、担持体であるカーボン材料が高い電位でもない電位の領域で酸化されてしまい、カーボン材料の表面が酸化されることによる表面積の減少により、Pt 触媒の脱離及び Pt ナノ粒子同士の距離が近づくことで、Pt ナノ粒子同士の凝集が発生するため触媒活性の低下が起こる。2電子反応による H_2O_2 の生成は Pt 触媒の場合、担持量の増加及び粒子径の増大によって抑制され、 H_2O_2 生成量が低下する報告がされている[88,89]。しかし、粒子径の増大は Pt 触媒の活性表面積を低下させ、質量あたりの ORR 活性が低下してしまう。担持量に関しては、資源量とコスト面を考慮すると使用量を少なくすることが必要である。以上のことから、Pt 合金触媒の合成する目安として、Pt の使用量を少なくし、 H_2O_2 の生成量を抑える触媒、もしくは担持体を酸化されにくい材料に変更することが求められている。Fig. 1-13 に4電子反応及び2電子反応で Pt の表面に起こる ORR 反応の模式図を示す。

O_2 と Pt の界面における還元反応は非常に重要であり、触媒を合成する上での指標である。そのなかでも吸着エネルギーを考慮した電極触媒の設計は、燃料電池のような ORR 反応を必要と

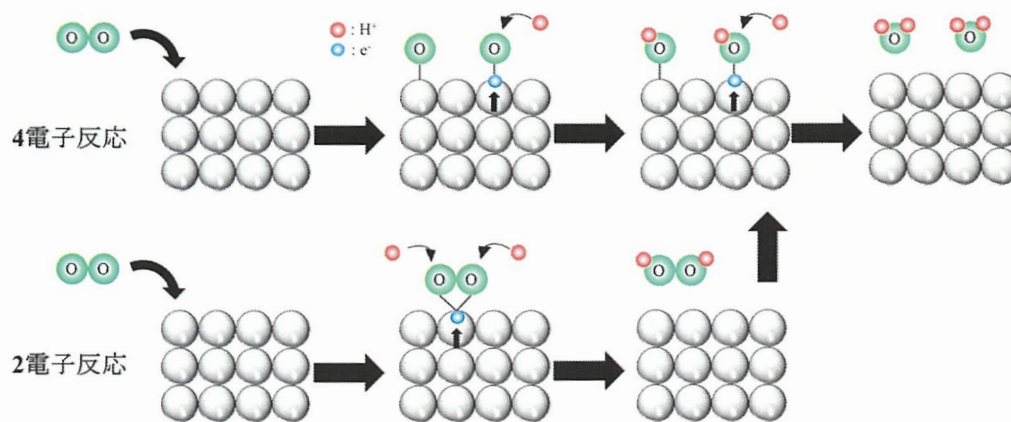


Fig. 1-13 4電子反応及び2電子反応で Pt の表面に起こる ORR 反応の模式図

する様々な電極触媒の合成に対して重要である。Norskov らは、金属の d -バンドセンターとその吸着エネルギーを相関させる d -バンドセンター理論を報告している[90]。 d -バンドセンターは d 軌道の電子状態密度(DOS:density of states)の重心を表す指標として評価されている。 d -バンドセンターが上方にシフトすると、反結合性軌道がフェルミレベルの上方にシフトする。フェルミレベルとは、電子が結合として使われる電子密度の占有されている範囲の一番上のエネルギー域のことであるため、反結合性軌道がフェルミレベルの上方にシフトすることによって反結合性軌道への電子充填が生じにくくなり、 O_2 との強い結合が起こることが示唆される。反対に、 d -バンドセンターがダウンシフトすると反結合状態がフェルミレベルに近づくことによって反結合性軌道への電子充填が生じやすくなることから、 O_2 との結合が弱くなる。この Pt の d -バンドセンターのシフトと O_2 の吸着エネルギーの関係の模式図を Fig. 1-14 に示す。 d -バンドセンターの位置の変化に対して ORR 活性は、ある d -バンドセンターの位置において最大活性を持つと考えられている。その中でも ORR 活性と電子状態、特に Pt の $5d$ 軌道における d -バンドセンターの位置に相関があることを Hammer らが予測している[91]。 ORR 電極触媒活性と Pt ナノ粒子の電子状態に関しては、Pt の d -バンドセンターの位置と ORR 触媒活性との相関についての議論が多くある[92]。以下に d -バンドセンターを求める計算式(1.10)を示す[93]。

$$d\text{-band center} = \int (\text{Binding Energy}(E) \times \text{Intensity}(E)) dE / \int (\text{Binding Energy}(E)) dE \quad (1.10)$$

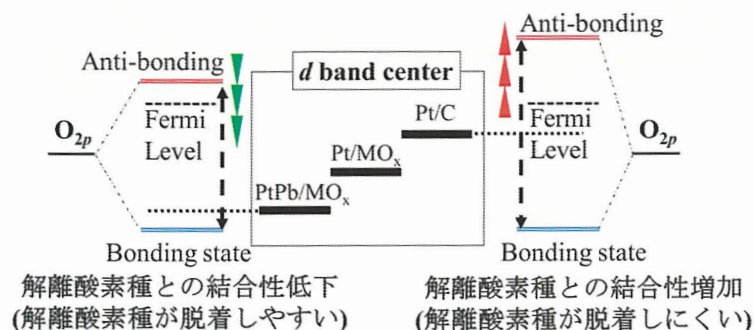


Fig. 1-14 Pt の d -バンドセンターのシフトと酸素吸着の関係の模式図

Stamenkovic らや Rossmeisl らは、Pt 合金等を用いた実験から得られた ORR 活性と d -バンドセンターの位置とが DFT で予測された火山型プロットと同様の傾向であることを報告しており、 d -バンドセンター理論は触媒合成において非常に重要な理論であることが認識されるようになっている[94,95]。また、 d -バンドセンターのシフトは第二金属(X)を添加することでも変化が起こる。概要図を Fig. 1-15 を示す。Pt に対して X を添加することによって Pt が電子供与される。このことによりフェルミレベル近傍における $5d$ 軌道の電子密度がより広がり、表面の Pt の電子状態では結合軌道は電子で占有される領域が多くなる。また反結合軌道の占有する度合いも変化する。その際にフェルミレベルの準位も変化が起こる。フェルミレベルが電子供与の影響によって、より反結合性軌道側へシフトする。これは $5d$ 軌道に対して電子が供与されて電子密度が増加したことによって結合性軌道への電子の占有が満たされることによる影響である。一方で、本来ではフェルミレベルとは 0 eV の位置をとる。その変化を Pt-Pt 及び Pt-X 間でのフェルミレベルを 0 eV として比較した場合、Pt-X 間の Pt の $5d$ 軌道域における d -バンドセンターの位置がダウンシフトする。このことでフェルミレベルから d -バンドセンターの位置を離すことができ、Pt-O₂ との結合における O₂ の $2p$ 軌道と Pt の d 軌道の結合をより弱くすることで解離酸素種の脱

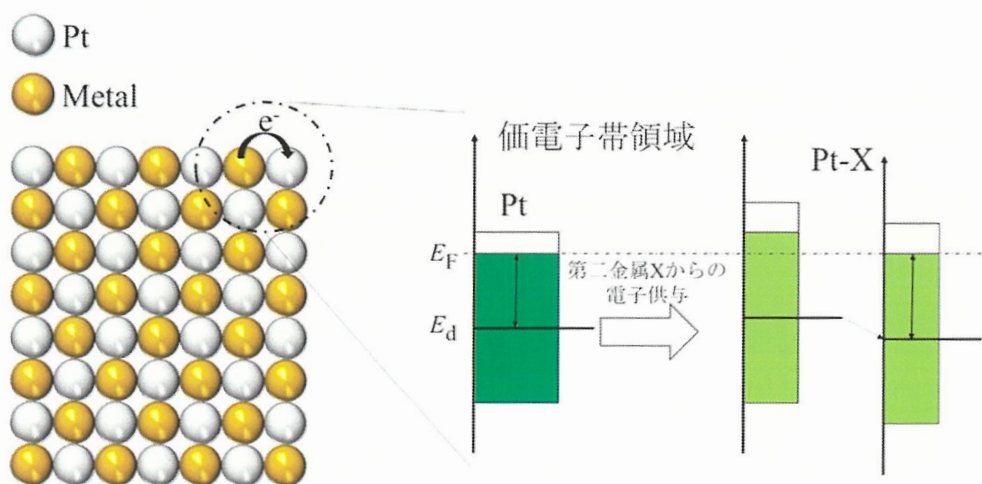


Fig. 1-15 Pt-X 間での電子的相互作用が起こるときの電子密度変化の概要図 (E_F : フェルミレベル、 E_d : d -バンドセンター)

着を容易にし、ORR 活性が向上していく。一方で前述したように O₂ の 2p 軌道と Pt の d 軌道の結合がより強くなることで O₂ の脱離が困難となってしまう問題も発生してしまうことから、Pt の 5d 軌道の電子状態を密度汎関数理論(DFT)計算において算出し、理論的な最適値を様々な手法において ORR 反応と O₂ の吸着エネルギーの相関が検討されている(Fig. 1-16)。

しかし、今までのほとんどの研究は、Pt を他の金属で修飾することに限定されており、Pt ナノ粒子と担持体材料とを結合する材料には特に注意が払われておらず、Pt の触媒活性向上に向けて、Pt ナノ粒子と担持体材料の電子相互作用に起因する d-バンドセンターの変化は散発的な研究結果のみで、系統だった研究はされていない。そのため、Pt ナノ粒子と担持体材料の電子相互作用に起因する d-バンドセンターと ORR 活性の関係を詳しく調べることは、電極触媒のみならず、触媒反応分野において非常に重要である。

さらに、吸着エネルギーは様々な研究者たちが密度汎関数理論 DFT 計算を使用して、Pt 触媒表面で起こる ORR 反応と O₂ の吸着エネルギーの相関を理論的な数値として考察している。DFT 計算は、他の手段では容易に得られない反応における表面の中間体の安定性に関する情報を計算によって理論的に求めることができる。Pt(111)表面上での ORR 反応メカニズムをモデルとして計算を行うと、d-バンドセンターと O₂ の吸着エネルギーとの間に火山型のプロットの関係が予測される[94]。Fig. 1-

17に ORR 活性と d-バンドセンターの値の関係図を示す。

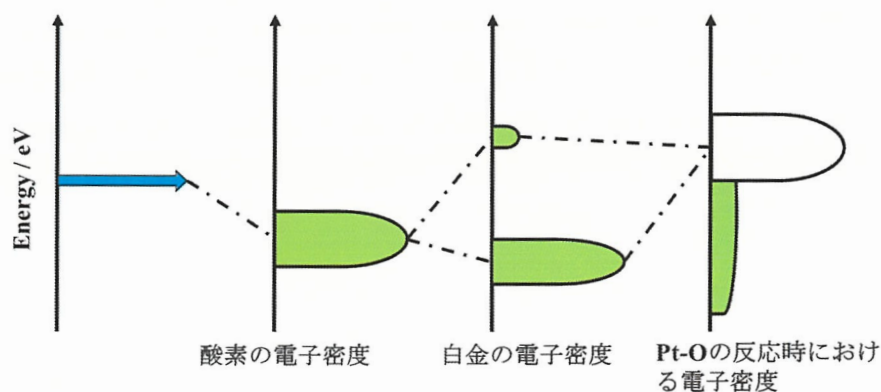


Fig. 1-16 酸素の 2p 軌道電子と Pt の 5d 軌道電子の電子密度及び反応時のバンド状態の模式図

これまで Pt 系合金中の第二元素と Pt 元素の電子的相互作用によって、Pt 合金中の Pt の 5d 軌道に変化を与え、ORR 活性を向上させようとする研究などが報告されている。しかし、これまでの Pt 系合金に関する研究の経験と考察から、これらの合金では、X 元素が作動中に徐々に溶出してしまいう問題がある。これは、Fig. 1-15 の図にも示されている Pt 系合金触媒の中での高い ORR 活性の実測値を示すことで知られる PtCo でも同様な Co の溶出による触媒表面の変化が起こることがある。十分に金属間化合物化された PtCo を用いた場合でも約 30000 回の電位サイクル

を掃引させることで表面には Pt リッチ層を形成していき、ORR 活性は d-バンドセンターが Pt の位置に近づくにつれて低下していく。このように Pt に対して X 元素を用いた合金系の電極触媒では高い ORR 活性を実用に耐えられる程度、維持できないのではないかと考えられる。そこで、Pt 単体のナノ粒子の 5d 軌道に変化を与え、その相互作用が恒久的であるような触媒のデザインが必要であると考えられる。その条件に合う方法として金属酸化物への Pt ナノ粒子の担持を考案した(Fig. 1-18)。

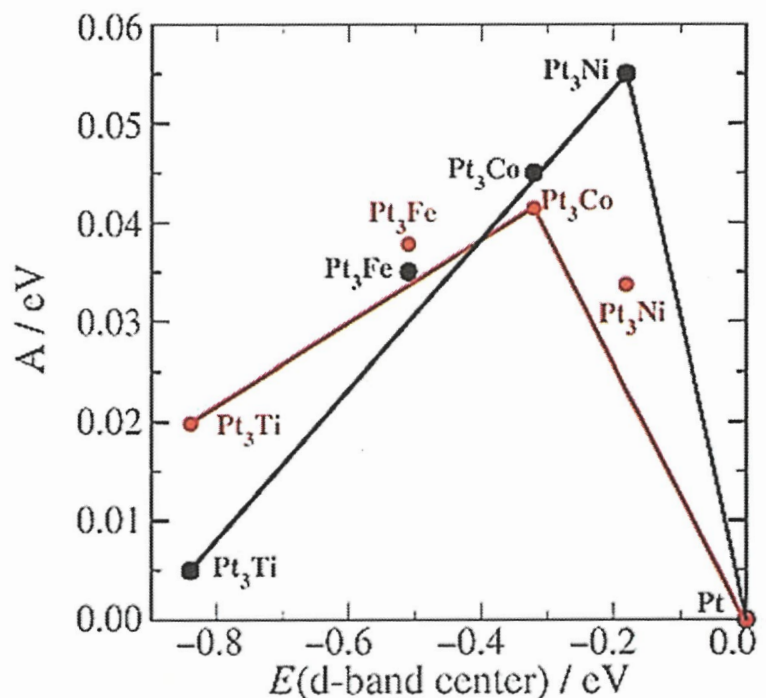
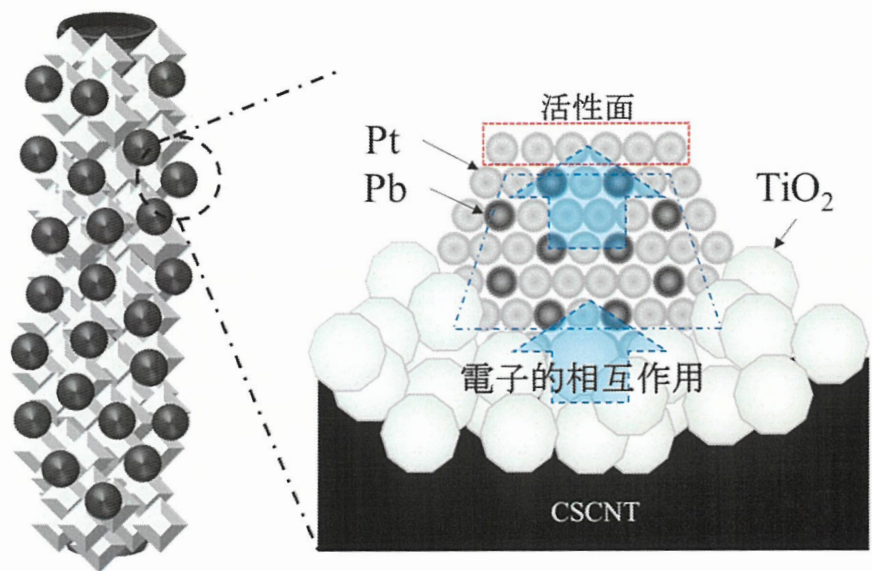


Fig. 1-17 ORR 活性と binding energy の関係図。(赤線 : 測定値、黒線 : 計算における理論値)[94]

金属酸化物上に Pt を担持させることによって、金属酸化物からの電子供与が起こる。その電子供与で、価電子帯領域における電子状態を変化させ、*d*-バンドセンターをチューニングすることで金属間化合物や金属合金のように電位による X 元素の溶出などを起こさず、Pt の ORR 活性を維持することができる。また、担持体を従来のカーボン材料から金属酸化物へ変更することで ORR 反応が進行する高電位域でのカーボン材料の表面の酸化が起こりにくくなる。さらに TiO₂ などの遷移金属酸化物は非常に安定な状態で存在し、2 電子反応によって生成された H₂O₂ でも酸化されず Pt-MO_x の結合を維持することができる。光電着法を用いて Pt を金属酸化物上に担持させた触媒は、従来のカーボン材料に担持させた触媒よりも高い耐久性を有することが確認できている。特に、TiO₂ 上に Pt を担持させた触媒は Pt の結晶面と TiO₂ の結晶面によって固定されており、2000 回以上の電位サイクルを行っても高い ORR 活性を有していた。このことから、金属酸化物上に貴金属を担持させることで *d*-バンドセンターの位置をチューニングして Pt の ORR 活性を向上させることで、ORR 活性と耐久性の両方を有する触媒として合成することが可能であると考えられる。

しかし、遷移金属酸化物でも、酸性条件下において溶出してしまう金属酸化物(MoO_x、CuO_x など)や、H₂O によって溶出してしまう金属酸化物(VO_x など)があり、金属酸化物がすべて検討できるわけではなく、測定条件下において溶出や



PtPb/TiO₂/CSCNT

Fig. 1-18 金属間化合物及び金属酸化物上に担持させた Pt 系ナノ粒子に対する電子供与の概要図

化学変化が起こらない安定な金属酸化物を選定する必要がある。また、Pt に対する電子的相互作用は Pt に X 元素を添加する場合と違い、触媒粒子全体に電子的相互作用が及ぼされる訳ではなく、担持体へ接している付近のみであると考えられる。これらの変化は局所的な影響であり XPS を用いた測定では担持体の情報を多く含むデータが得られてしまう。Pt は全体で平均粒子径が約 3 nm 程度であることから界面および Pt 表面で起こる電子状態の変化を追跡可能であるが、上記の理由から Pt-MO_x 間の MO_x における Pt への影響を追跡できないでいた。このことから XPS のような全体の情報を得る測定法ではなく HAADF-STEM の EELS 測定を用いることによって視覚的に Pt のナノ粒子と金属酸化物の界面を確認したうえで局所的な電子的相互作用を測定することが可能であると考えられる。

また、上記のように金属間化合物は電位を印加させることで添加した第二元素が溶出してしまう。一方で、上記のデメリットを利用し、金属間化合物を溶出させることで Pt と X 元素との割合を任意で変化させることで Pt に対する電子供与の度合いを変化させる。つまり、同一試料での表面の状態を ORR の電位掃引中に変化させながら、脱合金化するごとにサンプリングを行い、第二元素の溶出に伴う Pt への電子供与の減少によって変化する *d*-バンドセンターと ORR 活性の相関を検討した。ORR 反応メカニズムを解明することで、触媒表面の電子状態と吸着する分子の関係、及び触媒の結晶格子と電子状態の相関を得ることが可能となる。これは、Pt 触媒のみならず Fe や Cu などの金属触媒でも利用できると考えている。つまり、高い触媒能をもつ Pt と同じような電子状態および結晶状態を別の金属系でも合成することができたのならば ORR 活性などの触媒能も Pt と同様の活性を持つと考えられるからである。このように、触媒の電子状態と触媒活性との関係性を解明することは燃料電池のみならず、今後の研究における多くの触媒開発の反応メカニズムを解明する手がかりになると考えられる。

1.8. 研究目的

現在、CO₂を削減しH₂を主とするエネルギー構成が進んでいることで、H₂とO₂から高効率で電気エネルギーが得られる燃料電池に注目が高まっている。その中でもPEFCは中低温での作動を可能とすることから、社会の生活基盤となる小型携帯機器や自動車への利用が期待されている。しかし、現在のPEFCの正極側で生じるORR反応の触媒として用いられているCB上に担持したPt触媒の問題は、Ptを用いた場合でも、ORRで高い過電圧が生じてしまうことである。また、電極触媒の担持体として使用されているCBが、ORR中における高電位域で酸化反応が起きることによる触媒の劣化についても問題視されている。これらの問題点を解決するために、CSCNTに金属酸化物MO_x(M=Ti, Nb, Ta, W, etc.)をコーティングする。さらに、その金属酸化物を担持体として使用し、Ptを析出させてPt/MO_x/CSCNTを合成することにより、この触媒が従来のPt/CBよりも触媒活性が高く、さらに触媒活性の耐久性が高くなると構想した。触媒活性を向上させるためには、金属酸化物やX元素によりPtの電子状態を変化させ、O₂のPt表面への吸着状態を変化させることが必要であると考えられる。Pt表面にO₂は強く吸着し、O₂の還元後の脱離過程が反応の律速になっており、これが過電圧の原因になっている。このPt表面のO₂の吸着を軽減するためにPtにX元素を加えたPtXにおいてORRの促進を実現しようとする試みがある。添加されるX元素からPtへ電子が供与されるためPtの電子状態は変化し、Pt表面へのO₂の吸着は軽減され、ORR活性が向上する。しかし、Ptへの電子の供与の度合いが大きすぎると、今度はO₂がPt表面に吸着しづらくなるためORR活性は低下する。ORR電極触媒活性とPtナノ粒子の電子状態に関する議論は、Ptのdバンドセンターの位置とORR触媒活性との相関を示すものとしてPtの5d軌道のdバンドセンターとORR活性の関係が火山型の形(volcano plot)を示すことが多く報告されている。これまで、Pt系合金において、合金中の第二元素とPt元素の電子的相互作用により、Ptの5d軌道に変化を与え、ORR活性を向上させようとする研究などが報告されている。一方で、volcano plotの頂点の位置がどこにあるのか、頂点においてどの程

度の活性が得られるかについての検討は様々であり、その答えはまだ出ていない。このことから、電子状態の解析は触媒現象を議論するうえで欠かすことのできない非常に重要なファクターである。また、Pt に鉛(Pb)を添加した金属間化合物を用いて同一試料において、電位を掃引することで試料を脱合金化させ、Pt と Pb の元素比をコントロールすることによって引き起こされる Pt の電子状態を追跡し、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM)によって試料表面の結晶状態と照らし合わせることで、脱合金化における Pt の電子状態の変化と ORR 活性との相関を調査し、同一試料においても電子状態に最適値が存在することを見つけることも有効な方法であると考えられる。Stamenkovic らの今までの結果では volcano plot の頂点付近の組成は、Pt₃Co、Pt₃Fe、Pt₃Ni としているが、彼らが示した DFT 計算において Pt の *d*-バンドセンターとその他の PtX 触媒の *d*-バンドセンターとの差は、0.2 eV 程度であり、彼らの論文の中でも実験結果と計算結果の間に差が見られている。この実験結果と計算結果の間に差から考えられることは、Stamenkovic らの論文において示されている volcano plot の頂点付近の組成は、計算においては Pt₃Co、Pt₃Fe、Pt₃Ni の Pt と X 元素が 3 対 1(元素比)の組成を用いて計算しているが、実験に用いた Pt₃Co、Pt₃Fe、Pt₃Ni などの粒子表面組成が Pt:X=3:1 になっているということは確認されていない。この点の実験結果と計算結果の間に差が見られる原因であると考えられる。実際に PtX 粒子を合成した時、表面に Pt リッチ層(あるいは Pt スキン層と言われている)が形成されていることが多く報告されており[96]、その層が ORR 活性を向上させているという報告もある[97]。そこで我々は、PtX 金属間化合物を用いて PtX から X を順次、電気化学的に溶出させたサンプルを調製し、そのサンプルの *d*-バンドセンターの位置と ORR 活性の測定を行い、PtX の脱離の度合いによって PtX 中の Pt の *d*-バンドセンターの位置が連続的に変化してくることを考え、その変化から volcano plot の頂点の位置と頂点の位置における活性の値について検討することとした。検討に用いた PtX は、高活性 ORR 触媒として広く認知されている Pt 系合金・金属間化合物である PtCo、PtFe および PtNi とした。しかし、この場合においても金属間化合物では、試料に

電位を掃引することで第二金属が溶出してしまふ。この問題に対し、Pt の電子状態の変化は Pt-金属間における相互作用であるものであり、金属酸化物の成分元素によっても Pt の電子状態が修飾されていると考えている。さらに、担持体効果において Pt の電子状態に変化を与えることが可能であることが示唆される結果が得られている。一方で、担持体に使用する金属酸化物は電解液の条件上、酸性水溶液に対する耐久性の高さが必要であり、一種類の金属酸化物のみでは、価電子領域への電子供与の影響をコントロールするのが困難であったため、Pt の *d*-バンドセンターを制御することを目的として、種々の元素(M_1 、 M_2)を含む複合金属酸化物($M_1M_2O_x$)上に Pt を担持させた Pt/ $M_1M_2O_x$ /CSCNT 触媒を合成し、ORR 触媒能、価電子領域の電子状態の評価及び TEM による表面観察を行い金属酸化物表面上に担持している Pt への影響を観察し、STEM-EELS を用いることで Pt- $M_1M_2O_x$ 間における界面での電子状態の変化を追跡し、XPS だけでは検出できない局所的な情報を測定し、Pt の *d*-バンドセンターと ORR 触媒活性との相関性を検討した。本研究では Pt の *5d* 軌道を O_2 の還元反応に対して最適化することを念頭に入れ、Pt の *5d* 軌道をチューニングするための材料設計・電子状態解析を行った。

以上のことから本研究では、金属ナノ粒子を用いた ORR 触媒の電子状態の追跡及び *d*-バンドセンターと ORR 活性との関係性について調べ、それぞれの構造や物性を制御し、従来の触媒よりも高活性かつ高耐久性な電極触媒の材料設計および電子状態解析について検討した。

1.9. 参考文献

- [1] Luigi Osmieri, Rajesh K.Ahluwalia, XiaohuaWang, Hoon T.Chung, Xi Yin, A. JeremyKropf, Jaehyung Park, David A.CullendKarren L.More, Piotr Zelenay, Deborah J.Myers, K.C.Neyerlin, “Elucidation of Fe-N-C electrocatalyst active site functionality via in-situ X-ray absorption and operando determination of oxygen reduction reaction kinetics in a PEFC.”, *Appl. Catal. B*, **257**, 117929–117948 (2019).
- [2] M. Echigo, N. Shinke, S. Takami, T. Tabata, “Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using a novel CO preferential oxidation catalyst.”, *J. Power Sources*, **132**, 29–35 (2004).
- [3] T. Kondo, M. Kikuchi, H. Masuda, F. Katsumata, T. Aikawa, M. Yuasa, “Boron-Doped Diamond Powder as a Durable Support for Platinum-Based Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells.”, *J. Electrochem. Soc.*, **165** (6), F3072–F3077 (2018).
- [4] T. Haneda, A. Akisawa, “Technical, Economic, and Environmental Assessment of PEFC Power Generation System Using Surplus Hydrogen Produced from an Oil Refinery.”, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **14** (4), 41001–41010 (2017).
- [5] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, “Comparative study of different fuel cell technologies.”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **16**, 981–989 (2012).
- [6] S. Kawahara, S. Mitsushima, K. Ota, N. Kamiya, “Deterioration of Pt Catalyst Under Potential Cycling.”, *ECS Trans.*, **3** (1), 625–631 (2006).
- [7] X. Yu, S. Ye, “Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst.”, *J. Power Sources*, **172**, 145–154 (2007).
- [8] J.-H. Wee, K.-Y. Lee, S. H. Kim, “Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton

- exchange membrane fuel cell systems.”, *J. Power Sources*, **165**, 667–677 (2007).
- [9] S. Vinod Selvaganesh, G. Selvarani, P. Sridhar, S. Pitchumani, A. K. Shukla, “A Durable RuO₂-Carbon-Supported Pt Catalyst for PEFCs: A Cause-and-Effect Study.”, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (5), B463–B470 (2012).
- [10] H. Chizawa, Y. Ogami, H. Naka, A. Matsunaga, N. Aoki, T. Aoki, “Study of Accelerated Test Protocol for PEFC Focusing on Carbon Corrosion.”, *ECS Trans.*, **3** (1), 645–655 (2006).
- [11] S. Vinod Selvaganesh, G. Selvarani, P. Sridhar, S. Pitchumani, A. K. Shukla, “A Durable PEFC with Carbon-Supported Pt-TiO₂ Cathode: A Cause-and-Effect Study.”, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1000–B1007 (2010).
- [12] H. Iida, A. Igarashi, “Characterization of a Pt/TiO₂ (rutile) catalyst for water gas shift reaction at low-temperature.”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **298**, 152–160 (2006).
- [13] B. O'Regan, M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films.”, *Nature*, **353**, 737–740 (1991).
- [14] M. Nie, H. Sun, J. Liao, Q. Li, Z. Xue, F. Xue, F. Liu, M. Wu, T. Gao, L. Teng, “Study on the catalytic performance of Pd/TiO₂ electrocatalyst for hydrogen evolution reaction.”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **46**, 6441–6447 (2021).
- [15] B.R.-Camacho, J.H. Martínez-González, R.G. González-Huerta, M. Tufiño-Velázquez, “Kinetic study of oxygen reduction reaction and PEM fuel cell performance of Pt/TiO₂-C electrocatalyst.”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **39**, 16731–16739 (2014).
- [16] K. Huang, K. Sasaki, R. R. Adzic, Y. Xing, “Increasing Pt oxygen reduction reaction activity and durability with a carbon-doped TiO₂ nanocoating catalyst support.”, *J. Mater. Chem.*, **22**, 16824–16832 (2012).
- [17] S. M. Andersen, M. Borghei, P. Lund, Y. R. Elina, A. Pasanen, E. Kauppinen, V. Ruiz, P. Kauranen,

- E. M. Skou, "Durability of carbon nanofiber (CNF) & carbon nanotube (CNT) as catalyst support for Proton Exchange Membrane Fuel Cells.", *Solid State Ion.*, **231**, 94–101 (2013).
- [18] C. Kim, Y. J. Kim, Y. A. Kim, T. Yanagisawa, K. C. Park, M. Endo, "High performance of cup-stacked-type carbon nanotubes as a Pt–Ru catalyst support for fuel cell applications.", *J. Appl. Phys.*, **96**, 5903–5905 (2004).
- [19] T. Gunji, S.H. Noh, T. Tanabe, B. Han, C.Y. Nien, T. Ohsaka, F. Matsumoto, "An Enhanced Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Ordered Intermetallic Palladium-Lead (Pd₃Pb) Nanoparticles towards Electrooxidation of Formic Acid.", *Chem. Mater.*, **29**, 2906–2913 (2017).
- [20] M. Uchimura, S. S. Kocha, "The Impact of Cycle Profile on PEMFC Durability.", *ECS Trans.*, **11** (1), 1215–1226 (2007).
- [21] M. Uchimura, S. Sugawara, Y. Suzuki, J. Zhang, S. S. Kocha, "Electrocatalyst Durability under Simulated Automotive Drive Cycles.", *ECS Trans.*, **16** (2), 225–234 (2008).
- [22] B. A. Larsen, K. C. Neyerlin, J. B. Bult, C. Bochert, J. L. Blackburn, S. S. Kocha, B. S. Pivovar, "Platinum Nanoplates as Fuel Cell Electrocatalysts.", *J. Electrochem. Soc.*, **159** (10), 622–627 (2012).
- [23] Y. C. Park, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, "Deleterious effects of interim cyclic voltammetry on Pt/carbon black catalyst degradation during start-up/shutdown cycling evaluation.", *Electrochim. Acta*, **123**, 84–92 (2014).
- [24] M. Pourbiax, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.", *Pergamon Press*, Oxford, (1966).
- [25] C.M. Zalitis, J. Sharman, E. Wright, A.R. Kucernak, "Properties of the hydrogen oxidation reaction on Pt/C catalysts at optimised high mass transport conditions and its relevance to the anode reaction in PEMFCs and cathode reactions in electrolyzers.", *Electrochim. Acta*, **176**, 763–776 (2015).
- [26] S. Takenaka, D. Mikami, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, "Modification of carbon nanotube

- surfaces with precious metal and transition metal oxide nanoparticles using thin silica layers.”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **492**, 60–67 (2015).
- [27] H.H.R. B.R.-Camach, J.M.M.-Flores Santoyo, O.Á. Martínez, “Platinum deposited on TiO₂-C and SnO₂-C composites for methanol oxidation and oxygen reduction.”, *Electrochim. Acta*, **120**, 344–349 (2014).
- [28] A. A. Franco, M. Gerard, “Multiscale Model of Carbon Corrosion in a PEFC: Coupling with Electrocatalysis and Impact on Performance Degradation.”, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (4), B367–B384 (2008).
- [29] C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, T. D. Jarvi, “A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells.”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A273–A276 (2005).
- [30] A. C. C. Tseung, S. C. Dhara, “Loss of surface area by platinum and supported platinum black electrocatalyst.”, *Electrochim. Acta*, **20** (9), 681–683 (1975).
- [31] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, “Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide–support interaction.”, *J. Catal.*, **242**, 103–109 (2006).
- [32] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross Jr, “Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring-Pt(hkl) Disk Studies.”, *J. Phys. Chem.*, **99** (11), 3411–3415 (1995).
- [33] V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P.N. Ross, “Structure-relationships in electrocatalysis: oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing chloride ions”, *J. Electroanal. Chem.*, **500** (1), 44–51 (2001).
- [34] 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 Catal.*, **6** (8), 5285–5289 (2016).
- [35] H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe “Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide.”, *J. Electroanal. Chem.*, **391**, 119–123 (1995).
- [36] E. Yoo, T. Okada, T. Kizuka, J. Nakamura, “Effect of carbon substrate materials as a Pt–Ru catalyst support on the performance of direct methanol fuel cells.”, *J. Power Sources*, **180**, 221–266, (2008).
- [37] 中村 潤児, 近藤 剛弘, “カーボンナノチューブを担体とした電極触媒の特異性”, 表面科学, **32** (11), 704–709 (2011).
- [38] 安藤恒也, 中西毅, “物質科学の展開3 カーボンナノチューブと量子効果”, 岩波書店, (2007).
- [39] 齊藤弥八, “カーボンナノチューブ材料科学入門”, コロナ社, (2005).
- [40] M. P. Hyman, J. Will Medlin, “Effects of Electronic Structure Modifications on the Adsorption of Oxygen Reduction Reaction Intermediates on Model Pt(111)-Alloy Surfaces.”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17052–17060 (2007).
- [41] M. R. Berber, I. H. Hafez, T. Fujigaya, N. Nakashima, “Durability analysis of polymer-coated pristine carbon nanotube-based fuel cell electrocatalysts under non-humidified conditions.”, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 19053–19059 (2014).
- [42] Y. Nakazato, D. Kawachino, Z. Noda, J. Matsuda, S. M. Lyth, A. Hayashi, K. Sasak, “PEFC Electrocatalysts Supported on Nb-SnO₂ for MEAs with High Activity and Durability: Part I. Application of Different Carbon Fillers.”, *J. Electrochem. Soc.*, **165** (14), F1154–F1163 (2018).
- [43] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, H. Honda, “Chemical treatment of carbon nanotubes.”, *Carbon*, **34** (2), 279–281 (1996).
- [44] G Yamamoto, M Omori, T Hashida, H Kimura, “A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties.”, *Nanotechnology*, **19**, 315708–315715 (2008).

- [45] M. M. Waje, W. Li, Z.i Chen, Y. Yan, "Effect of Catalyst Support Morphology on the PEMFC performance.", *ECS Trans.*, **3** (1), 285–294 (2006).
- [46] S. V. Selvaganesh, G. Selvarani, P. Sridhar, S. Pitchumani, A. K. Shukla, "A Durable PEFC with Carbon-Supported Pt–TiO₂ Cathode: A Cause and Effect Study.", *J. Electrochem. Soc.*, **157** (7), B1000–B1007 (2010).
- [47] D. Huang, B. Zhang, J. Bai, Y. Zhang, G. Wittstock, M. Wang, Y. Shen, "Pt Catalyst Supported within TiO₂ Mesoporous Films for Oxygen Reduction Reaction.", *Electrochim. Acta*, **130**, 97–103 (2014).
- [48] L.A.E. Wong, A.M.V. Gómez, E.M.A. Estrada, A.M. Robledo, "TiO₂/C composite as a support for Pd-nanoparticles toward the electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline media.", *Electrochim. Acta*, **112**, 164–170 (2013).
- [49] C.T. Campbell, "Catalyst-support interactions: Electronic perturbations.", *Nat. Chem.*, **4**, 597–598 (2012).
- [50] Y. Ning, M. Wei, L. Yu, F. Yang, R. Chang, Z. Liu, Q. Fu, X. Bao, "Nature of Interface Confinement Effect in Oxide/Metal Catalysts.", *J. Phys. Chem. C*, **119**, 27556–27561 (2015).
- [51] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode.", *Nature*, **238**, 37–38 (1972).
- [52] T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, "Carbon Alloy Catalysts: Active Sites for Oxygen Reduction Reaction.", *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14706–14709 (2008).
- [53] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, "Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co.", *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750–3756 (1999).
- [54] H. Uchida, H. Ozuka, M. Watanabe, "Electrochemical quartz crystal microbalance analysis of CO-tolerance at Pt-Fe alloy electrodes.", *Electrochim. Acta*, **47**, 3629–3636 (2002).

- [55] D.E. Jiang, S. H. Overbury, S. Dai, "Structures and Energetics of Pt Clusters on TiO₂: Interplay between Metal-Metal Bonds and Metal-Oxygen Bonds.", *J. Phys. Chem. C*, **116** 21880–21885 (2012).
- [56] V.T.T. Ho, C.-J. Pan, J. Rick, W.-N. Su, B.-J. Hwang, "Nanostructured Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ Support Enhances Electron Transfer to Pt: High-Performance Catalyst for Oxygen Reduction Reaction.", *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11716–11724 (2011).
- [57] A. Lewera, L. Timperman, A. Roguska, N. A.-Vante, "Metal-Support Interactions between Nanosized Pt and Metal Oxides (WO₃ and TiO₂) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy.", *J. Phys. Chem. C*, **115**, 20153–20159 (2011).
- [58] W.J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, "Conduction and Valence Band Positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and Electrochemical Methods.", *J. Phys. Chem., B*, **107**, 1798–1803 (2003).
- [59] Y. Suo, L. Zhuang, J. Lu, "First-Principles Considerations in the Design of Pd-Alloy Catalysts for Oxygen Reduction.", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **119**, 2920–2922 (2007).
- [60] Y. Wang, X. Wang, C. Ming, "Electrocatalysis of Pd-Co supported on carbon black or ball-milled carbon nanotubes towards methanol oxidation in alkaline media.", *Appl. Catal. B*, **99**, 229–234 (2010).
- [61] Z. Liu, X. Zhang, L. Hong, "Physical and electrochemical characterizations of nanostructured Pd/C and PdNi/C catalysts for methanol oxidation.", *Electrochem. Commun.*, **11**, 925–928 (2009).
- [62] Z. Yin, Y. Zhang, K. Chen, J. Li, W. Li, P. Tang, H. Zhao, Q. Zhu, X. Bao, D. Ma, "Monodispersed bimetallic PdAg nanoparticles with twinned structures: Formation and enhancement for the methanol oxidation.", *Sci. Rep.*, **4**, 1–9 (2014).
- [63] L. Yizhong, C. Wei, "PdAg Alloy Nanowires: Facile One-Step Synthesis and High Electrocatalytic Activity for Formic Acid Oxidation.", *ACS Catal.*, **2**, 84–90 (2012).

- [64] J. Cai, Y. Huang, Y. Guo, "Bi-modified Pd/C catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium.", *Electrochim. Acta*, **99**, 22–29 (2013).
- [65] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, "Dealloyed Pt-Cu Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes.", *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2770–2778 (2008).
- [66] M. Oezaslan, P. Strasser, "Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell.", *J. Power Sources*, **196**, 5240–5249 (2011).
- [67] D. Wang, Y. Yu, H. L. Xin, R. Hovden, P. Ercius, J. A. Mundy, H. Chen, J. H. Richard, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, "Tuning Oxygen Reduction Reaction Activity via Controllable Dealloying: A Model Study of Ordered Cu₃Pt/C Intermetallic Nanocatalysts.", *Nano Lett.*, **12**, 5230–5238 (2012).
- [68] M. Nagarajan, G. P. Kalaigan, G. A. Pathanjali, "Novel anodes for fuel cell using nanostructured tungsten and titanium based electrocatalysts.", *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 14829–14837 (2011).
- [69] D. Ham, S. Han, C. Pak, S. M. Ji, S.-A. Jin, H. Chang, J. S. Lee, "High Electrochemical Performance and Stability of Co-Deposited Pd-Au on Phase-Pure Tungsten Carbide for Hydrogen Oxidation.", *Top. Catal.*, **55**, 922–930 (2012).
- [70] M. P. Humbert, C. A. Menning, J. G. Chen, "Replacing bulk Pt in Pt-Ni-Pt bimetallic structures with tungsten monocarbide (WC): Hydrogen adsorption and cyclohexene hydrogenation on Pt-Ni-WC.", *J. Catal.*, **271**, 132–139 (2010).
- [71] P.P. Patel, P. H. Jampani, M. K. Datta, O. I. Velikokhatnyi, D. Hong, J. A. Poston, A. Manivannan, P. N. Kumta, "WO₃ based solid solution oxide-promising proton exchange membrane fuel cell anode electro-catalyst.", *J. Mater. Chem. A*, **3**, 14015–14032 (2015).
- [72] S. J. Tauster, S.C. Fung, "Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of

- groups IIA-VB.”, *J. Catal.*, **55**, 29–35 (1978).
- [73] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, “Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide.”, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1), 170–175 (1978).
- [74] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Horsley, “Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts.”, *Science*, **211**, 1121–1125 (1981).
- [75] S. J. Tauster, “Strong metal-support interactions.”, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 389–394 (1987).
- [76] K. J. Williams, A. B. Boffa, J. Lahtinen, M. Salmeron, A. T. Bell, G. A. Somorjai, “Hydrogenation of CO₂, acetone, and CO on a Rh foil promoted by titania overlayers.”, *Catal Letters*, **5**, 385–394 (1990).
- [77] R. A. Bennett, P. Stone, M. Bowker, “Scanning tunnelling microscopy studies of the reactivity of the TiO₂(110) surface: Re-oxidation and the thermal treatment of metal nanoparticles.”, *Faraday Discuss.*, **114**, 267–277 (1999).
- [78] M. Bowker, R. D. Smith, R. A. Bennett, “Anisotropic spillover from elongated nanoparticles.”, *Surf. Sci.*, **478**, L309–L312 (2001).
- [79] Z. P. Liu, X.-Q. Gong, J. Kohanoff, C. Sanchez, P. Hu, “Catalytic Role of Metal Oxides in Gold-Based Catalysts: A First Principles Study of CO Oxidation on TiO₂ Supported Au.”, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 266102–266103 (2003).
- [80] M. Okumura, J. M. Coronado, J. Soria, M. Haruta, J. C. Conesa, “EPR Study of CO and O₂ Interaction with Supported Au Catalysts.”, *J. Catal.*, **203**, 168–174 (2001).
- [81] S. Wendt, P. T. Sprunger, E. Lira, G. K. H. Madsen, Z. Li, J. Ø. Hansen, J. Matthiesen, A. B.-Rasmussen, E. Lægsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, “The Role of Interstitial Sites in the Ti 3d Defect State in the Band Gap of Titania.”, *Science*, **320**, 1755–1759 (2008).
- [82] S. Yoshimaru, M. Sadakiyo, A. Staykov, K. Kato, M. Yamauchi, “Modulation of the catalytic activity of Pt nanoparticles through charge-transfer interactions with metal–organic frameworks.”, *Chem.*

Commun., **53**, 6720–6723 (2017).

- [83] K. Mitsuhashi, M. Tagami, T. Matsuda, A. Visikovskiy, M. Takizawa, Y. Kido, “The mechanism of emerging catalytic activity of gold nano-clusters on rutile TiO₂ (110) in CO oxidation reaction.”, *J. Chem. Phys.*, **136**, 124303–124307 (2012).
- [84] K. S. Liang, W. R. Salaneck, I. A. Aksay, “X-ray photoemission studies of thin gold films.”, *Solid State Commun.*, **19**, 329–334 (1976).
- [85] N. Kristian, X. Wang, “Pt_{shell}-Au_{core}/C electrocatalyst with a controlled shell thickness and improved Pt utilization for fuel cell reactions.”, *Electrochem Commun.*, **10** (1), 12–15 (2008).
- [86] S. Uhm, S. T. Chung, J. Lee, “Activity of Pt anode catalyst modified by underpotential deposited Pb in a direct formic acid fuel cell.”, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2027–2031 (2007).
- [87] S. Wang, N. Kristian, S. Jiang, X. Wang, “Controlled deposition of Pt on Au nanorods and their catalytic activity towards formic acid oxidation.”, *Electrochem. Commun.*, **10**, 961–964 (2008).
- [88] M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, A. Tasaka, “Effect of Agglomeration of Pt/C Catalyst on Hydrogen Peroxide Formation.”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (12), A474–A476 (2004).
- [89] I. Katsounaros, W. B. Schneider, J. C. Meier, U. Benedikt, P. U. Biedermann, A. A. Auer, K. J. J. Mayrhofer, “Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism.”, *J. Phys. Chem.*, **14**, 7384–7391 (2012).
- [90] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, “Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces.”, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2819–2822 (1998).
- [91] B. Hammer, J. K. Nørskov, “Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts.”, *Adv. Catal.*, **45**, 71–129 (2000).
- [92] B. Hammer, Y. Morikawa, J. K. Nørskov, “CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers.”, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2141–2144 (1996).

- [93] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, “Controlling the Catalytic Activity of Platinum Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates.”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **117**, 2170–2173 (2005).
- [94] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, “Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure.”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2897–2901 (2006).
- [95] J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, “Electrochemistry on the computer: Understanding how to tailor the metal overlayers for the oxygen reduction reaction.”, *Surf. Sci.*, **602**, 2337–2338 (2008).
- [96] Y. Bing, H. Liu, L. Zhang, D. Ghosh, J. Zhang, “Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction.”, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2184–2202 (2010).
- [97] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, “Effect of Surface Composition on Electronic Structure, Stability, and Electrocatalytic Properties of Pt-Transition Metal Alloys: Pt-Skin versus Pt-Skeleton Surfaces.”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (27), 8813–8819 (2006).

第2章 実験操作

2.1. 使用試薬

HNO₃ (69.0 %特級 和光純薬)

H₂SO₄ (96.0 %特級 和光純薬)

Titanium (IV) Isopropoxide (95.0 % 和光純薬)

Niobium (V) Ethoxide (99.9 % 和光純薬)

Tantalum(V) ethoxide (99.98% Sigma-Aldrich)

Tungsten(VI) chloride (\geq 99.9% Sigma-Aldrich)

Yttrium(III) nitrate hexahydrate(99.8% Sigma-Aldrich)

Zirconyl nitrate dihydrate(99.5% 和光純薬)

2-プロパノール (99.7 % 和光純薬)

メタノール (99.8 % 和光純薬)

H₂PtCl₆ · 6H₂O (和光純薬)

エチレングリコール (99.5% 和光純薬)

KOH (99.5% 和光純薬)

Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O (99.5% 和光純薬)

Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (99.9% 和光純薬製)

Co (CH₃COO)₂ · 4H₂O (99.0% 和光純薬製)

Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (99.0% 関東化学)

ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)白金(II) (99.9% Sigma-Aldrich)

水素化トリエチルホウ素リチウム(1.0 M lithium triethylborohydride in THF Sigma-Aldrich)

テトラヒドロフラン (THF) (99.5% 和光純薬)

カップスタック型カーボンナノチューブ(CSCNT, 三恵技研)

Carbon black (CB, Vulcan carbon XC-72R, E-TEK)

2.2. カーボン材料への金属ナノ粒子の担持

2.2.1. CSCNT の合成

用いた CSCNT サンプルは化学気相蒸着(Chehical Vapor Deposition : CVD)法を用いて合成されている。CVD 法とは Fig. 2-1 で示すように金属触媒と炭素源である炭化水素ガスを共存させ、650~1300°Cの温度で炭素原子を蒸着、成長させることで CNT を合成する方法である。また、金属触媒を変化させることで様々な構造を有する種類の CNT を製造することができる。なお、この合成法は炭素源が炭化水素ガスのみのため、装置内は Ar 雰囲気下で行う必要がある。本研究では、この CVD 法で得られた CSCNT を Ar 雰囲気下で 800°Cの熱処理を行い、CNT 表面に付いたアモルファス成分を除去した CSCNT を、以下で記述する酸処理を行い、担持体として用いている。なお、合成および測定に使用した CSCNT は三恵技研工業株式会社から提供を受けた。以下、Ar 雰囲気下で 800°Cの熱処理した S50A800 型 CSCNT を CSCNT と表記する。

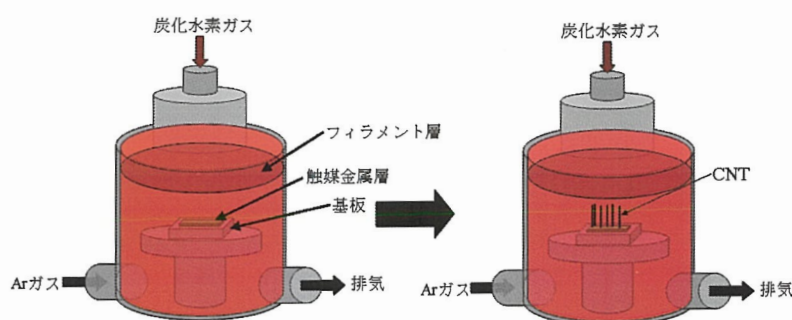


Fig. 2-1 CVD 装置内部での CNT 合成の模式図

2.2.2. CSCNT の酸処理

出発物質として CSCNT を 1.5 g 秤量し、6 M HNO₃、6 M H₂SO₄ の混酸 75 mL に CSCNT を入れて、オイルバスにおいて 90 °C、6 h の還流を行った[1]。その後、CSCNT が懸濁した混酸溶液を 300 mL の純水で希釈した後、少量を純水で希釈しながら吸引濾過を行った。得られた濾過物を純水で十分に洗浄した後に、真空乾燥機(石井商店製)を用いて 80°Cで一晩の真空乾燥し、乾燥物を乳鉢で粉砕し目的物である CSCNT(CSCNT-COOH)を得た。

2.2.3. MO_x/CSCNT の合成

CSCNT-COOH を 100 mg 秤量し、100 mL ナスフラスコに移した。そこに、溶媒として 2-プロパノール(99.7 % 和光純薬)をカーボン材料と 1 : 1 (= mg : mL)となるように加え、超音波洗浄機 (AS ONE)を用いて 1 h 分散を行った。そこへ、金属アルコキシドとして Titanium (IV) Isopropoxide (TTIP)をカーボン材料に対して 40 wt.%になるように加え、再度、超音波洗浄機を用いて 1 h 分散を行った。その後、 H_2O 5 mL、2-プロパノール 30 mL を混合させたものをゆっくりと加え、6 h 以上の攪拌を行った[2]。その後、吸引濾過を行い沈殿物の回収を行った。その沈殿物を真空乾燥機で乾燥を一晩行い、乾燥後の沈殿物を乳鉢で粉碎し、管状電気炉を用い Ar 雰囲気下で $450\text{ }^\circ\text{C}$ へ 1 h 昇温、1 h 保温、自然放冷のプログラムで焼成を行い、目的物である $\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ を得た。

また、 NbO_x , TaO_x においては TiO_x と同様の手順を用いて金属アルコキシドとして Niobium (V) Ethoxide および Tantalum(V) ethoxide を加水分解させ、吸引ろ過したものを一晩乾燥したのちに、管状電気炉を用いてそれぞれ Ar 雰囲気下で NbO_x では $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、 TaO_x では $700\text{ }^\circ\text{C}$ まで 1 h 昇温、1 h 保温そして自然放冷のプログラムで焼成を行い、目的物である $\text{NbO}_x/\text{CSCNT}$ および $\text{TaO}_x/\text{CSCNT}$ を得た。 WO_x は金属アルコキシドではなく、金属塩である塩化タングステン (Tungsten(VI) chloride)を用いた。グローブボックス内で塩化タングステンをカーボン材料 100 mg に対して 40 wt.%になるように秤量し、2-プロパノール 30 mL で溶解させた。そして、CSCNT が分散している 2-プロパノール中に全量加え、超音波を用いて 1 h 分散を行った。その後、0.1 M NaOH 水溶液を CSCNT 分散液の pH が 7 ± 0.5 になるまで加え中和させ吸引ろ過を行った。そして得られた沈殿物を一晩乾燥させたのちに、管状電気炉を用い Ar 雰囲気下で $500\text{ }^\circ\text{C}$ へ 1 h 昇温、1 h 保温、自然放冷のプログラムで焼成を行い、目的物である WO_x/CSCNT を得た。 YO_x , ZrO_x の合成も WO_x を得る手順と同様に行い、加える金属塩は硝酸イットリウム (Yttrium(III) nitrate hexahydrate) および硝酸ジルコニウム (Zirconyl nitrate dihydrate)を使用した。焼成条件はそれぞれ、

管状電気炉を用い Ar 雰囲気下で 550 °C へ 1 h 昇温、1 h 保温、自然放冷のプログラムで焼成を行い、 $YO_x/CSCNT$ および $ZrO_x/CSCNT$ を得た。

複合金属酸化物の合成法に関しては、上記で示した手法を用いて、それぞれの金属酸化物の全体の質量比が 40 wt.%、且つモル比が目的とする割合になるように前駆体である金属アルコキシドおよび金属塩を加え、加水分解および中和した試料を一晩乾燥させることで得た。焼成条件は、 $NbTiO_x$ の場合は 450°C、 $NbTaO_x$ の場合は 550°C、 $WTaO_x$ の場合は 500°C として昇温 1 h、保温 1 h、自然放冷のプログラムで焼成を行い目的の複合金属酸化物である $M_1M_2O_x/CSCNT$ を得た。

2.2.4. 光電着法による $Pt/MO_x/CSCNT$ の合成

$Pt/MO_x/CSCNT$ の合成には光電着法を用いた。光電着法とは、金属イオンを含む水溶液に TiO_2 のような半導体を入れ、紫外線(UV)を照射することによって TiO_2 内の電子が励起し、それによって生成した励起電子が溶液中に含まれている金属イオンを還元することにより、 TiO_2 表面への金属の析出が生じ、同時に正孔が溶存している物質(犠牲試薬)を酸化させることで光析出反応が起こり続ける。

$MO_x/CSCNT$ を 50 mg 秤量し、それを 300 mL ビーカーに移し、 H_2O 100 mL 加えることで $MO_x/CSCNT$ 分散液を調製し、超音波により $MO_x/CSCNT$ を分散させた。グローブボックス内で Pt の前駆体である H_2PtCl_6 をそれぞれ目標の wt.% になるようにスクリー管に秤量した。そのスクリー管に H_2O 10 mL 加え、 H_2PtCl_6 を十分に溶解させることで、 H_2PtCl_6 水溶液を調製した。 $MO_x/CSCNT$ 分散液に H_2PtCl_6 水溶液をゆっくり滴下した。 H_2PtCl_6 水溶液を $MO_x/CSCNT$ 分散液に全量加えた後に、 H_2O 60 mL とメタノール(犠牲試薬) 40 mL を分散液に加えた。その懸濁溶液を冷水で冷やししながら Ar バブリングを 20 min 間行い、懸濁溶液中の溶存酸素を排出させた。効率良く光を照射するため、ビーカーとランプの周りにアルミ箔を巻いた。光析出の光源は Xe ランプ PE300BF (Excelitas Technologies 社製)を使用し、電源ユニットは BA-X300(ウシオ電機 社製)を使

用した。光照射の条件は、光強度は 20 A で、照射時間は 6 h とした。照射後の試料は吸引濾過を行い、濾過物を H₂O で十分に洗浄後、真空乾燥を一晩行い、得られた濾過物を細かく粉碎し、目的物を得た。これまでの合成過程の模式図を Fig. 2-2 に示す。

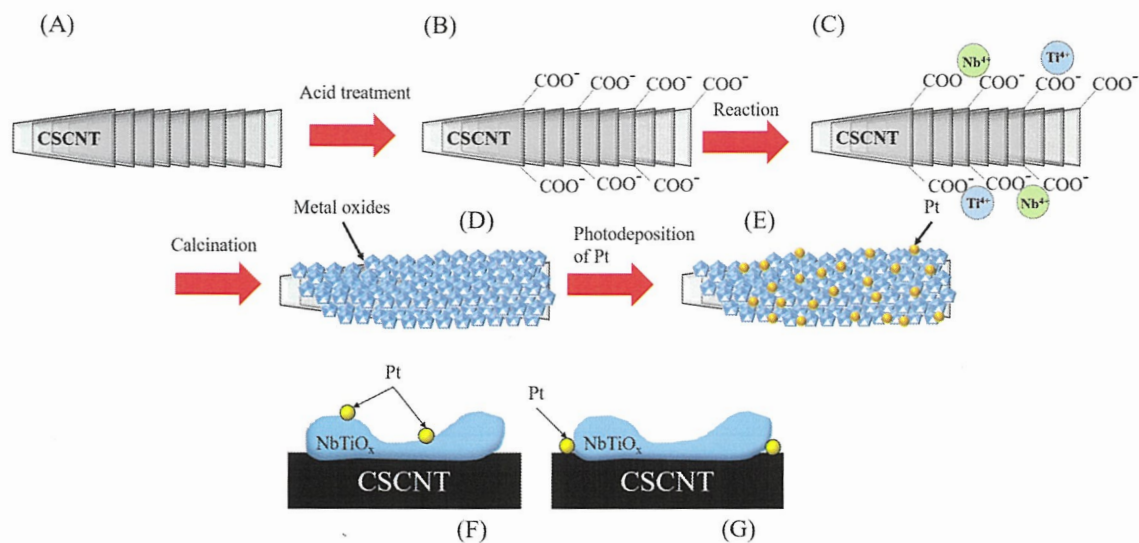


Fig. 2-2 Pt/MO_x/CSCNT の合成過程の模式図 (A) アモルファス成分除去後の CSCNT、(B) 酸処理後の CSCNT、(C) 金属酸化物(MO_x)源の固定、(D) MO_x/CSCNT、(E) 光析出後の Pt/MO_x/CSCNT、(F)、(G) Pt ナノ粒子の担持部分の模式図

2.2.5. マイクロ波ポリオール法による Pt ナノ粒子/MO_x/CSCNT の合成

マイクロ波ポリオール法とは、ポリオール(多価アルコール)を溶媒および還元剤として使用し、ポリオールに金属塩と担持体を溶解および分散させ、マイクロ波を溶液に照射することで効率的に溶液の温度を上昇させることができる金属ナノ粒子の合成法である[3-7]。このことから、Pt 系触媒合成において効率的なナノ粒子合成が可能であると考え、本研究においても、マイクロ波ポリオール法を用いてナノ粒子の合成を行った。

MO_x/CSCNT 上への Pt/Pb ナノ粒子の合成のためのポリオール法には CEM 社製のマイクロ波合

成装置(CEM Discover)を用いて行った。主な操作として、上記の方法で合成したPt/MO_x/CSCNT 30 mgを100 mLナスフラスコに移し、エチレングリコールを40 mL加え、超音波に10 min間照射することでPt/MO_x/CSCNTを分散させた。ナスフラスコに入っているPt/MO_x/CSCNTのPtに対してPtとPbのモル比が1 : 1.5になるように秤量したPb(CH₃COO)₂ · 3H₂Oをエチレングリコール10 mLで溶解させ、その溶液をPt/MO_x/CSCNTが分散した100 mLナスフラスコにゆっくり滴下しながら全量加えた。その後、KOH 20 mgを加え、超音波を30 minかけることにより十分にPb(CH₃COO)₂ · 3H₂Oを溶解させた。この試料溶液を、マイクロ波発生装置を用いてマイクロ波の出力を300 Wの条件で、マイクロ波照射時間 3 minを3回繰り返した。なお、マイクロ波照射時間終了時にマイクロ波の照射によって温度が上昇している試料溶液は、一度、照射を止め、氷水で室温まで冷ましてから次のマイクロ波照射を行った。マイクロ波照射後は、遠心分離で溶媒と合成試料を分離したのち、合成試料をメタノールで2回洗浄し、80°Cで一晩真空乾燥させることにより、目的物のPtPb/MO_x/CSCNTを得た(Fig. 2-3)。Pt/MO_x/CSCNTのPtナノ粒子上でPb²⁺が還元されることにより、PtPbが形成される。Pt/MO_x/CSCNTとPtPb/MO_x/CSCNTにおけるナノ粒子の分布は、粒子径が大きくなるだけで、分布状態は変わらないことを確認している。また、Ptナノ粒子上でのPb²⁺の還元は、Ptナノ粒子が触媒として作用することにより起こると考えている(Fig. 2-4)。

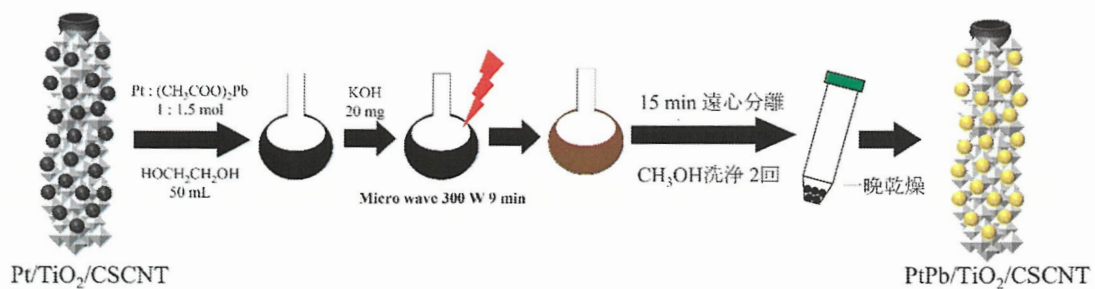


Fig. 2-3 Pt/MO_x/CSCNTからPtPb/MO_x/CSCNTの合成過程の模式図

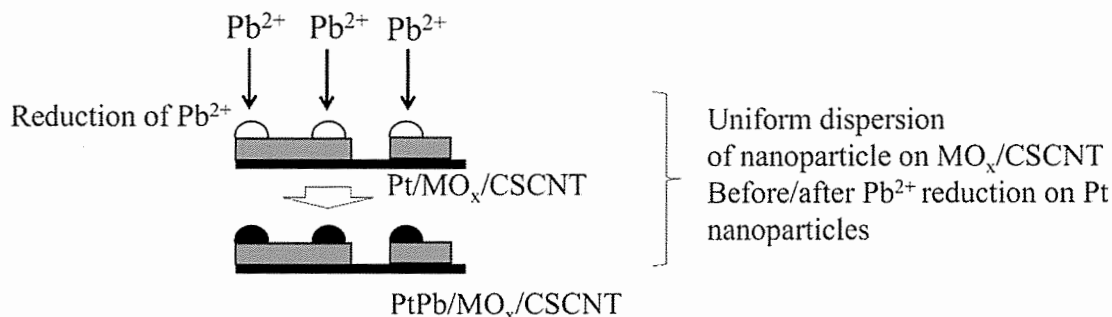


Fig. 2-4 Pt/MO_x/CSCNTからPtPb/MO_x/CSCNTの合成過程における、Ptナノ粒子表面の触媒作用によるPtPb形成の模式図

2.2.6. PtX (X=Fe,Co,Pb および Ni)金属間化合物/CB の合成

PtFe, PtCo および PtPb の合成には、E-TEK 製 20 wt.%担持 Pt/CB を基本材料として用いた。Pt ナノ粒子に Fe, Co, Pb, Ni などの X 元素を金属間化合物化させることにより、PtCo, PtFe, PtPb および PtNi 粒子を CB 上に形成させた。PtCo および PtPb はポリオール法を用いて合成を行い、PtFe の合成は水素化トリエチルホウ素リチウム(1.0 M lithium triethylborohydride in THF, Sigma-Aldrich)、テトラヒドロフラン(THF、99.5%、和光純薬)をそれぞれ還元剤と反応溶媒に用いた。PtNi の合成においては、Pt および Ni 原料を THF に溶解させ水素化トリエチルホウ素リチウムの還元により目的物を得た。各 PtX ナノ粒子の合成条件を以下に示す。

2.2.6.1. PtCo/CB の合成

既報の論文[8-10]の合成方法を参考に Pt/CB からの PtCo/CB の合成方法を以下のように考案した。50 mg の Pt/CB を 30 mL のエチレングリコール(99.5% 和光純薬)に超音波分散器(2510-MT、AS ONE 社製)を用いて 20 分間分散させた。その後、Pt と Co のモル比が 1 : 3 になるように Co (CH₃COO)₂ · 4H₂O を上述のエチレングリコール溶液に加え、溶解させるために 20 min 間、超音波分散を行った。KOH 20 mg をエチレングリコール溶液に加え、さらに 20 min 間、スターラー

を用いて攪拌を行った。スターラーで攪拌を行いながらマイクロ波合成装置(Discover® SP, CEM)を用いて Co^{2+} イオンの還元を行わせた。エチレングリコール溶液の温度を $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ に保つようにマイクロ波を 300 W の出力で照射/停止を繰り返した。マイクロ波の照射時間は、 90 min とした。遠心分離操作により、反応溶液から合成したサンプルを分離した。メタノールを用いて得られたサンプルを洗浄した。その後、サンプルをアルゴン雰囲気下で $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 3 h の条件で焼成を行い、目的物の PtCo/CB を得た(Fig. 2-5)。

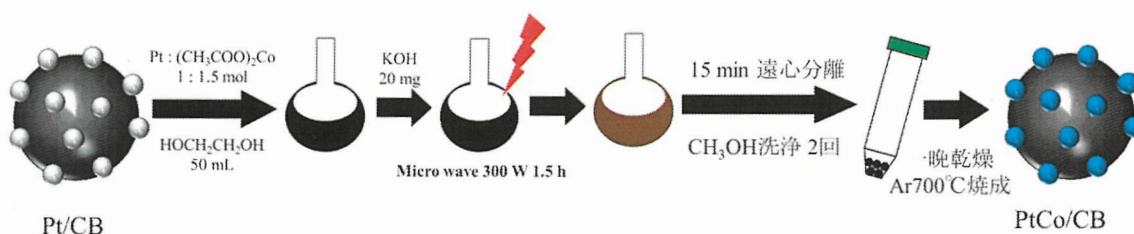


Fig. 2-5 Pt/CBからPtCo/CBの合成過程の模式図

2.2.6.2. PtFe/CB の合成

既報の論文[11-13]の合成方法を参考に Pt/CB からの PtFe/CB の合成方法を以下のように考案した。反応はシュレンクラインを用いて行った。アルゴン雰囲気下において、 30 mL の THF に 50 mg の Pt/CB を超音波で 60 min 間分散させた。その後、THF 溶液中の Pt と Fe のモル比が $1:1.5$ となるように $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた。そして、超音波での分散を 30 min 間行った。 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ の水浴を用いて反応溶液を 20 min 間加温した。アルゴン雰囲気下のもと、 4 mL の水素化トリエチルホウ素リチウムを反応溶液に加え、反応温度を $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ のまま、その溶液を 12 h スターラーで攪拌し続けた。反応後、遠心分離操作により、反応溶液から合成したサンプルを分離した。メタノールを用いて得られたサンプルを洗浄した。その後、サンプルをアルゴン雰囲気下で $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 3 h の条件で焼成を行うことで、目的物の PtFe/CB を得た(Fig. 2-6)。

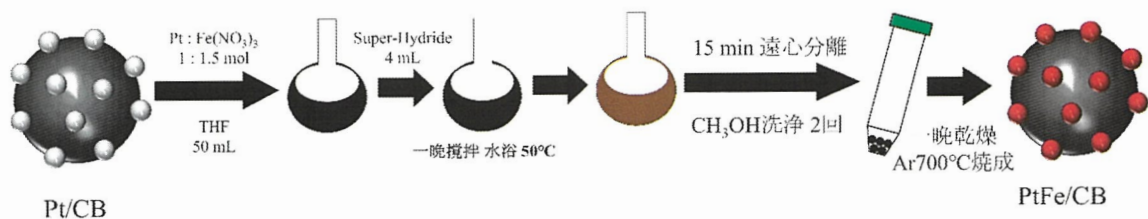


Fig. 2-6 Pt/CBからPtFe/CBの合成過程の模式図

2.2.6.3. PtNi/CB の合成

既報の論文[14-16]の合成方法を参考に Pt/CB からの PtNi/CB の合成方法を検討したが、PtNi/CB の合成ができなかったため、PtNi の合成のみ、Pt イオンと Ni イオンの還元により PtNi ナノ粒子を CB 上に形成することとした。反応はシュレンクラインを用いて行った。アルゴン雰囲気下において、THF を 30 mL、CB を 50 mg 加えて超音波で 60 min 分散させた。ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)白金 (II)(99.9%, Sigma-Aldrich)を 23.98 mg と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 18.25 mg THF 溶液に加えて、超音波で 60 min 間分散させた。この溶液中の Pt と Ni のモル比は 1 : 1.2 となっている。50 °Cの水浴を用いて反応溶液を 20 min 間加熱した。アルゴン雰囲気下のもと、4 mL の水素化トリエチルホウ素リチウムを反応溶液に加え、反応温度を 50 °Cのまま、その溶液を 12 h 間スターラーで攪拌し続けた。反応後、遠心分離操作により、反応溶液から合成したサンプルを分離した。メタノールを用いて得られたサンプルを洗浄した。その後、得られたサンプルをアルゴン雰囲気下で 500 °C、12 h の条件で焼成を行うことで、目的物の PtNi/CB を得た(Fig. 2-7)。

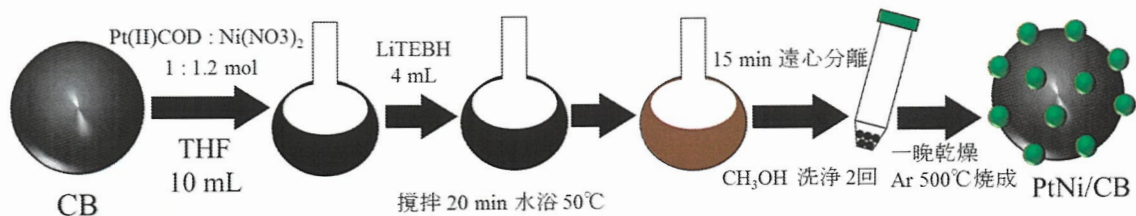


Fig. 2-7 Pt/CBからPtNi/CBの合成過程の模式図

2.2.6.4. PtPb/CB の合成

既報の論文[17-19]の合成方法を参考にして、Pt/CB からの PtPb/CB の合成方法を以下のように考案した。50 mg の Pt/CB を 30 mL のエチレングリコールに超音波分散器を用いて 20 分間分散させた。その後、Pt と Pb のモル比が 1 : 1.5 になるように $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を上述のエチレングリコール溶液に加え、溶解させるために 20 min 間、超音波分散を行った。KOH 20 mg をエチレングリコール溶液に加え、さらに 20 min 間、スターラーを用いて攪拌を行った。スターラーで攪拌を行いながらマイクロ波合成装置を用いて Pb^{2+} イオンの還元を行わせた。マイクロ波の出力を 300 W の条件でマイクロ波照射時間 3min を 3 回繰り返した。なお、マイクロ波の照射によって温度が上昇している試料溶液は、一度、照射を止め、氷水で室温まで冷ましてから次のマイクロ波照射を行った。マイクロ波照射後は、遠心分離で溶媒と合成試料を分離したのち、合成試料をメタノールで 2 回洗浄し、真空乾燥を 80°C で一晩かけることにより、目的物の PtPb/CB を得た(Fig. 2-8)。

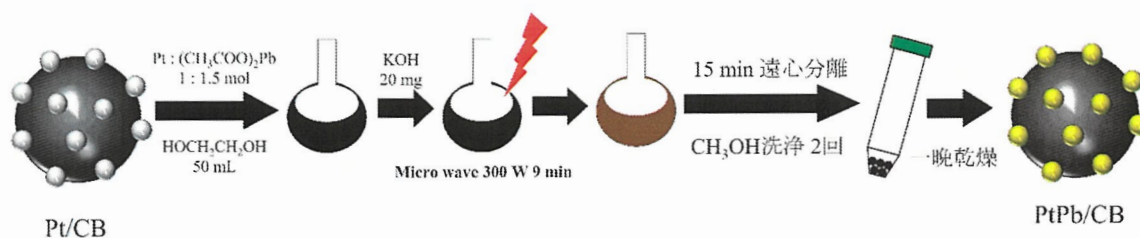


Fig. 2-8 Pt/CBからPtPb/CBの合成過程の模式図

2.3. 物性評価

上記の合成によって得られた Pt/MO_x/CSCNT, PtPb/MO_x/CSCNT, PtCo/CB, PtFe/CB および PtNi/CB のキャラクタリゼーションを以下の方法を用いて行った。

2.3.1. 粉末 X 線回折(Powder X-ray Diffraction: PXRD)

PXRD 測定(以後、XRD と表記する)を行い、化合物の同定を行った。装置には、X-ray diffractometer multiflex (Rigaku 社製)を使用し、線源においては本研究では Cu K_αを用いた。管電圧 40 kV、管電流 40 mA として、発散スリット:1.0°、受光スリット:1 mm を使用した。

2.3.2. 透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy : TEM)

本研究では、合成した触媒ナノ粒子をTEM観察し、粒子径、形状、粒度分布、凝集度合いを評価した。さらに、100個のナノ粒子の粒子径を測定することで平均粒子径を算出し、サンプルごとの粒子径ヒストグラムを作成した。観察用試料は、合成した触媒をごく少量採取し、メタノール約2 mLに採取した粉末を分散させることで懸濁液を調製した。懸濁液を、超音波を用いて十分に分散させた後、Cu製マイクログリッド貼付メッシュ(日新EM 社製)に滴下し、真空乾燥機で十分に乾燥させたものを測定に用いた。また、装置はJEOL製のJEM-2010を使用し、加速電圧200 kVでの観察を行った。

2.3.3. 走査型透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy : STEM)

広義の透過電子顕微鏡法の1つである走査型透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy : STEM)は、収束した微小入射プローブを試料上で走査し、微細構造を観察する手法である[20,21]。

本研究では、合成した触媒ナノ粒子を観察し、エネルギー分散型 X 線分光法を利用しナノ粒子及び担持体の元素分布、粒子径、形状、粒度分布を観察した。観察用試料は、合成した触媒を

ごく少量採取し、メタノールを約 2 mL 使用し懸濁液を作製し超音波で十分に分散させた後、Cu 製マイクログリッド貼付メッシュ(日新 EM 社製)に滴下し、真空乾燥機で十分に乾燥させたものを使用した。装置は国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)が有している電界放出形透過電子顕微鏡(JEM-2100F)を使用し、加速電圧:200 kV によって観察を行った。

2.3.4. 高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM)

HAADF-STEM(High-angle Annular Dark Field Scanning TEM)像は細く絞った電子線を試料に走査させながら当て、透過電子のうち高角に散乱したものを環状の検出器で検出することにより得られる[20-26]。原子量に比例したコントラストが得られることから、原子レベルの高解像度の像が得られることが特徴であり、本研究においても触媒中の原子配列の変化を観察するための HAADF-STEM を用いた。

本観察は、STEM と同様に観察試料を Cu 製マイクログリッド貼付メッシュ(日新 EM 社製)に滴下し、真空乾燥機で十分に乾燥させたものを使用した。また、装置は NIMS が有している実動環境対応物理分析電子顕微鏡(JEM-ARM200F-G)もしくは九州大学超顕微解析研究センターの広電圧超高感度原子分解能電子顕微鏡(JEM-ARM200CF)を使用し、加速電圧:200 kV によって観察を行った。

2.3.5. 走査透過顕微鏡-電子エネルギー損失分光法(STEM-EELS)

エネルギーを損失する過程において、入射した電子線のエネルギーと試料から透過してくる電子線のエネルギー差を利用して、観察する試料の組成や電子状態、結合状態を調べる手法が電子エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS)である。本研究において、XPS では測定が困難であった Pt ナノ粒子を担持させた金属酸化物の Pt-金属酸化物間の電子的相互作用を局所的に測定するために使用した。装置は NIMS が有している実動環境対応物理分析電子顕微鏡(JEM-ARM200F-G)もしくは九州大学超顕微解析研究センターの広電圧超高感度原子分

解能電子顕微鏡(JEM-ARM200CF)を使用し、加速電圧:200 kV での測定を行った。

2.3.6. 走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析(SEM-EDX)

走査型電子顕微鏡(SEM)は、物体に細い電子線を照射して試料表面を走査し、試料から発生する二次電子を検出することで、試料の表面を像として得ることができる方法である。本研究では、合成した試料の形状、および後述する EDX を用いて、表面の金属酸化物がコーティングされていることを確認するために観察を行った。

本研究での観察方法として、事前に試料とメタノールの懸濁液を作製し、約 1 cm² の Si 板に滴下し、一晚真空乾燥させ十分にメタノールを蒸発させた。その後、試料台の上にカーボンテープを貼り付け、その上に試料が付着した Si 板を貼り付けた。試料が固定されているのを確認し、FE-SEM(日立ハイテク製 SU8010)を用いて観察した。

2.3.7. 誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)

誘導結合プラズマ質量分析は、高感度な多元素分析を行うことのできる装置を用いて、イオン化された元素を質量分析に導入することで、元素の同定、定量を行う方法である。本研究では、主に PtPb, PtCo, PtFe, PtNi などの Pt 系触媒の元素比および担持量を評価するために使用した。装置は ICP-MS(7700X アレジレント 社製)を使用した。

試料溶液作製として、合成を行った試料を 2 mg 秤量し、王水(HNO₃:HCl=1:3) 1 mL に一晚漬けることにより溶解させ、得られた溶液を濾過しつつ、100 mL メスフラスコに希釈し、さらにマイクロピペットで 750 μL 採取し、50 mL メスフラスコに移し希釈をすることで試料溶液を得た。検量線を作成するために、王水 1 mL を 100 mL メスフラスコに希釈し、100 μL 採取し、50 mL メスフラスコに移し希釈をすることでブランク溶液を得た。他に、1000 ppm の Pt 標準溶液をマイクロピペットで 500 μL 採取し、100 mL メスフラスコに希釈した。調製した溶液をそれぞれ 1500, 900, 500, 200, 100 μL 採取し 50 mL メスフラスコに移しブランク溶液を 750 μL 加え希

積をすることで各検量線溶液を得た。サンプルを溶解させたテスト溶液を、検量線内の ICP-MS の信号強度になるように希釈し、検量線から、希釈サンプル溶液の濃度を明らかにし、その後、希釈率を考えることで、担持量を計算した。

2.3.8. 蛍光 X 線分析(XRF)

蛍光 X 線分析(XRF)とは、測定する物質が入射 X 線のエネルギーを吸収することにより、入射光より波長長い光を放出する蛍光を利用し、物質の表面分析をする手法であり、非破壊で、迅速に合金などのサンプルの混合比率を測定できる特徴を持つ[27-29]。本研究では、ナノ粒子の担持体として用いられた金属酸化物中の遷移金属の割合を評価するために Wavelength dispersive XRF (WDXRF) ZSX Primus IV(Rigaku 社製)を用いた。測定試料は測定前に 100 mg 秤量し、ペレット状にしたものを使用した。空気雰囲気下で XRF 測定時に使用する専用の試料ホルダーで試料が割れたりしないように注意しながら固定し測定を行った。

2.3.9. X 線電子分光測定(XPS)

光電子分光は、光電効果を利用し、物質の電子状態を測定する手法である。測定で得られる光電子スペクトルが物質の電子状態と一対一で対応するため、物質の電子状態を直接的かつ定量的に観測できる手法として、基礎から応用まで幅広い分野で利用されている[30-32]。

本研究では、コーティング層の複合金属酸化物の組成比率や Pt 系触媒の第二金属の溶出度合を Pt との元素比から求めるために XPS 測定を行い、そのスペクトルから目的の値を評価した。測定には X 線光電子分光分析装置(JPM-9010MC 日本電子データム 社製)を使用した。XPS 測定用サンプルの作製としては、試料を 4.0 mg 秤量し、H₂O 0.1 mL、2-プロパノール 0.25 mL で懸濁液を作製、超音波で十分に分散させ、カーボンプレート上に懸濁溶液を滴下し、測定サンプルを準備した。また、触媒反応サイクル毎の触媒の変化を調べる実験においては、測定サンプルは、サイクル後の電極表面を純水で濯ぎ、真空乾燥させた電極をサンプル管内に削り入れた。触媒反

応サイクル試験を複数回行い、十分な量の試料が得られた後に、サンプルを 2-プロパノール 0.05 mL で十分に分散させた懸濁液をカーボンプレート上に滴下することで XPS 測定用サンプルとした。

2.3.10. 熱重量/示差熱分析測定(TG-DTA)

TG-DTA は、試料の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その試料の質量を温度の関数として測定する方法であり、試料を加熱時に、試料の質量変化を連続的に測定する方法であり、定量的な測定が可能である[33]。この原理を利用し、本研究では CSCNT 上への金属酸化物の担持量、および CB への触媒の担持量の測定を目的として、熱重量測定を装置:Thermo plus EVO TG8120(Rigaku 社製)を用いて行った。測定は空気雰囲気下で行った。本研究では、測定試料 5-10 mg をアルミナ製のセルに入れ測定を行った。焼成条件は、室温($28\pm 7^\circ\text{C}$)から 900°C までの 10 K/min の昇温速度で行った。 900°C まで昇温している間に CSCNT および CB が完全に消失するが、金属酸化物の酸化度合いはこの熱重量測定中に変化しないとしてとして、CSCNT への金属酸化物の担持量、および CB への触媒の担持量を決めた。焼成前の試料においては焼成中に測定される DTA から金属酸化物の結晶化温度を確認し、 MO_x/CSCNT の焼成温度を決定した。

2.4. 電気化学測定

2.4.1. 使用試薬

過塩素酸 (60.0% 和光純薬)

2-プロパノール (99.7% 和光純薬)

Nafion (5 wt.% solution in a mixture of lower aliphatic alcohols and water) (ALDRICH 製)

2.4.2. 電解液の調製

酸性電解液には、過塩素酸 0.1 M になるように調製し、500 mL メスフラスコを用いて、超純

水(ミリポア超純水装置)でメスアップを行い、酸性電解液を調製した。

2.4.3. 電極作製用触媒粒子懸濁液(スラリー)の調製

2 mL のスクリー管に合成した触媒を 3 mg 秤量し、その中に超純水 1 mL、2-プロパノール 0.25 mL、Nafion 溶液 10 μ L をマイクロピペットで採取し、これらを混合して懸濁液とした。この懸濁液を超音波洗浄機に 20 min 間かけ、十分に分散をさせたものを触媒懸濁液とした。

2.4.4. 電極

回転リングディスク電極(グラッシーカーボン部分： ϕ 6.0 mm 北斗電工 社製)を用いて、サイクリックボルタンメトリー(CV)用電極を作成した。ディスク電極部分に、触媒懸濁液からマイクロピペットで 20 μ L 採取し、ディスク電極部分からはみ出さないように滴下を行い、真空乾燥機を用いて触媒懸濁液を十分に乾燥させて、ディスク電極部分に完全に付着したことを確認し、CV 測定用電極とした。また、参照電極には Ag/AgCl (3 M NaCl)電極を使用し、対極にはコイル状の白金線を使用し、作用極よりも大きな表面積にすることで、全電流が対極反応で律速されることのないようにした。

2.4.5. 測定用三極式セル

合成した触媒の ORR 活性の CV 測定は三極式ビーカーセルを用いた。作用極に作成した回転ディスク電極を、対極には Pt コイル電極を使用し、参照電極には Ag/AgCl 電極(NaCl 3M 溶液)を使用した。調製した電解液を三極式ビーカーセルに移し、三極式ビーカーセルには電極用に 3 つ口が開いているため、そこに Pt コイル電極と参照電極を差し

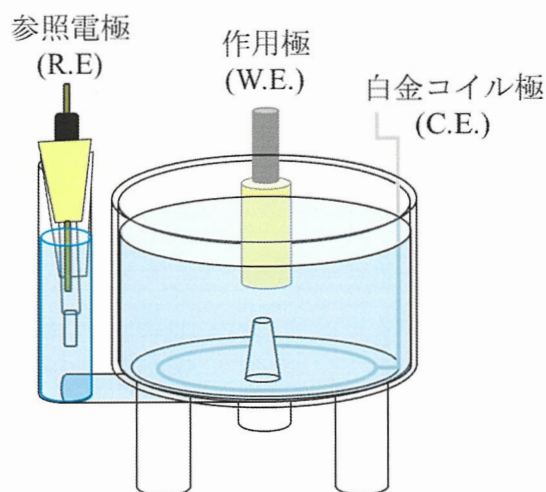


Fig. 2-9 三極式ビーカーセル

込み、電解液に浸すようにした。余っている口には Ar ガスもしくは O₂ ガスを流すために使用し、作用極は三極式ビーカーセルの上部の口からセットし Ar バブリングを 20 min 間行い、完全に O₂ の溶存種を追い出した酸性電解液で CV 測定を行った。ORR に関しても、O₂ バブリングを 20 min 間行い、O₂ 飽和状態の電解液で CV 測定を行った。**Fig. 2-9** に三極式ビーカーセルの図式を示す。

2.4.6. サイクリックボルタンメトリー

CV 測定法は、試料溶液の中に電極を浸し、電位を一定に掃引した際に流れる電流を測定することで、電流-電圧曲線(サイクリックボルタモグラム)が得られる測定法である。得られたサイクリックボルタモグラムからは金属錯体や有機分子などの電気化学反応の機構や拡散係数といった多数の情報を得ることができる。Pt 系試料ではサイクルを重ねることによって H₂ 吸脱着及び Pt の酸化還元のパークが大きくなる。これは、表面に付着した不純物や、金属イオンが電位掃引中に脱離し、表面の純粋な Pt が露出したからである。本研究では、特別な理由がない限り Pt 系触媒を電位掃引させ表面に純粋な Pt を露出させた状態で測定を行った。このように CV 測定法ではその波形の形状から、電気化学反応の機構、あるいは物質の酸化還元電位や拡散係数などが求められることから、CV 測定法は電気化学分野において、最も基本的であり、多用される測定法である。また、本研究では、合成した触媒を電気化学的に分析することで、化合物が目的通りに合成されているかの確認と合成した Pt 系試料の ORR 反応特性の診断と、電圧を掃引し、サイクル数を多くすることでの触媒の劣化挙動についての測定を行った。また、測定装置は VMP-3(北斗電工 社製)を使用した。

2.4.7. 回転ディスク電極法(RDE)

回転電極法は電極を回転させながら電気化学測定を行う手法であり、電気化学反応における電荷移動過程と物質移動過程を分けて解析を行う測定法である。回転電極を回転させることで、

電解液が電極表面に向かう対流を強制的に起きる。このときの回転電極の回転速度を制御することで、電解液内の反応物質の電極への拡散速度と、反応生成物の電極表面から拡散する速度を制御することができる。物質移動過程での拡散は反応物質の濃度が濃い方から薄い方への拡散が起こる。そのため物質移動状態を再現性良く制御することが可能である。本研究では、回転数を 1600 rpm で行った。これは、物質移動過程は電極の回転数に依存しているためである。0.2-0.6 V 付近では、電流値が一定となっている。これは、前述したように、回転数を一定にすることで物質移動が一定となり 0.7 V までは電位ごとの電流値の変化を測定することが出来たが、0.6 V 以降では、物質の供給が間に合わず、物質移動過程が律速になってしまっているからである。

2.4.8. 回転リングディスク電極法(RRDE)

前章でも述べたが、本来の ORR では、4 電子反応により O_2 が H_2O に還元される。しかし、Pt/CB 及び Pt を使用する電極触媒においても、副反応として 2 電子反応が起こり、 H_2O_2 が生成される。これらの反応を回転ディスクの周りにリング状に電極を配置し、一定の電位を印加させることで、Pt/CB が固定されたディスク面で生成された H_2O_2

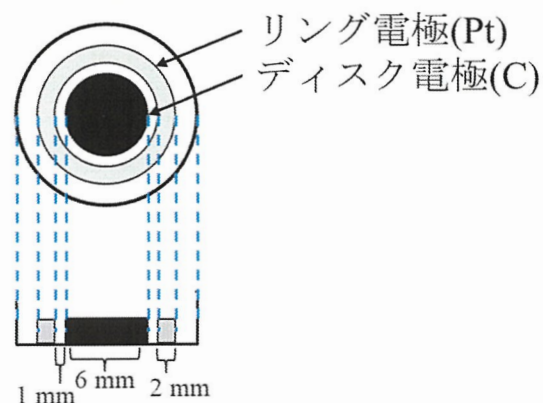


Fig. 2-10 リングディスク電極の簡略図

を再度酸化させる。Fig. 2-10 にリングディスク電極の簡略図を示す。その際に検出される電流によって反応電子数及び H_2O_2 生成率を算出できる。以下に H_2O_2 の生成率及び反応電子数の計算式を示す[34]。

$$\text{捕捉率 } N = I_R / |I_D| \quad (2.1)$$

$$H_2O_2 \text{ 生成率} = [(200 \times I_R) / N] / [|I_D| + (I_R / N)] \quad (2.2)$$

$$\text{反応電子数} = 4 / \{1 + [I_R / (N \times I_D)]\} \quad (2.3)$$

I_D : ディスク面で検出される電流値

I_R : リング面で検出される電流値

N : 捕捉率

捕捉率 N は、ディスク面において発生した H_2O_2 をリング面でどのくらいの割合で酸化できたかの指標である。本研究で使用した電極の捕捉率 N は 0.372 である。また、この値は各電極の面積及び電極の回転速度によって決まるため、同じ電極、同じ回転速度であるならば、捕捉率も同一であり、定数として扱われる。Fig. 2-11 に ORR 反応における電極面での反応の簡略図を示す。

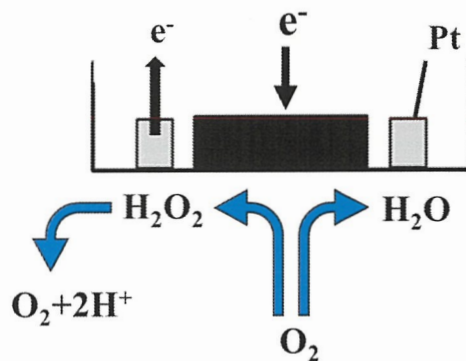


Fig. 2-11 ORR 反応における電極面での反応の簡略図

2.4.9. CV 測定による ORR 活性評価と触媒耐久試験

CV 測定によって電圧を長時間かけ続けた触媒は電圧によって触媒の溶出や、担持体が酸化するなどの化学的に変化により、活性に影響を及ぼすことがある。そのため、ある一定の電圧範囲を掃引し続け、触媒の劣化挙動を測定する必要がある。主な操作は以下のとおりである。Fig. 2-12 に洗浄及び耐久試験時における電位と時間のグラフを示す。

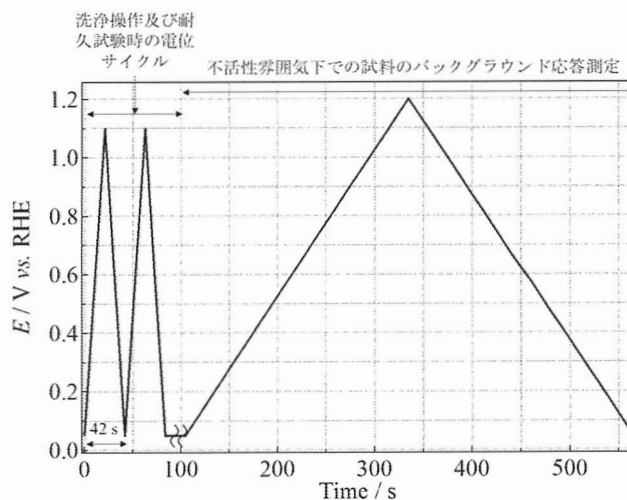


Fig. 2-12 洗浄及び耐久試験時における電位と時間のグラフ

2.4.9.1. Pt の ORR 活性評価及び触媒耐久試験

以下によって触媒耐久試験とした。

- (1) 三極式ビーカーセルにそれぞれの電極をセットし、Ar を 20 min 間バブリングし、O₂ の脱気を行った。Ar 雰囲気下の酸性電解液中で掃引速度 100 mVs⁻¹, 100 cycle の条件で電気化学的洗浄を行った。
- (2) その後、Ar 雰囲気下の酸性電解液で掃引速度 5 mVs⁻¹, 2 cycle の条件で ORR 測定前のバックグラウンドの測定を行った。
- (3) バックグラウンドの測定を行った後、同一の電解液を用いて O₂ バブリングを 20 min 間行い、O₂ 飽和状態の電解液で掃引速度 5 mVs⁻¹, 1 cycle の条件で ORR 測定を行った。
- (4) ORR 後の電解液を再度 20 min 間、Ar バブリングを行い、完全に O₂ を追い出した。Ar 雰囲気下の酸性電解液中で掃引速度 50 mV s⁻¹, 25, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 cycle の条件で CV 測定によって触媒耐久試験を行った。
- (5) 耐久試験後、Ar 雰囲気下の酸性電解液中で掃引速度 5mV s⁻¹, 2 cycle の条件で ORR 測定前のバックグラウンドの測定を行った。
- (6) バックグラウンドの測定を行った後に、同一の電解液を用いて O₂ バブリングを 20 min 間行い、O₂ 飽和状態の電解液中で掃引速度 5 mV s⁻¹, 1 cycle の条件で ORR 測定を行った。

2.4.9.2. Pt 系合金触媒の ORR 活性評価及び触媒耐久試験

PtPb/TiO_x/CSCNT などの Pt 系合金触媒における活性及び触媒耐久試験の順序は、ほとんど前述した Pt 触媒の耐久試験と変わらないが、最初の手順だけ相違がある。Pt 系合金触媒の場合、電気化学洗浄や ORR 測定前のバックグラウンドの測定を行う際に第二元素が溶出してしまい、1 cycle 目の活性に変化が起きてしまう。そこで、Pt 系合金触媒の測定の場合、電気化学洗浄を行う前に ORR 活性を測定し、その後にバックグラウンドの測定、電気化学洗浄及び耐久性試験を行った。以下に代表的な例として、PtPb/TiO_x/CSCNT の測定の場合の測定条件を以下に示す。

- (1) 三極式ビーカーセルにそれぞれの電極をセットし、O₂バブリングを 20 min 間行い、O₂飽和状態の酸性電解液で掃引速度 5 mV s⁻¹, 1 cycle の条件で ORR 測定を行った。
- (2) その後に、Ar を 20 min 間バブリングし、O₂の脱気を行った。Ar 雰囲気下の電解液中で掃引速度 5 mV s⁻¹, 2 cycle の条件で ORR 測定前のバックグラウンドの測定を行った。
- (3) Ar 雰囲気下の酸性電解液でバックグラウンドの測定を行った後に、Ar 雰囲気下の酸性電解液で掃引速度 50 mV s⁻¹ で 25, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 cycle のそれぞれのサイクル条件で CV 測定によって触媒耐久試験を行った。
- (4) それぞれのサイクル後、Ar 雰囲気下の酸性電解液で掃引速度 5 mV s⁻¹, 1 cycle の条件で ORR 測定前のバックグラウンドの測定を行った。
- (5) バックグラウンドの測定を行った後、同一の電解液を用いて O₂バブリングを 20 min 間行い、O₂飽和状態の電解液中で掃引速度 5 mV s⁻¹, 1 cycle の条件で ORR 測定を行った。

2.5. 参考文献

- [1] M.T. Martinez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, J.L.G. Fierro, W.K. Maser, "Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalization.", *Carbon*, **41** (12), 2247–2256 (2003).
- [2] E.A. Barringer and H.K. Bowen, "High-purity, monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 1. Synthesis and physical properties.", *Langmuir*, **1**, 414–420 (1985).
- [3] F. Fievet J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, "Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles.", *Solid State Ion.*, **32**, 198–205 (1989).
- [4] T. Hinotsu, B. Jeyadevan, C.N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, "Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process.", *J. Appl. Phys.*, **95**, 7477–7479 (2004).
- [5] T. Matsumoto, K. Urakawa, R. J. Joseyphus, K. Tohji, B. Jeyadevan, "Evaluation of Polyol Reduction for Wet Synthesis of Metal Nanoparticles.", *Electrochemistry*, **75** (12), 969–975 (2007).
- [6] B. Jeyadevan, K. Shinoda, R.J. Justin, T. Matsumoto, K. Sato, H. Takahashi, Y. Sato, K. Tohji, "Polyol Process for Fe-Based Hard(fct-FePt) and Soft(FeCo) Magnetic Nanoparticles.", *IEEE Trans.Magn.*, **42**, 3030–3035 (2006).
- [7] W.J. Rossiter Jr., M.C. Godette, P.W. Brown Kevin, G.Galuk, "An investigation of the degradation of aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography.", *Sol. Energy Mater.*, **11**, 455–467 (1985).
- [8] Y. Cai, P. Gao, F. Wang, H. Zhu, "Carbon supported chemically ordered nanoparticles with stable Pt shell and their superior catalysis toward the oxygen reduction reaction.", *Electrochim. Acta*, **245**, 924–933 (2017).

- [9] Y. Wu, Y. Zhao, J. Liu, F. Wang, "Adding refractory 5d transition metal W into PtCo system: an advanced ternary alloy for efficient oxygen reduction reaction.", *J. Mater. Chem. A*, **6**, 10700–10709 (2018).
- [10] V. Rao, B. Viswanathan, "ORR Activity and Direct Ethanol Fuel Cell Performance of Carbon-Supported Pt-M (M = Fe, Co, and Cr) Alloys Prepared by Polyol Reduction Method.", *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18907–18913 (2009).
- [11] D.S. Yang, M.-S. Kim, M. Y. Song, J.-S. Yu, "Highly efficient supported PtFe cathode electrocatalysts prepared by homogeneous deposition for proton exchange membrane fuel cell.", *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 13681–13688 (2012).
- [12] L. Xiong, A. Manthiram, "Effect of Atomic Ordering on the Catalytic Activity of Carbon Supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) Alloys for Oxygen Reduction in PEMFCs.", *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A697–A703 (2005).
- [13] W. Li, Q. Xin, Y. Yan, "Nanostructured Pt–Fe/C cathode catalysts for direct methanol fuel cell: The effect of catalyst composition.", *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 2530–2538 (2010).
- [14] Y. Wang, L. Zou, Q. Huang, Z. Zou, H. Yang, "3D carbon aerogel-supported PtNi intermetallic nanoparticles with high metal loading as a durable oxygen reduction electrocatalyst.", *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, 26695–26703 (2017).
- [15] L.P.A.G. Ortega, A.M. Robledo, E.R. Meneses, J.M. Santiago, L.L. Rojas, V.G. Febles, "Methanol electro-oxidation reaction at the interface of (bi)-metallic (PtNi) synthesized nanoparticles supported on carbon Vulcan.", *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, 6117–6130 (2018).
- [16] B.M. Leonard, Q. Zhou, D. Wu, F.J. DiSalvo, "Facile Synthesis of PtNi Intermetallic Nanoparticles: Influence of Reducing Agent and Precursors on Electrocatalytic Activity.", *Chem. Mater.*, **23**, 1136–1146 (2011).

- [17] T. Gunji, A. J. Jeevagan, M. Hashimoto, T. Nozawa, T. Tanabe, S. Kaneko, M. Miyauchi, F. Matsumoto, “Photocatalytic decomposition of various organic compound over WO₃-supported ordered intermetallic PtPb co-catalysts.”, *Appl. Catal. B*, **181**, 475–480 (2016).
- [18] J.C. Bauer, X. Chen, Q. Liu, T.H. Phan, R.E. Schaak, “Converting nanocrystalline metals into alloys and intermetallic compounds for applications in catalysis.”, *J. Mater. Chem.*, **18**, 275–282 (2008).
- [19] D. H. Youn, S. Han, G. Bae, J.S. Lee, “Carbon-supported PtPb intermetallic compounds for electrooxidation of methyl formate.”, *Electrochem. commun.*, **13**, 806–809 (2011).
- [20] S. J. Pennycook, PD Nellist, “Scanning Transmission Electron Microscopy.”, *Springer*, New York, 91–115 (2011).
- [21] S. Morishita, R. Ishikawa, Y. Kohno, H. Sawada, N. Shibata, Y. Ikuhara, “Attainment of 40.5 pm spatial resolution using 300 kV scanning transmission electron microscope equipped with fifth-order aberration corrector.”, *Microscopy*, **67**, 46–50 (2018).
- [22] 齋藤 晃, “HAADF-STEM法による高分解能Zコントラスト像観察”, *日本結晶学会誌*, **47**, 9–14 (2005).
- [23] S.J. Pennycook, L.A. Boatner, “Chemically sensitive structure-imaging with a scanning transmission electron microscope.”, *Nature*, **336**, 565–567 (1988).
- [24] N.D. Browning, M. F. Chisholm, S. J. Pennycook, “Atomic-resolution chemical analysis using a scanning transmission electron microscope.”, *Nature*, **366**, 143–146 (1993).
- [25] 渡辺和人, “高分解能 HAADF-STEM の結像理論”, *日本結晶学会誌*, **47**, 15–19 (2005).
- [26] P. A. Midgley, M. Weyland, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, “Z-Contrast tomography: a technique in three-dimensional nanostructural analysis based on Rutherford scattering Electronic supplementary information (ESI) available: 3D animations of a Pd–Ru bimetallic catalyst generated from a tomographic reconstruction of HAADF STEM images.”, *Chem. Commun.*, **10**, 907–908 (2001).

- [27] J. Franck, E.G. Dymond, "Elementary processes of photochemical reactions.", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **21**, 536–542 (1926).
- [28] E. Condon, "A Theory of Intensity Distribution in Band Systems.", *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 1182–1201 (1926).
- [29] M. Kasha, "Characterization of electronic transitions in complex molecules.", *Faraday Discuss.*, **9**, 14–19 (1950).
- [30] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, "Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides.", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1319–1324 (2000).
- [31] 浅見 勝彦, "金属表面酸化膜の XPS による定量解析", *表面科学*, **19**, 307–313 (1998).
- [32] S. Hufner, S. Schmidt, F. Reinert, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **547**, 8–23 (2005).
- [33] Y. Chen, S. Mori, W.P. Pan, "Studying the mechanisms of ignition of coal particles by TG-DTA.", *Thermochim. Acta.*, **275**, 149–158 (1996).
- [34] M. S. El-Deab, T. Ohsaka, "Quasi-reversible two-electron reduction of oxygen at gold electrodes modified with a self-assembled submonolayer of cysteine.", *Electrochem. Commun.*, **5**, 214–219 (2003).

第3章 Pt/金属酸化物触媒における ORR 電極触媒特性と耐久性の向上

3.1. Pt/TiO_x/CSCNT の電極触媒特性と耐久性の向上

上述したように ORR 触媒の問題点は、①電極触媒の過電圧が大きな点、②触媒ナノ粒子が ORR 中に凝集してしまう点、および③担持体であるカーボン材料が腐食してしまう点である。これらの点の解決法として、本項では Pt/TiO_x/CSCNT を合成し、3つの問題点に関する検討を行った。つまり、①については、Pt ナノ粒子と TiO_x 担持体の電子的相互作用により、Pt の電子状態をより ORR を促進する方向へ変化させ、②については、Pt ナノ粒子と TiO_x 担持体の構造的な相互作用によって、Pt ナノ粒子が凝集しないような構造を作り出し、③については、電子伝導性の CSCNT を薄い TiO_x で覆うことにより、CSCNT が電解質溶液と直接接触れることを防ぎ、酸化されないようにすることである。TiO_x は酸化耐性を有するが、電子伝導性が低いことが問題としてあることから、CSCNT 上になるべく薄く、均一に TiO_x をコーティングする必要がある。

3.1.1. Pt/TiO_x/CSCNT のキャラクタリゼーション

今回の研究で使用される触媒は CSCNT 表面上に金属酸化物をコーティングして、その表面上に Pt ナノ粒子を担持させる必要があるため、CSCNT 上に金属酸化物、さらに金属酸化物上に Pt ナノ粒子が存在していることが重要である。その観点からも合成した触媒の定性分析および簡易的な粒子径の評価は必要不可欠であり、その中でも非破壊かつ短時間で評価を行うことが可能な XRD 測定を行った。XRD 測定を用いることで得られる回折ピークパターンから金属酸化物および Pt の同定を、ピークの形状からおおよその粒子径を算出することができる。粒子径が小さい場合、ピークの形状はブロードな状態となり、非結晶質(アモルファス)ではピークでの評価ができなくなる。この場合は、XPS, TEM などを用いての評価が必要となる。本項では第二章で述べた合成方法によって調製した CSCNT, TiO_x CSCNT, Pt/CSCNT, Pt/TiO_x CSCNT に対して、金属酸化物および Pt ナノ粒子の同定および結晶状態、粒径の XRD 評価を行った。Pt/CB は標準試料として、市販されている 20 wt.%担持 Pt/CB (粒子径 = 2.5 ± 1.5 nm)を用いた。

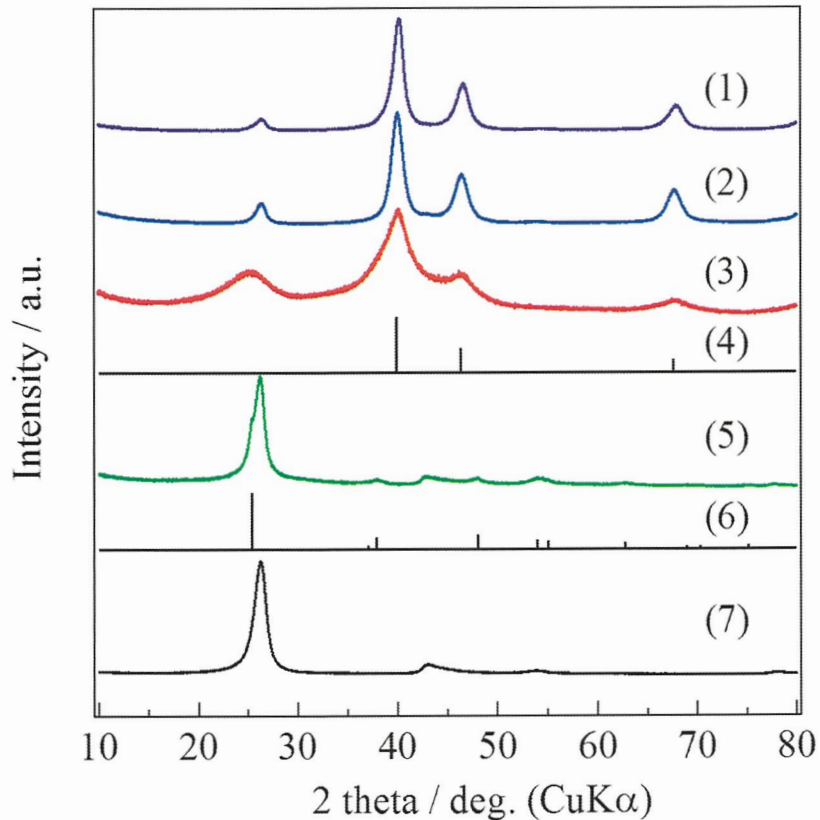


Fig. 3-1 (1) Pt/TiO_x/CSCNT、(2) Pt/CSCNT、(3) Pt/CB、(5) TiO_x/CSCNT および(7) CSCNT 触媒の XRD ピークパターン。(4): Pt の標準 XRD ピークパターン、(6): TiO₂(アナターゼ)の標準 XRD ピークパターン

Fig. 3-1 に合成した電極触媒の XRD 結果を示す。それぞれ合成した(1) Pt/TiO_x/CSCNT, (2) Pt/CSCNT、(5) TiO_x/CSCNT および(7) CSCNT 触媒の XRD パターンを示している。(3)は市販の Pt/CB の XRD ピークパターン、(4)および(6)は、それぞれ Pt および TiO₂(アナターゼ)の標準ピークパターンである。CSCNT を含有するサンプルの XRD の測定結果からは、CSCNT に由来する回折ピークが 26.1, 43.5, 54.3 および 77.8°に見られた。また、CSCNT 上に TiO_xを形成することによって調製した TiO_x/CSCNT は、TiO₂および CSCNT 由来の回折ピークが見られた。この結果か

ら TiO_x が CSCNT 上に形成していることを確認することができた。 $\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ 上に Pt ナノ粒子を析出させた $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ においては、Pt に対応するピークが観察され、標準ピークおよび Pt/CSCNT , Pt/CB におけるピーク位置の違いは観察されなかった。 $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ のピークのシャープ度合いは、 Pt/CSCNT と同程度であり、 Pt/CB と比べるとピークがシャープであった。つまり、XRD ピークのシャープ度合いから考えると、 Pt/CB 触媒の Pt ナノ粒子の平均粒子径が最も小さいと考えられた。

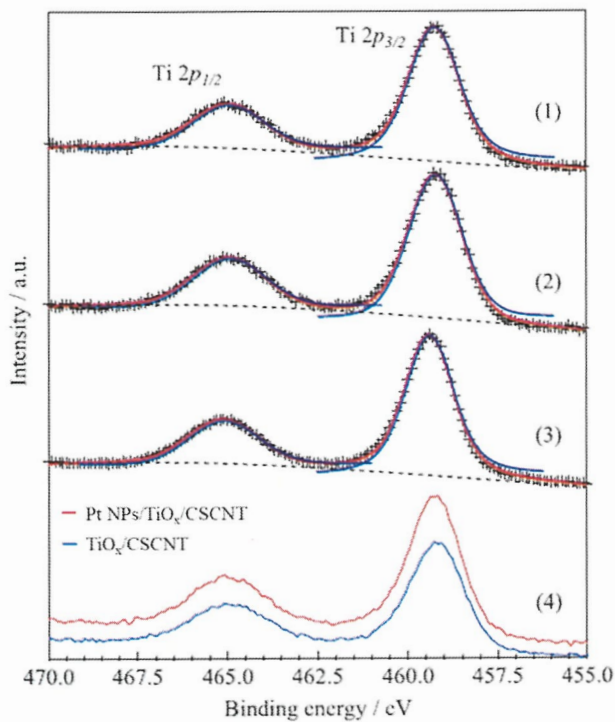


Fig. 3-2 (1) $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ 、(2) $\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ 、および(3) TiO_2 の $\text{Ti } 2p$ 領域の XPS スペクトル。(4)の XPS スペクトルは、比較のために改めて $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ と $\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ のそれぞれの $\text{Ti } 2p$ 領域スペクトルを比較している

XRD の結果から Pt ナノ粒子が TiO_x 上に担持されているとは確認できないので、次に TiO_x と Pt ナノ粒子に関する XPS の測定を行った。 $\text{Ti } 2p$ と $\text{Pt } 4f$ の電子状態を測定し、CSCNT 上の TiO_x の酸化数と Pt と TiO_x との電子的相互作用の評価を行った。**Fig. 3-2** に(1) $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ 、

(2)TiO_x/CSCNT、および(3)基準サンプルとして市販の TiO₂ の Ti に関する XPS 測定結果を示す。Ti 2p_{3/2} に起因するピークは、(1)および(2)について 459 eV で観察され、これは(3)市販の TiO₂ で得られたピークと一致する。(4)の比較から、Pt ナノ粒子を担持させることにより、Ti 2p ピーク位置が 0.1 eV 高エネルギー側へシフトしていることから、TiO_x の Ti がより酸化状態になっていることがわかる。一方で、この Ti 2p ピークのピークシフトは価数変化によるシフトより小さいため、TTIP の加水分解によって CSCNT 表面上に担持している TiO_x の酸化数は一般的な TiO₂ と同一であり、Pt への電子供与による影響であることが考えられる。

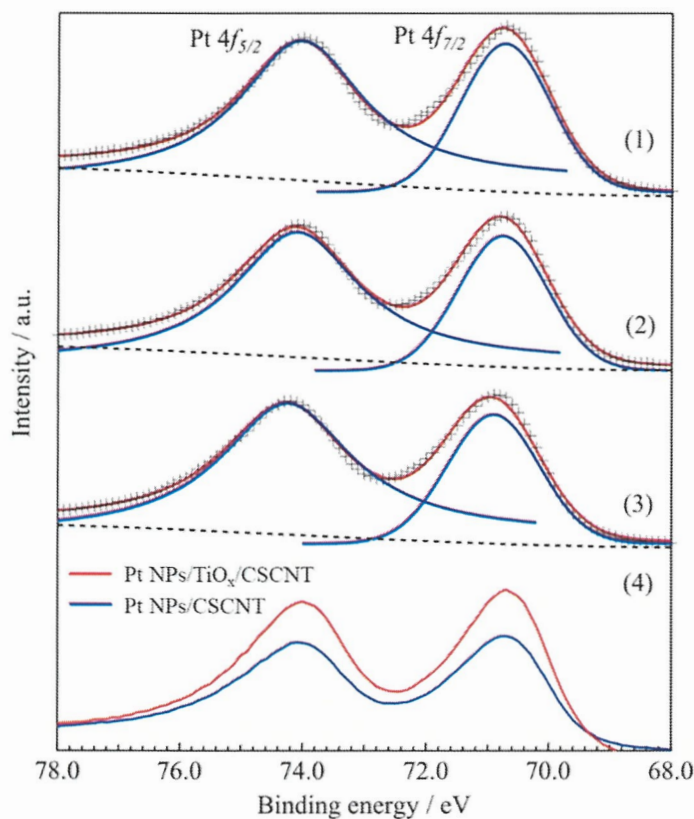


Fig. 3-3 (1)Pt/TiO_x/CSCNT、(2)Pt/CSCNT、および(3)Pt/CB の Pt 4f 領域の XPS スペクトル。(4)の XPS スペクトルは、比較のために改めて Pt/TiO_x/CSCNT および Pt/CSCNT のそれぞれの Pt 4f 領域 XPS スペクトルを比較している

析出させた Pt ナノ粒子の電子状態においても XPS 測定を行った。その結果を **Fig. 3-3** に示す。Pt/TiO_x/CSCNT、Pt/CSCNT および Pt/CB において、Pt 4f のピーク位置はそれぞれ 70.7, 70.8 および 70.9 eV であった。これらの値を比較すると、Pt/TiO_x/CSCNT の Pt 4f のピーク位置は、Pt/CSCNT および Pt/CB の Pt 4f のピーク位置に比べてわずかに低いエネルギーにシフトしており、Pt がより還元状態になっていることがわかる。つまり、TiO_x/CSCNT 上に Pt が析出すると、TiO_x から Pt へ部分的な電子供与がおこり、Pt の電子密度が局所的に増加していると考察できる。この結果から、Pt ナノ粒子が TiO_x と接触していることが間接的に確認することができる。

XPS による測定は、Pt ナノ粒子が TiO_x に担持されているかの確認は間接的で、Pt ナノ粒子が担持されているかの完全な確認はできていない。そこで、次に TEM および STEM を用いてサンプルの観察を行い、Pt ナノ粒子の担持位置だけでなく、粒子のサイズ、TiO_x の CSCNT 表面への被覆度合いなどを評価した。

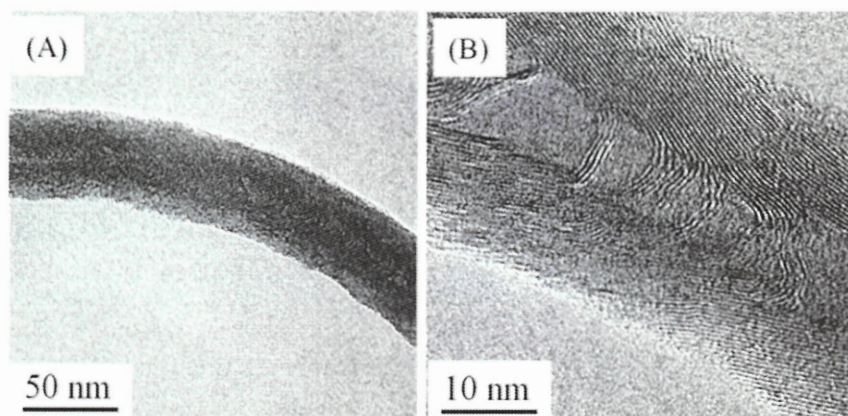


Fig. 3-4 使用された CSCNT の(A)低倍率および(B)高倍率の TEM 画像

用いた CSCNT の形状の観察を行った結果を **Fig. 3-4** に示す。この研究で使用された CSCNT は、広く知られている CNT と違い、真っ直ぐなチューブではなく、曲がっていることが観察され、その表面においてもエッジ面が露出していることがわかる(**Fig. 3-4-(A)**)。高倍率での

CSCNT(Fig. 3-4-(B))の TEM 画像は、繊維軸に対してある角度を有する切頭円錐シートの積み重ね形態を示し、グラフェンエッジ面が表面の大部分を占めていることが見られる。

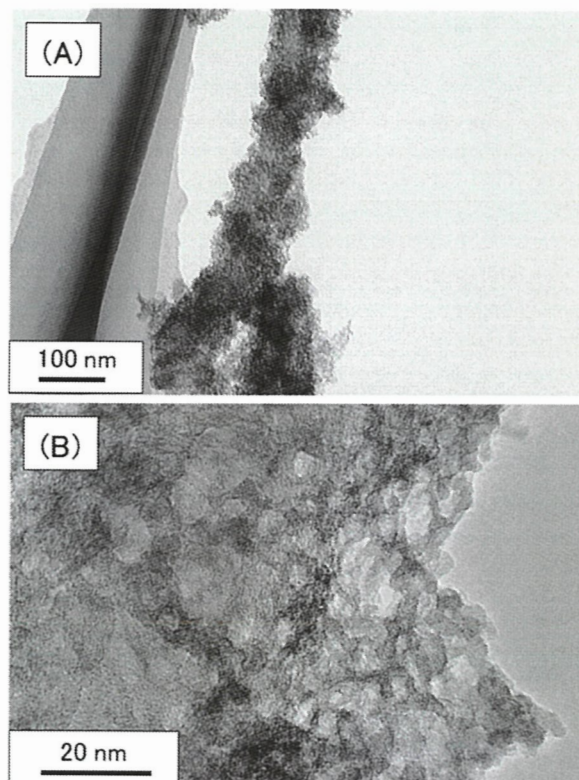


Fig. 3-5 合成した $\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ の(A)低倍率および(B)高倍率の TEM 画像

$\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ サンプルにおいては、CSCNT 上にコーティングされた金属酸化物は均一な層を形成していないが、CSCNT 上に nm スケールの物質が析出しており、その物質が CSCNT 全体を被覆していることが分かる(Fig. 3-5)。しかし、これらが TiO_x であることを確認することができないことから、CSCNT 上の TiO_x の分布を確認するために、 $\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ の STEM 像および組成マッピングを得た(Fig. 3-6)。STEM 画像(A)の白い部分は主に TiO_x に対応し、直径 10 nm 未満の TiO_x 粒子が CSCNT 表面上に不均一に分散していることがわかる。(B)C、(C)O および(D)Ti の元素の存在を示す赤色、淡青色および黄色のスポットが全体の組成マッピング(E)において重なっ

ていることが分かり、EDS マッピングによって CSCNT が TiO_x によって被覆されていることが判明した。

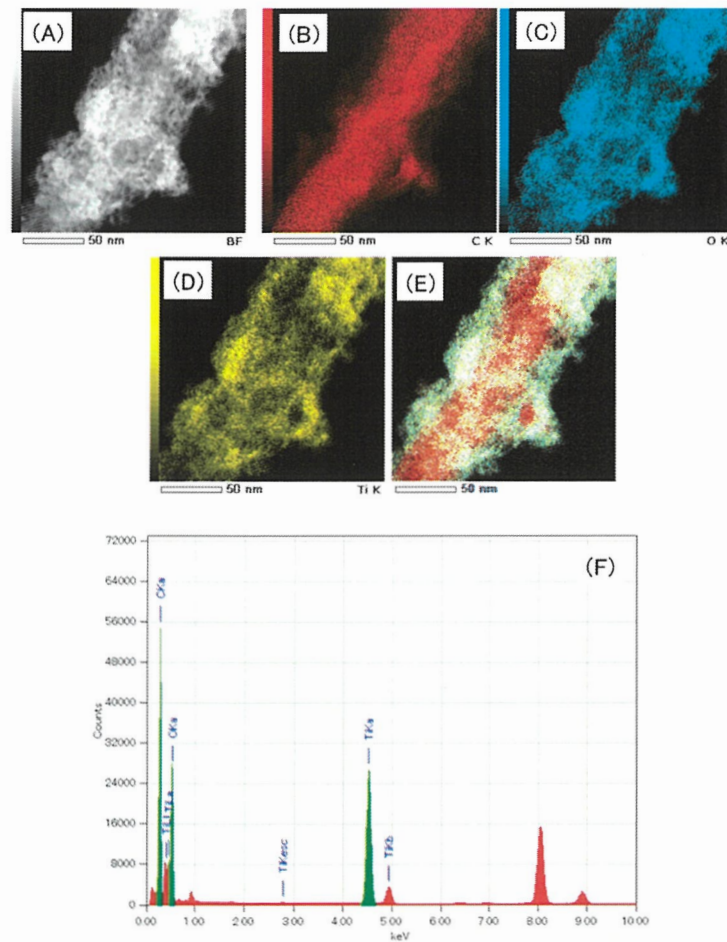


Fig. 3-6 (A)合成された $\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ の STEM 画像、およびそれに対応する(B)C、(C)O、(D)Ti、および(E)元素の混合の EDS 組成マッピング画像。(F) (E)の像におけるスペクトルデータ

EDS スペクトル(F)から、C : Ti の元素比は 10 : 3.1 と計算された。元素比から求められる TiO_x は約 55 wt.%であるが、本研究で合成した $\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ は TG 測定などで求めた場合 40 wt.%であることから、誤差が生じている。これは、EDS マッピングの元素比は照射する電子線から得られる

スペクトルを用いて算出しているため、試料の形状や担持されている状態によってはスペクトルの強弱に影響が出ることによると考えられる。一方で、誤差が 15 wt.% であるが、担持量としては十分にコーティングができていると考えられる量の TiO_x が析出していることが判明した。

次に、試料の Pt ナノ粒子と TiO_x の間の領域を高分解能 TEM や STEM-EDX を用いて観察することで、Pt/ TiO_x /CSCNT 中の Pt、Ti、C および O の原子サイズ分布および粒子サイズ、分布および結晶構造を評価した。

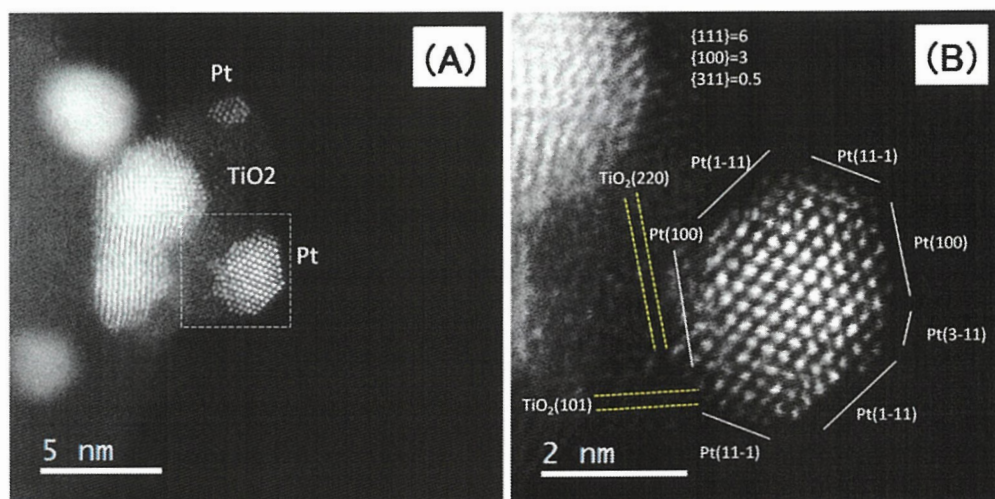


Fig. 3-7 (A) 低倍率および(B) 高倍率の Pt/ TiO_x /CSCNT サンプルの HAADF-STEM 画像。(B)の高倍率画像は、 TiO_x /CSCNT 上に析出した Pt の表面形状の面方位の割り当てを示しており、(A)の点線の四角で示された選択領域から拡大している

Fig. 3-7(A)の HR-STEM 像は、光電着法で調製した Pt 粒子が TiO_x の表面上に選択的に析出し、2~3 nm サイズの粒子径であることを示している。STEM 画像と Pt/ TiO_x /CSCNT の組成マッピング(**Fig. 3-8**)から、Pt ナノ粒子の TiO_x 部への析出を確認できた。マッピング結果からは、C 元素はほとんど検出されず、Pt および Ti、さらに TiO_x 由来の O を検出することができ、Pt のスペク

トルが Ti のスペクトルの近傍であることから、Pt ナノ粒子は CSCNT 表面上ではなく、Ti 元素が観察される領域のみ観察されている。つまり、Pt は光析出法によって TiO_x 上にのみ選択的に析出していることが分かった。これは、光電着法を用いることで Pt イオンを還元するために必要な電子が TiO_x の励起電子のみによって起こっていることを示すものである。また、析出したナノ粒子は TiO_x にめり込んだような形で析出していることがわかる(**Fig. 3-7(B)**)。このような Pt ナノ粒子の状態がサンプル表面には多く見られた。以上の結果から、計画通りに Pt ナノ粒子が TiO_x 上に析出していると結論した。

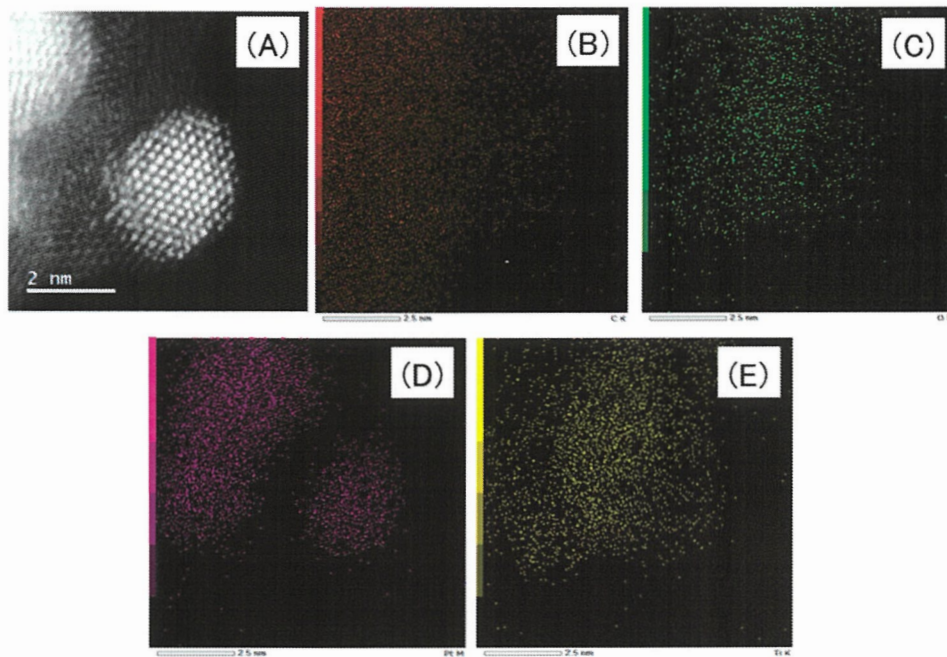


Fig. 3-8 (A) Pt/ TiO_x /CSCNT の HAADF-STEM 画像、および(B) C、(C) O、(D) Pt および(E) Ti 元素の対応する EDS マッピング

3.1.2. Pt/TiO_x/CSCNT の ORR 活性の評価

Pt/TiO_x/CSCNT は、TiO_x表面上のみに Pt ナノ粒子が担持している試料であることから、この試料を用いた ORR 活性測定を行うことで、Pt/CB, Pt/CSCNT と Pt/TiO_x/CSCNT の電極触媒特性と耐久性の比較を行った。**Fig. 3-9 (A-C)**は、(a) Pt/CB、(b) Pt/CSCNT および(c)Pt/TiO_x/CSCNT を用いて行った ORR に関する RRDE ボルタモグラムを示している。

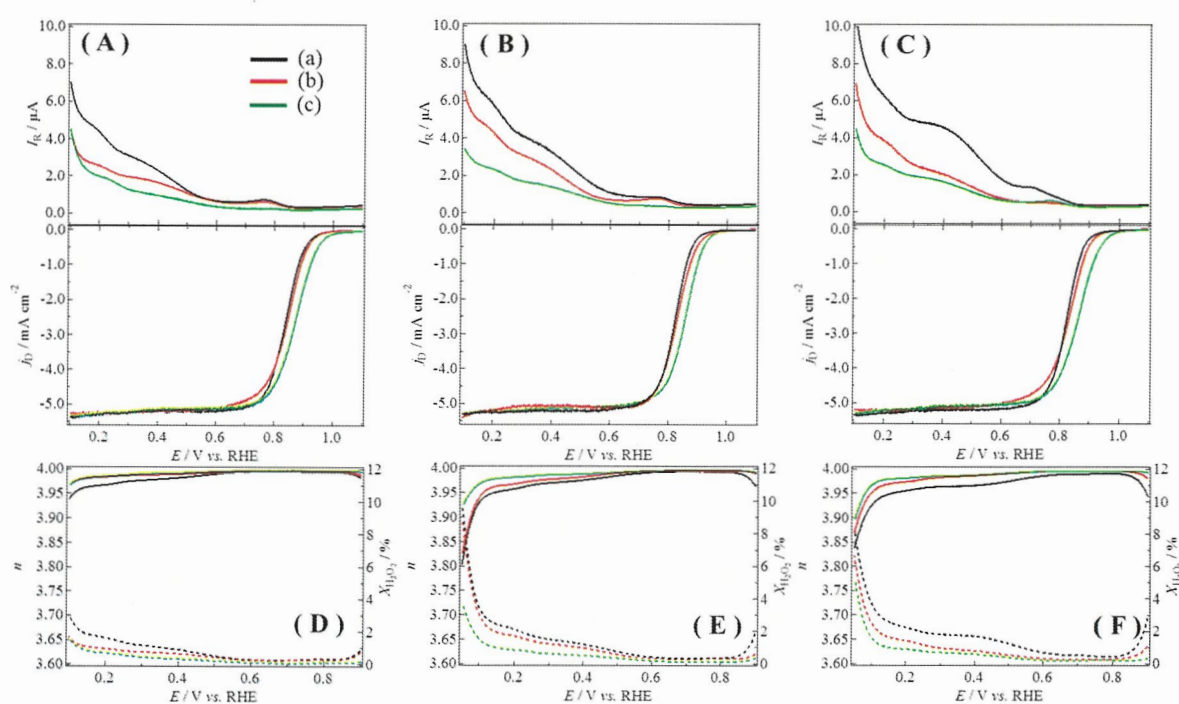


Fig. 3-9 (a)Pt/CB、(b)Pt/CSCNT および(c)Pt/TiO_x/CSCNT 触媒が固定された GC 電極上での ORR 反応に関する RRDE ボルタモグラムおよび(D, E, F) (A), (B), (C) から算出した n (実線)および $\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$:H₂O₂ の生成率(点線)。 RRDE ボルタモグラムは、(A)は1回目のサイクルに関するボルタモグラム。(B)と(C)はそれぞれ 0.05~1.1 V および 1~1.5 V (vs.RHE)での電位領域で 2000 回目のサイクルを行った後の電極で測定した結果。 実験条件: O₂ 飽和 0.1 M HClO₄(バックグラウンド減算あり)、電位掃引速度: 5 mVs⁻¹、電極回転速度:1600 rpm. リング電極は 1.2 V(vs. RHE).

(A), (B), (C)の下の部分は、GC ディスク電極の面積を用いて補正されたディスク電流密度(j_D)を示し、対応する Pt リング電流(I_R)が、(A), (B), (C)の上の部分に示されている。ORR の開始電位および半波電位は、Pt/CB < Pt/CSCNT < Pt/TiO_x/CSCNT の順でより高電位側へとシフトしており、Pt/TiO_x/CSCNT が最も高い ORR 活性を示している。O₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 水溶液中の電位範囲 0.05~1.1 V および 1.0~1.5 V(vs. RHE)における 2000 サイクルでの電位サイクルの後、全ての触媒で開始電位と半波電位の低電位側へのシフトを示した。2000 サイクルでの電位サイクル後の全ての触媒で電位の低電位側へのシフトが見られたことから ORR 活性が低下していることが分かる(Fig. 3-9(B, C))。しかし、Pt/TiO_x/CSCNT の劣化の程度は、Pt/CB および Pt/CSCNT よりもはるかに小さい。詳細な電気触媒性能を Table 3-1 に示す。また、第二章に示した回転リングディスク電極法により、ORR に関する n と $\chi_{H_2O_2}$ の値をまとめたものを Fig. 3-9(D)-(F)および Table 3-2 に示す。 n および $\chi_{H_2O_2}$ の値は、Pt/TiO_x/CSCNT が Pt/CB および Pt/CSCNT に対する ORR 活性より優れていることと、O₂ の 4 電子還元が Pt/TiO_x/CSCNT 上で実際に起こることを示している。

Table 3-1 0.1 M HClO₄ 溶液中における ORR に関する Pt/CB、Pt/CSCNT および Pt/TiO_x/CSCNT の電極触媒性能の比較

Catalysts	Before potential cycling			After 2000 time's potential cycling between 0.05 and 1.1 V			After 2000 time's potential cycling between 1.0 and 1.5 V		
	Onset potential / V ¹⁾	Half wave potential / V	Limiting current density / mA cm ⁻²	Onset potential / V	Half wave potential / V	Limiting current density / mA cm ⁻²	Onset potential / V	Half wave potential / V	Limiting current density / mA cm ⁻²
Pt NPs/CB	0.937	0.839	-5.37	0.906	0.820	-5.26	0.913	0.824	-5.29
Pt NPs/CSCNT	0.944	0.846	-5.28	0.931	0.833	-5.20	0.932	0.832	-5.23
Pt NPs/TiO _x /CSCNT	0.975	0.871	-5.27	0.957	0.860	-5.20	0.968	0.862	-5.22

1) Onset potential を 5 mAcm⁻² の電流での電位とした

Table 3-2 0.1 M HClO₄ 溶液中における ORR に関する Pt/CB、Pt/CSCNT、および Pt/TiO_x/CSCNT の n と $\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ の比較

Catalysts	Before potential cycling			After 2000 time's potential cycling between 0.05 and 1.1 V			After 2000 time's potential cycling between 1.0 and 1.5 V		
	n at 0.8 V	n at 0.4 V	$\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (%) at 0.4 V	n at 0.8 V	n at 0.4 V	$\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (%) at 0.4 V	n at 0.8 V	n at 0.4 V	$\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (%) at 0.4 V
Pt NPs/CB	3.99	3.98	1.0	3.98	3.96	1.8	3.99	3.98	1.2
Pt NPs/CSCNT	3.99	3.99	0.5	3.99	3.99	0.6	3.99	3.99	1.0
Pt NPs/TiO _x /CSCNT	4.00	4.00	0.2	4.00	3.99	0.5	4.00	4.00	0.5

TiO_x/CSCNT 上に析出した Pt 上の ORR 活性の向上は、以下の 2 つの観点から説明することができる[1-7]。XPS データ(Fig. 3-2 および Fig. 3-3)から、ORR 活性向上の要因の一つとされる Pt の電子密度の増加を示しており、金属酸化物担持体から Pt への電荷供与があると考えられる。その結果、Pt を CB や CSCNT の炭素担持体に担持させた場合と比較して、Pt/TiO_x/CSCNT の ORR 活性が向上したと考えられる[6]。第 2 の視点は、TiO_x 担持によって影響を受ける Pt の粒子形状効果または表面構造効果と考えることができる。Fig. 3-7 (B) に示すように、Pt/TiO_x/CSCNT 中の Pt は主に、(111)面と(100)面で囲まれた多面体形状を有する。CSCNT 上に析出した Pt の形状も多面体である(Fig. 3-10)。CB 上の Pt ナノ粒子の形状は、TiO_x/CSCNT および CSCNT 上の Pt のものと比較して比較的丸い。TiO_x/CSCNT 上の Pt ナノ粒子の個々の結晶面の表面積の比を、Fig.

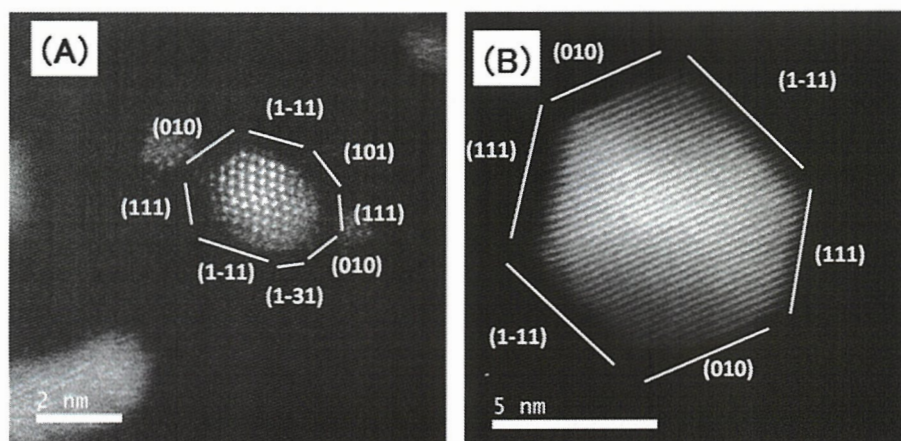


Fig. 3-10 (A) Pt/CB および(B) Pt/CSCNT の HAADF-STEM 画像、および CSCNT および CB に析出した Pt ナノ粒子の表面の面方位の割り当ての図

3-7 の TEM 像における {111}、{100}、{110} および {311} 表面の長さおよびサイクリックボルタモグラムの 0-0.4 V の間で見られる水素吸脱着面積(Fig. 3-11)に基づいて評価した。Pt/TiO_x/CSCNT の場合の結晶面の表面積はそれぞれ {111} : {100} : {110} : {311} = 57 : 33 : 6 : 4 である。これは 50 個のナノ粒子を観察し、それらの平均値である。また、Pt/CB の場合は {111} : {100} : {110} : {311} = 74 : 14 : 9 : 3、Pt/CSCNT については {111} : {100} : {110} : {311} : {021} = 45 : 20 : 16 : 19 : 1 である。Fig. 3-11 に Ar 飽和 0.1 M HClO₄ 水溶液中の Pt/TiO_x/CSCNT、Pt/CSCNT および Pt/CB 被覆 GC 電極を用いて得られたサイクリックボルタモグラムを示す。

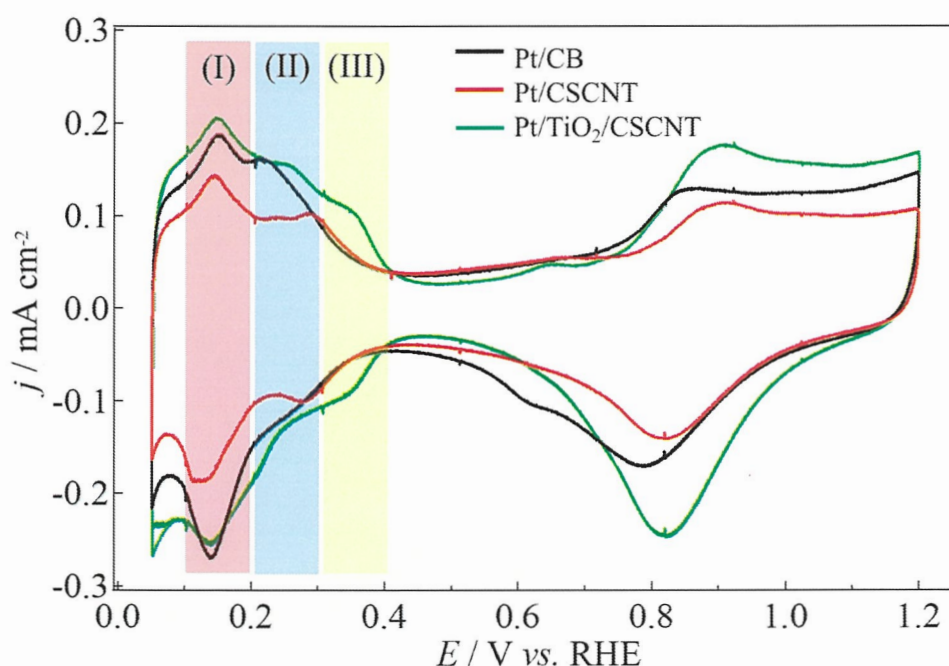


Fig. 3-11 Ar 飽和 0.1 M HClO₄ 溶液中における Pt/TiO_x/CSCNT、Pt/CSCNT および Pt/CB 上での H₂ 吸脱着に関するボルタモグラム。電極への Pt の固定量 : 20 μg cm⁻², 電位掃引速度 : 5 mVs⁻¹

Fig. 3-11 におけるボルタモグラムにおいて、すべてのサンプルにおいて H₂ 吸着/脱着に対応する一連の可逆的ピークが観察される。領域(I), (II), (III)はそれぞれ 0.1 M HClO₄ 溶液中の単結晶 Pt

(110), Pt(111) および Pt(100)電極上の H₂ 吸着/脱着ピークの位置を示しており、領域(I)が(110)面、領域(II)は(111)面、領域(III)は(100)面を示している[8]。CB 上の Pt ナノ粒子の H₂ 吸着/脱離ピークは Pt/TiO_x/CSCNT の形状と酷似していることから、Pt(110)、Pt(111)および Pt(100)を有する Pt 多結晶表面構造を形成していると考えられる[8,9]。CSCNT 上の Pt ナノ粒子の表面は、領域(II)の H₂ 吸着/脱離ピークが小さいことから、他の触媒よりも(111)面の露出が少ないと考えられる。Pt/CB および Pt/CSCNT の TEM 画像(Fig. 3-10)からも、これらの触媒の表面における(100)面の比は、Pt/TiO_x/CSCNT と比較して低いことがわかる。Pt 触媒上の ORR 活性は露出した触媒面に依存することがよく知られている DFT 計算から算出される理論的な ORR 活性と結晶面は、Pt(111)>Pt(100)>Pt(110)である[10]。上述のように、0.1 M HClO₄ 水溶液中で調べた触媒の中で、最も高い ORR 活性は、Pt/TiO_x/CSCNT であったが、高活性を示す Pt(111)面の露出は 57%程度であり、理論的には最も高い ORR 活性を示すのは Pt(111)面を 74%有する Pt/CB のはずである。このことから、現在の段階では、CB、CSCNT および TiO_x/CSCNT 担持体上に析出した Pt の結晶面の比に ORR 活性の向上を単に関連付けることはできない。ORR 活性の低下は、0.05~1.1 V および 1.0~1.5 V の両方の電位範囲において 100 mVs⁻¹ で、2000 サイクル電位を掃引させることで見られた(Table 3-1)。ORR 活性の低下度合いは Pt/TiO_x/CSCNT < Pt/CSCNT < Pt/CB の順であった。このことから、試験した触媒の中で Pt/TiO_x/CSCNT が最も高い耐久性を示し、反応開始電位および半波電位はそれぞれ 18 mV および 11 mV だけ電位が負の方向にシフトし、限界電流密度は実際には変化しなかった。耐久性試験中の Pt ナノ粒子の ORR 活性の低下は、通常、粒子サイズの増加に密接に関連しているが、粒子サイズの増加は、ORR 活性の減少をもたらす理由の 1 つに過ぎない。0.05~1.1 V および 1.0~1.5 V の両方の電位範囲において 5 mVs⁻¹, 2000 サイクルの掃引前後での Pt ナノ粒子の形状および粒径を比較し、その結果を Fig. 3-12 にまとめた。TEM 像から粒子サイズの分布を評価したところ、Fig. 3-12(A-1)に示すように CB 上に Pt ナノ粒子が数多く観察された。これらの粒子径を 100 個測定することで、Pt ナノ粒子の平均粒子径を決定した。CSCNT

および TiO_x/CSCNT 上での Pt ナノ粒子の平均粒子径も同様な方法で決定した。

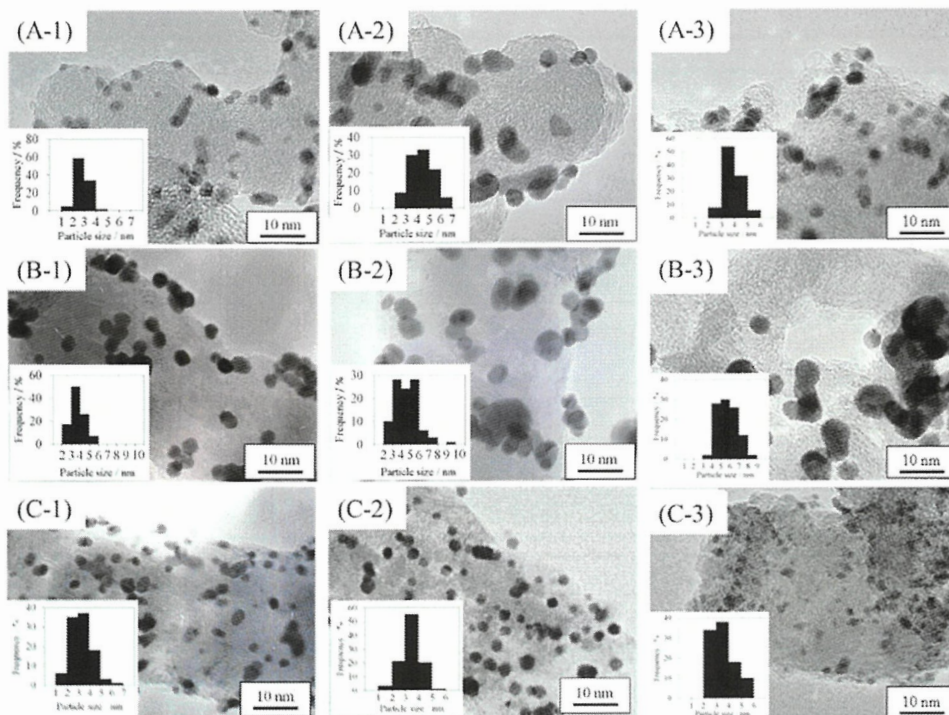


Fig. 3-12 (A) Pt/CB、(B) Pt/CSCNT、および (C) Pt/TiO_x/CSCNT の TEM 像。合成直後の触媒の TEM 像 (A-1、B-1、C-1)、(A-2、B-2、C-2) 0.05~1.1 V (vs. RHE) の電位範囲および (A-3、B-3、C-3) 1~1.5 V (vs. RHE) の 5 mVs⁻¹ で 2000 サイクル後の TEM 像

Table 3-3 電位サイクル前後の Pt ナノ粒子の平均粒子径のまとめ

Catalysts	Average particle size of Pt (nm)		
	Before potential cycling	After 2000 time's potential cycling between 0.05 and 1.1 V	After 2000 time's potential cycling between 1.0 and 1.5 V
Pt NPs/CB	2.8	4.3	3.9
Pt NPs/CSCNT	3.7	4.6	7.4
Pt NPs/TiO _x /CSCNT	3.4	3.4	3.5

CB 上の Pt の平均粒子サイズは、CSCNT および TiO_x/CSCNT 上の Pt よりも比較的小さいことが分かった。この結果は XRD の結果と一致する。電位サイクル後には、CB および CSCNT 上に析

出された Pt の粒子サイズは明らかに大きくなったが、TiO_x/CSCNT 上に析出した Pt の形状およびサイズは、電位サイクルの前後で変わらないことがわかった。Pt/TiO_x/CSCNT の触媒の Pt の粒子径が変わらない理由は、粗い TiO_x の表面に Pt ナノ粒子が固定されているため、Pt ナノ粒子の凝集のための Pt ナノ粒子の移動が粗い TiO_x 表面によって阻害されていることによると考えられる。Pt/TiO_x/CSCNT において、STEM-EDX で得られた Pt および Ti 元素のラインプロファイル (Fig. 3-13) は、TiO_x 部分の Pt 元素の存在は検出できないが、Ti 元素のスペクトルは Pt の領域に現れることを示している。したがって、Pt と TiO_x との界面における Pt 元素と Ti 元素との合金および TiO_x 膜の形成を完全に否定することができない。しかし、Pt 領域の Ti のスペクトルはバックグラウンドレベルであるため、Pt と Ti の合金化や TiO_x 膜の形成を確認できない。

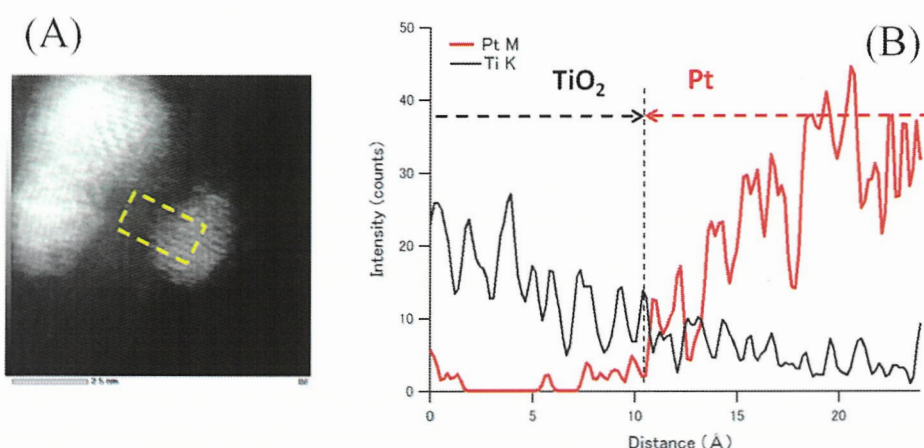


Fig. 3-13 (A) Pt/TiO_x/CSCNT サンプルの Pt と TiO_x 層の間の界面付近の HAADF-STEM 画像、および(B) HAADF-STEM 画像の黄色の点線で囲まれた領域の EDX ラインプロファイル

0.05~1.1 V および 1.0~1.5 V の電位範囲における 2000 サイクルの掃引後、すべての触媒において n は減少し、そして $\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ は増加することが判明した。活性の低下、粒子径の凝集および反応電子数の低下は Pt/TiO_x/CSCNT < Pt/CSCNT < Pt/CB の順序で起こった。これは Pt/TiO_x/CSCNT の耐久性が高いことを示している (Fig. 3-9, Fig. 3-12 および Table 3-1 を参照)。

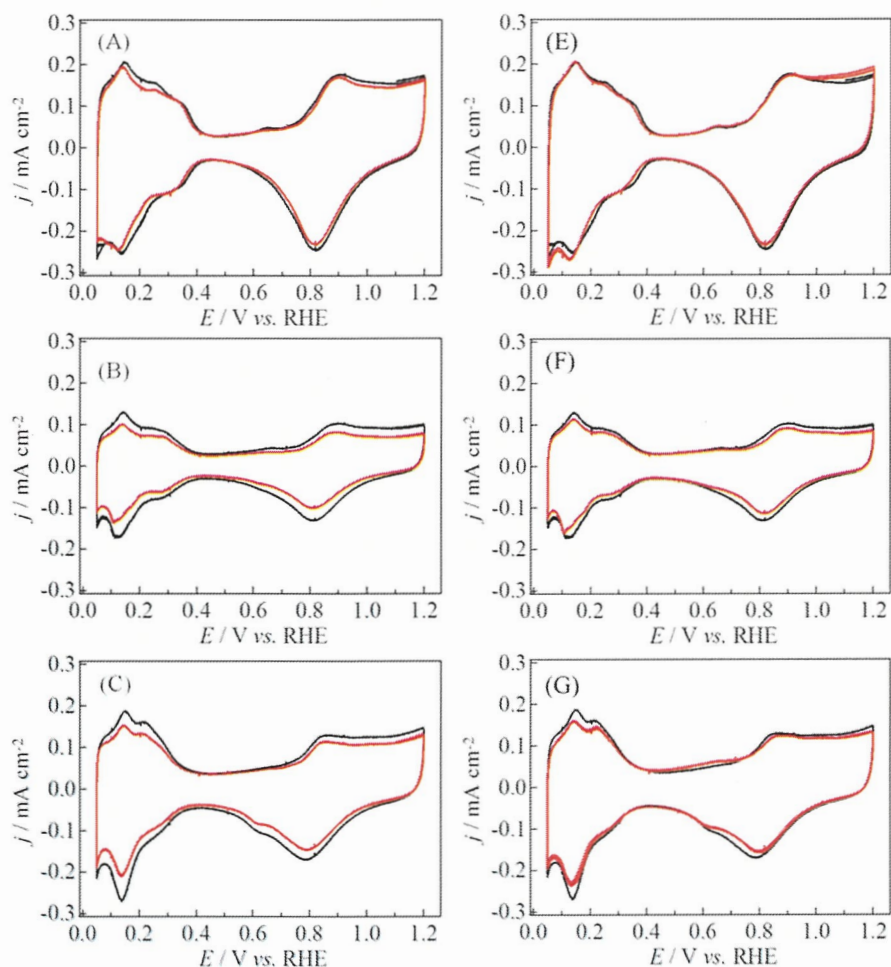


Fig. 3-14 (A, E) Pt/TiO_x/CSCNT、(B, F) Pt/CSCNT および(C, G) Pt/CB のサイクリックボルタモグラム。黒線: 電位掃引を行わないでボルタモグラム測定したもの。赤線: これらの電極を電位領域 (A, B, C) 0.05~1.1 V(vs. RHE)および(E, F, G)1.0~1.5 V(vs. RHE)で 5 mV s⁻¹の電位掃引速度で 2000 回の電位サイクル後を行った後にボルタモグラムが測定された

粒子サイズの増加による電気化学的に有効な Pt 表面積の減少は、2000 サイクルの前後に Ar 飽和 0.1 M HClO₄ 水溶液中で得られたボルタモグラムの H₂ 吸着/脱着ピークの変化において観察することができる(Fig. 3-14)。Pt の粒子サイズの増大はこの研究における ORR 活性の差に影響を与える。Pt/TiO_x/CSCNT 触媒の場合、おそらく Pt に対する TiO_x 部分のアンカー効果のために、Pt は TiO_x 粒子表面に固定され、その一部は TiO_x 部分に埋め込まれていると推定される。したが

って、 TiO_x 部分は、Pt の移動を阻止し、CV 中の TiO_x 表面上でそれらの凝集を防止し、その結果、Pt のサイズはほとんど変化せず、ORR 活性は、Pt/CB および Pt/CSCNT 触媒と比較して活性の低下を抑え、高い ORR 活性を維持していると結論した。

3.1.3. まとめ

本研究では、ORR 触媒として Pt/ TiO_x /CSCNT を提案した。この触媒は、高い ORR 活性と活性の安定性を満たすものであった。興味深いことに、Pt ナノ粒子は CSCNT に担持されている TiO_x 表面に埋め込まれており、その表面は Pt(111)と Pt(100)の結晶面に囲まれた多面体でできていた。この結果は、観察された高い ORR 活性は Pt 表面の結晶面に起因するものではないことを示している。Pt ナノ粒子と TiO_x との間の電子的な相互作用が担持体と Pt ナノ粒子による相互作用(SMSI)によって生じていることを確認した。結果として、CSCNT や CB 担持体に固定された Pt ナノ粒子の場合と比べて、 TiO_x 上に固定された Pt ナノ粒子において電子的な相互作用によって ORR 活性が向上した。また、 TiO_x のアンカー効果によって Pt ナノ粒子の凝集が防止され、活性の耐久性が向上していた。本法は ORR 活性と活性耐久性の向上を両方とも成り立たせる非常にシンプルな方法であり、実用可能なものである。

3.2. Pt/MO_x/CSCNT における Pt ナノ粒子の *d*-バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上

3.1 項において Pt と TiO_x の電子的な相互作用によって、ORR 活性が向上することを明らかにすることができた。そこで、3.2 項では TiO_x の代わりに様々な金属酸化物担持体を用いて ORR 活性の変化について検討を行った。また、Pt と金属酸化物担持体の電子的な相互作用の評価として、Pt ナノ粒子の *d*-バンドセンターの評価を XPS 測定により行い、*d*-バンドセンターと ORR 活性の関係を明らかにした。

3.2.1. Pt/MO_x/CSCNT のキャラクタリゼーション

Fig. 3-15 に Pt/MO_x/CSCNT (M=Ti, Nb, Ta, W) の XRD 結果を示す。XRD 測定結果からは、すべての試料から Pt 由来の回折ピークを得ることができた。このことから、光析出法を用いることで、TiO_x 以外の金属酸化物上にも選択的に Pt を析出させることができた。

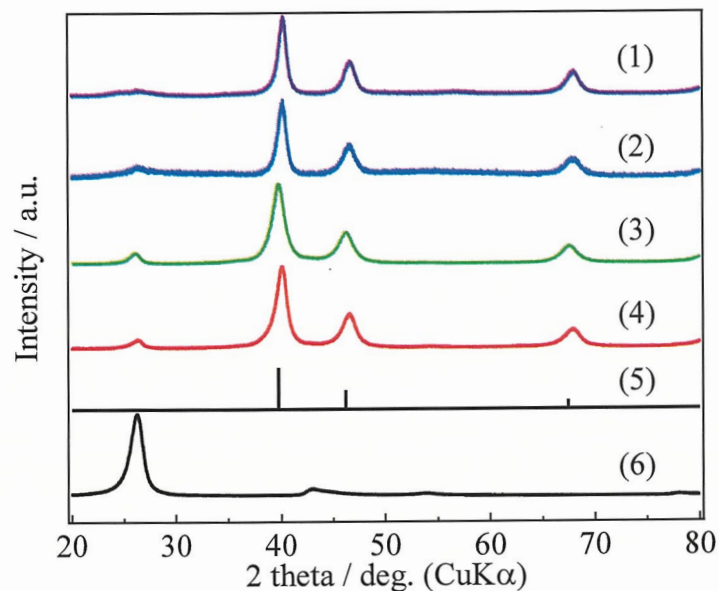


Fig. 3-15 (1) Pt-WO_x/CSCNT、(2) Pt-NbO_x/CSCNT、(3) Pt-TaO_x/CSCNT、(4) Pt-TiO_x/CSCNT、(6)Pt 触媒を含まない CSCNT の XRD パターン。(5)は Pt の標準 XRD ピークパターン

しかし、 MO_x/CSCNT の XRD 結果からはそれぞれの金属酸化物に由来する回折ピークを得ることができなかった。これは、金属酸化物が CSCNT 上に非常に小さな粒子もしくは、非結晶の状態で CSCNT 上に担持しているため十分な強度のピークが得られなかったと考えられる。また、 $\text{Pt}/\text{MO}_x/\text{CSCNT}$ の合成において紫外光を使用しているが、その場合、Pt ナノ粒子の大きさ、分散度合いを一定とするために紫外光の照射時間および照射する光の波長が重要となる。これは、半導体におけるバンドギャップにより、電子が励起する光の波長に違いがあるためである。

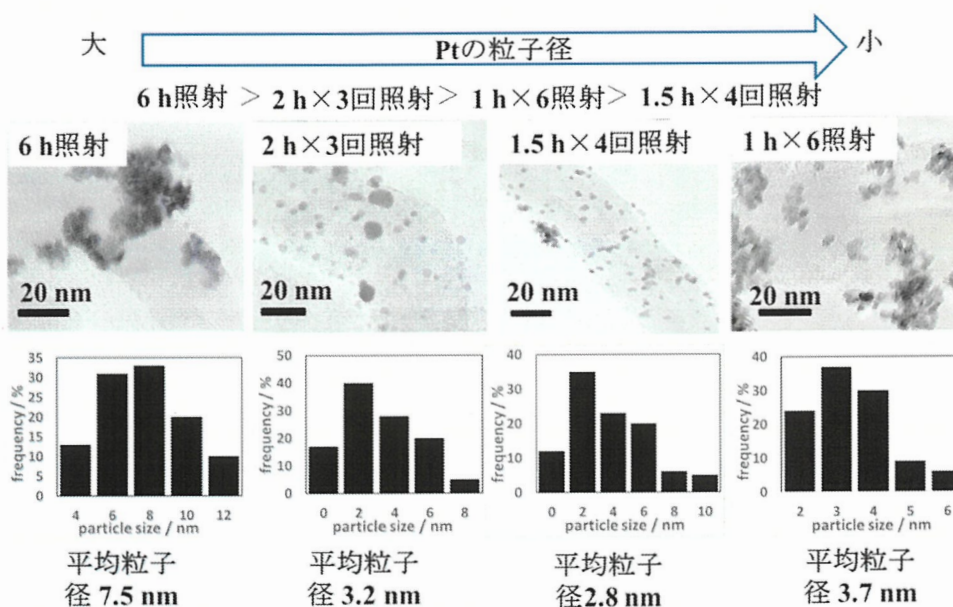


Fig. 3-16 光の照射時間及び回数の変化における Pt ナノ粒子の粒子径変化と分散度合いの比較のための $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ の TEM 画像および粒子径分布

本研究の合成法では光電着法を用いているが、すべての遷移金属酸化物で同様の合成ができるわけではなく、バンドギャップが非常に広い半導体材料ではバンドギャップが 5.0 eV 以上の材料もあり、このバンドギャップの広さで電子が励起するのに必要な波長は 248 nm 以下であり、これは市販されている Xe ランプの出せる波長の範囲(300 nm ≤)より低いことから Pt を析出させ

ることが困難である。また、 WO_3 のように可視光応答性のある半導体は Pt ナノ粒子の担持体として光触媒の研究において広く知られているが、助触媒で必要とされる程度の Pt の担持では問題にはならないが、それ以上の担持を目指す、Pt の凝集が見られる。このことから、 WO_3 を担持体を使用する場合はある程度の光の波長をカットし、照射時間を制御する必要がある。まず光照射時間による Pt ナノ粒子の担持における影響を確認した。 $\text{TiO}_2/\text{CSCNT}$ に対して、光の照射時間を 6 h 照射を 1 回、2 h 照射を 3 回、1.5 h 照射を 4 回、1 h 照射を 6 回、すべての照射時間の間に 30 min の光照射を行わない休止時間を設けて合成したところ、粒子径に大きな変化が見られた。これは、光照射を長く行うことによってナノ粒子の結晶成長が顕著に引き起こされることによって前駆体である Pt イオンが一つの粒子に集中的に吸着と還元サイクルが起り、粒子径が非常に大きくなっていったと考える。一方で、照射時間が短い 1 h の光照射を 6 回行ったものでも粒子径の増大が確認された理由は、1 h の光照射の照射時間では一度に Pt イオンの還元が起こらず、次の照射時に残っていた Pt イオンが吸着していることによって疑似的に Pt イオンの濃度が高い状態となってしまったことが考えられる。そのため、照射時間には最適な時間があり、今回の場合では TiO_2 材料において 1.5 h の光照射を 4 回行ったものがナノ粒子の粒子径が最も小さくなり、分散性も高いサンプルを合成することが可能であることが判明した(**Fig. 3-16**)。

次に、光の波長の検討を行った。今回検討した金属酸化物は WO_3 を除いてどのサンプルも半導体として可視光よりも短い波長による光に対しての光応答性を示している。そのため、 WO_3 を除いてすべてのサンプルは Xe ランプから照射される波長の光によって合成することができた。それぞれのサンプルのバンドギャップは、 TiO_2 : 3.2 eV、 Nb_2O_5 : 3.4 eV、 Ta_2O_5 : 3.8 eV、 ZrO_2 : 4.8 eV、 Y_2O_3 : 4.0 eV、 WO_3 : 2.5 eV となり、 WO_3 はバンドギャップが狭いため可視光領域での光応答性を有する[11]。このことから、 WO_3 に関しては光の照射時間だけではなく、光の波長や犠牲試薬も検討に入れる必要がある。 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{CSCNT}$ は Xe ランプに 450 nm 以上の波長が照射されるようにフィルターを挟み、犠牲試薬を 2-プロパノールに変更することによって、犠牲試薬

をメタノールにした場合よりも還元反応が遅く進行し、高分散に Pt ナノ粒子が担持された試料として合成できることが判明した。

次に、STEM-EDS を用いたそれぞれのサンプルの EDS 組成マッピングの結果を示す(Fig. 3-17, 18, 19, 20)。これらの結果から、すべてのサンプルで CSCNT 表面上に金属酸化物がコーティングされていることが分かった。また、Pt 元素の組成マッピングでは、担持体である、金属酸化物上に Pt が担持していることが判明し、どのサンプルでも Pt/TiO_x/CSCNT と同様にナノ粒子で担持していることが分かった。

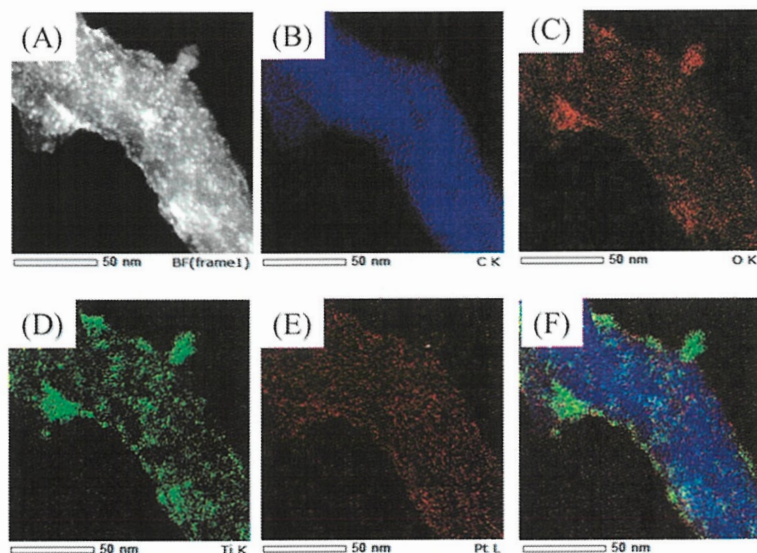


Fig. 3-17 (A)合成された Pt/TiO_x/CSCNT の STEM 画像とそれに対応する(B)C、(C) O、(D) Ti、(E) Pt、(F)それぞれの元素を合わせた画像の EDS 組成マッピング画像

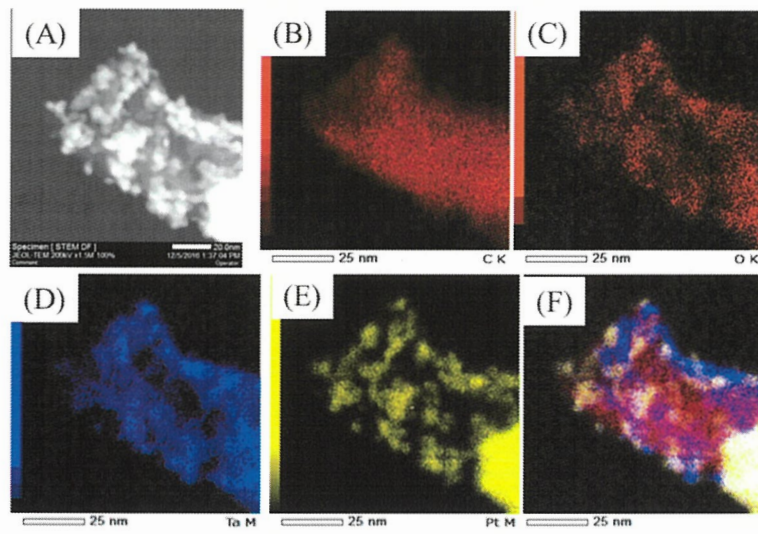


Fig. 3-18 (A) 合成された Pt/TaO_x/CSCNT の STEM 画像とそれに対応する(B)C、(C)O、(D)Ta、(E)Pt、(F)それぞれの元素を合わせた画像の EDS 組成マッピング画像

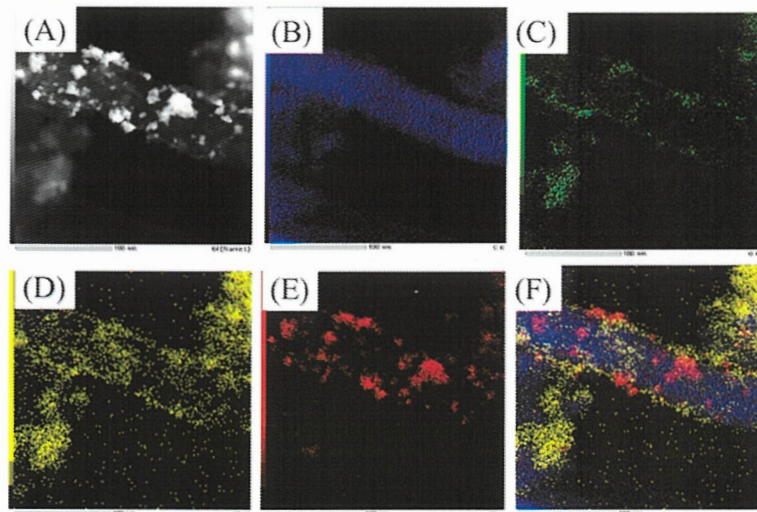


Fig. 3-19 (A) 合成された Pt/NbO_x/CSCNT の STEM 画像とそれに対応する(B)C、(C)O、(D)Nb、(E)Pt、(F)それぞれの元素を合わせた画像の EDS 組成マッピング画像

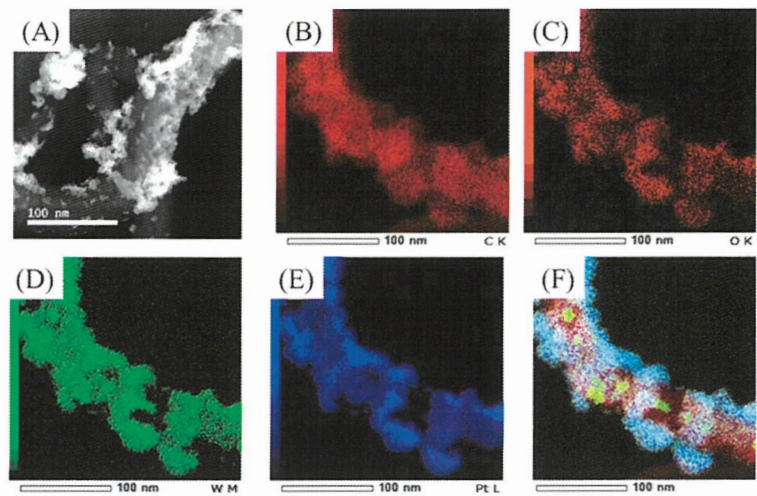


Fig. 3-20 (A) 合成された Pt/WO_x/CSCNT の STEM 画像とそれに対応する(B)C、(C)O、(D)W、(E)Pt、(F)それぞれの元素を合わせた画像の EDS 組成マッピング画像

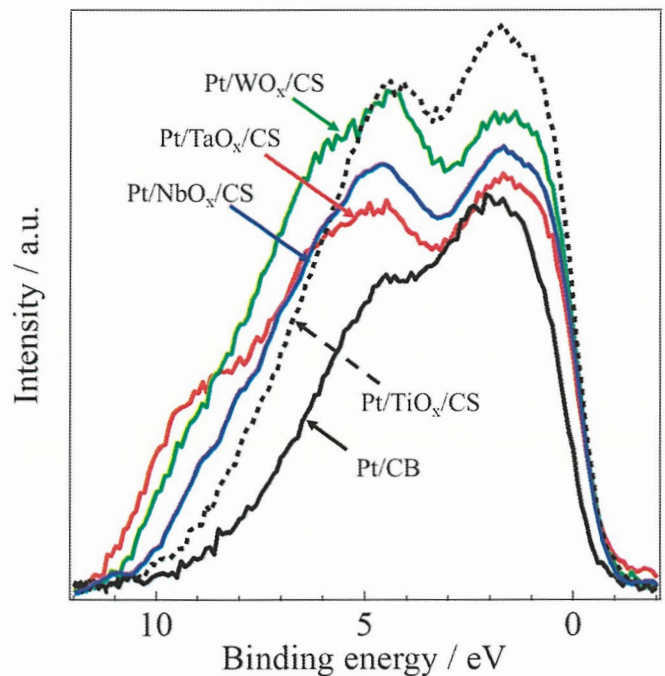


Fig. 3-21 Pt/TiO_x/CSCNT、Pt/WO_x/CSCNT、Pt/NbO_x/CSCNT、Pt/TaO_x/CSCNT および Pt/CB の価電子帯領域における XPS プロファイル

次に、合成された Pt/MO_x/CSCNT における Pt ナノ粒子における *d*-バンドセンターの位置の評価を行った。Fig. 3-21 に Pt/CB および Pt/MO_x/CSCNT の価電子帯領域における XPS 結果を示す。この結果は、各試料の XPS のスペクトルから、CB および CSCNT のスペクトルを差し引いた結果である。XPS の結果から、担持体を変更することによって、スペクトルの形状および位置が変化していることがわかる。つまり、担持体 MO_x を変化させることによって、担持体に固定された Pt ナノ粒子の 5*d* 軌道における電子状態を変化させることができると判断した。

3.2.2. Pt/MO_x/CSCNT の ORR 活性の評価

3.2.1 項に示したような様々な MO_x 上において違った *d*-バンドセンターを有する Pt ナノ粒子における ORR 活性を検討した。始めに、Ar 飽和の 0.1 M HClO₄ 水溶液中でのバックグラウンド測定を行った(Fig. 3-22)。

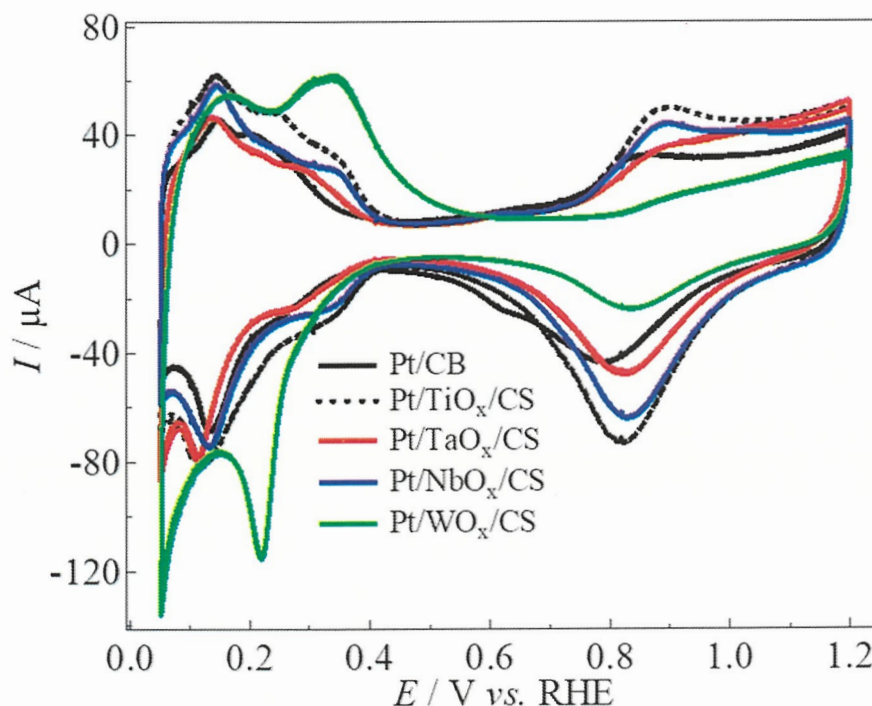


Fig. 3-22 Ar 飽和 0.1 M HClO₄ 水溶液中での Pt/TiO_x/CSCNT、Pt/WO_x/CSCNT、Pt/NbO_x/CSCNT、Pt/TaO_x/CSCNT および Pt/CB で得られたサイクリックボルタモグラム

得られた結果から、 MO_x/CSCNT 上に担持している Pt のほとんどは、 $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ と同様のピークが見られ、どのサンプルも Pt/CB と比較して、(100)面の露出の割合が大きくなっている(**Fig. 3-22**)。次に、それぞれの触媒における ORR 活性に関するボルタモグラム、および H_2O_2 生成率を検出するためのリング電流を示す(**Fig. 3-23**)。

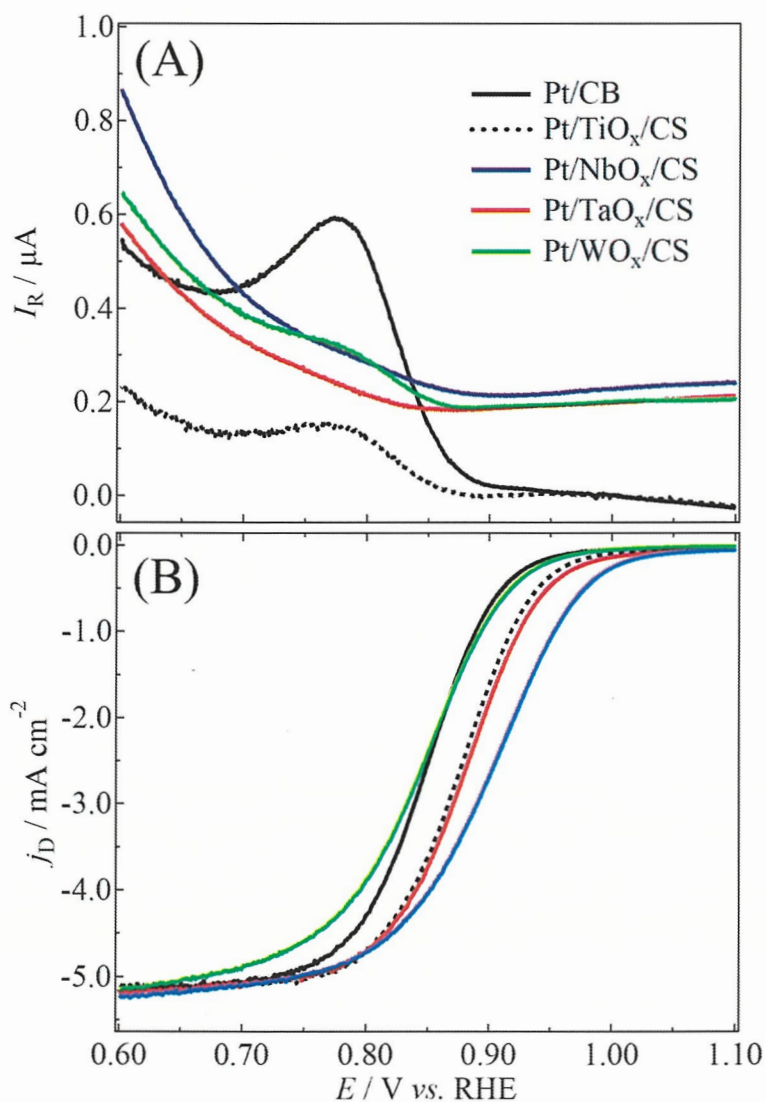


Fig. 3-23 $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{CSCNT}$ 、 $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{CSCNT}$ 、 $\text{Pt}/\text{NbO}_x/\text{CSCNT}$ 、 $\text{Pt}/\text{TaO}_x/\text{CSCNT}$ および Pt/CB 上における ORR に関する回転リング(A)-ディスク(B)電極(RRDE)のボルタモグラム

3.1 項で示したような、回転リングディスク電極を用いた Pt/MO_x/CSCNT の ORR 活性の結果は、**Fig. 3-23** に示している。本項において、 n および $\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ の値から、合成した触媒の中で最も ORR 活性を示したものは、NbO_x/CSCNT 上に担持した Pt ナノ粒子であることがわかった。この ORR に関する電流値(0.9 V vs. RHE)と d -バンドセンターの値をグラフ化したものを **Fig. 3-24** に示す。比較として、Pt/CB のデータも示してある。

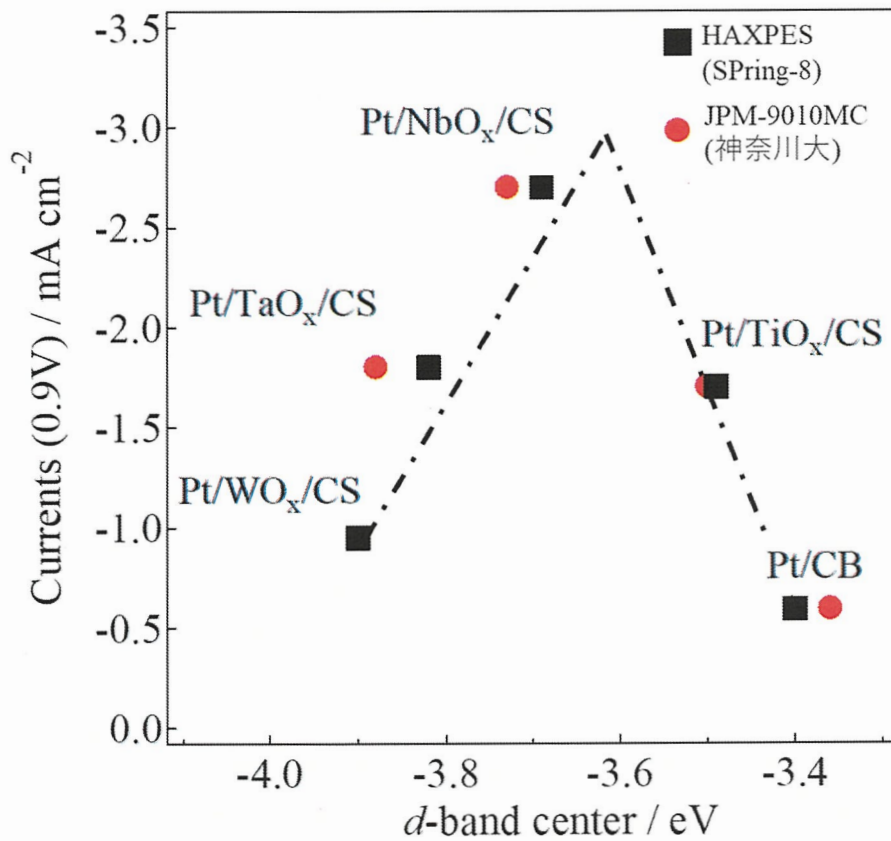


Fig. 3-24 Pt/TiO_x/CSCNT、Pt/TaO_x/CSCNT、Pt/WO_x/CSCNT、Pt/NbO_x/CSCNT および Pt/CB における ORR に関する電流密度(0.9 V vs. RHE))と Pt ナノ粒子の d -バンドセンターの関係. 黒四角点: Spring-8 の HAXPES を用いたスペクトルから得た d -バンドセンター値を使ったプロット. 赤丸点: 大学が有している XPS を用いたスペクトルから得た d -バンドセンター値を使ったプロット. 点線は最も活性が高いと示唆されている Pt から -0.2eV 離れた位置から直線で各点を通る線として記載.

CB 上に担持している Pt ナノ粒子と比較すると、金属酸化物上に担持した Pt ナノ粒子の d -バン

ドセンターは負側にシフトしていた。これは、Pt ナノ粒子が金属酸化物上に担持されることにより、Pt-MO_x間の電子的相互作用によって Pt ナノ粒子の電子状態が変化したことによると考えられる。グラフを詳しく見てみると、カーボンに担持されている Pt ナノ粒子の *d*-バンドセンターよりも、Pt/TiO_x/CSCNT < Pt/NbO_x/CSCNT < Pt-TaO_x/CSCNT < Pt/WO_x/CSCNT の順番で、より負の値にシフトしていることが見られた。0.9 V (vs. RHE)における電流密度は、Pt/CB < Pt/WO_x/CSCNT < Pt/TiO_x/CSCNT < Pt-TaO_x/CSCNT < Pt/NbO_x/CSCNT の順番であり、ORR 活性と *d*-バンドセンターの位置の関係は、火山型の関係を示すことがわかった。活性が高かった Pt/NbO_x/CSCNT の Pt ナノ粒子の *d*-バンドセンターの位置は、Pt/CB の場合に比べて、約 0.3 eV 低エネルギー側にシフトしていることがわかった。この値は、DFT 計算によって求められた *d*-バンドセンターのシフト値と ORR 活性の相関における ORR 活性の最大値を示す値に比較的近い値を示し[12-16]、担持体を変更することによる *d*-バンドセンターのチューニングで ORR 活性に変化が現れることを確認することができた。

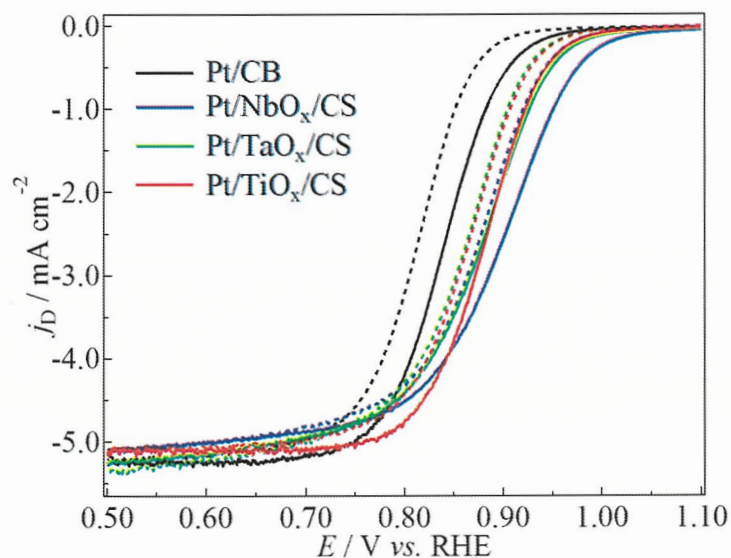


Fig. 3-25 Pt/CB、Pt/TiO_x/CSCNT、Pt-TaO_x/CSCNT および Pt/NbO_x/CSCNT における ORR に関する RRDE のボルタモグラム。電位掃引速度: 5 mVs⁻¹, 電極回転速度: 1600 rpm, 溶液組成: O₂ 飽和 0.1M HClO₄ 水溶液, 電位掃引範囲: 0.05~1.1 V (vs. RHE). 実線: 1 サイクル目のボルタモグラム, 点線: 2000 サイクル目のボルタモグラム。

一方で、ORR 活性と d -バンドセンターとの関係を示す火山型のプロットは、**Fig. 3-24** 中に示す点線のように頂点が Pt/CB の d -バンドセンターの位置から 0.2 eV シフトした位置になる火山型のプロットが想定される。今回の火山型プロットにおいて、頂点に位置するサンプルを得ることはできなかった。

次に、高活性が観察された Pt/TiO_x/CSCNT, Pt/TaO_x/CSCNT, Pt/NbO_x/CSCNT における、2000 サイクル後の活性を測定したところ、担持体ごとに耐久性でそれぞれ差異があることが判明した。**Fig. 3-25** にそれぞれの触媒における、耐久試験を行う前と後で ORR 活性を測定したボルタモグラムを示す。耐久試験前は非常に高い活性を有していた TaO_x および NbO_x であったが、サイクル後のサンプルで ORR 活性を測定すると TiO_x よりも活性の低下が激しく見られた。また、NbO_x では、活性の低下が Pt/CB と同等であり、高活性を有するが、非常に耐久性の乏しい触媒であることが判明した。次に、それぞれの触媒の合成後の HAADF-STEM 像を示す(**Fig. 3-26**)。

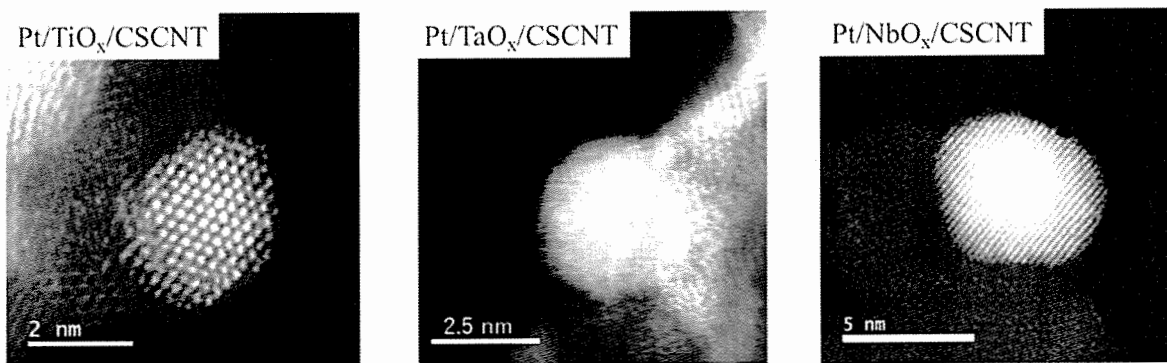


Fig. 3-26 Pt/TiO_x/CSCNT、Pt/TaO_x/CSCNT および Pt/NbO_x/CSCNT の HAADFSTEM 画像

HAADF-STEM 像を確認すると表面の Pt-MO_x 間での Pt の担持に大きな違いが見られた。Pt-TiO_x の場合、ごく微小な TiO_x 粒子上に Pt が担持しており、Pt の結晶面に関しても TiO_x の結晶面に平行になるように担持しているところが見られる。つまり、上述したように結晶配向が接合するように Pt ナノ粒子が生成しているため、電位掃引サイクルにおける Pt ナノ粒子の移動および凝

集を抑制している。一方、 TaO_x および NbO_x 上の Pt ナノ粒子を観察すると、結晶配向の一致は見られない、あるいは金属酸化物が非晶質の状態では CSCNT 上に担持していることが分かった。このことから、 NbO_x では Pt ナノ粒子が結晶面の接合で固定がなされず、Pt ナノ粒子の凝集が容易になってしまったと考えられる。一方、 TaO_x の場合、CSCNT 表面上に網目状に非晶質な TaO_x が担持されており、その網目にまたがった形で Pt ナノ粒子が析出しており、Pt ナノ粒子が TaO_x 表面に固定されることで急激な活性の低下を抑制することができたと考えられる。以上のことから、触媒の耐久性は Pt- MO_x 間におけるアンカー効果を利用したものであり、活性が高い NbO_x の表面における Pt ナノ粒子の形状および結晶性の改善を検討する必要がある。

3.2.3. まとめ

本項では、Pt/ MO_x /CSCNT における ORR 活性と活性耐久性の向上を目指して、金属酸化物担持体 MO_x の種類を変えて、ORR 活性の変化を検討した。その結果、検討した金属酸化物担持体において NbO_x 担持体上の Pt ナノ粒子が最も高い ORR 活性を示した。金属酸化物担持体を様々に変えて合成した Pt/ MO_x /CSCNT の ORR 活性と Pt ナノ粒子の d -バンドセンターの関係は火山型のプロットを示し、ORR 活性には最適な d -バンドセンターの値があることが示唆された。しかし、本検討に用いた金属酸化物担持体では、最適な d -バンドセンターの位置に Pt ナノ粒子の電子状態をチューニングすることができなかった。この点が今後の検討である。また、ORR 活性の耐久性の点に関しては、検討したサンプルの中で ORR 活性の低かった Pt/ TiO_x /CSCNT のサンプルは ORR 活性の耐久性は高かったが、ORR 活性が最も高かった Pt/ NbO_x /CSCNT においては、活性耐久性は低かった。活性の耐久性は、Pt ナノ粒子の凝集によるものと考えられる。今後、 NbO_x 担持体上における Pt ナノ粒子の固定化を改善する必要がある。

3.3. Pt/M₁M₂O_x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

3.2項において、Ptナノ粒子を金属酸化物に担持し、Ptナノ粒子の電子状態を変化させることによって、ORR活性を変化させることができることを明らかにした。また、ORR活性とPtナノ粒子の*d*-バンドセンターの関係において、火山型のプロットを示す傾向が見られた。しかし、ORRの最大活性を示すと考えられる*d*-バンドセンターを示すサンプルを、検討した金属酸化物では得ることができなかった。そこで本項では、金属元素を二種類混合させた複合金属酸化物(M₁M₂O_x)上にPtを担持させ、担持体との電子的相互作用によるPtの価電子帯の電子状態を変化させることにより、最大活性を示す*d*-バンドセンターのチューニングを行うことを目的とした。研究方針としては、TiO_x, NbO_x, TaO_x, WO_xをベースに、TiとNb、NbとTaおよびTaとWの複合金属酸化物を合成すれば、TiO_x, NbO_x, TaO_x, WO_x単体のプロットの間での*d*-バンドセンターの値を示すサンプルが合成できると考えた。また、金属酸化物と*d*-バンドセンターの位置をより深く考察するために金属酸化物として、YO_x, ZrO_xについても検討を行った。

3.3.1. Pt/M₁M₂O_x/CSCNT のキャラクタリゼーション

Table 3-4 に合成したサンプルの金属酸化物中の遷移金属イオンの元素比を示した。合成したサンプルの XRD パターンを Fig. 3-27 に示し、XRD パターンから得られたピーク位置をまとめたものを Table 3-4 に示す。Table 3-4 においては、触媒(c)および(d)中の Ti および Nb の元素比は Ti:Nb = 1:0.3 および 1:3.5 である。それぞれのサンプルの目標とする重量パーセント(wt.%)は、Pt 20 wt.%、金属酸化物 40 wt.%、CSCNT 40 wt.%である。結果として Pt と金属酸化物の wt.%はそれぞれ 18.5-22.4 wt.%と 39.5-42.2 wt.%であり目標の値と近い結果が得られた。以後、検討に用いたこれらのサンプルは、重量比が同じものであるとして、測定を行った。

Table 3-4 Pt/M₁M₂O_x/CSCNTにおける金属酸化物中の遷移金属の元素比(M₁:M₂)及びPtナノ粒子に関するXRDピーク位置及び粒子径データのまとめ

Catalysts	Description of catalysts	Peak (111) position for Pt in the pXRD pattern (deg.)	Peak (200) position for Pt in the pXRD pattern (deg.)	Peak (220) position for Pt in the pXRD pattern (deg.)	Pt NPs size calculated using Scherrer's equation and peak width at half height of peak (111) (nm)	Average diameter of Pt evaluated from TEM images (nm)	Volume/area-averaged particle diameter (nm) ²⁾
(a)	Pt/CB	39.7	46.2	67.4	3.1	2.8	3.6
(b)	Pt/TiO ₂ /CSCNTs	39.9	46.4	67.6	3.8	2.4	2.6
(c)	Pt/TiNbO ₅ (Ti:Nb=1:0.3)/CSCNTs ¹⁾	40.0	46.4	67.9	5.0	2.8	3.4
(d)	Pt/TiNbO ₅ (Ti:Nb=1:3.5)/CSCNTs ¹⁾	40.0	46.5	67.8	4.9	2.8	3.3
(e)	Pt/TiNbO ₅ (Ti:Nb=1:4.8)/CSCNTs ¹⁾	40.0	46.4	67.8	5.7	2.6	2.9
(f)	Pt/TiNbO ₅ (Ti:Nb=1:5.8)/CSCNTs ¹⁾	40.0	46.4	67.7	4.5	2.5	3.1
(g)	Pt/TiNbO ₅ (Ti:Nb=1:6.6)/CSCNTs ¹⁾	40.0	46.5	67.9	4.7	2.3	3.3
(h)	Pt/TiNbO ₅ (Ti:Nb=1:7.1)/CSCNTs ¹⁾	40.0	46.5	67.8	4.6	2.0	3.4
(i)	Pt/TiNbO ₅ (Ti:Nb=1:7.9)/CSCNTs ¹⁾	40.0	46.6	68.0	4.2	2.1	2.7
(j)	Pt/TiNbO ₅ (Ti:Nb=1:8.1)/CSCNTs ¹⁾	40.0	46.5	67.8	4.4	2.2	2.7
(k)	Pt/NbO ₅ /CSCNTs	40.0	46.5	67.9	4.8	2.3	2.6
(l)	Pt/NbTaO ₅ (Nb:Ta=5.8:1)/CSCNTs ¹⁾	39.9	46.5	67.8	8.9	3.4	3.6
(m)	Pt/NbTaO ₅ (Nb:Ta=1:1)/CSCNTs ¹⁾	40.0	46.3	67.7	7.8	2.9	4.6
(n)	Pt/TaO ₅ /CSCNTs	39.9	46.4	67.8	6.1	2.7	3.1
(o)	Pt/TaWO ₆ (Ta:W=1:1)/CSCNTs ¹⁾	40.2	46.2	67.8	5.0	2.4	3.1
(p)	Pt/TaWO ₆ (Ta:W=1.5:1)/CSCNTs ¹⁾	40.2	46.6	68.0	4.3	2.3	2.6
(q)	Pt/WO ₃ /CSCNTs	40.2	46.6	68.0	8.8	2.9	3.7
(r)	Pt/YO ₃ /CSCNTs	40.2	46.6	68.0	8.5	3.6	4.8
(s)	Pt/ZrO ₂ /CSCNTs	40.0	46.6	67.9	6.4	2.8	3.7

1) Pt/M₁M₂O_x/CSCNT 触媒の XRF 測定によって得られた遷移金属 M₁ および M₂ の元素比

Fig. 3-27(A)は、MO_x/CSCNT 担持体の XRD プロファイルと CSCNT、TiO₂(アナターゼ型)、Nb₂O₅、WO₃、Y₂O₃ および ZrO₂ の標準 XRD ピークを示している。すべての XRD パターンにおいて見られる 27、43 および 54°のピークは、CSCNT に由来するピーク(t)であり、他のサンプルにおいても金属酸化物の担持体として CSCNT が使用されているため、すべてのサンプルの XRD パターンにおいて観察されている。Ti 元素を含む触媒の場合において観察される 25.4、37.1、37.9、48.1 および 76.2°のピークは、TiO₂のアナターゼ構造に由来し、触媒(b)および(c)では他のサンプルと比較して Ti 含有量が多いため XRD のピークとして観察できていると考えることができる。また、Ti 含有量の減少に伴い、TiO_xのピークは小さくなり、最終的にはピークが確認できないほど小さいピークとなっている(触媒(c)-(j))。触媒(c)-(m)の場合、25~40°の範囲でのみピークが観察されたが、Nb₂O₅に特徴的な 2つの強いピークが 22.6 と 28.4°にあるため Nb₂O₅が含

有したサンプルとして存在していることが予想される。これは、 Nb_2O_5 が結晶化度が低く、粒子径サイズが小さい状態、もしくはアモルファス状態で NbO_x が形成されたと考えられる。

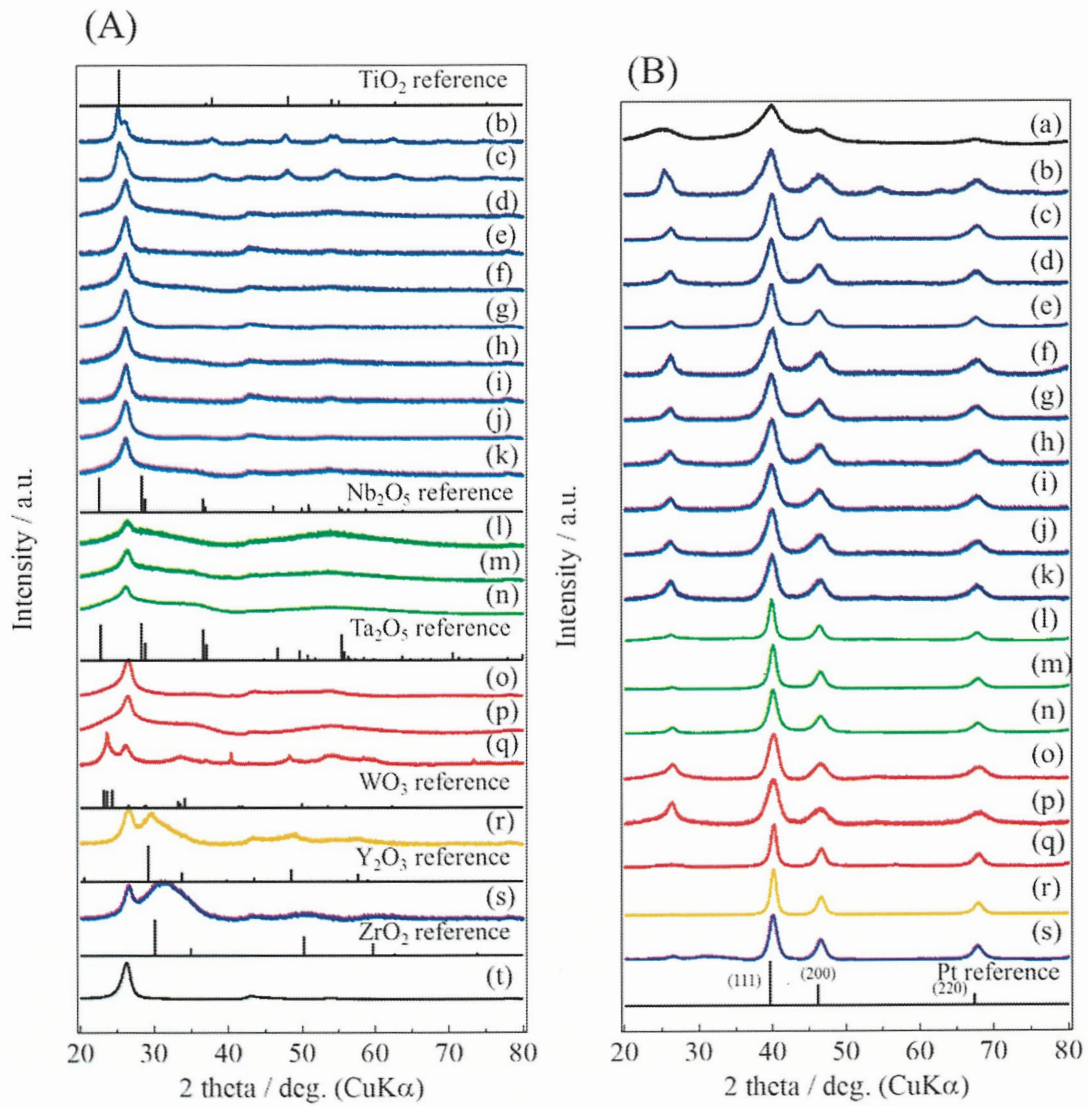


Fig. 3-27 (A) MO_x/CSCNT および(B) Pt/MO_x/CSCNT の XRD パターン. 黒線バー: TiO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、WO₃、Y₂O₃、ZrO₂、および Pt の標準 XRD ピークパターン、パターン (t): CSCNT の XRD パターン. (a)-(s)は、**Table 3-4** のサンプル番号に対応する。

また、この傾向は NbTaO_x 担持体((l)-(n))でも同様の傾向が観察された。TaWO_x 担持触媒((o)-(q))の場合、触媒(q)は WO₃ に割り当てることができるピークを示したが、触媒(o)および(p)ではこれらの金属酸化物の結晶化度の低い物質が形成していると示唆するいくつかのブロードなピークが見られており、これらのサンプルでも粒子径サイズが小さい状態、もしくはアモルファス状態で形成されたと考えられる。YO_x および ZrO_x の場合、Y₂O₃ および ZrO₂ の形成は、観察されたピークを標準 XRD ピークと比較することによって確認でき、一部ブロードなピークが観察されたが標準ピークと同じ位置でのピークを観察できたため、それぞれの CSCNT 表面上に Y₂O₃ および ZrO₂ の形成ができていると考える。本研究で合成された金属酸化物において、TiO₂, Nb₂O₅, WO₃ などの生成が示されているが、金属酸化物の組成が不明確なので、以後の金属酸化物の表記は、例えば、TiNbO_x(Ti:Nb=1:3.5)とした。

Fig. 3-27(B)からわかるように、すべての触媒(a)-(s)は、Pt 相(面心立方(fcc)、*Fm-3m*, $a=0.3925$ nm)に起因する Pt(111)、(200)、(220)の回折にそれぞれ対応する 41、46 および 68°の明確なピークを示しており(**Table 3-4**)、Pt/MO_x/CSCNT 触媒で観察されたこれらの3つのピークは、Pt/CB 触媒で観察されたものと比較して、わずかに高角度側にシフトしており、ORR 活性に影響を与える可能性のある Pt の格子ひずみの存在を示唆している[17,18]。今回の Pt ナノ粒子の XRD 測定から得られたピークを Scherrer の式によって評価すると Pt ナノ粒子のサイズは 3-4 nm 程度であることが分かった(**Table 3-4**)。高須らは、サイズが 4 nm 未満の場合、SMSI 効果は関係なく、サイズの影響により Pt 4f の結合エネルギーがより高い値にシフトすることを報告している[19]。つまり今回の触媒(a)-(s)においても、Pt ナノ粒子が Pt の電子状態の変化を引き起こす可能性があることを示唆している。そのため、TEM を用いた実際の Pt ナノ粒子サイズの検討は必要不可欠であると考えられる。

MO_x/CSCNT 担持体上の Pt ナノ粒子の分布を確認するために、サンプルの TEM および STEM-EDX 像を得た。**Fig. 3-28** および **3-29** は、Pt/MO_x/CSCNT 触媒の TEM 画像を示しており、担持体

上に高分散された Pt ナノ粒子を確認できる。得られた TEM 像から評価した Pt ナノ粒子の平均粒子径サイズを **Table 3-4** に示す。TEM 画像から評価された実際の Pt の粒子径サイズは、Scherrer の式で計算された粒子径の約半分程度である(**Table 3-4**)。この違いは、測定対象である Pt 粒子がナノ粒子であるため格子ひずみが存在し、回折ピークの幅に寄与する可能性がある。結晶格子のひずみが X 線回折のシフトおよび回折ピークの幅に起因することが示唆される[20]。上記のように、本研究における実際の粒子サイズと Scherrer の式で求められる粒子サイズの違いは格子ひずみによる影響によって回折ピークの幅が変化したためであると考えられる。

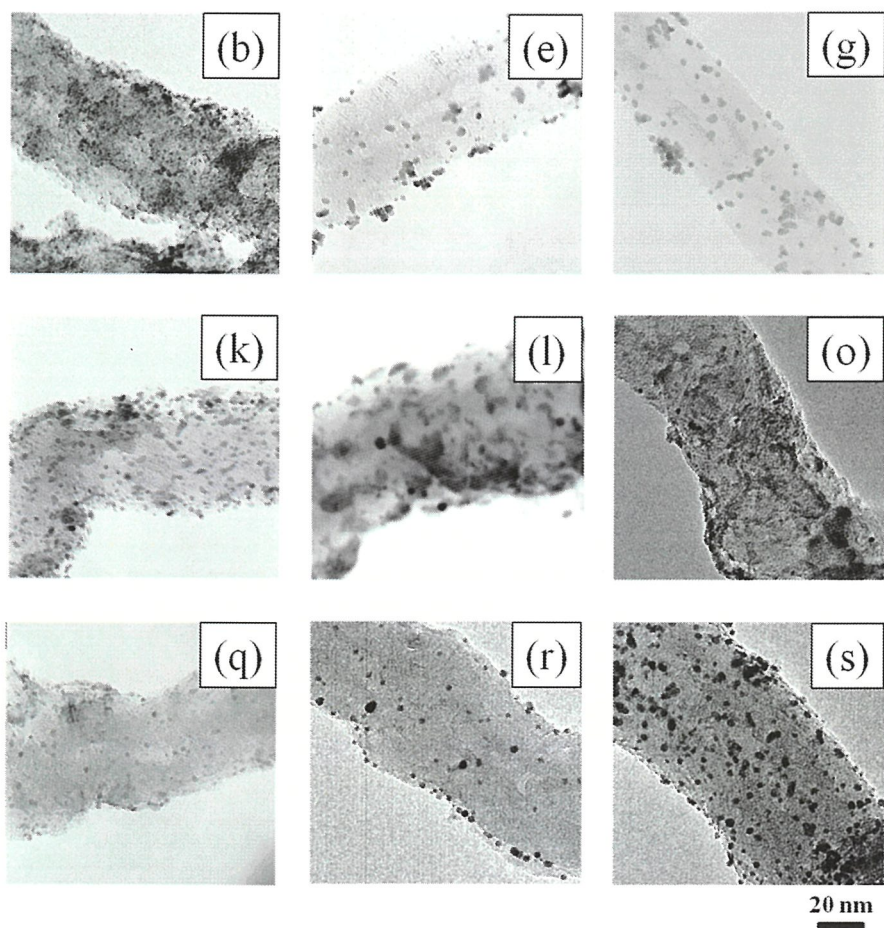


Fig. 3-28 Pt/MO_x/CSCNT 触媒の TEM 像(b、 e、 g、 k、 l、 o、 q、 r、 および s)。サンプル名は **Table 3-4** に示されている

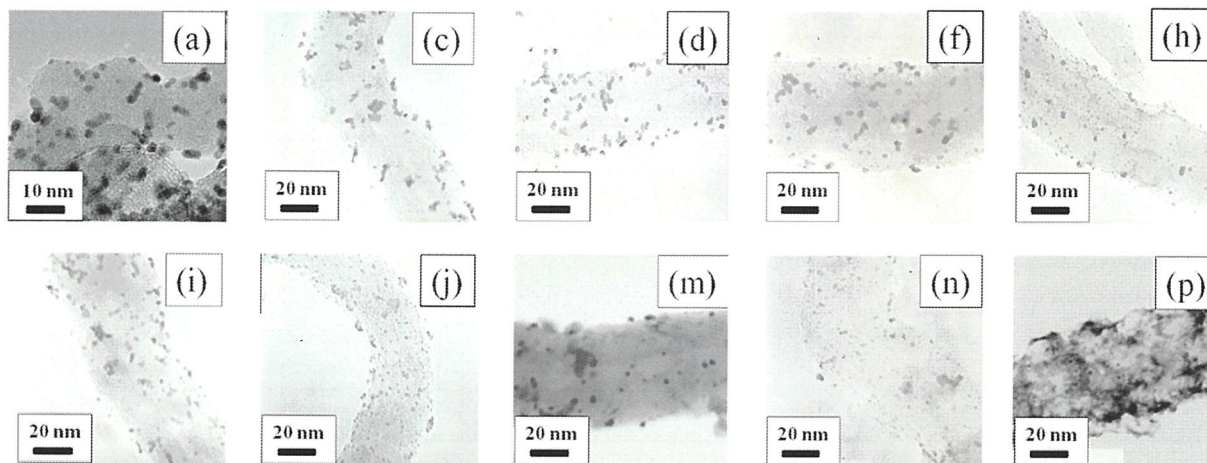


Fig. 3-29 Pt/MO_x/CSCNT 触媒の TEM 像(a、c、d、f、h、i、j、m、n、および p).
サンプル名は **Table 3-4** に示されている.

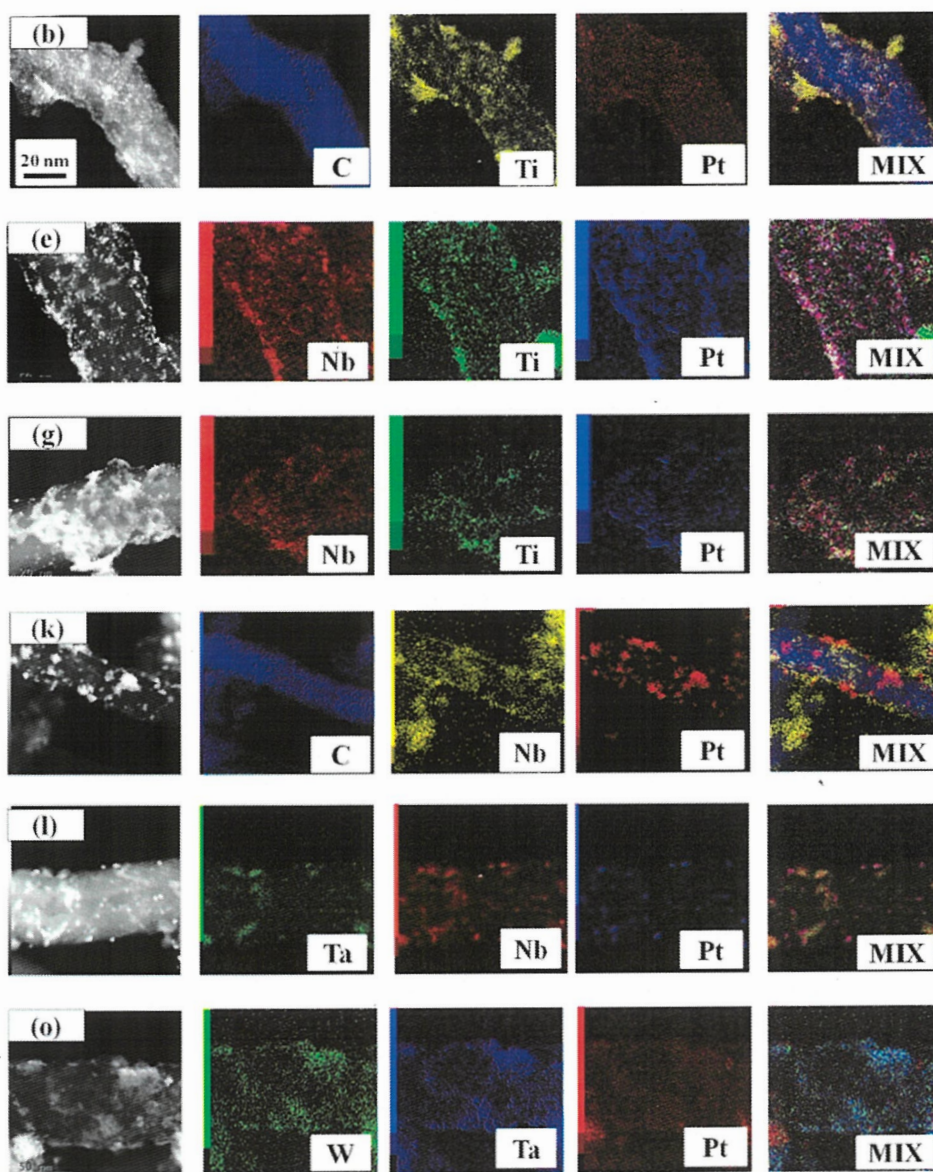
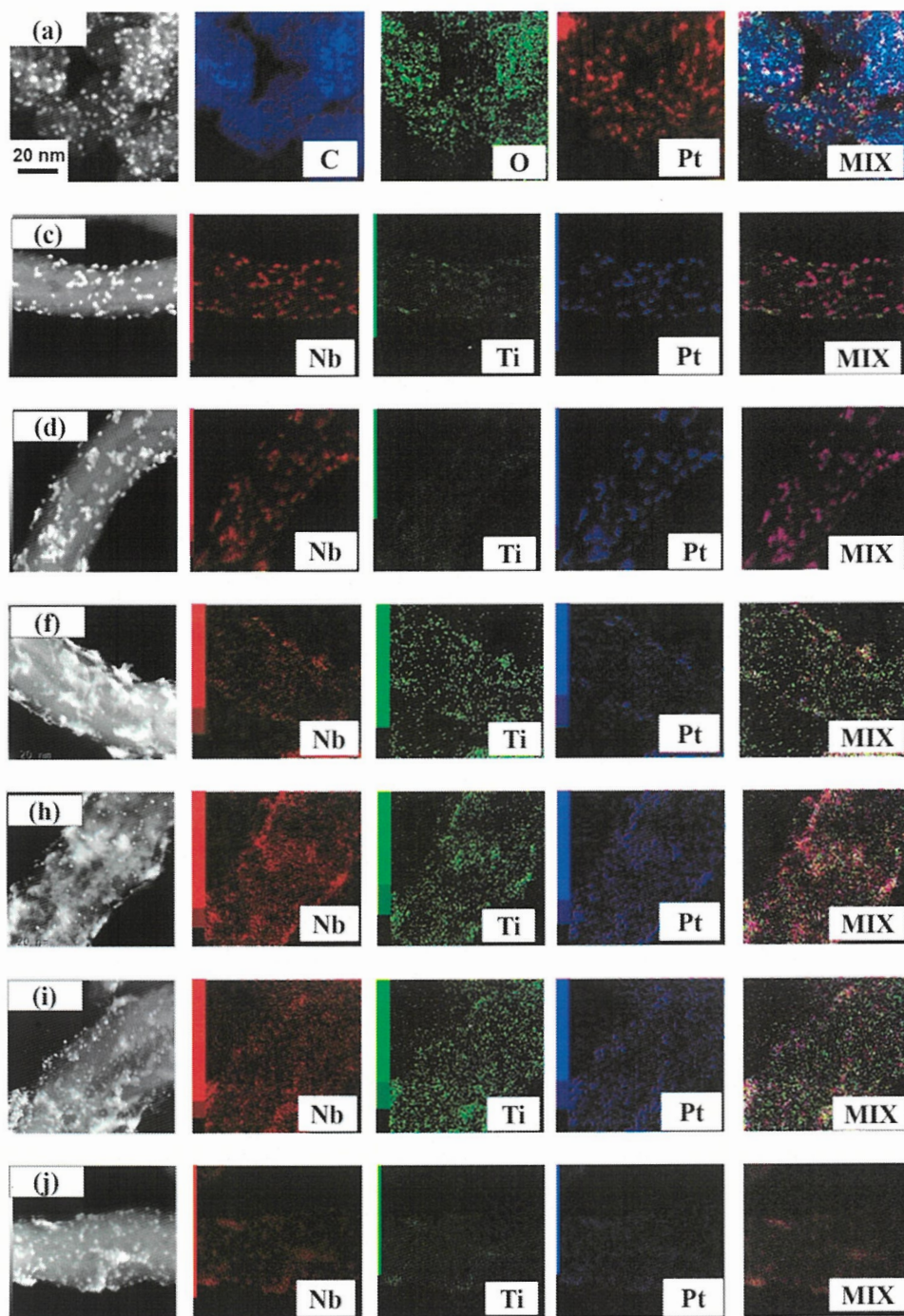


Fig. 3-30 Pt/MO_x/CSCNT 触媒の HAADF-STEM 画像 (b、e、g、k、l、およびo) と C、Pt、Ti、Nb、Ta、および W 元素に対応する EDS 組成マッピング画像. MIX はこれらの構成元素のスペクトルを重なり合わせた EDS 画像. サンプル名は **Table 3-4** に示されている.



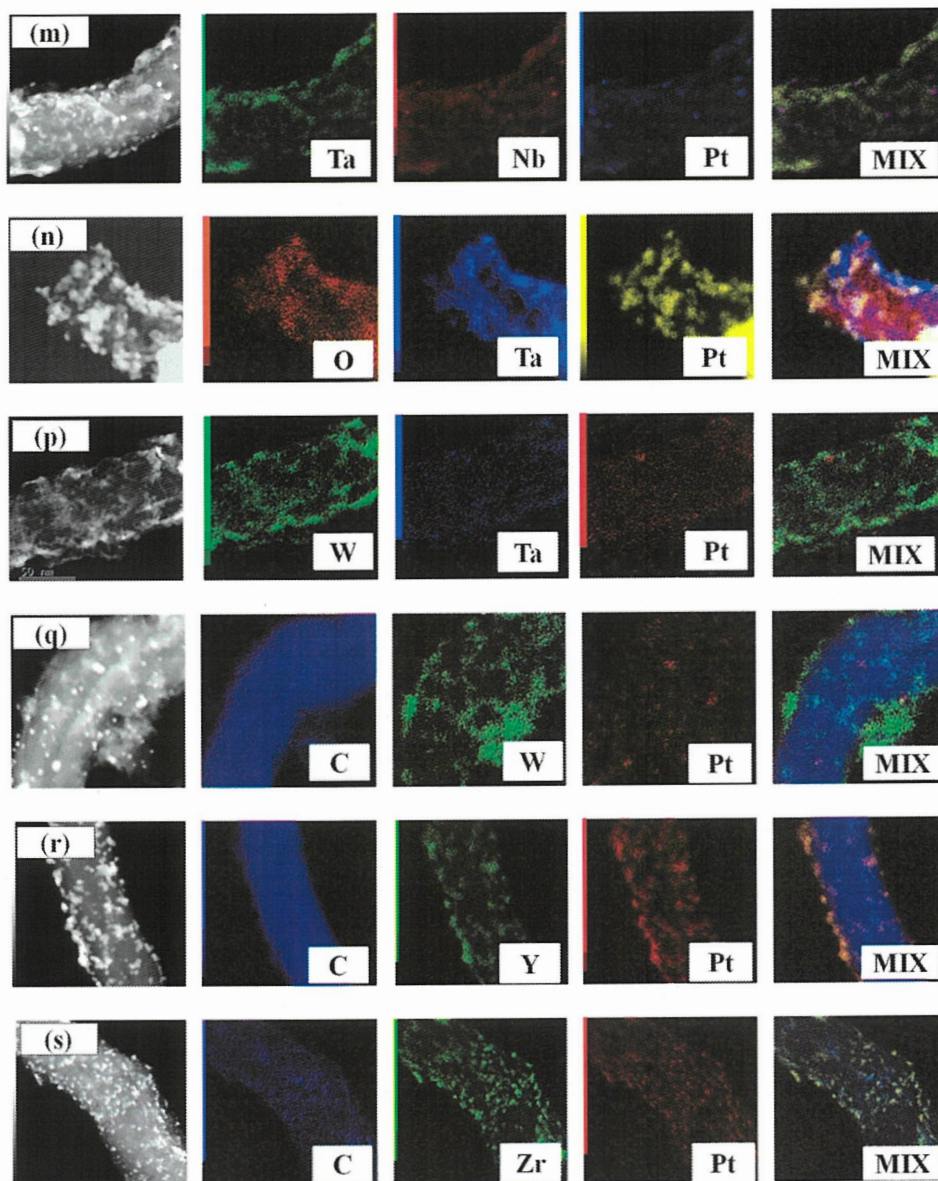


Fig. 3-31 Pt/MO_x/CSCNT 触媒の HAADF-STEM 画像 (a, c, d, f, h, i, j, m, n, p, q, r, s) と C、Pt、Ti、Nb、Ta、W、Y および Zr 元素に対応する EDS 組成マッピング画像. MIX はこれらの構成元素のスペクトルを重なり合わせた EDS 画像. サンプル名は **Table 3-4** に示されている.

合成直後の Pt/MO_x/CSCNT 触媒の HAADF-STEM 像と対応する EDS 組成マッピングを Fig. 3-30 および 3-31 に示す。STEM 像の白色のスポットは Pt ナノ粒子に対応しており、そのほかの EDS スペクトルの青、黄、赤、緑色のスポットは、それぞれ CSCNT 上の C、Ti、Pt、Nb、Ta、W、Y、Zr 元素などの分布に対応している。構成元素からのスペクトルが重なり合う EDS 像(MIX) から、2つの異なる遷移金属イオンで構成される金属酸化物を合成したサンプルにおいては、二つの遷移金属イオンが共存し、CSCNT 上に分布していることが確認できた。

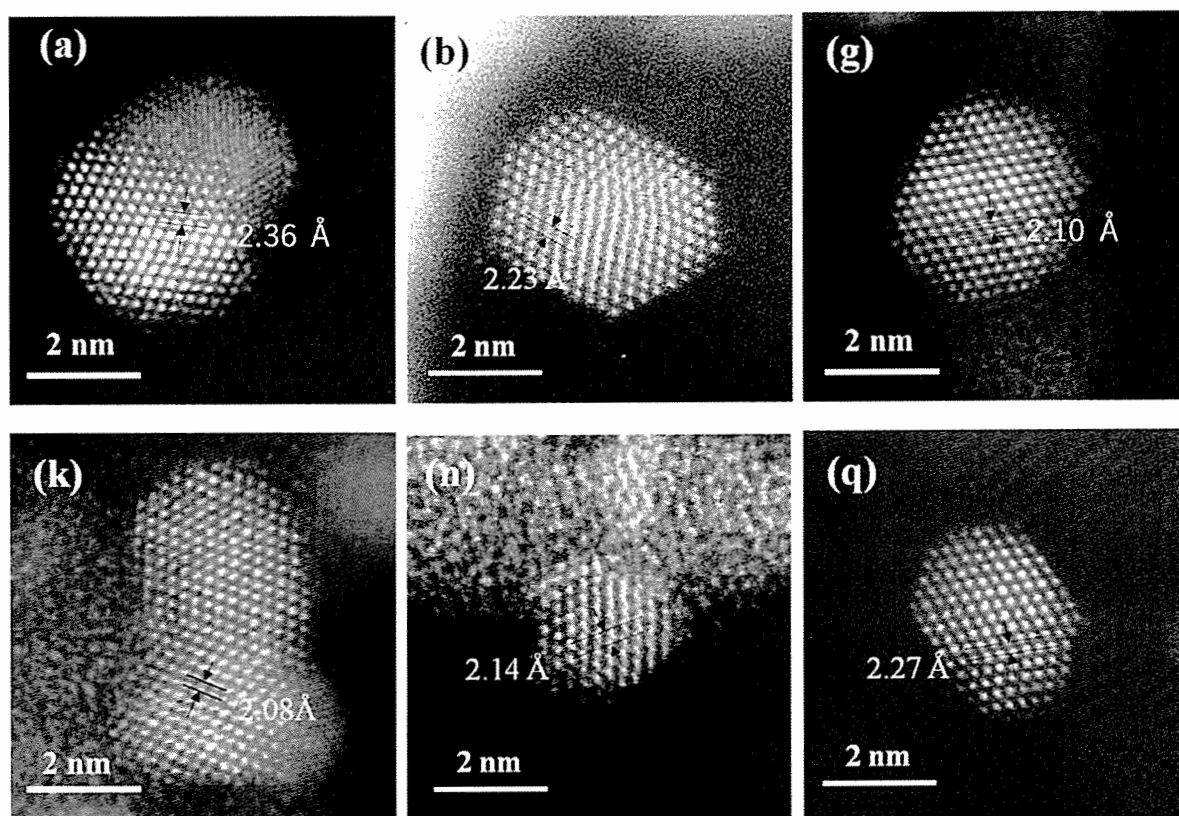


Fig. 3-32 Pt/MO_x/CSCNT 触媒における Pt ナノ粒子の HR-HAADF-STEM 画像(a、b、g、k、n、q). サンプル名は Table 3-4 に示されている.

Fig. 3-32 は、(a)CB、(b)TiO_x/CSCNT、(g)TiNbO_x(Ti : Nb = 1 : 6.6)/CSCNT、(k)NbO_x/CSCNT、(n)TaO_x/CSCNT および(q)WO_x/CSCNT 上に析出した Pt ナノ粒子の HR-STEM 画像である。この像から、それぞれの試料の Pt の原子間距離を測定することにより、金属酸化物上に析出している Pt の原子間距離を比較し、XRD の結果で見られたようなピークのシフトが TEM でも観察できるか検討した。結果として、TEM 像に示されているように、金属酸化物上の Pt の原子間距離は、Pt/CB の Pt の原子間距離と比較して、縮まる傾向にあることが判明した。一方で、今回の原子間距離の検討は、HAADF-STEM 像から計測した値であるため、誤差が大きいと考えられる。新規の測定方法が必要である、測定方法の方針は立てられていなく、今回の結果はそれぞれの結果の傾向を得るためのものと位置付けている。

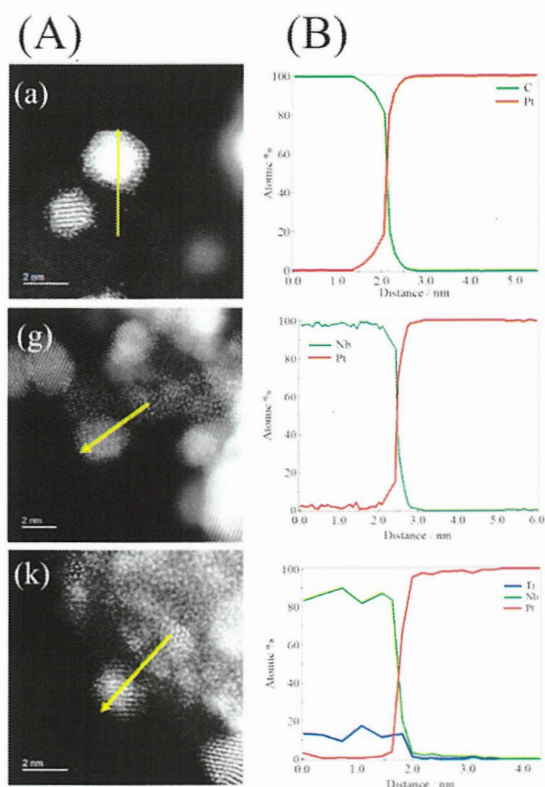


Fig. 3-33 (A) (a)Pt/CB, (g)Pt/TiNbO_x(Ti : Nb = 1 : 6.6)/CSCNT および(k)Pt/NbO_x/CSCNT サンプルにおける Pt ナノ粒子と金属酸化物層の界面付近の HAADF-STEM 画像. (B) (A) HAADF-STEM 像の黄色の線での EDX ラインプロファイル. サンプル名は **Table 3-4** に示されている.

これは、金属酸化物の影響を受けながら、Ptが析出していることによると考えられた。また、このTEM観察で得られた原子間距離(**Fig. 3-32**)とXRDで観察された結果は一致していることが判明した(**Table 3-4**)。一方で、これらの原子間距離とORR活性との関係性は見出すことができなかった。この結果は、ORR活性の決定因子は、Ptの原子間隔ではなく、Ptの電子状態であることを示していることが示唆される。

金属酸化物にPtナノ粒子を担持させた場合、PtはTi、Nb、Ta、Wと合金もしくは金属間化合物を形成すると考えられる。そこで、 MO_x および $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ に担持したPtナノ粒子のSTEM-EDX測定を行うことで、Ptに対して MO_x が合金および金属間化合物を形成していないか観察を行った。**Fig. 3-33**にサンプル(a)、(g)、および(k)で得られたPtナノ粒子と MO_x および $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ のSTEM像とラインプロファイル結果を示す。STEM-EDXで得られたPt、C、Ti、およびNb元素のラインプロファイルからは、Ptが存在する位置においてC、Ti、およびNb元素の存在を検出されなかった。このことからPt- MO_x およびPt- $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ 間での合金化などといった化合物は形成されていないことがわかった。他のサンプルでもPt- MO_x および $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ 間の合金化はされていないことを確認した。

Fig. 3-34は、触媒(g)Pt/TiNbO_x(Ti:Nb=1:6.6)/CSCNTのPt、Ti、およびNb元素のSTEM-EELSのスペクトルを示している。これらの結果は、直径0.08 nmスポットで、サンプルの3つの異なるポイントで測定している。この図中のポイント(a)ではTiとNbが共存しているが、Ptは存在していない。また、この点の測定により、TiとNbがnmレベルで混合していることがわかる。また、ポイント(b)は、Ptナノ粒子とTiNbO_xの界面におけるPtスペクトルを測定しており、ポイント(c)は、Ptナノ粒子の頂点を測定している。ポイント(b)ではポイント(a)よりもTiとNbのスペクトルの位置が高エネルギー側へシフトしている。これはPtと金属酸化物の電子的な相互作用を示している。一方、ポイント(b)のPtのスペクトルは非常に小さく、ピークの位置を決定することは困難であった。現状では、TiとNbのスペクトルの位置のみの検討ではあるが、ポイン

ト(b)では二つの元素の両方のスペクトルが高エネルギー側へシフトしているため、両方の元素が Pt へ電子を供給していることが示唆される。この結果は、XPS による *d*-バンドセンターの結果と同じ結果を示している。加えて、Nb と Ti の元素比は(a)と(b)でそれぞれ 6.6:1 と 6.3:1 であり、Pt/TiNbO_x/CSCNT の合成に使用された Nb⁴⁺と Ti⁴⁺の前駆体の元素比(6.6:1)とほぼ同じであり、XRF との結果とも同様の結果であった。触媒(g)の Pt/TiNbO_x/CSCNT は、Ti 元素と Nb 元素が CSCNT 上で nm レベルで十分に混合されており試料全体でみても Nb と Ti が上記の割合で存在していることを示唆する結果である。

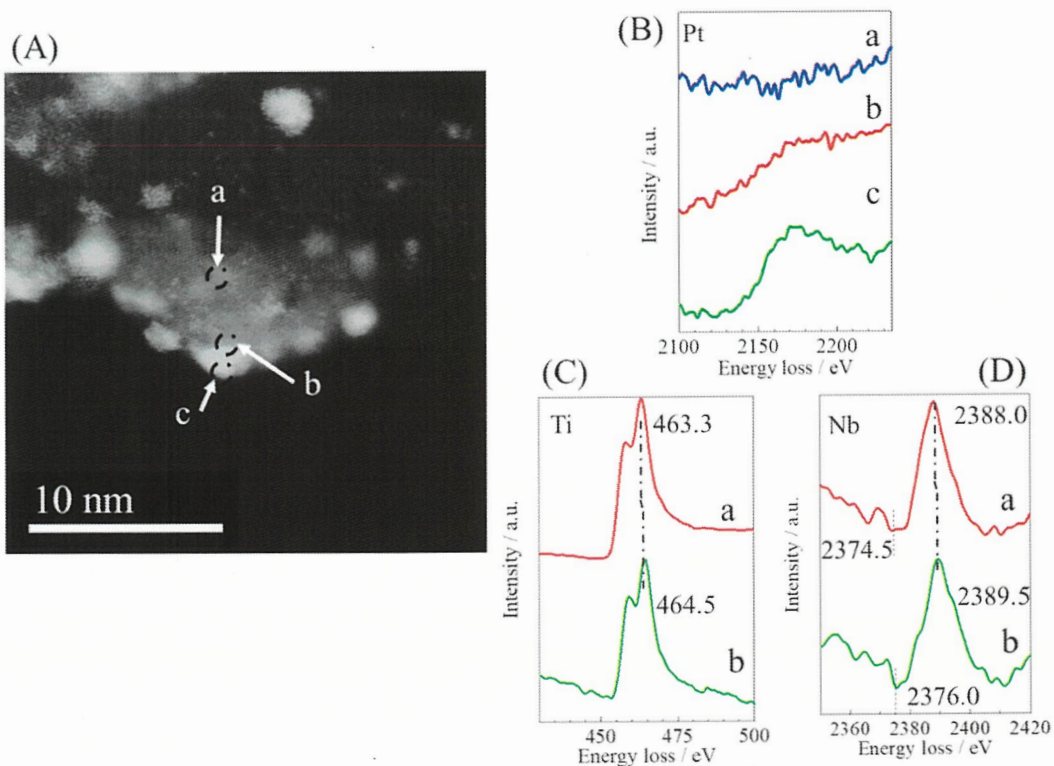


Fig. 3-34 (A) サンプル(g) Pt/TiNbO_x(Ti:Nb = 1:6.6)/CSCNT の STEM 画像および(B-D) (B) Pt、(C) Ti および(D) Nb について測定された STEM-EELS プロファイル (各測定点の直径:0.08 nm). 点 a、b、c は、それぞれ Pt/TiNbO_x/CSCNT 触媒上の Pt(点 c)、TiNbO_x および Pt の境界(点 b) および Pt を含まない TiNbO_x の領域(点 a)である。

3.3.2. Pt/M₁M₂O_x/CSCNT の ORR 活性の評価

Fig. 3-35 は、O₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 水溶液中における Pt/MO_x/CSCNT および Pt/M₁M₂O_x/CSCNT 触媒((a)-(s))上における ORR に関する回転ディスク電極(RDE)ボルタモグラムである。

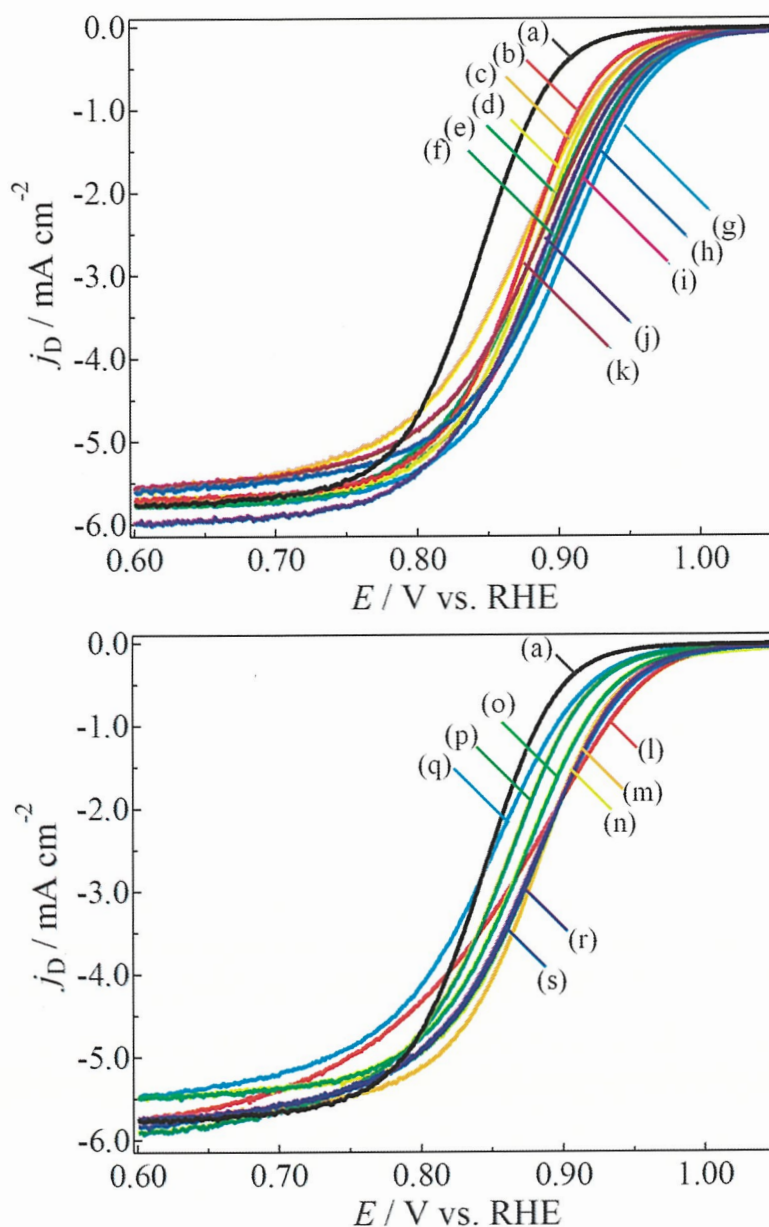


Fig. 3-35 Pt/MO_x/CSCNT および PtM₁M₂O_x/CSCNT 触媒上における ORR に関する RDE ボルタモグラム((a)-(s)). 溶液: O₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 水溶液、電位掃引速度: 5 mVs⁻¹ の電位掃引速度、電極回転速度: 1,600 rpm. サンプル名は Table 3-4 に示されている。

これらの結果は、ORR 活性は Pt/MO_x/CSCNT および Pt/M₁M₂O_x/CSCNT 触媒の遷移金属イオンの種類、および遷移金属イオン M₁ および M₂ の元素比(M₁ : M₂)に大きく依存する傾向を示している。0.9 V における電流密度、ORR 開始電位(0.2 mA cm⁻²の電流密度が流れ始める電位)、半波電位、限界電流密度、反応電子数(*n*)、H₂O₂ 生成率($\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$)など各触媒の ORR 活性を特徴付ける電気化学的パラメーターを測定によって得られた ORR 曲線の結果から計算した。

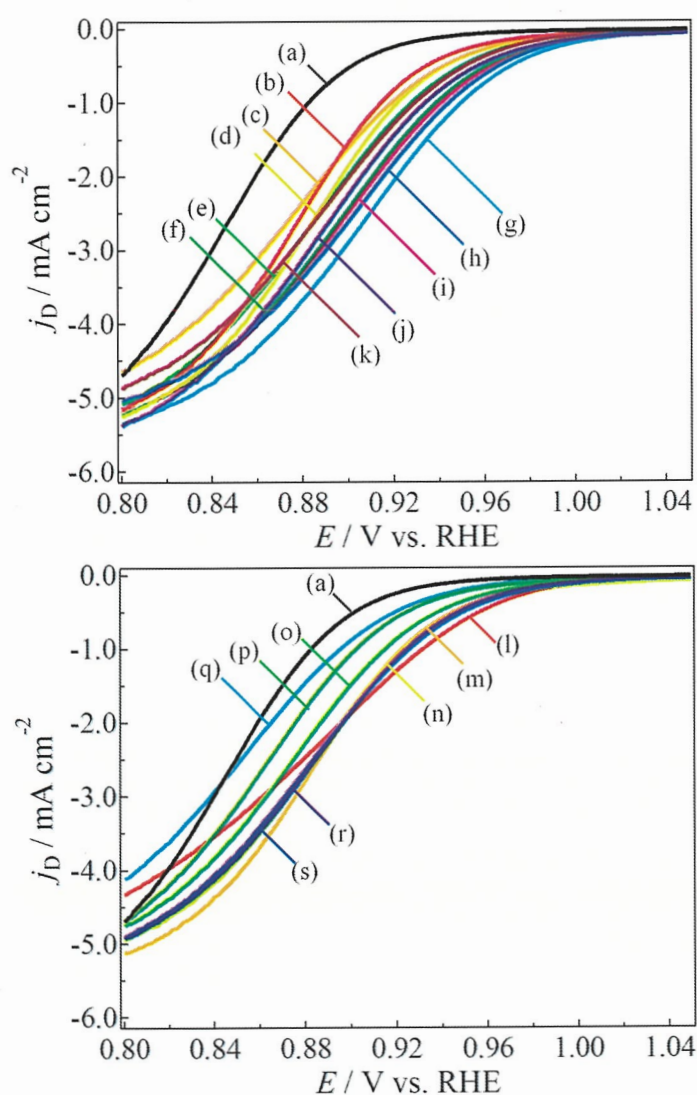


Fig. 3-36 Fig. 3-35 で示されている Pt/MO_x/CSCNT 触媒(a)-(s)の ORR の RRDE ボルタモグラムの拡大図.

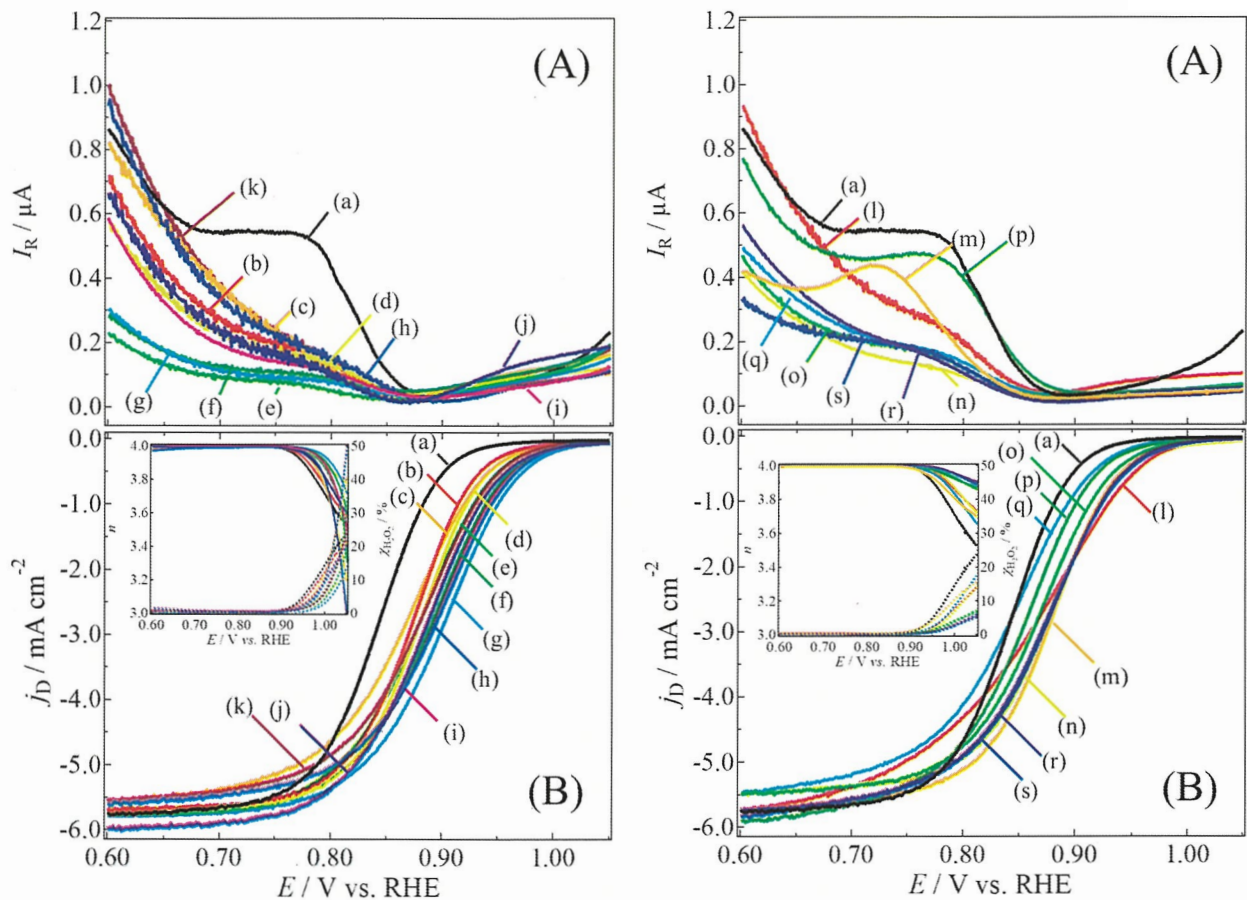


Fig. 3-37 Pt/MO_x/CSCNT 触媒((a) – (s))上における ORR に関する RRDE ボルタモグラム. 溶液組成: O₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 水溶液、電位掃引速度: 5 mVs⁻¹、電極回転速度: 1600 rpm の回転速度、Pt リング電極電位: 1.2 V(vs. RHE). (B)の挿入図は n : 反応電子数(実線)と $\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$: H₂O₂ の生成率(点線)の電位依存性を示している.

Fig. 3-35 に示されるデータの詳細データを、**Fig. 3-36** および **Fig. 3-37** に示す。また、これらの結果から得られた電気化学的パラメーターの値を **Table 3-5** にまとめている。これらの ORR 活性のパラメーターを比較すると、本研究で調べた Pt/MO_x/CSCNT 触媒すべてで、市販されている Pt 触媒(Pt/CB)よりも ORR 活性において優れていることがわかる。たとえば、Pt/CB の開始電位 (0.2 mA cm⁻²)と半波電位はそれぞれ 0.93 と 0.8 V であるが、Pt/MO_x/CSCNT 触媒の開始電位と半波電位はそれぞれ 0.96-1.0 と 0.84-0.9 V であった。調べた触媒の中で、Pt/TiNbO_x(Ti:Nb =

1:6.6)/CSCNT 触媒が最も高い ORR 活性を示すことがわかった。0.6 および 0.9 V での n および $\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ の値は、Pt/CB および Pt/MO_x/CSCNT 触媒でそれぞれほぼ $n=4$ および $\chi_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.14 \sim 0.79\%$ の範囲であり、このことから Pt/CB および Pt/MO_x/CSCNT 触媒では ORR の反応が 2 電子還元反応ではなく、4 電子還元反応のプロセスであることがわかる。

Table 3-5 Pt/MO_x/CSCNT 触媒((a)-(s))の ORR の電極触媒性能の比較

Catalysts	Current density at 0.9 V ¹⁾ / mA cm ⁻²	Onset potential at 0.2 mA cm ⁻² / V ¹⁾	Half-wave potential / V ¹⁾	Limiting disk current density / mA cm ⁻²	n at 0.6 V ²⁾	n at 0.9 V ²⁾	$\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ at 0.6 V ²⁾ / %	$\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ at 0.9 V ²⁾ / %
(a)	0.60	0.93	0.84	-5.8	(4.0)	(4.0)	0.39	0.79
(b)	1.56	0.96	0.87	-5.7	(4.0)	(4.0)	0.41	0.66
(c)	1.60	0.97	0.87	-5.6	(4.0)	(4.0)	0.65	0.47
(d)	1.85	0.97	0.88	5.7	(4.0)	(4.0)	0.27	0.27
(e)	1.97	0.98	0.88	-5.8	(4.0)	(4.0)	0.17	0.28
(f)	2.43	0.99	0.89	-5.8	(4.0)	(4.0)	0.16	0.23
(g)	2.87	1.0	0.90	-5.8	(4.0)	(4.0)	0.18	0.19
(h)	2.58	0.99	0.89	-5.6	(4.0)	(4.0)	0.15	0.47
(i)	2.51	0.99	0.89	-5.8	(4.0)	(4.0)	0.32	0.31
(j)	2.23	0.99	0.88	-6.0	(4.0)	(4.0)	0.42	0.60
(k)	2.10	0.98	0.88	-5.6	(4.0)	(4.0)	0.42	0.27
(l)	1.84	0.99	0.86	-5.8	(4.0)	(4.0)	0.38	0.34
(m)	1.80	0.98	0.88	-5.8	(4.0)	(4.0)	0.32	0.98
(n)	1.76	0.98	0.88	-5.5	(4.0)	(4.0)	0.34	0.42
(o)	1.31	0.97	0.87	-5.5	(4.0)	(4.0)	0.22	0.23
(p)	1.07	0.95	0.85	-5.9	(4.0)	(4.0)	0.29	0.30
(q)	0.97	0.95	0.84	-5.5	(4.0)	(4.0)	0.30	0.54
(r)	1.84	0.98	0.87	-5.8	(4.0)	(4.0)	0.22	0.14
(s)	1.86	0.98	0.87	-5.8	(4.0)	(4.0)	0.14	0.15

1) (vs. RHE.)

2) (4.0)は、 n 値が正確に 4.0 ではなく、ほぼ実験誤差の範囲内であることを意味している。

O₂ 飽和 0.1M HClO₄ 水溶液中において Pt/CB および Pt/MO_x/CSCNT ((b)-(k))触媒における ORR に関するターフェルプロットを **Fig. 3-38** に示す。Pt/CB 触媒を例にとると、点線は低電流密度と高電流密度(lcd および hcd)領域におけるターフェル勾配を交換電流密度(j_0)の計算のために図中に示している。ターフェル勾配と交換電流密度(j_0)を含む ORR の速度論的数値は、**Table 3-6** にまと

められている。lcd(hcd)領域のターフェル勾配は、Pt/CB および Pt/MO_x/CSCNT 触媒でそれぞれ 61(-126)および-61~-68(-127~-141) mVdec⁻¹ と推定された。

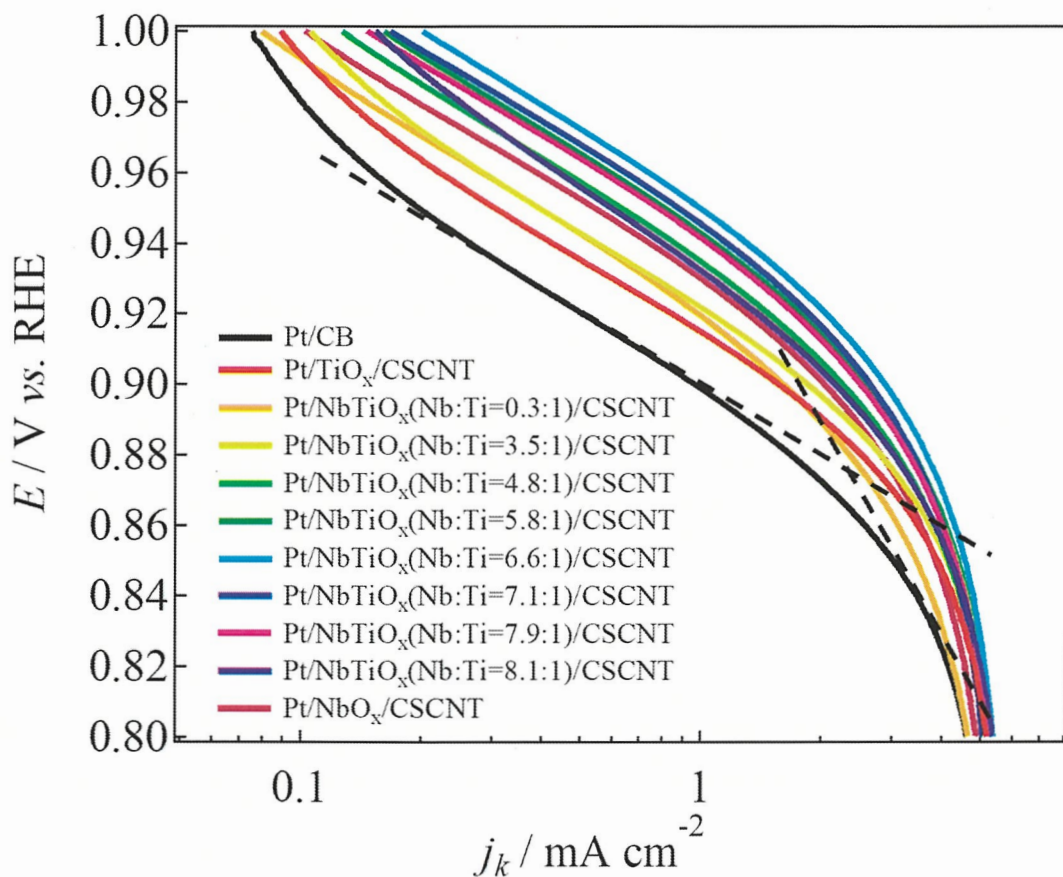


Fig. 3-38 Pt/MO_x/CSCNT 触媒((a) – (k))における ORR 関するボルタモグラムから得られたターフェルプロット.

-60 および-120 mV dec⁻¹ の勾配は、それぞれ Pt/CB 触媒で lcd および hcd 領域において、一般的に ORR でみられる傾向である[21, 22]。このことから本研究で用いた Pt/CB 触媒の測定で得られた値は、これまで報告されている Pt ナノ粒子における数値として他の触媒との比較が可能である[20, 23]。Pt/CB および Pt/MO_x/CSCNT 触媒のターフェル勾配はほぼ同じであり、ORR が両方の触媒で同じ反応経路で反応が進行していくことを示唆している。

Table 3-6 Pt/CB 触媒(a)及び Pt/MO_x/CSCNT 触媒(b)-(s)での低電流密度(lcd)および高電流密度(hcd)領域におけるターフェル勾配と電気化学的表面積(ECSA)を用いて計算された交換電流密度(j_0)のまとめ

Catalyst	Tafel slope (mV/dec.)		j_0 (A cm ⁻²)	
	lcd region	hcd region	lcd region	hcd region
(a) Pt/CB	-61	-126	4.5×10^{-8}	8.9×10^{-6}
(b) Pt/TiO _x /CSCNT	-61	-137	1.3×10^{-7}	1.8×10^{-5}
(c) Pt/NbTiO _x /CSCNT (Nb:Ti = 0.3:1)	-65	-140	2.5×10^{-7}	2.1×10^{-5}
(d) Pt/NbTiO _x /CSCNT (Nb:Ti = 3.5:1)	-63	-137	2.1×10^{-7}	2.0×10^{-5}
(e) Pt/NbTiO _x /CSCNT (Nb:Ti = 4.8:1)	-64	-136	3.2×10^{-7}	2.2×10^{-5}
(f) Pt/NbTiO _x /CSCNT (Nb:Ti = 5.8:1)	-66	-137	5.5×10^{-7}	2.7×10^{-5}
(g) Pt/NbTiO _x /CSCNT (Nb:Ti = 6.6:1)	-68	-141	8.1×10^{-7}	3.7×10^{-5}
(h) Pt/NbTiO _x /CSCNT (Nb:Ti = 7.3:1)	-64	-139	5.9×10^{-7}	3.2×10^{-5}
(i) Pt/NbTiO _x /CSCNT (Nb:Ti = 7.9:1)	-64	-128	4.7×10^{-7}	2.2×10^{-5}
(j) Pt/NbTiO _x /CSCNT (Nb:Ti = 8.1:1)	-67	-131	5.5×10^{-7}	2.2×10^{-5}
(k) Pt/NbO _x /CSCNT	-66	-133	4.1×10^{-7}	2.1×10^{-5}

lcd 領域の Pt/CB 触媒の j_0 の値は $4.5 \times 10^{-8} \text{ A m}^{-2}$ であり、いままでに報告されている値と一致している[20, 24]。Pt/MO_x/CSCNT 触媒の j_0 値が lcd および hcd 領域では、Pt/CB 触媒の場合よりも約 1 桁程度大きく、その中でも Pt/TiNbO_x(Ti:Nb = 1:6.6)/CSCNT 触媒の lcd および hcd 領域の j_0 値は、Pt/CB 触媒の j_0 値よりもそれぞれ約 18 倍および 4 倍大きい。さらに、Pt/TiNbO_x(Ti:Nb = 1:6.6)/CSCNT は、lcd 領域と hcd 領域の両方で検討したサンプルの中で最大の j_0 値を示した。このことから Pt/TiNbO_x(Ti:Nb = 1:6.6)/CSCNT が非常に高い活性を有していることがわかる。

Pt/MO_x/CSCNT および Pt/M₁M₂O_x/CSCNT 触媒における Pt の *d*-バンドセンターの値を推定するために、価電子帯領域での XPS スペクトルを測定した。触媒(a)、(b)、(k)、(n)、(q)、(r)、および(s)で得られた XPS スペクトルを Fig. 3-39 に示す。ここでは、各スペクトルがそれぞれの MO_x/CSCNT で得られた XPS スペクトルを使用して、バックグラウンド補正を行ったものを示している。Pt の *d*-バンドセンターの値は、予測された *d*-バンド状態密度(DOS)をフェルミレベル

まで積分することによって計算され、それらの値はフェルミレベルとの差として表されている (Table 3-7) [25-27]。

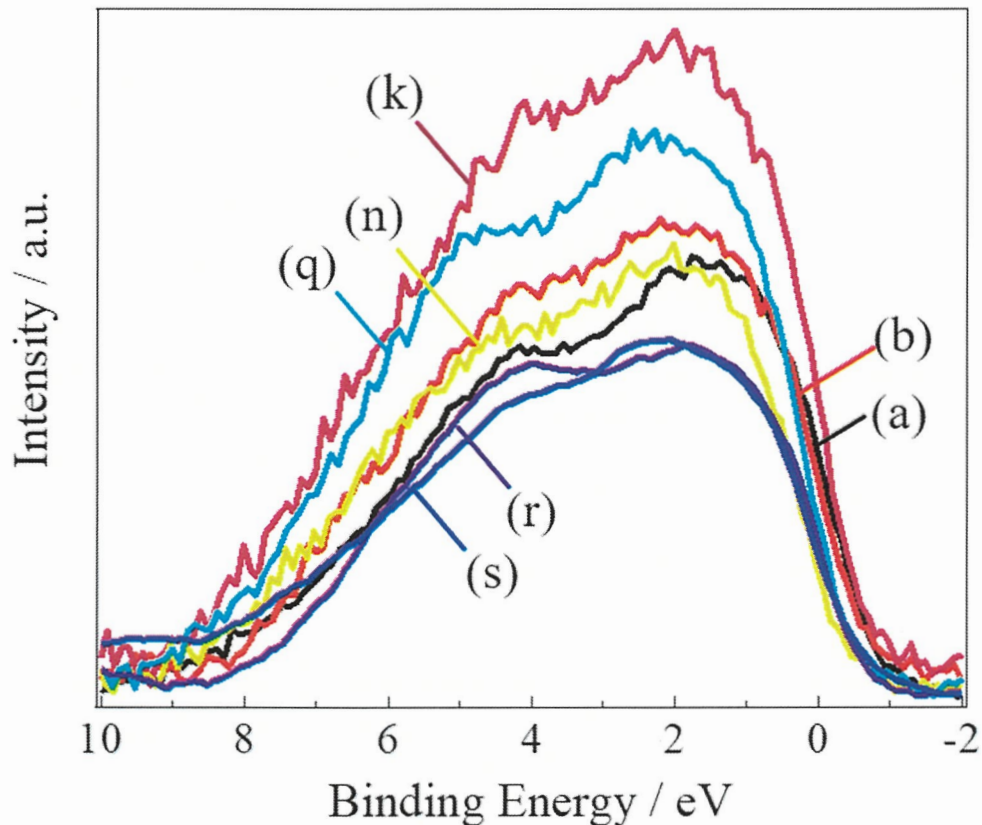


Fig. 3-39 Pt/MO_x/CSCNT 触媒((a)、(b)、(k)、(n)、(q)、(r)および(s))の価電子帯領域に関する XPS スペクトル. MO_x/CSCNT のスペクトルを用いてバックグラウンドを差し引いている.

Table 3-7 からわかるように、Pt の *d*-バンドセンターは、MO_x/CSCNT に大きく依存し、 $a > b > r > s > k > n > q$ の順序で低エネルギー位置にシフトしている。**Fig. 3-40** は、ORR 活性(0.9 V での電流密度として表されている)と Pt/MO_x(M = Ti、Nb、Ta、W、Y および Zr)/CSCNT 触媒における Pt ナノ粒子の *d*-バンドセンターとの関係を示している。興味深いことに、ORR について最近

報告されたように、火山型のプロットが生成することが判明した[25, 28-29]。

Table 3-7 CB および MO_x/CSCNT (触媒(a)-(s))上に担持された Pt ナノ粒子の d -バンドセンター、電気化学的表面积(ECSA)および ORR に関する表面当たりの活性および質量活性のまとめ

catalysts	d -band center/eV ^{a)}	Specific activity/mA $\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	Mass activity/A $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	ECSA ($\text{m}^2\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
(a)	-3.40	0.079	0.221	78.7
(b)	-3.42	0.147	0.575	111
(c)	-3.47	0.140	0.590	119
(d)	-3.48	0.164	0.682	118
(e)	-3.53	0.184	0.726	112
(f)	-3.55	0.278	0.896	91.1
(g)	-3.59	0.349	1.058	85.7
(h)	-3.61	0.334	0.951	80.5
(i)	-3.63	0.325	0.925	80.4
(j)	-3.64	0.297	0.822	78.2
(k)	-3.67	0.288	0.774	76.0
(l)	-3.70	0.267	0.678	71.7
(m)	-3.74	0.234	0.663	80.1
(n)	-3.76	0.146	0.649	126
(o)	-3.78	0.130	0.483	105
(p)	-3.80	0.122	0.394	91.3
(q)	-3.83	0.068	0.358	149
(r)	-3.52	0.199	0.678	96.3
(s)	-3.53	0.202	0.686	96.0

a) フェルミレベルの差として表示されている。

$\text{Pt}/\text{NbO}_x/\text{CSCNT}$ は、ここで研究した一連の触媒に期待される最大値に近い ORR 活性を持っていることがわかった。この結果は、以下に述べるように、SMSI を介して金属酸化物担持体で Pt ナノ粒子の d -バンドセンターをチューニングすることによって ORR 活性を制御できることを示唆している。Nørskovetal は、ORR 触媒として優れている Pt 表面であっても O_2 が強く結合しすぎてしまい、Pt 表面は ORR に最適な電極触媒ではないことを報告している[30-31]。

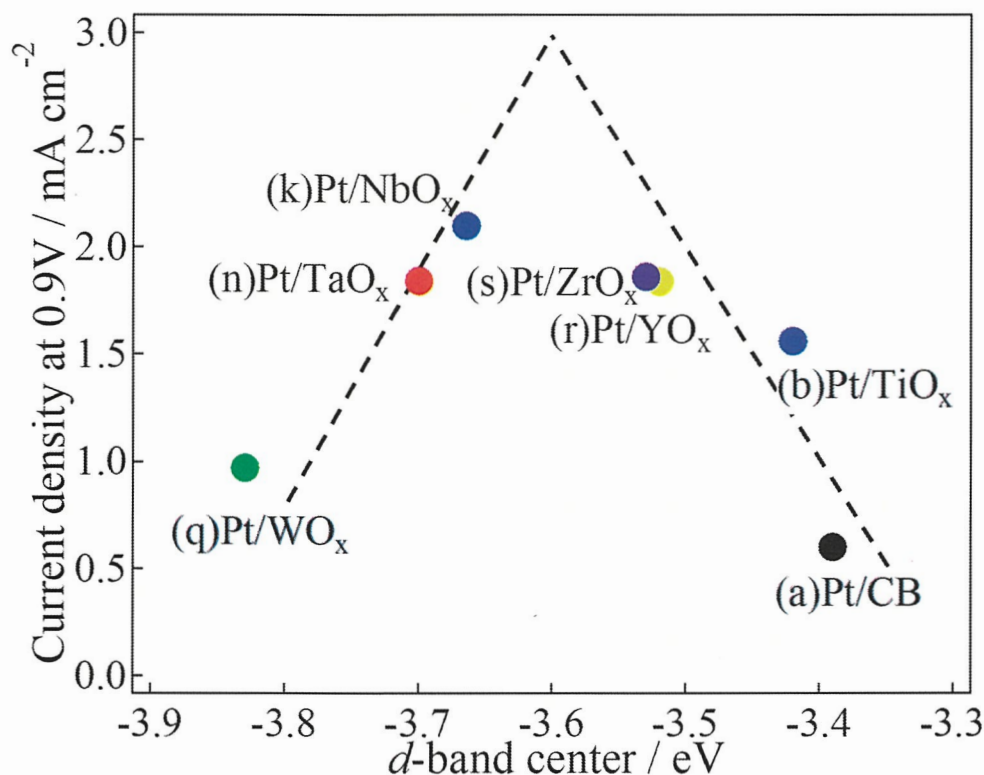


Fig. 3-40 Pt ナノ粒子の d -バンドセンターと ORR の 0.9 V(vs. RHE)での電流密度との関係. Pt ナノ粒子は、Table 3-4 に示される担持体材料である(a)CB、(b)TiO_x、(k)NbO_x、(n)TaO_x、(q)WO_x、(r)YO_x および(s)ZrO_x 上に析出している. 点線は最も活性が高いと示唆されている Pt から-0.2eV 離れた位置から直線で各点を通る線として記載.

その報告の中で、優れた ORR 電極触媒は Pt 表面よりも約 0.2 eV 弱く O₂ が吸着する表面であると予測している。つまり、最適な電極触媒とは Pt より 0.2 eV 低い d -バンドセンターの値を持つ表面が必要である。この予測と一致して d -バンドセンターの値が-3.67 eV の Pt/NbO_x/CSCNT 触媒が Pt/CB の d -バンドセンターである-3.40 eV よりも 0.2 eV 程度低い値に位置しており、この d -バンドセンターの位置が ORR 活性を示した理由の一つであると考察できる(Fig. 3-40)。Jaksic らは hypo-hyper- $d-d$ -interelectronic bonding 効果に基づく電極触媒の一連の研究で、0.5 M HClO₄ 溶液中の Pt/CB、Pt/Ebonex(マグネリ相 Ti_nO_{2n-1}(TiO_{2-x})), Pt/Nb₂O₅/C および Pt/TiO₂,Nb₂O₅/C の ORR 活性を調べている[32-36]。彼らは相互作用させる触媒担持体の種類、触媒の金属部分(Pt)におけ

る hypo-*d-f*-oxide の相互作用(SMSI)の結果として、Pt/Nb₂O₅, TiO₂/C > Pt/Nb₂O₅/C > Pt/Ebonex > Pt/C の順序で 1 桁以上異なる ORR 活性を報告している[6, 32, 35, 37]。 Pt/Nb₂O₅, TiO₂/C において Nb₂O₅ と TiO₂ のいずれかに担持された Pt が高い ORR 活性を示している。これらの結果は、Pt が TiO_x と NbO_x の混合金属酸化物上に析出することがより ORR 活性を向上させるという非常に参考になる結果である。Nb と Ti の混合金属酸化物担持体上に析出した Pt の顕著な ORR 活性を考慮に入れ、ORR 活性と Nørskov らによって予測された Pt の *d*-バンドセンターとの間の火山型の関係[30-34]が ORR 活性を決めると考え、Ti と Nb の元素比が異なる一連の Pt/TiNbO_x/CSCNT 触媒の調製を試みた。

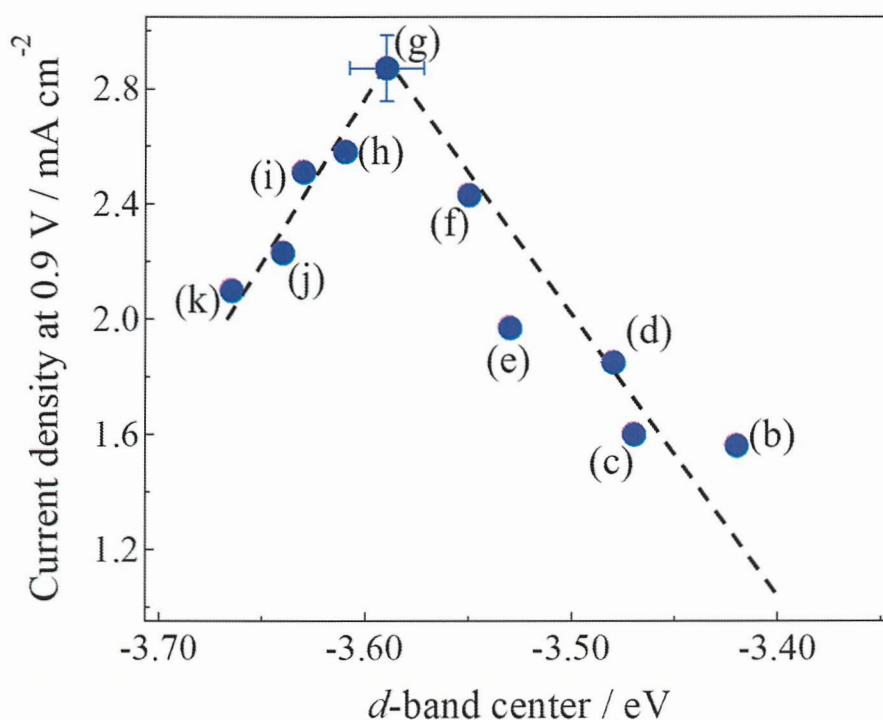


Fig. 3-41 Pt の *d*-バンドセンターと ORR に関する 0.9 V(vs. RHE)での電流密度との関係. Pt ナノ粒子は、Table 3-4 に示される担持体材料である(b) - (k)の表面上に担持されている.

TiNbO_x 中の Ti と Nb の元素比を変えることによって制御され、上記の Pt/MO_x/CSCNT 触媒と同様にそれらの ORR 活性を測定した。

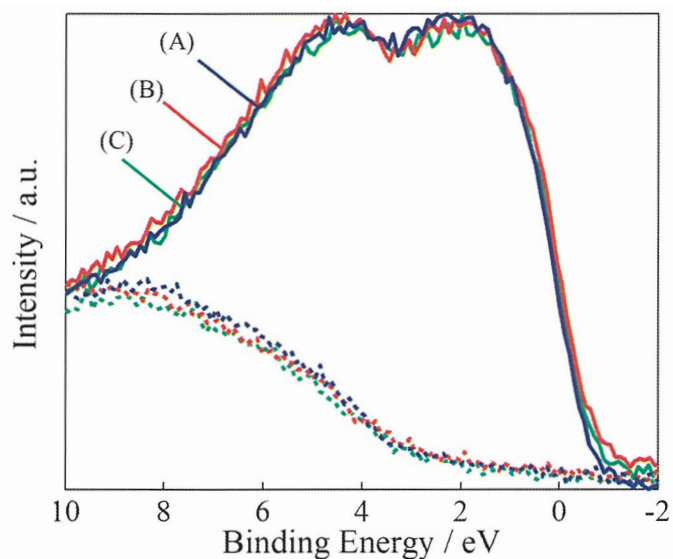


Fig. 3-42 Pt/MO_x/CSCNT 触媒に関する価電子帯領域の XPS プロファイル. (A)試料(i)、(B)試料(g)および(C)試料(d)。点線はバックグラウンドであり、Ptが担持していない MO_x/CSCNT を使用して測定した。サンプル番号は **Table 3-4** に示されている。

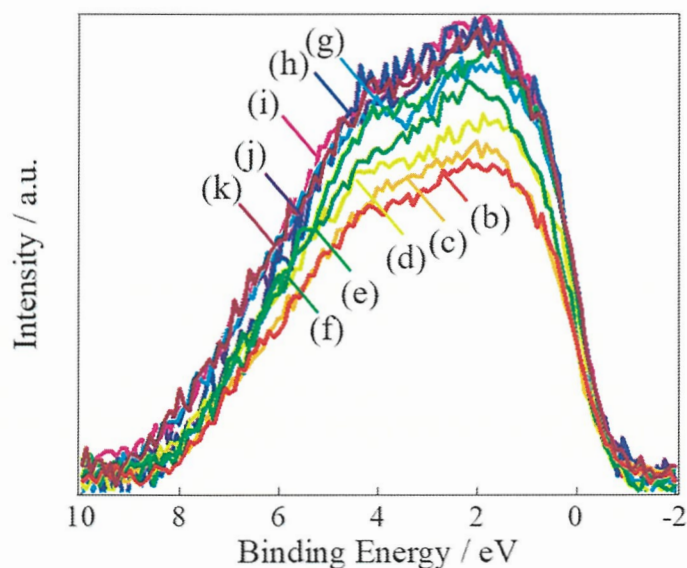


Fig. 3-43 Pt/MO_x/CSCNT 触媒((b)-(k))に関する価電子帯領域の XPS プロファイル。Fig. 3-42 と同じようにバックグラウンドを測定しピークを減算した結果である。

0.9 V での電流密度として表される ORR 活性と TiNbO_x/CSCNT 担持体を含む触媒(b)-(k)の Pt の

d -バンドセンターとの間に得られた関係を Fig. 3-41 に示す。ここで d -バンドセンターの値は、Pt/TiNbO_x/CSCNT 触媒の価電子帯領域の XPS プロファイルから評価され(Fig. 3-42 および 3-43)、結果は Table 3-7 に示している。

Fig. 3-41 から、TiNbO_x/CSCNT 担持体の Ti と Nb の元素比により、Pt ナノ粒子の d -バンドセンターが系統的に変化し、ORR 活性と d -バンドセンターとの相関が火山型であることがはっきりとわかる。 d -バンドセンターが-3.59 eV の Pt/TiNbO_x(Ti:Nb = 1:6.6)/CSCNT 触媒は、ORR 触媒に対する上記の予想と一致して、最も高い ORR 活性を有することが判明した。これは、-3.60 eV に近い d -バンドセンターを持つことによって、つまり、触媒界面の電子状態が最適化されたことによって、最大の ORR 活性が示されたと考えられる。

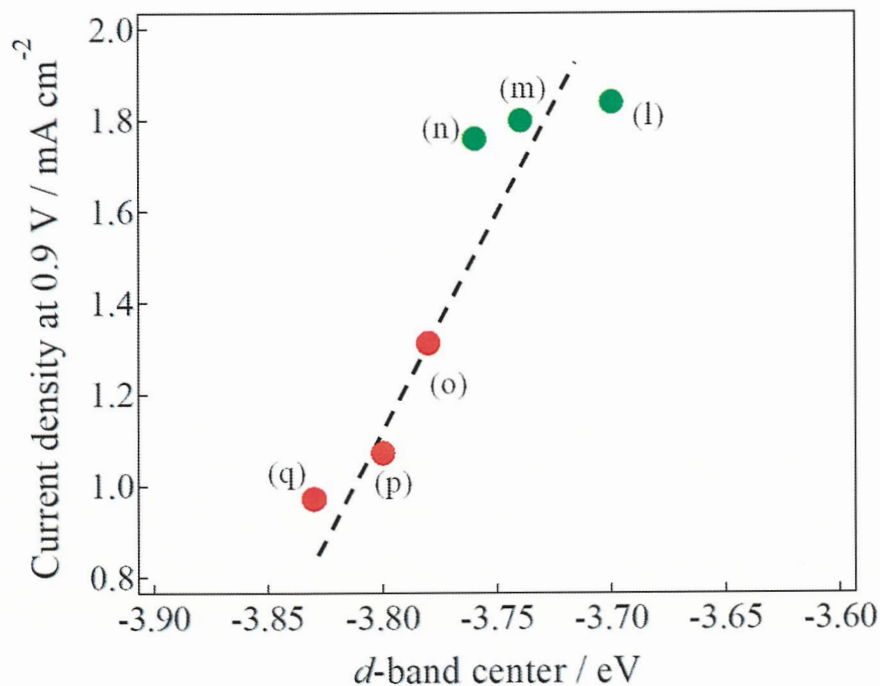


Fig. 3-44 Pt の d -バンドセンターと ORR の 0.9 V(vs. RHE)での電流密度との関係. Pt ナノ粒子は、Table 3-4 に示される担持体材料である(l) - (q)上に析出されている。

また、 TiNbO_x だけでなく、ほかの金属元素でも同様に合成及び検討を行った。今回の検討で行った TiNbO_x 以外の Nb と Ta の組み合わせ(NbTaO_x)および Ta と W の組み合わせ(TaWO_x)の混合金属酸化物担持体における $\text{Pt}/\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x/\text{CSCNT}$ 触媒について得られた ORR 活性および Pt の d -バンドセンターの関係を **Fig. 3-44** に含めて示している。 $\text{Pt}/\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x/\text{CSCNT}$ (M_1, M_2 : Nb, Ta, W)/CSCNT 触媒の価電子帯領域の XPS プロファイルは **Fig. 3-45** に、結果の数値は **Table 3-7** に示されている。

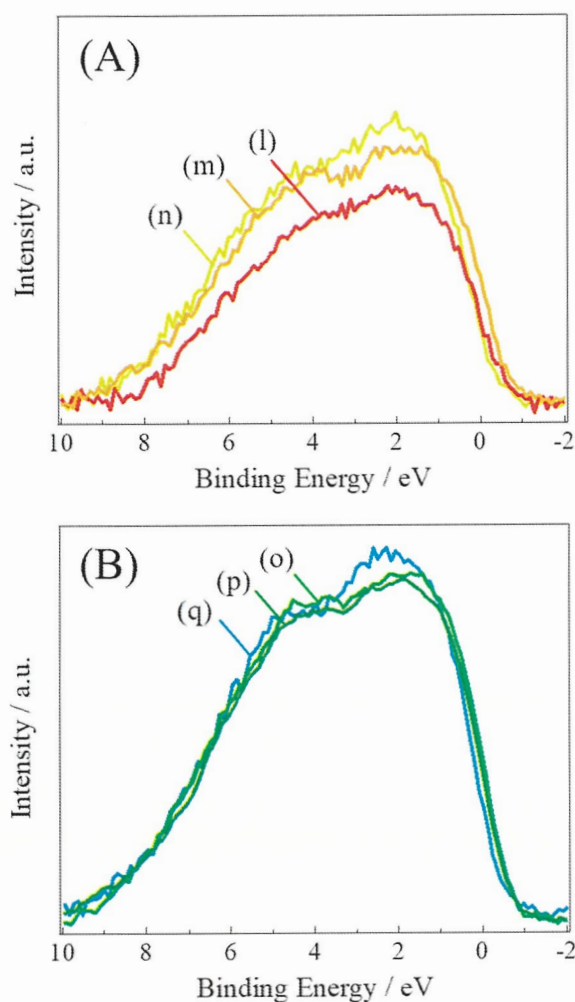


Fig. 3-45 $\text{Pt}/\text{MO}_x/\text{CSCNT}$ 触媒((l) – (q))に関する価電子帯領域の XPS プロファイル。 Fig. 3-42 と同じようにバックグラウンドを測定しピークを減算した結果を示している。

NbTaO_x および TaWO_x/CSCNT は TiNbO_x と比較してサンプル数が限られた数しか準備できなかったため、データは TiNbO_x のケースほど広範ではない。ここで調べたすべての触媒の *d*-バンドセンターと電流密度(GC の電極面積当たり)に関する活性、表面積当たりの活性および質量活性に対する関係が、それぞれ Fig. 3-46, Fig. 3-47 および Fig. 3-48 に示されており、数値は Table 3-7 にまとめられている。すべての場合において火山型のプロットを示すことが見られた。

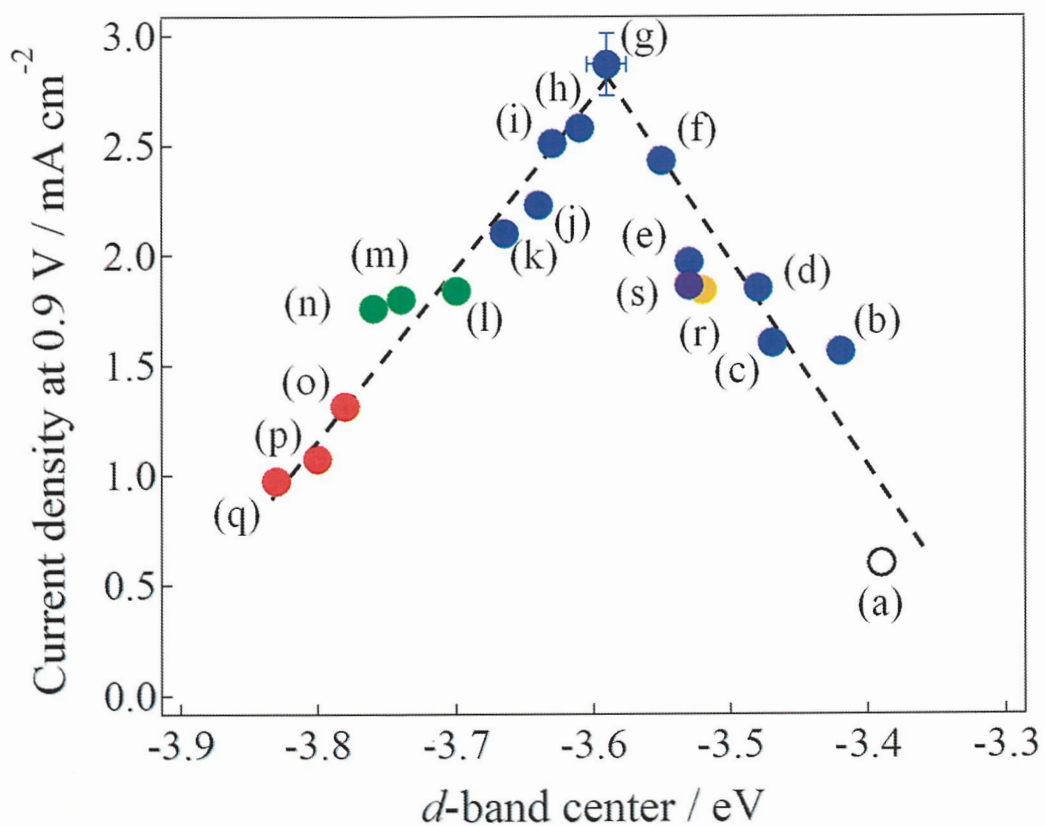


Fig. 3-46 Pt の *d*-バンドセンターと ORR の 0.9 V(vs. RHE)での電流密度との関係. Pt ナノ粒子は、Table 3-4 に示される担持体材料である(a) - (s)上に析出されている.

Pt/CB において測定された表面積当たりの活性と質量活性(0.9 V)はそれぞれ 0.079 mA cm_{Pt}⁻² と 0.221 A mg_{Pt}⁻¹ であり、以前に報告された値(0.10-0.19 mA cm_{Pt}⁻² および 0.11-0.55 A mg_{Pt}⁻¹ [38-42])に非常に近い値である。ここで調べたすべての Pt/MO_x/CSCNT および Pt/M₁M₂O_x/CSCNT 触媒の表

面積当たりの活性と質量活性は、Pt/CB 触媒よりも高かった。

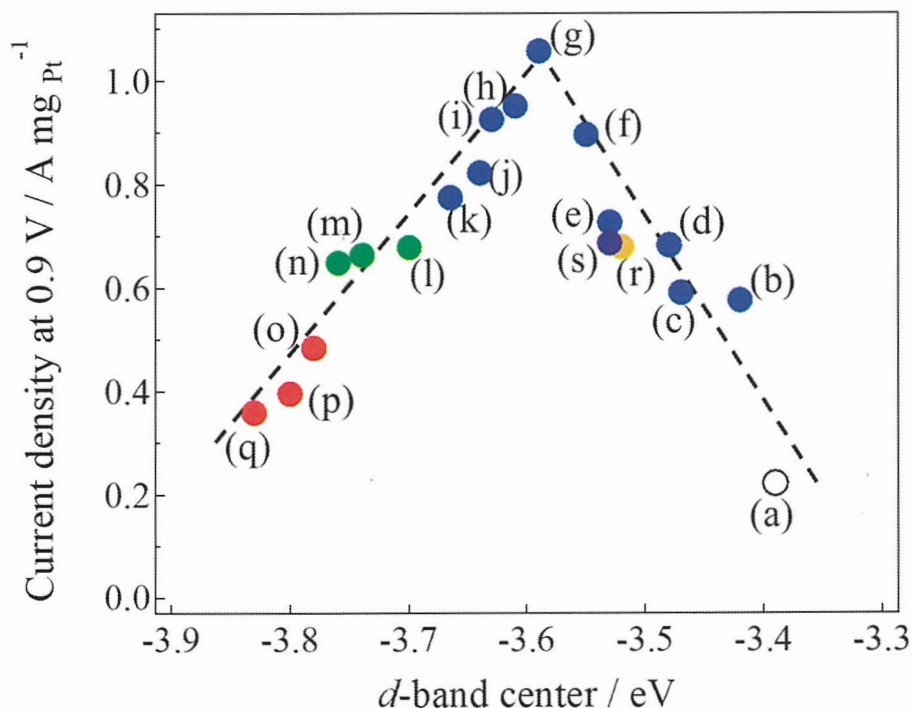


Fig. 3-47 Pt の d -バンドセンターと ORR の 0.9 V(vs. RHE)での Pt 重量当たりの活性との関係. Pt ナノ粒子は、Table 3-4 に示される担持体材料である(a)-(s)上に析出されている. Pt の表面積(ECSA)は Table 3-7 の値を使用した.

たとえば、Fig. 3-47 および Fig. 3-48 の火山型プロットの上部にある Pt/TiNbO_x(Ti:Nb = 1:6.6)/CSCNT の表面積当たりの活性と質量活性は、0.35 mA cm_{Pt}² と 1.06 A mg_{Pt}⁻¹ だった。これは、Pt/CB の対応する値に対して、それぞれ 4.4 倍および 4.8 倍の活性向上を示している。

得られた結果は、一連の MO_x/CSCNT および M₁M₂O_x/CSCNT 担持体上に析出した Pt の d -バンドセンターおよび ORR 活性が、遷移金属酸化物と CSCNT の性質と組成を適切に選択することによって意図的に制御できることを示唆している結果となった。EELS 測定によって得られた結果と照らし合わせると Pt への上記の電荷移動は、Pt の周りのより高い電子密度を持った金属

酸化物との界面から SMSI 効果によって電子供与を受けることによって Pt の電子状態は電子がリッチな状態となっていると考えることができる。

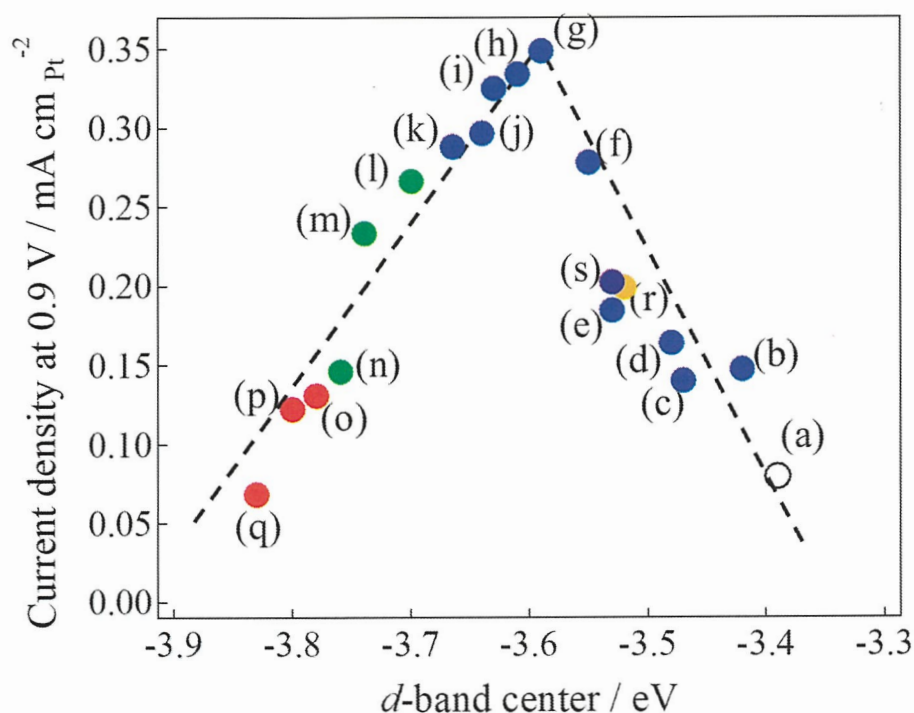


Fig. 3-48 Pt の d -バンドセンターと ORR の 0.9 V(vs. RHE)での Pt 表面積当たりの活性との関係. Pt ナノ粒子は、Table 3-4 に示される担持体材料である(a)-(s)上に析出されている. Pt の表面積(ECSA)は Table 3-7 の値を使用した.

このことから、フェルミレベルに対する Pt の d -バンドセンターの位置がダウンシフトしたと考えられる[6, 43-47]。Pt と担持体との間のこのような電子相互作用は、配位子効果と呼ばれている[6, 43-47]。Pt 表面の触媒 ORR 活性は、Fig. 3-46, 3-47 および 3-48 に示すように、Pt/CB に対して d -バンドセンターの位置をダウンシフトさせることにより、実質的、且つ意図的に Pt の電子密度を増加させることが判明した。一方で、 d -バンドセンターの位置が低くなりすぎる(Pt の d -バンドセンターの位置から 0.2 eV 以上離れる)と、ORR の酸素化中間体(O および OH 種など)

の結合が弱くなるため、ORR 活性が低下してしまう。したがって、本研究の結果から、様々な文献で報告されているような Pt の *d*-バンドセンターよりも約 0.2 eV 低い値を持つ最適な *d*-バンドセンターを有する Pt 表面により最大活性を示すようになることが明らかとなった[12, 15, 25, 28, 30-31, 47-49]。また、ORR 活性と Pt の *d*-バンドセンターの位置の間に火山型の関係が見られ、Pt ナノ粒子と金属酸化物担持体の相互作用によって Pt ナノ粒子の *d*-バンドセンターを変化させることが明らかになった。*d*-バンドセンターは、格子ひずみ(幾何学的効果)にも依存する可能性があるため、*d*-バンドセンターの位置は Pt と担持体の間の電子的相互作用(配位子効果)のみで起こるものではなく、結晶格子などの他の外的要因においても変化が起こる傾向がある。配位子効果、つまり Pt 表面ひずみは、*d*-バンドセンターのシフトを引き起こす可能性があり、これに関連して圧縮ひずみは *d*-バンドセンターのダウンシフトを引き起こす傾向がある。引張ひずみは *d*-バンドセンターのアップシフトを引き起こす傾向が報告されている[30, 44-45, 49-53]。この場合、ORR 活性が担持体から Pt への電荷移動ではなく、主に格子ひずみの影響を受ける可能性がある。我々の報告においても、金属酸化物表面上に担持させた Pt ナノ粒子の結晶格子の配列が、下地である金属酸化物の結晶格子の向きに対し直線状に並ぶエピタキシャル積層のような傾向がみられるサンプルもあったため、格子ひずみと電荷移動の両方が *d*-バンドセンターのシフトに寄与する可能性がある[6, 30, 43-47, 51-54]。Fig. 3-32 に示したように(b) TiO_x/CSCNT、(g) TiNbO_x (Ti : Nb = 1 : 6.6)/CSCNT、(k) NbO_x/CSCNT、(n) TaO_x/CSCNT および(q) WO_x/CSCNT 上に析出した Pt ナノ粒子の Pt の原子間距離は、Pt/CB の Pt の原子間距離と比較して距離は縮まる傾向にある。よって、Pt の原子間距離が短くなる、つまり、圧縮ひずみは *d*-バンドセンターのダウンシフトを引き起こす傾向があり、本研究における *d*-バンドセンターの系統的な変化は圧縮ひずみによるものであることは否定できない。

3.3.3. まとめ

本検討においては、ORR 活性の向上のために、Pt 触媒の担持体として様々な電子状態を有する遷移金属酸化物を適用した。担持体には、Ti, Nb, Ta, W, Y および Zr 中のそれぞれ遷移金属イオンを有する遷移金属酸化物(MO_x)およびこれらの二種類の遷移金属酸化物イオンを用いた複合遷移金属酸化物($M_1M_2O_x$)を用いた。遷移金属酸化物担持体に光析出法を用いて、Pt ナノ粒子を担持させた。XPS および EELS の測定結果から、遷移金属酸化物に担持された Pt ナノ粒子は遷移金属酸化物から電子を供与されていることが確認された。Pt ナノ粒子への電子の供与度合いを遷移金属酸化物の種類を変えることによってコントロールすることができた。電子供与の度合いの増加は、Pt の d -バンドセンターの位置をダウンシフトさせることになる。ORR 活性の大きさと Pt ナノ粒子の d -バンドセンターの位置の関係は火山型の関係を示すことが確認された。すなわち、Pt/CB から比較すると、 MO_x 担持体の種類と遷移金属の元素比率を変えることにより、 d -バンドセンターがダウンシフトし、ORR 活性が向上する。Pt/TiNbO_x(Ti:Nb=1:6.6)/CSCNT において ORR 活性が最大となった。最大活性を示す場合の Pt ナノ粒子の d -バンドセンターは Pt/CB における Pt ナノ粒子の d -バンドセンターよりも 0.2 eV 程度低い位置にある。このエネルギーの差は、これまでに予想されている値とおおよそ一致している。Pt ナノ粒子の d -バンドセンターがより低い位置に変わると ORR 活性は低下していった。Pt ナノ粒子の d -バンドセンターは、担持体からの電子の供与だけでなく、Pt ナノ粒子の中の Pt の原子配置によって変化することがある。実験結果で得られた d -バンドセンターのシフトは、本検討では、担持体から Pt ナノ粒子への電子供与と結論しているが、断定することはできない。これは、担持体のみの電子状態と Pt の電子状態への影響に関してスペクトルの分離が困難であったことに起因している。つまり、現在の測定法では Pt- MO_x 界面における影響を議論するのは限界であり、別の測定法および今回とは異なるアプローチで Pt- MO_x 界面における影響を解明する必要がある。また、計算化学でのアプローチや議論に関しても、今の測定法では金属酸化物がどのように担持しているのか、その結晶

面上に担持した Pt なのか判断することができていない。今後は、より精密に Pt の原子間隔を評価し、Pt の原子間隔と Pt ナノ粒子の *d*-バンドセンターの関係性を検討していく必要があると考えられる。また、計算化学により、担持体から Pt への電子供与が生じるのかを検討していく必要があると考えている。

3.4. 参考文献

- [1] Y. Luo, N.A. Vante. “The Effect of Support on Advanced Pt-based Cathodes towards the Oxygen Reduction Reaction. State of the Art.”, *Electrochim. Acta.*, **179**, 108–118 (2015).
- [2] D.S. Kim, E.F.A. Zeid, Y.T. Kim, “Additive treatment effect of TiO₂ as supports for Pt-based electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity.”, *Electrochim. Acta.*, **55**, 3628–3633 (2010).
- [3] S. Sharma, B.G. Pollet, “Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A review.”, *J. Power Sources*, **208**, 96–119 (2012).
- [4] K. Jukk, N. Kongi, A. Tarre, A. Rosental, A.B. Treshchalov, J. Kozlova, P. Ritslaid, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, “Electrochemical oxygen reduction behaviour of platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotube/titanium dioxide composites.”, *J. Electroanal. Chem.*, **735**, 68–76 (2014).
- [5] D. Jiang, S.H. Overbury, S. Dai, “Structures and Energetics of Pt Clusters on TiO₂: Interplay between Metal–Metal Bonds and Metal–Oxygen Bonds.”, *J. Phys. Chem.*, **116**, 21880–21885 (2012).
- [6] V.T.T. Ho, C.J. Pan, J. Rick, W.N. Su, B.J. Hwang, “Nanostructured Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ Support Enhances Electron Transfer to Pt: High-Performance Catalyst for Oxygen Reduction Reaction.”, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11716–11724 (2011).
- [7] A. Lewera, L. Timperman, A. Roguska, N. A. Vante, “Metal–Support Interactions between Nanosized Pt and Metal Oxides (WO₃ and TiO₂) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy.”, *J. Phys. Chem.*, **115**, 20153–20159 (2011).
- [8] D. Li, C. Wang, D. S. Strmcnik, D. V. Tripkovic, X. Sun, Y. Kang, M. Chi, J. D. Snyder, D. v. d. Vliet, Y. Tsai, V. R. Stamenkovic, S. Sun, N. M. Markovic, “Functional links between Pt single crystal morphology and nanoparticles with different size and shape: the oxygen reduction reaction case.”, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 4061–4069 (2014).

- [9] N.M. Markovic, P.N. Ross, "Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts.", *Surf. Sci. Rep.*, **45**, 117–229 (2002).
- [10] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, "Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode.", *J. Phys. Chem.*, **108**, 17886–17892 (2004).
- [11] D.E. Scaif, "Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy.", *Sol. Energy*, **25**, 41–54 (1980).
- [12] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, "Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates.", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2132–2135 (2005).
- [13] N. Acerbi, S.C. Edman Tsang, G. Jones, S. Golunski, P. Collier, "Rationalization of Interactions in Precious Metal/Ceria Catalysts Using the *d*-Band Center Model.", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 7737–7741 (2013).
- [14] V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P.N. Ross, "Structure-relationships in electrocatalysis: oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing chloride ions.", *J. Electroanal. Chem.*, **500** (1), 44–51 (2001).
- [15] F. H. B. Lima, J. Zhang, M. H. Shao, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, E. A. Ticianelli, R. R. Adzic, "Catalytic Activity–*d*-Band Center Correlation for the O₂ Reduction Reaction on Platinum in Alkaline Solutions.", *J. Phys. Chem.*, **111**, 404–410 (2007).
- [16] H. Sakamoto, T. Ohara, N. Yasumoto, Y. Shiraishi, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, "Hot-Electron-Induced Highly Efficient O₂ Activation by Pt Nanoparticles Supported on Ta₂O₅ Driven by Visible Light.", *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 9324–9332 (2015).
- [17] H. Wang, S. Xu, C. Tsai, Y. Li, C. Liu, J. Zhao, Y. Liu, H. Yuan, F. A. Pedersen, F. B. Prinz, J. K.

- Nørskov, Y. Cui, “Direct and continuous strain control of catalysts with tunable battery electrode materials.”, *Science*, **354**, 1031–1036 (2016).
- [18] C. Tang, N. Zhang, Y. Ji, Q. Shao, Y. Li, X. Xiao, X. Huang, “Fully Tensile Strained Pd₃Pb/Pd Tetragonal Nanosheets Enhance Oxygen Reduction Catalysis.”, *Nano Lett.*, **19**, 1336–1342 (2019).
- [19] Y. Takasu, N. Ohashi, X. G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa, “Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen.”, *Electrochim. Acta*, **41**, 2595–2600 (1996).
- [20] H. P. Klug, L.E. Alexander, “X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials 2nd edition.”, *John Wiley & Sons*, New York, 618–708 (1974).
- [21] J. Liu, C. Xu, C. Liu, F. Wang, H. Liu, J. Ji, Z. Li, “Impact of Cu-Pt nanotubes with a high degree of alloying on electro-catalytic activity toward oxygen reduction reaction.”, *Electrochim. Acta*, **152**, 425–432 (2015).
- [22] N. M. Markovic, R.R.Adžić, B.D.Cahan, E.B.Yeager, “Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions.”, *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 249–259 (1994).
- [23] Z. Awaludin, J. G. S. Moo, T. Okajima, T. Ohsaka, “TaO_x-capped Pt nanoparticles as active and durable electrocatalysts for oxygen reduction.”, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 14754–14765 (2013).
- [24] A. Muthukrishnan, Y. Nabaie, T. Hayakawa, T. Okajima, T. Ohsaka, “Fe-containing polyimide-based high-performance ORR catalysts in acidic medium: a kinetic approach to study the durability of catalysts.”, *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 475–483 (2015).
- [25] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, “Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure.”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 2897–2901 (2006).

- [26] V.R. Stamenkovi, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, "Effect of Surface Composition on Electronic Structure, Stability, and Electrocatalytic Properties of Pt-Transition Metal Alloys: Pt-Skin versus Pt-Skeleton Surfaces.", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8813–8819 (2006).
- [27] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic., "Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces.", *Nat. Mater.*, **6**, 241–247 (2007).
- [28] F. Ando, T. Tanabe, T. Gunji, S. Kaneko, T. Takeda, T. Ohsaka, F. 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 Appl. Nano Mater.*, **1**, 2844–2850 (2018).
- [29] M.C. Groenenboom, R. M. Anderson, D. J. Horton, Y. Basdogan, D. F. Roeper, S. A. Policastro, J. A. Keith, "Doped Amorphous Ti Oxides To Deoptimize Oxygen Reduction Reaction Catalysis.", *J. Phys. Chem. C*, **121**, 16825–16830 (2017).
- [30] B. Hammer, J.K.Nørskov, "Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces.", *Surf. Sci.*, **343**, 211–220 (1995).
- [31] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, "Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals.", *J. Mol. Catal. A Chem.*, **115**, 421–429 (1997).
- [32] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Horsley, "Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts.", *Science*, **211**, 1121–1125 (1981).
- [33] J. Friedel, C.M. Sayers, "On the role of d-d electron correlations in the cohesion and ferromagnetism of transition metals.", *J. Phys. France.*, **38**, 697–705 (1977).
- [34] L. Brewer, "Bonding and structures of transition metals.", *Science*, **161**, 115–122 (1968).
- [35] J. M. Jaksic, F. Nan, G. D. Papakonstantinou, G. A. Botton, M. M. Jaksic, "Theory, Substantiation,

- and Properties of Novel Reversible Electrocatalysts for Oxygen Electrode Reactions.”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11267–11285 (2015).
- [36] J. M. Jaksic, D. Labou, G. D. Papakonstantinou, A. Siokou, M. M. Jaksic, “Novel Spillover Interrelating Reversible Electrocatalysts for Oxygen and Hydrogen Electrode Reactions.”, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 18298–18312 (2010).
- [37] B. H. Chen, J. M. White, “Properties of platinum supported on oxides of titanium.”, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3534–3541 (1982).
- [38] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, “Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts.”, *Nat. Chem.*, **2** 454–460 (2010).
- [39] M. T. Nguyen, R. H. Wakabayashi, M. Yang, H. D. Abruña, F. J. DiSalvo, “Synthesis of carbon supported ordered tetragonal pseudo-ternary $Pt_2M'M''$ ($M = Fe, Co, Ni$) nanoparticles and their activity for oxygen reduction reaction.”, *J. Power Sources*, **280**, 459–466 (2015).
- [40] W. Gao, Z. Zhang, M. Dou, F. Wang, “Highly Dispersed and Crystalline Ta_2O_5 Anchored Pt Electrocatalyst with Improved Activity and Durability Toward Oxygen Reduction: Promotion by Atomic-Scale Pt– Ta_2O_5 Interactions.”, *ACS Catal.*, **9**, 3278–3288 (2019).
- [41] M.C. Tsai, T.T. Nguyen, N. G. Akalework, C.J. Pan, J. Rick, Y.F. Liao, W.N. Su, B.J. Hwang, “Interplay between Molybdenum Dopant and Oxygen Vacancies in a TiO_2 Support Enhances the Oxygen Reduction Reaction.”, *ACS Catal.*, **6**, 6551–6559 (2016).
- [42] Z. Cui, H. Chen, W. Zhou, M. Zhao, F. J. DiSalvo, “Structurally Ordered Pt_3Cr as Oxygen Reduction Electrocatalyst: Ordering Control and Origin of Enhanced Stability.”, *Chem. Mater.*, **27**, 7538–7545 (2015).
- [43] B. J. Hwang, S. Murugesan S. Kumar, C.H. Chen, Monalisa, M.Y. Cheng, D.G. Liu, J.F. Lee, “An

- Investigation of Structure–Catalytic Activity Relationship for Pt–Co/C Bimetallic Nanoparticles toward the Oxygen Reduction Reaction.”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 15267–15276 (2007).
- [44] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, “Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals.”, *J. Chem. Phys.*, **120**, 10240–10248 (2004).
- [45] J. Ontaneda, R. A. Bennett, R. G. Crespo, “Electronic Structure of Pd Multilayers on Re(0001): The Role of Charge Transfer.”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 23436–23444 (2015).
- [46] J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, J. G. Chen, “Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces.”, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 156801–156805 (2004).
- [47] T. Bligaard, J.K. Nørskov, “Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry.”, *Electrochim. Acta*, **52**, 5512–5516 (2007).
- [48] Y. Zhou, Z. Zhou, R. Shen, R. Ma, Q. Liu, G. Cao, J. Wang, “Correlating electrocatalytic oxygen reduction activity with *d*-band centers of metallic nanoparticles.”, *Energy Stor. Mater.*, **13**, 189–198 (2018).
- [49] M. H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, R. R. Adzic, “Palladium Monolayer and Palladium Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction.”, *Langmuir*, **22**, 10409–10415 (2006).
- [50] J. Greeley, J. K. Nørskov, M. Mavrikakis, “Electronic Structure and Catalysis on Metal Surfaces.”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **53**, 319–348 (2002).
- [51] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, “Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces.”, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2819–2822 (1998).
- [52] L. A. Kibler, A.M.E. Aziz, R. Hoyer, D.M. Kolb, “Tuning reaction rates by lateral strain in a palladium

monolayer.”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2080–2084 (2005).

[53] B. Hammer, J.K.Nørskov, “Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts.”, *Adv. Catal.*, **45**, 71–129 (2000).

[54] J. Greeley, N. M. Markovic, “The road from animal electricity to green energy: combining experiment and theory in electrocatalysis.”, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9246–9256 (2012).

第4章 PtX 触媒における *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

4.1. PtX/CB における *d*-バンドセンターのチューニング

第3章において、Pt/MO_x/CSCNT において金属酸化物の種類を変えることによって、Pt ナノ粒子の *d*-バンドセンターを変化させることで ORR 活性をコントロールできることを明らかにした。従来、触媒中の Pt 元素の電子状態を変化させる方法として、Pt と X 元素の合金化が行われており、この方法でも *d*-バンドセンターを変化させることができる。しかし、現在までに第3章で示した ORR 活性と Pt ナノ粒子の *d*-バンドセンターの関係における火山型のプロットの頂点に位置する触媒を合成することができていない。そこで本研究では、PtX 金属間化合物触媒を合成し、X 元素を電気化学的に溶出させることで、Pt と X の元素比が違った触媒表面を作り出し、その表面での ORR 活性と *d*-バンドセンターの関係を得ることで、ORR 活性と Pt ナノ粒子の *d*-バンドセンターの関係における火山型のプロットが得られると考え、ORR 活性に関する最適組成を見つけ出すことができると構想し、その検討を以下に行った。

4.1.1. PtX/CB のキャラクタリゼーション

合成したPtX(X=Fe,Co,Ni)/CBサンプルにおけるPtXのCBへの担持率は、熱重量分析測定により10-12 wt.%であった。PtとXの元素比は1:0.98-1であることをICP-MSを用いて確認した。Fig. 4-1にPtX/CBの合成に用いた(A) Pt/CBおよび合成した(B) PtCo/CB、(C) PtFe/CB、(D) PtNi/CBのXRDパターンを示す。同時に、Pt(JCPDS 87-0646)、PtCo(JCPDS 29-0499)、PtFe(JCPDS 43-1359)およびPtNi(JCPDS 65-2797)金属間化合物の標準ピークパターンを示している。25°付近にはCBに由来するブロードなピークが確認できる。(A)Pt/CBにおいては、39.2、46.2、68.2°にピークが観察され、(B) PtCo、(C) PtFe、(D) PtNiの場合、Ptと比べると24、35°付近に新たなピークが現れることと、ピークの位置がシフトする変化が見られる。24°のピークはCBに由来するピークと重なるので、このピークの有無は議論できない。35°付近のピークは(B)PtCo、(C)PtFe、(D)PtNiにおいて観察す

ることができる。CB以外のピークにおいて、PtCo, PtFe, PtNiの標準ピークと観察されたピークは一致しており、不純物のピークも観察されないので、合成したサンプルはPtとXの元素比が1:1の金属間化合物であると結論した。

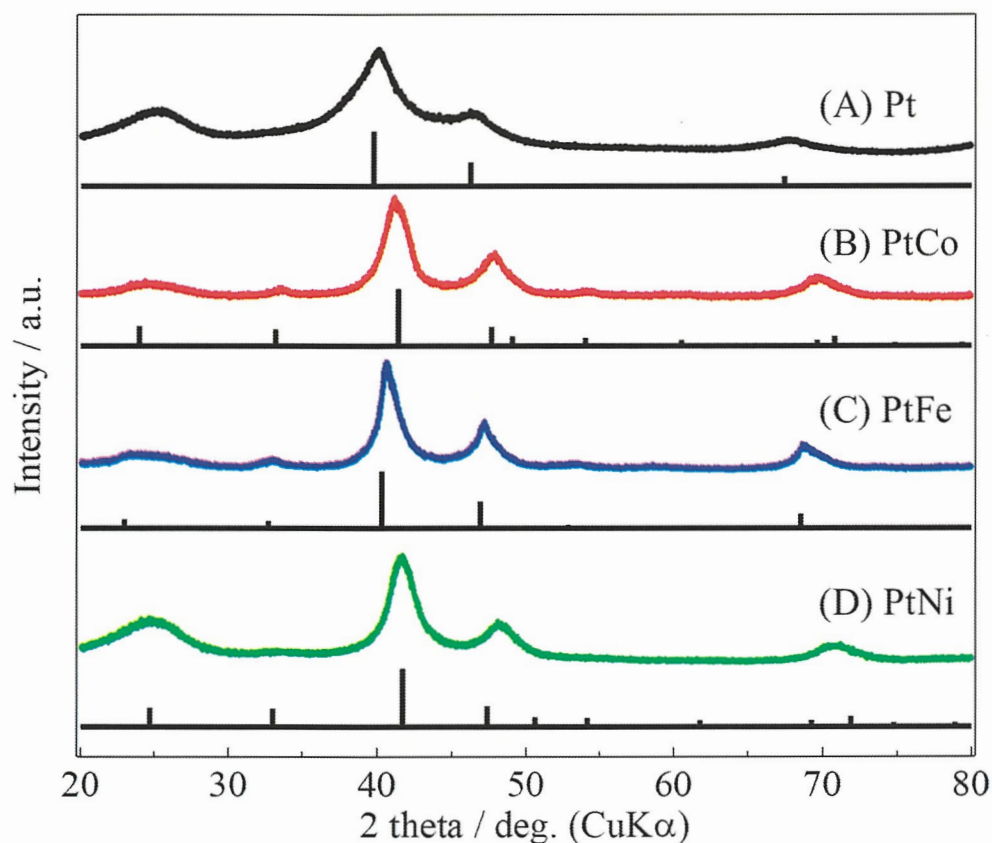


Fig. 4-1 (A) Pt/CB, (B) PtCo/CB, (C) PtFe/CB, (D) PtNi/CB 電極触媒の XRD 回折パターン。図中のバーで示したものは、それぞれ Pt (JCPDS 87-0646), PtCo (JCPDS 29-0499), PtFe (JCPDS 43-1359) および PtNi (JCPDS 65-2797)の標準ピークを示している。

(B) PtCo/CB, (C) PtFe/CBおよび(D) PtNi/CBサンプルにおけるCB上へのPtXナノ粒子の分散度合いを示すTEM像を**Fig. 4-2**に示す。また、CB上での粒子の粒子径分布図および平均粒子径を**Fig. 4-2**のそれぞれの図中に挿入図として示す。合成された粒子はCB上に同程度に分散しており、平均粒子径は3-4 nmの範囲内にあった。このことからPtX/CBは、同程度の粒子径、CB上への分散

度合いを持つサンプルであり、PtX/CBにおいて測定されるORR活性の違いは、これらの粒子の形状および分散の因子ではないことを確認した。また、STEM-EDXの測定から1粒子中のPtとXの元素比は、おおよそ1:1であることを確認している。

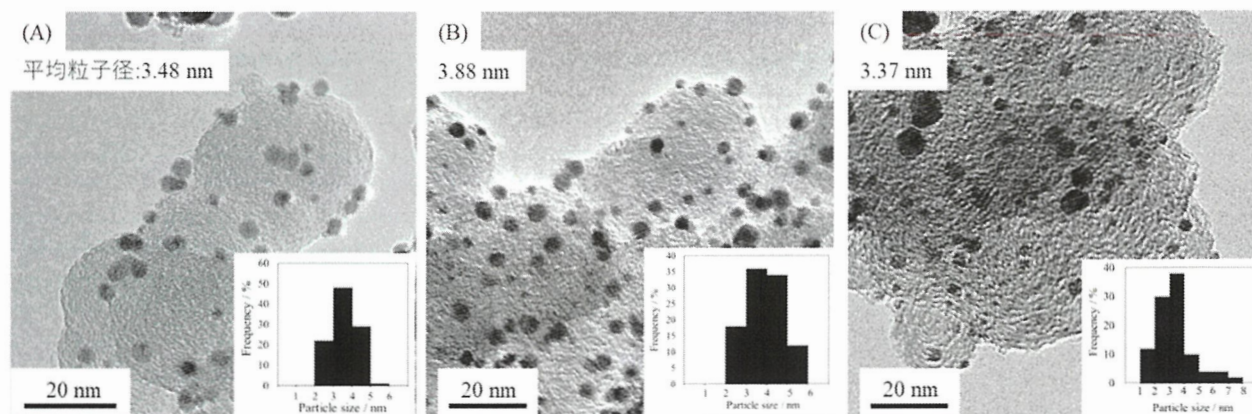


Fig. 4-2 合成した(A) PtCo/CB, (B) PtFe/CB および(C) PtNi/CB サンプルの TEM 像 (挿入図 : (A) PtCo/CB, (B) PtFe/CB および(C) PtNi/CB サンプルの粒子径分布図).

電位サイクルによるX元素の脱合金化処理を行った(A) PtCo、(B) PtFe、(C) PtNi粒子のSTEM観察結果を**Fig. 4-3**に示す。明るい元素がPtであり、暗い元素がX元素である。電位サイクル初期では、PtとXが規則的に並んでいることが分かる。一方、電位掃引サイクルが重なるに従って粒子の表面付近ではPtリッチな表面になっている。ORR活性が高い表面ではPtの割合が非常に高くなっている。これらは明るい元素スポットが多く見られることから確認できる。後に述べる各PtXナノ粒子におけるORR最大活性時の表面の元素比は、それぞれPt:Co=9.1:1、Pt:Fe=5:1、Pt:Ni=3.8:1となっていた。**Fig. 4-4**は、代表的なものとしてPtFe/CBにおける脱合金化処理を行ったサンプルのフェルミレベル近傍のHard X-ray Photoelectron Spectroscopy(HAXPES, SPring-8ビームラインBL47XU)スペクトルの測定結果を示している。入射X線エネルギー8 keVでの測定を行った。また、Pt/CBのスペクトルも参考として示している。これらのスペクトルはCBのみのスペクトルをベースラインとして差し引いたものである。

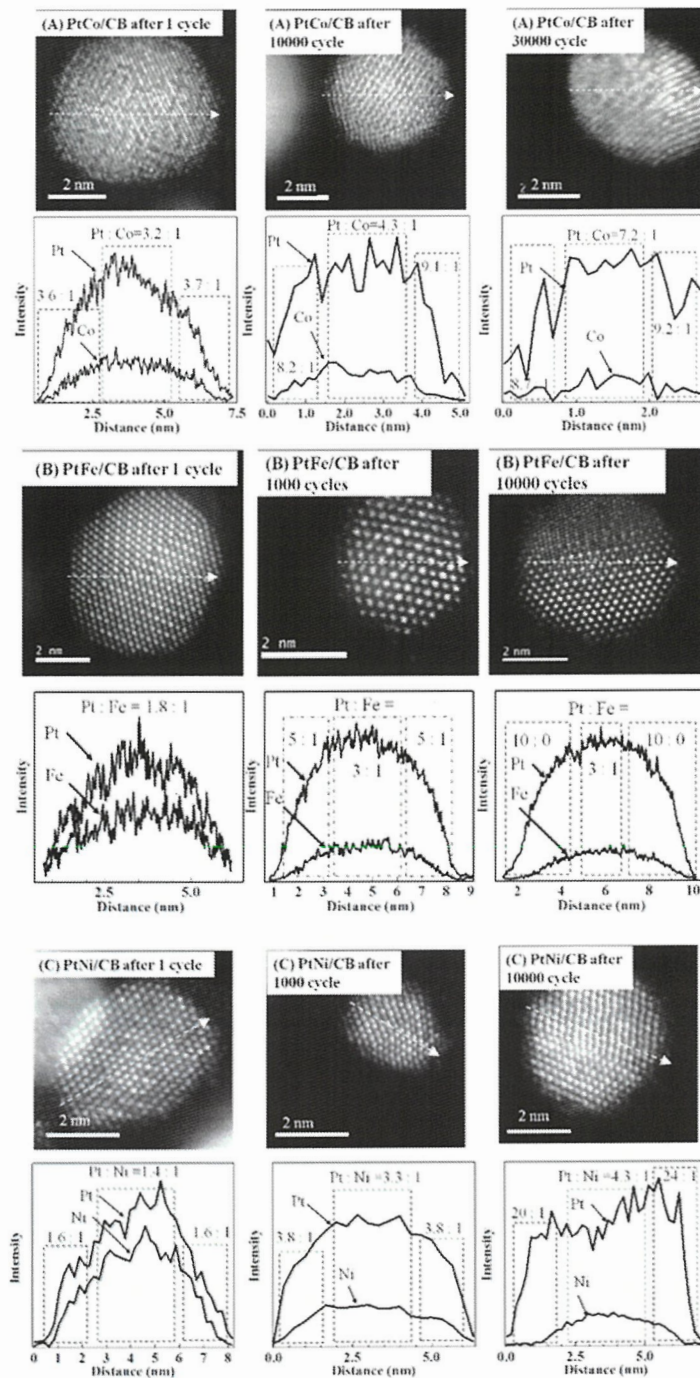


Fig. 4-3 電位サイクル後の(A) PtCo, (B) PtFe, (C) PtNi 粒子の STEM 像およびそれらの粒子内の元素分布マッピング. マッピングは STEM 像中の点線に沿って測定された.

(A)Pt/CBと(B-F)PtFe/CBのスペクトルを比較すると、PtにFeを加えることによってスペクトルが高エネルギー側へシフトしていることが分かる。この現象は、FeからPtへ電子が供与されることにより、Ptの5*d*軌道に入る電子エネルギーのレベルが上がり、フェルミレベルからの5*d*軌道のエネルギー幅が広がることで、結果として、数eVの領域において、5*d*軌道に関するHAXPESスペクトルは高エネルギー側へシフトするようになる。

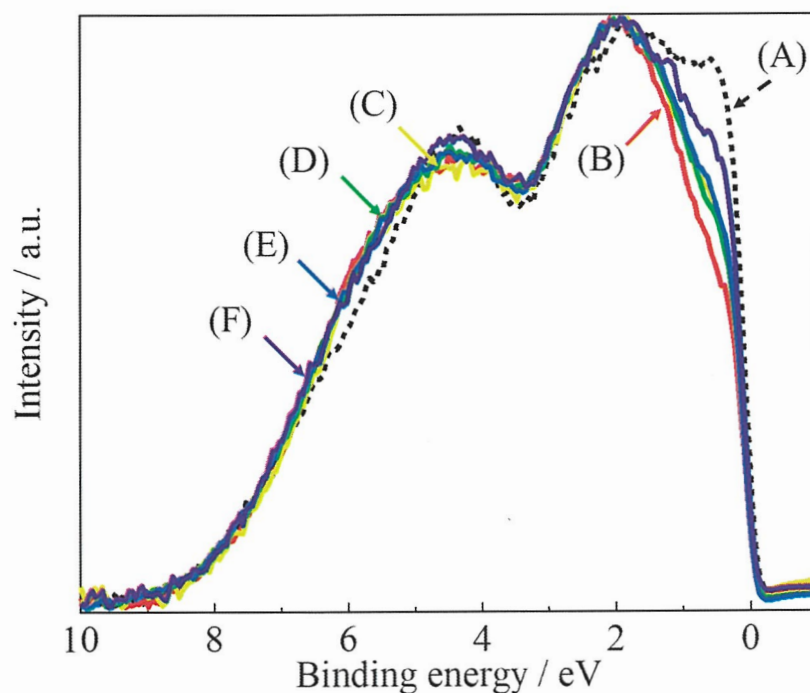


Fig. 4-4 PtFe/CB (B-F) および Pt/CB (A) サンプルの 5*d* 軌道に関する HAXPES スペクトル. (A) Pt/CB 電位サイクルなし, (B) PtFe/CB 1 サイクル後, (C) PtFe/CB 500 サイクル後, (D) PtFe/CB 1000 サイクル後, (E) PtFe/CB 2000 サイクル後, (F) PtFe/CB 10000 サイクル後.

d-バンドセンターは、この場合、高エネルギー側に位置するようになる。PtFe/CB (B-F) サンプルにおいて、電位サイクルが進むに従ってスペクトル全体が低エネルギー側に少しずつ移動していることが分かる。この結果は、電位サイクルを重ねることによってFe元素の脱離度合いが高くなり、FeからPtへ電子が供与される程度が軽減されていることによる。この結果として、5*d*軌

道の幅が狭くなり、*d*-バンドセンターの値が低エネルギー側へシフトする。すべてのPtXサンプルにおいて、程度は違うが、電位サイクルが進むに従ってX元素の脱離度合いが大きくなり、スペクトル全体が低エネルギー方向に少しずつ移動し、*d*-バンドセンターの値が低エネルギー側へシフトすることが確認できている。

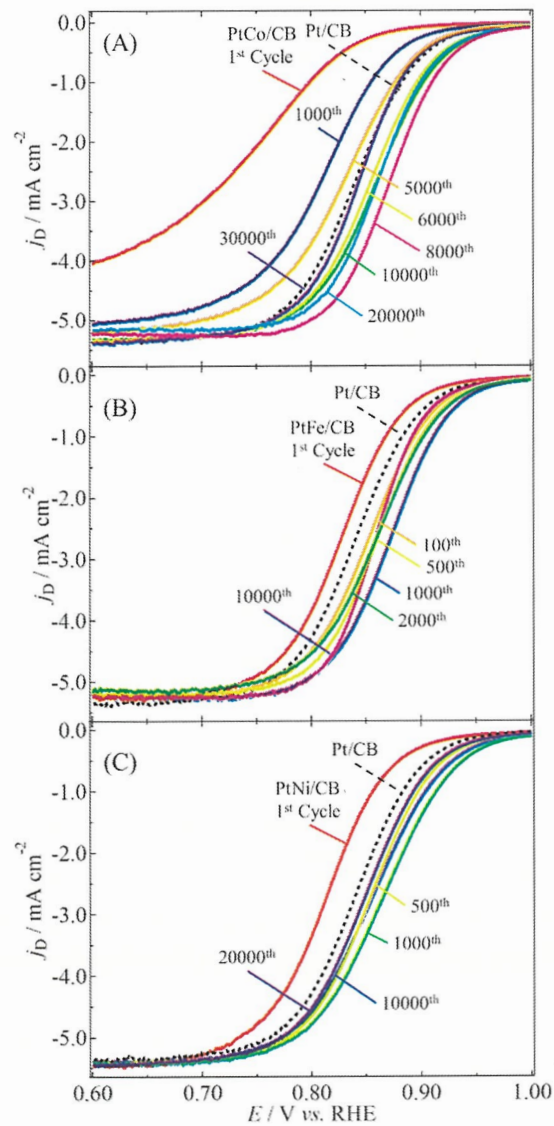


Fig. 4-5 (A) PtCo/CB, (B) PtFe/CB, (C) PtNi/CB および Pt/CB (点線)電極における ORR に関する回転電極ボルタモグラム。PtX/CB 電極は 1-30000 回の電位サイクルによる電気化学的な処理を行った。

4.1.2. PtX/CB の ORR 活性の評価

合成したサンプル、およびX元素の脱離のための電位サイクルを行ったサンプルのORRに関するCVの結果をFig. 4-5に示す。すべてのボルタモグラムにおいてPt/CBを用いたORRに関するボルタモグラムは点線で示している。

Table 4-1 PtX から X 元素を電気化学的に脱離させたサンプルの *d*-バンドセンターの値とそのサンプルの ORR 活性 (0.9 V vs. RHE における電流密度)。

Sample	Cycle number	Current density / mAcm ⁻² at 0.9 V (vs. RHE)	<i>d</i> -band center / eV
PtCo/CB	1	0.10	-4.04
	1000	0.27	-3.93
	5000	0.50	-3.87
	6000	1.00	-3.79
	8000	1.39	-3.72
	10000	1.04	-3.69
	20000	0.90	-3.63
	30000	0.51	-3.45
PtFe/CB	1	0.39	-4.00
	100	0.88	-3.88
	500	1.20	-3.83
	1000	1.40	-3.72
	2000	1.07	-3.64
	10000	0.99	-3.57
PtNi/CB	1	0.30	-3.83
	100	1.11	-3.80
	1000	1.39	-3.73
	10000	0.94	-3.61
	20000	0.82	-3.59
Pt/CB	1	0.59	-3.39

ORRに関する拡散限界電流はすべてのサンプルで、5-5.5 mA cm⁻²であった。この値はORRの4電子還元反応に相当する値である。脱離のための電位サイクルが進むに従って、ORRに関するボルタモグラムは正電位側にシフトし、ORR活性が向上していることが分かる。その後、それらのボ

ルタモグラムは、一転して負電位側にシフトし、ORR活性は減少した。ORR活性を示す指標として0.9 V (vs. RHE)における電流密度を用いると、最大活性はそれぞれPtCo : 1.04 (10000サイクル目)、PtFe : 1.40 (1000サイクル目)およびPtNi : 1.39 (1000サイクル目) mA cm⁻²であった。Pt/CBにおける活性は、0.59 mA cm⁻²であった。X元素を電気化学的に脱離させたサンプルのd-バンドセンターの値とそのサンプルのORR活性(0.9 V における電流密度)をTable 4-1に、ORR活性とサンプルのd-バンドセンターの関係をプロットしたものをFig. 4-6に示す。

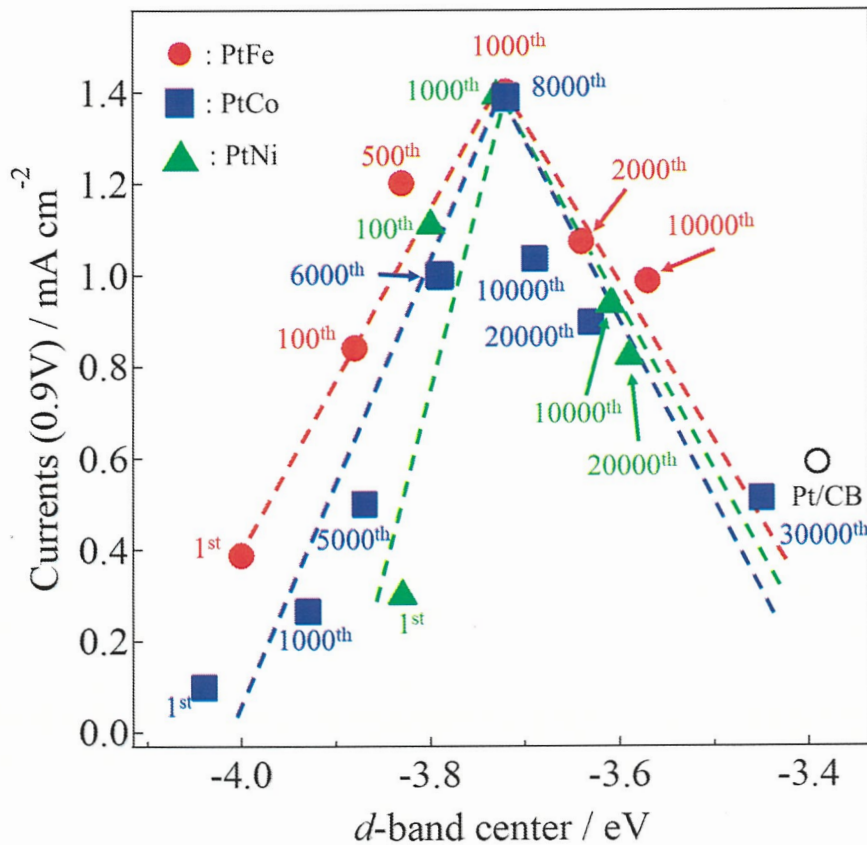


Fig. 4-6 PtCo/CB (●), PtFe/CB (■), PtNi (▲)および Pt/CB (○)の d-バンドセンターと ORR に関する電流密度(0.9 V (vs. RHE))の関係.

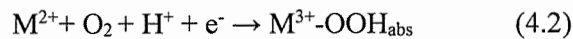
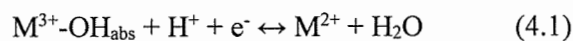
d-バンドセンターの値は、フェルミレベルからのエネルギー差として表示しているため、マイナスの値を取る。全てのPtX/CBのサンプルにおいて、*d*-バンドセンターとORR活性に関する関係は、上述した火山型のプロットの関係を示すことが確認された。各元素のポアリングの電気陰性度は、それぞれPt: 2.28、Co: 1.88、Fe: 1.83、Ni: 1.91である[1]。1サイクル後のPtXサンプルの*d*-バンドセンターの値を見てみると、電気陰性度が比較的小さいCoやFeは、Ptに電子をより供給するため*d*-バンドセンターの値が大きな値(*d*-バンドセンターの値はマイナスの値を取るため、ここでの大きい小さいは*d*-バンドセンターの絶対値)を示している。CoやFeの電気陰性度より大きな値を有するNiの場合には、*d*-バンドセンターの値がCoやFeの場合に比べて、小さな値を示している。これらは電気陰性度の値から考えられる*d*-バンドの位置の関係と一致している。火山型のプロットの関係における頂点は-3.7 eV付近に出ることがすべてのPtX/CBにおいて見られた。この結果は、ORRにはO₂が吸着するための最適な電子状態がPtにはあることを示していると考えることができる。*d*-バンドセンターの位置を、これまで報告されている値と比較するとPtの場合、DFT計算で求められた値は-2.3~-2.7 eV値である[2,3]。しかし、本研究でHAXPES測定を行った場合の値は-3.39 eVであり、DFT計算と大きな隔たりがある。実験的にXPSで求めたPtの*d*-バンドセンターは-3.0~-3.5 eVに位置するという報告が多くある[4,5]。Ptの*d*-バンドセンターの位置は、バルク、ナノ粒子、単結晶など様々な状態で大きく変わることがあり[6,7]、この値についてはいまだに様々な議論がされている。そこで本研究では、HAXPESで測定されたPtの*d*-バンドセンターと、その他のPtX触媒の*d*-バンドセンターとの差を議論することとした。火山型のプロットの関係における頂点の位置とPtの*d*-バンドセンターの値の差は0.34 eVである。我々の実験結果から観察されたこの差は、ORRに関する*d*-バンドセンターの代表的な論文であるStamenkovicらが示した実験結果と良く一致している[3]。しかし、彼らは火山型の関係における頂点付近の組成は、Pt₃Co、Pt₃Fe、Pt₃Niとしているが、上述したように本研究における頂点付近の組成は、Pt_{9.1}Co、Pt₅Fe、Pt_{3.8}Niであり、頂点組成付近の組成は従来のものと大きくずれている。また、彼らが示し

たDFT計算においてPtの*d*-バンドセンターとその他のPtX触媒の*d*-バンドセンターとの差は、0.2 eV程度であり[3]、彼らの論文の中でも実験結果と計算結果の間に差が見られている。この実験結果と計算結果の間に差が見られることについて考察してみると、Stamenkovicらの論文において示されている火山型のプロットの関係における頂点付近の組成は、計算においてはPt₃Co, Pt₃Fe, Pt₃NiのPtとXが3対1(元素比)の組成を用いて計算しているが、実験に用いたPt₃Co, Pt₃Fe, Pt₃Niなどの粒子表面組成がPt:X=3:1になっているということは確認されていない[3]。この点の実験結果と計算結果の間に差が見られる原因であると考えられる。本研究における頂点付近の組成は、Pt_{9.1}Co, Pt₅Fe, Pt_{3.8}Niであり、Stamenkovicらが考えたものよりPtリッチな表面である。Stamenkovicらの論文の実験結果と我々の実験結果が一致していることから推察すると、実際には、StamenkovicらのPt₃Co, Pt₃Fe, Pt₃Niの粒子表面は、Ptリッチ構造になっていたことが推察される。実際にPtX粒子を合成した時、表面にPtリッチ層(あるいはPtスキン層と言われている)が形成されていることが多く報告されており、その層がORR活性を向上させているという報告もある[8]。

次に各PtX/CBのプロットを結んだ線から考えると火山型のプロットの頂点の活性は、1.0-1.5 mA cm⁻²の範囲であり、火山型のプロットの頂点の位置で様々なORR活性が観察されることが分かった。また、同様に火山型のプロットの裾の部分でも同じ*d*-バンドセンターの値において、それぞれのPtX/CBにおいて違った活性を示している。つまり、サンプルが示す火山型のプロットの鋭角の度合いが、用いたX元素によって違ってきていることが見られる。これらの頂点における活性の大きさと火山型のプロットの鋭角の度合いの違いは、例えば、**Fig. 4-6**において示したようにX元素の脱離度合いによって、様々な表面構造が形成されており、これらの表面へのO₂、反応中間体および生成物の吸着に違いが見られることによると考えられる[9,10]。

4.1.3. まとめ

本研究では、PtCo, PtFe, PtNi 金属間化合物を用いて、これらの PtX から X 元素を電気化学的に溶出させ、様々な Pt と X の元素比のナノ粒子表面における ORR 活性を検討し、粒子表面の Pt の *d*-バンドセンターとの関係性を検討した。Pt の *d*-バンドセンターと ORR 活性は、これまで提唱されている火山型のプロットの関係を示すことが確認できた。また、これらの火山型のプロットの頂点は-3.7 eV 付近に位置し、頂点の活性は 1.0-1.5 mAcm⁻² と ORR 活性に大きな違いが見られた。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であり、火山型のプロットの頂点に触媒表面の *d*-バンドセンターの位置をチューニングすることにより、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。しかし、PtCo, PtFe, PtNi 金属間化合物を用いて作成した火山型のプロットの山の頂点において活性が一致しているが、それ以外の部分では位置せず、つまり、同じ *d*-バンドセンターの値でも違った ORR 活性が得られた。この原因は現在のところ不明であるが、近年、ORR 活性を解釈するときの *d*-バンドセンター理論に”Site-Blocking Effect” [11,12]などの新しい考えを付け加えることが必要であることが議論されてきている。Site-Blocking Effect とは、通常の電位の掃引によって触媒 M に吸着した O₂ は以下の反応を示す。



このとき、式(4.2)の反応が進行すると、酸素被膜として吸着した O₂ が触媒 M の表面に残留してしまう。酸素被膜は不可逆的な反応であるため、式(4.1)の反応を阻害してしまう。そのため、触媒活性の変化が非対称となってしまう。本研究における PtCo, PtFe, PtNi 金属間化合物のサンプル間で頂点以外の点が一致しない原因は、PtX から X 元素が段階的に溶出するときに形成す

る様々な表面構造が O₂ や、反応中間体などの吸着において、この”Site-Blocking Effect”が関連しているためなのではないかと考えている。また、各 XPS スペクトルの変化について、第二元素からの電子供与によって Pt の価電子帯のスペクトルが変化していると考えられるが、この結果において、第二金属の *d* 軌道における電子状態が Pt にどれだけの影響を与えているか判断できていない。これは現在の測定法(XPS など)ではナノ粒子全体の情報を得てしまうためコアシェル構造における内部的な情報も同時に得ているためである。そのため今後は、局所的な電子状態の情報を得る測定法の確立と共に、計算化学と実験により Pt の電子状態の変化について明らかにしていく必要がある。

4.2. PtPb/TiO_x/CSCNT における *d*-バンドセンターのチューニング

第3章において、Pt ナノ粒子を金属酸化物に担持させることにより、Pt ナノ粒子の *d*-バンドセンターの位置をチューニングすることで、ORR 活性をコントロールできることを明らかにした。また 4.1 項では、PtX における第二元素 X の PtX 内での量を調節することにより、Pt の *d*-バンドセンターの位置を変えることができることを明らかにしてきている。

本項では PtPb/TiO_x/CSCNT を用いて、担持体から Pt への電子供与、さらに Pb から Pt への電子供与を合わせることによる *d*-バンドセンターのチューニングができることを明らかにすることを目的とした。

4.2.1. PtPb/TiO_x/CSCNT のキャラクタリゼーション

Fig. 4-7 に(1) PtPb/TiO_x/CSCNT、(2) Pt/TiO_x/CSCNT、(3) Pt/CB 触媒および(7) CSCNT についての XRD 結果を示す。実線のバー(4)、(5)および(6)は PtPb、Pt および TiO₂(アナターゼ)の標準の

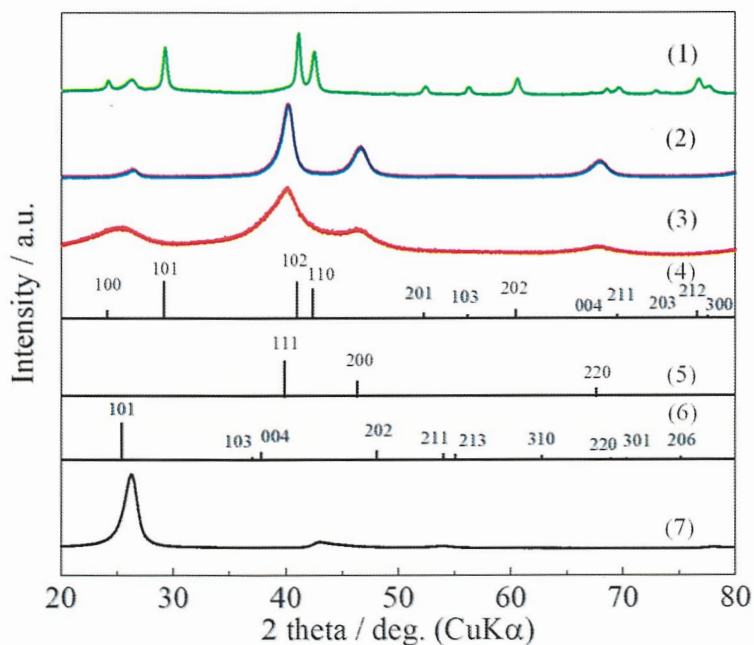


Fig. 4-7 (1) PtPb/TiO_x/CSCNT、(2) Pt/TiO_x/CSCNT、(3) Pt/CB、および(7) CSCNT サンプルの XRD パターン. (4-6): (4) PtPb、(5) Pt および(6) TiO₂(アナターゼ)の標準 XRD パターン.

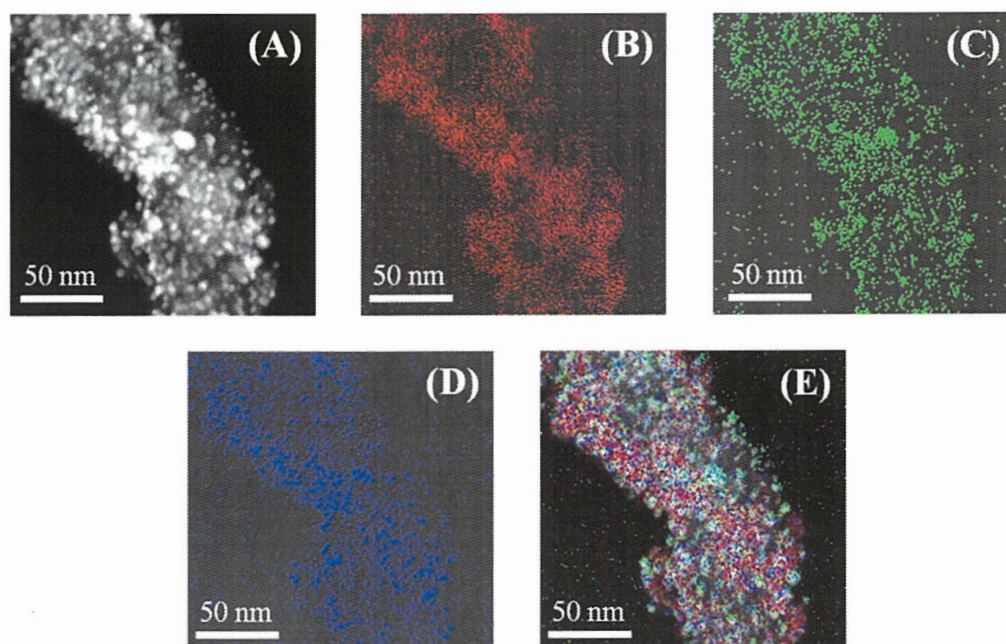


Fig. 4-8 (A) PtPb/TiO_x/CSCNT の HAADF-STEM 画像および(B) Ti, (C) Pt, (D) Pb, (E) それぞれの元素を合わせた像の EDS マッピング.

ピークパターンである。すべての XRD 結果から、それぞれ CSCNT から得られた回折に対応する 4 つの非常に小さなピークが見られる。CSCNT 上に TiO_x を形成して作製した(1) PtPb/TiO_x/CSCNT および(2) Pt/TiO_x/CSCNT は、CSCNT 上に形成された TiO_x が小さいサイズまたは非晶質構造を有するためピークとして非常に小さく **Fig. 4-7** 中では TiO₂ の回折ピークを確認できなかった。このようにして XRD 測定結果から TiO_x/CSCNT および CB 上の Pt および PtPb の担持を確認することができた。Pt と Pb イオンをポリオール還元剤で反応させた後の試料(1) は、Pt とは異なる 24.1、29.2、41.0、42.4、52.4 および 56.2° に特徴的な回折ピークを示し、それぞれ(100), (101), (102), (110), (201), (103), (202), (004), (100)の結晶面に割り当てられる[13-15]。観測されたピーク的一致によって、Pt と Pb で金属間化合物相が形成されていることが判明した。STEM 像と PtPb/TiO_x/CSCNT の組成マッピングは、Pt 元素と Pb 元素の混合を確認するために得られた(**Fig. 4-8**)。平滑化された表面上の TiO_x 部分および析出が見られる(**Fig. 4-8(A)**)。マッピン

グ画像(B-D)の比較から、Pb 元素は、CSCNT 表面上ではなく、PtPb においてのみ観察された。すなわち、Pb は、ポリオール法による還元では、CSCNT 上に形成されず、TiO_x/CSCNT 表面上の Pt と Pb 元素とが選択的に反応していることを確認した。TEM 像で観察した TiO_x 上に調製された PtPb の平均直径は 3.6 nm であると計算された。

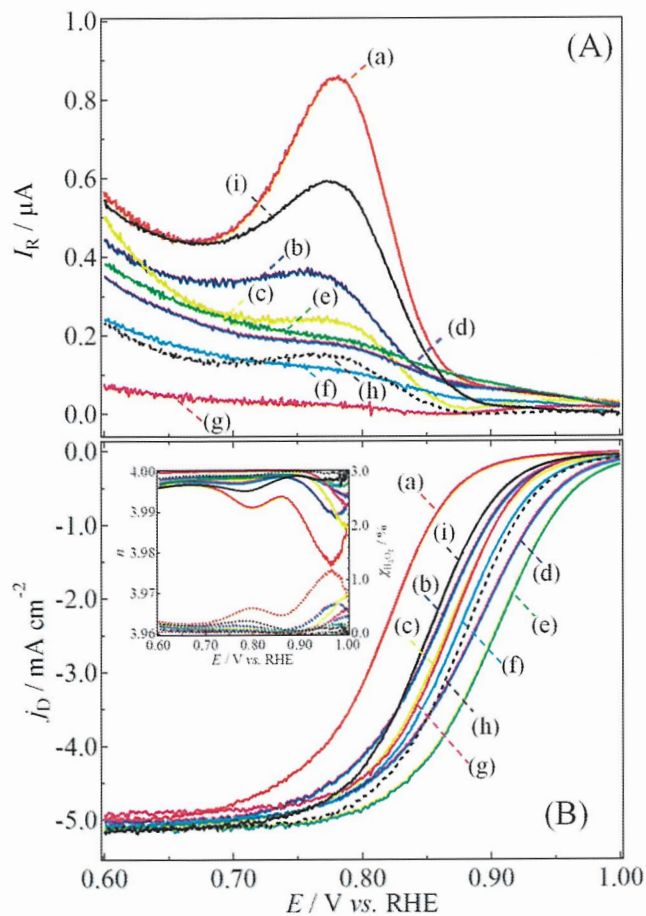


Fig. 4-9 回転リング(A)-ディスク(B) 電極(RRDE)法を用いて得られた ORR に関するボルタモグラム。(a)合成直後の PtPb/TiO_x/CSCNT、(b-g) 電気化学的に脱合金化された PtPb/TiO_x/CSCNT、(h) Pt/TiO_x/CSCNT および(i) Pt/CB。溶液組成: O₂ 飽和 0.1 M HClO₄、電位掃引速度: 5 mVs⁻¹、電極回転速度: 1600rpm。Pt リング電極電圧: 1.1 V(vs. RHE)。PtPb/TiO_x/CSCNT サンプルは、5 mVs⁻¹ で(b) 25、(c) 50、(d) 100、(e) 200、(f) 500 および(g) 1000 回の電位掃引を繰り返すことで Pb を PtPb から電気化学的に脱合金化させた。

4.2.2. PtPb/TiO_x/CSCNT の ORR 活性の評価

Fig. 4-9 は、O₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 溶液中における PtPb から Pb を電気化学的に脱合金化したサンプルにおける ORR に関する RRDE ボルタモグラムを示している。比較のために Pt/TiO_x/CSCNT および Pt/CB から得られた結果も示す。(B)は、回転ディスク電極の表面積を用いて計算されたディスク電流密度(j_d)を示し、対応する Pt リング電流(I_R)は、(B)に示されている。 n と $\chi_{H_2O_2}$ の値は(B)の挿入図に示されており、数値は Table 4-2 に示されている。

Table 4-2 0.1 M HClO₄ 溶液中で PtPb/TiO_x/CSCNT から電気化学的に Pb が脱合金化されたサンプルにおける ORR に関する電極触媒性能の比較. 比較として Pt/CB および Pt/TiO_x/CSCNT の ORR に関する結果も示している.

Samples	Onset potential / V ¹⁾	Half wave potential / V ¹⁾	Limiting disk current density / mA cm ⁻²	n at 0.6 V ¹⁾	n at 0.9 V ¹⁾	$\chi_{H_2O_2}$ (%) at 0.6 V ¹⁾	$\chi_{H_2O_2}$ (%) at 0.9 V ¹⁾
As-prepared PtPb/TiO _x /CSCNT	0.90	0.82	-5.0	3.996	3.989	0.21	0.53
a ²⁾	0.95	0.86	-5.1	3.997	3.997	0.72	0.13
b ²⁾	0.95	0.86	-5.1	3.996	3.999	0.18	0.03
c ²⁾	0.98	0.89	-5.1	3.997	3.999	0.13	0.06
d ²⁾	1.00	0.90	-5.1	3.997	3.999	0.14	0.06
e ²⁾	0.97	0.87	-5.1	3.998	3.999	0.09	0.05
f ²⁾	0.95	0.86	-5.0	3.999	4.000	0.03	0.00
Pt/TiO _x /CSCNT	0.97	0.88	-5.1	3.998	4.000	0.09	0.00
Pt/CB	0.94	0.85	-5.1	3.996	3.999	0.20	0.06

1) 電気化学測定の結果から評価 (Fig. 4-8)。

2) PtPb/TiO_x/CSCNT は、(a) 25、(b) 50、(c) 100、(d) 200、(e) 500、および(f) 1000 回の電位掃引によって電気化学的に脱合金化されている(Fig. 4-9)。

ORR の開始電位および半波電位は、(a)の 1 cycle と比較して掃引を重ねていくに従って向上し、200 cycle 後(e)の開始電位および半波電位は Pt/TiO_x/CSCNT より高電位側にシフトすることが分かった。これは、PtPb において電位を掃引させることで Pb の溶出が起これ、Pt の電子状態が ORR に対して最適な状態まで変化したからと考えられる。これは 500 cycle 以上の掃引を行った

後のサンプル((f)および(g))で、ORR 活性が低下していることから同様の考察が行える。以上の結果から、電位を掃引し、触媒の組成を変化させることによる表面組成と ORR 活性には何らかの相関があることが判明した。

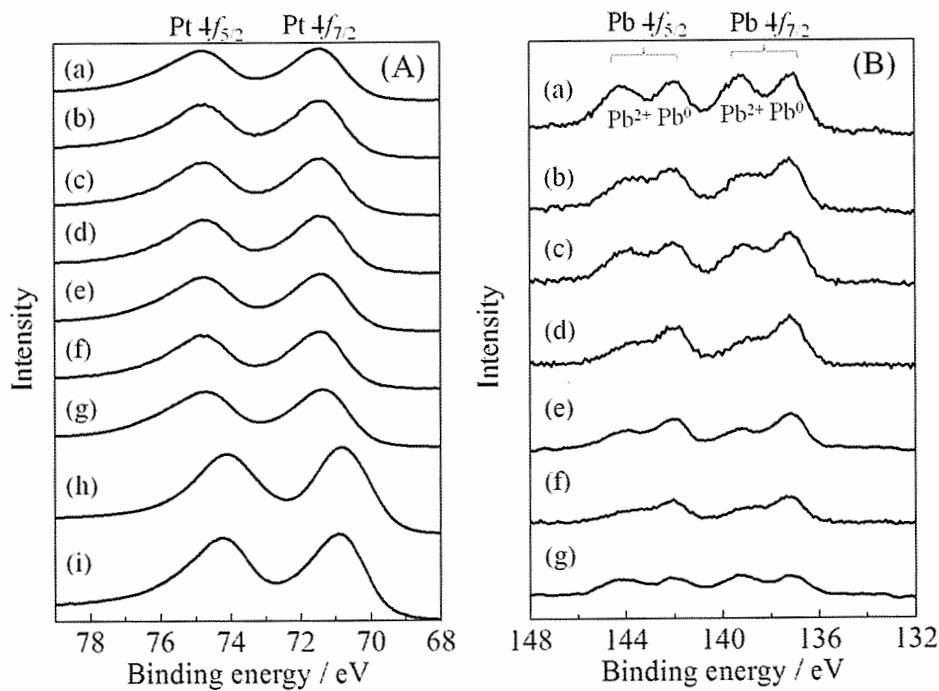


Fig. 4-10 (A)Pt および (B) Pb の 4f 領域の XPS プロファイル. (a) 合成直後の PtPb/TiO_x/CSCNT、(b) 25、(c) 50、(d) 100、(e) 200、(f) 500、(g) 1000 回の連続的な電位掃引サイクルによって電気化学的に Pb を脱合金化された PtPb/TiO_x/CSCNT、(h) Pt/TiO_x/CSCNT、(i) Pt/CB.

Fig. 4-10 に、電気化学的に脱合金化した PtPb/TiO_x/CSCNT 触媒について得られた(A) Pt 4f および (B) Pb 4f の XPS 結果を示す。PtPb/TiO_x/CSCNT の Pt 4f_{7/2} ピーク位置は 71.48 eV であり、Pt および PtPb 中の Pb 元素との電氣的相互作用による Pt/CSCNT のピーク(70.85 eV)に比べて若干高い結合エネルギー側にシフトしている。(b) 25、(c) 50、(d) 100、(e) 200、(f) 500 および(g) 1000 回の電位サイクルによって電気化学的に脱合金化された PtPb/TiO_x/CSCNT の Pt 4f_{7/2} 結合エネルギー(A) は、それぞれ(b) 71.47、(c) 71.47、(d) 71.47、(e) 71.44、(f) 71.47 および(g) 71.38 eV である。Pb 4f_{7/2} 結

合エネルギーピーク(B)については、PtPb/TiO_x/CSCNT の Pb 金属および Pb²⁺イオンに対応する 2 つのピーク、例えば 137.05 および 139.21 eV のピークを観測することができる。PtPb 表面上の Pb²⁺イオンの観察は、PtPb/TiO_x/CSCNT 触媒の調製後に空気雰囲気中に曝すことによって生じる Pb の酸化物層の形成に起因すると考えられる。(b)25、(c)50、(d)100、(e)200、(f)500 および(g) 1000 回電位掃引サイクルによって PtPb から Pb が電気化学的に脱合金化された PtPb/TiO_x/CSCNT 中の Pb 金属の Pb 4f_{7/2} 結合エネルギーは、それぞれ 137.05, 137.16, 137.13, 137.14, 137.16, 137.20 および 137.10 eV である。Pb 4f_{7/2} 結合エネルギーは、Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーとは異なり、明確な傾向を示さなかった。傾向が(B)に見られない理由は、サイクル掃引数の増加に伴って PtPb 中の Pb 元素の量が減少することであると考えられる。Pt と Pb の元素比は以下の式により算出した。S と A は、Pt と Pb の感度係数(Pt: 37.2, Pb: 53.0)および Pt 4f と Pb 4f 領域のピーク面積である。

$$\text{Pt 元素比}/\% = [S_{\text{Pt}} \times A_{\text{Pt}} / (S_{\text{Pt}} \times A_{\text{Pt}} + S_{\text{Pb}} \times A_{\text{Pb}})] \times 100 \quad (4-1)$$

$$\text{Pb 元素比}/\% = [S_{\text{Pb}} \times A_{\text{Pb}} / (S_{\text{Pt}} \times A_{\text{Pt}} + S_{\text{Pb}} \times A_{\text{Pb}})] \times 100 \quad (4-2)$$

Table 4-3 TiO_x/CSCNT 上の PtPb における Pt と Pb の元素比

Samples	Atomic % ¹⁾ (Pt : Pb)
As-prepared PtPb/TiO ₂ /CSCNT	43.6 : 56.4
a ²⁾	71.9 : 28.1
b ²⁾	72.6 : 27.4
c ²⁾	75.7 : 24.3
d ²⁾	75.9 : 24.1
e ²⁾	79.6 : 20.4
f ²⁾	85.1 : 14.9

1) XPS の結果から評価 (Fig. 4-10)

2) PtPb/TiO_x/CSCNT は、(a) 25、(b) 50、(c) 100、(d) 200、(e) 500、および (f) 1000 回の電位掃引によって電気化学的に脱合金化されている(Fig.4-9)

得られた結果を **Table 4-3** に示す。PtPb/TiO_x/CSCNT 表面の Pt と Pb の元素比(Pt/Pb)は、電位の印加によって減少する。電気化学的脱合金化中の PtPb/TiO_x/CSCNT からの Pb の溶解は、上記のように XPS 測定で確認することができた(**Fig. 4-10** および **Table 4-3**)。電位の印加の前後での PtPb の表面構造を比較するために、合成した PtPb/TiO_x/CSCNT および 200, 500 回電位掃引サイクルさせて表面処理した PtPb/TiO_x/CSCNT の HAADF-STEM 像を得た。これらの 2 つの脱合金化した触媒の平均粒径は 3.5 nm 程度であり、合成直後に測定した 3.6 nm とほぼ同じであるが、表面構造は電位を印加させた前後で明らかに変化していた(**Fig. 4-11**)。

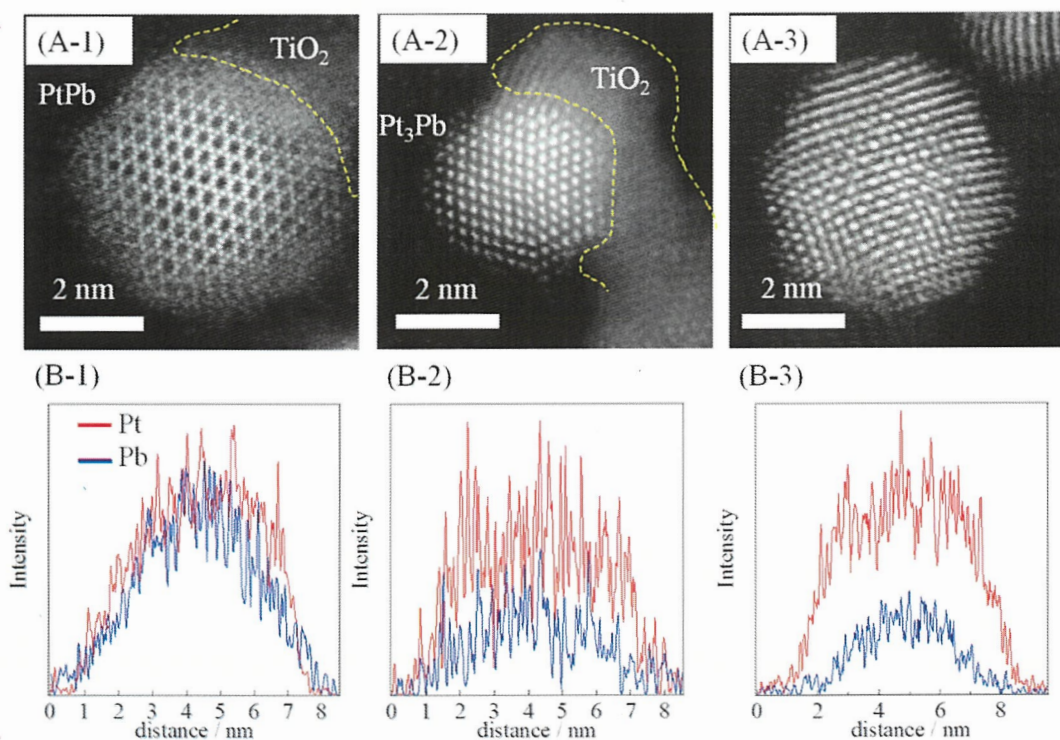


Fig. 4-11 (A)HAADF STEM 像および(B)Pt および Pb の EDS ラインプロファイル. (A-1、B-1)合成後の PtPb/ TiO_x/CSCNT、(A-2,3、B-2,3)電位掃引サイクル後の PtPb/TiO_x/CSCNT. (A-2、B-2)200 および(A-3、B-3)500 回電位掃引サイクルによって電気化学的に脱合金化された。

合成後の PtPb の HAADF-STEM 像(A-1)は、PtPb 金属間化合物の場合、原子配列が[111]方向の視野と一致することを示している。200回の電位掃引サイクル後のサンプルはPbの溶解によって、Pt₃Pbの金属間化合物相の原子配列を形成しており、表面構造がPtPb金属間化合物相からPt₃Pb金属間化合物相に変化していることが分かった。500回の電位掃引サイクル後のサンプル表面からはPb元素のさらなる溶解によって、Ptシェル-Pt₃Pbコアナノ粒子を形成している(Fig. 4-11(A-3))。EDS ラインプロファイル(Fig. 4-11(B-1、2 および 3))を、PtPb ナノ粒子の表面および内部領域におけるPtおよびPbの元素比を推定するために測定した。PtPb(Fig. 4-11(B-1))の場合、表面領域におけるPtとPbの元素比は、XPS分析(Table 4-3)から予想されるように約1:1であった。一方、200回の電位掃引サイクル後のPtPb(Fig. 4-11(B-2))は、表面および内部のPtとPbの元素比が約3:1であるため、Pt₃Pbとして観察された。さらに、500回の電位サイクル後のサンプルの場合、EDS ラインプロファイルは、Ptリッチ層の存在を示している。表面上に1~2 nm(Fig. 4-11(B-3))、すなわちPtシェルを有する金属間化合物Pt₃Pbを形成していることを示している。これらのSTEM-EDSの結果は、電位掃引サイクルによるPbの溶出が、PtおよびPb元素で異なる表面構造を生成したことを示している[16]。したがって、PtPbの表面構造における差異は、合成直後の触媒と電気化学的に脱合金化された触媒との異なるORR活性と密接に関連していると結論付けることができる(Fig. 4-11 および Table 4-3)。Fig. 4-12 に電気化学的に脱合金化されたPtPb/TiO_x/CSCNT、Pt/TiO_x/CSCNT および Pt/CB の価電子帯領域におけるXPS結果を示す。この図から、XPS結果は触媒によって大きく変化し、上記で検討した触媒で異なるdバンドセンターを有していることが示唆される。PtPb/TiO_x/CSCNT、Pt/TiO_x/CSCNT および Pt/CB 触媒のORR活性をFig. 4-12のdバンドセンターの値に対してプロットし、dバンドセンターとORR活性との関係をプロットした(Fig. 4-13)。CB上のPtナノ粒子(i)に比べて、Ptナノ粒子をTiO_xに担持させると、Ptナノ粒子のdバンドセンターがダウンシフトする(h)。しかし、dバンドセンターがダウンシフトは、ORRの最大活性を示すまではdバンドセンターをシフトすることができない。

そこで、Pt ナノ粒子を PtPb 金属間化合物にすることにより、*d*-バンドセンターは、ORR 活性が最大になる *d*-バンドセンターの位置から大きくダウンシフトしている(a)。ORR 活性が最大になる *d*-バンドセンターの位置から徐々に Pb を電気化学的に溶出させていけば、*d*-バンドセンターの値は低エネルギー側へシフトして行き、ORR 活性が最大になる *d*-バンドセンターの位置に到達することができると考えられる。

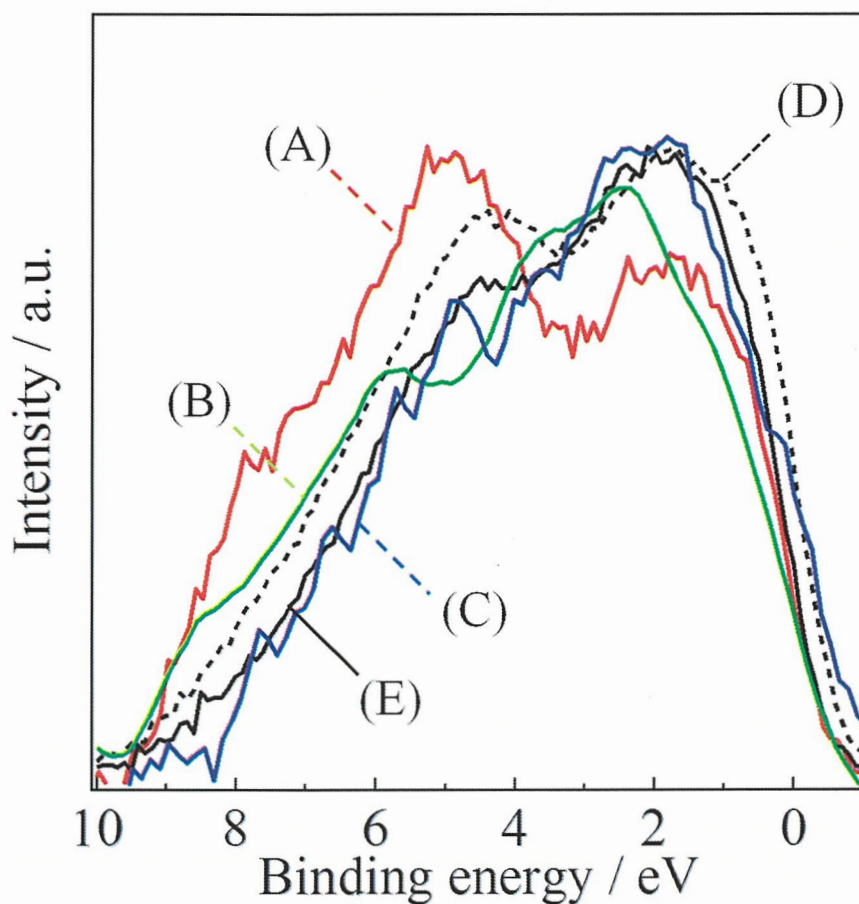


Fig. 4-12 (A) サイクル前の PtPb/TiO_x/CSCNT、(B, C) サイクル後の PtPb/TiO_x/CSCNT、(D) Pt/TiO_x/CSCNT および (E) Pt/CB の価電子帯領域の XPS プロファイル. (B, C) のサンプルは (B) 200 回および (C) 500 回の電位掃引によって脱合金化されている.

また、電気化学的に脱合金化された PtPb/TiO_x/CSCNT 触媒の ORR 活性(0.9 V vs. RHE での電流値)は、脱合金化における電位サイクル数と共に劇的に変化し、200 回の電位掃引サイクルでその最大値に達し(*d*-バンドセンターの値は 3.67 eV)、サイクルを 200 回から 1000 回に増加させると逆に減少することが見られる。その結果、ORR 活性と *d*-バンドセンターとの関係は、Pt 合金 (PtX, X: 第二元素)触媒[17]の場合と同様に、いわゆる火山型のプロットとして表すことができた。さらに、火山型プロットの頂点は、200 回の電位掃引によって得られた Pt₃Pb 触媒であった。

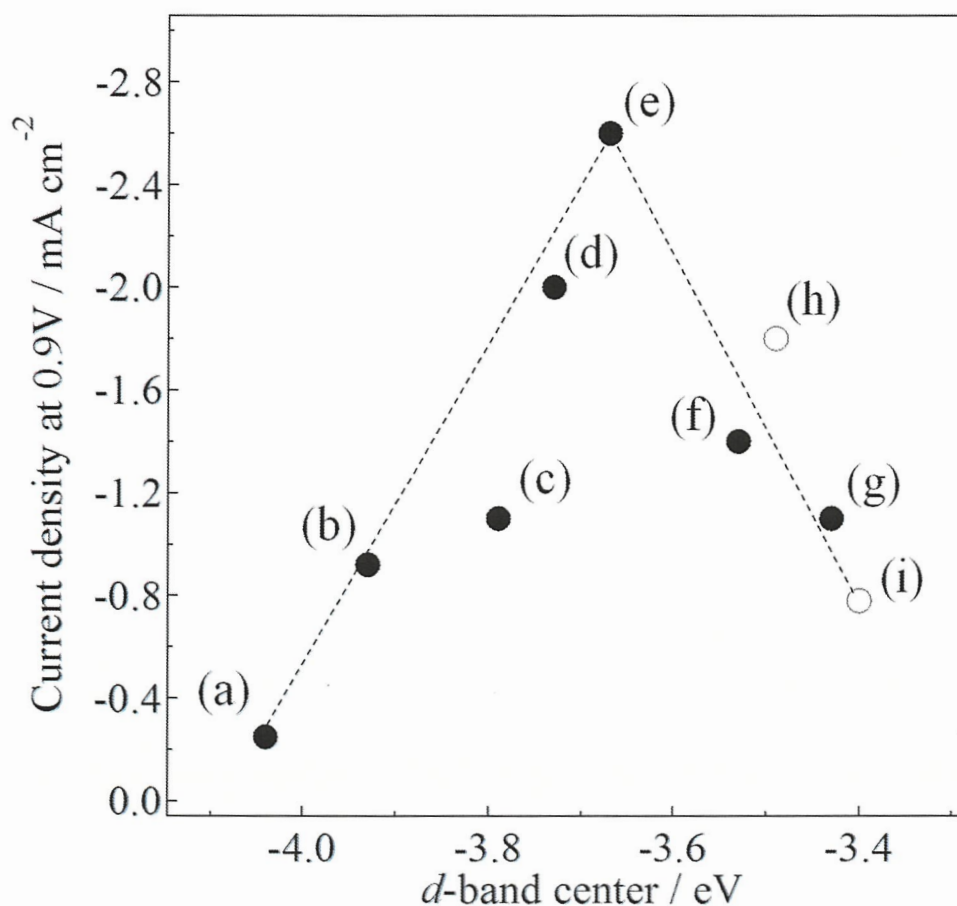


Fig. 4-13 ORR 反応に関する電流密度(0.9 V (vs. RHE))と *d*-バンドセンターの関係図. (a) 合成後の PtPb/TiO_x/CSCNT、(b) 25、(c) 50、(d) 100、(e) 200、(f) 500、(g) 1000 回の電位掃引で脱合金化された PtPb/TiO_x/CSCNT、(h) Pt/TiO_x/CSCNT および(i) Pt/CB.

その d -バンドセンターの値は、Pt/CB (-3.40 eV) や Pt/TiO_x/CSCNT (-3.49 eV) より 0.2 および 0.3 eV 程度ダウンシフトしている。理論的に求められている最適な d -バンドセンターの値は Pt 触媒から 0.2 eV 低エネルギー側へシフトした場合で[18,19]、今回実験で求められた d -バンドセンターの値はその値に一致している。以上の関係を模式的に示したものを Fig. 4-14 に示す。

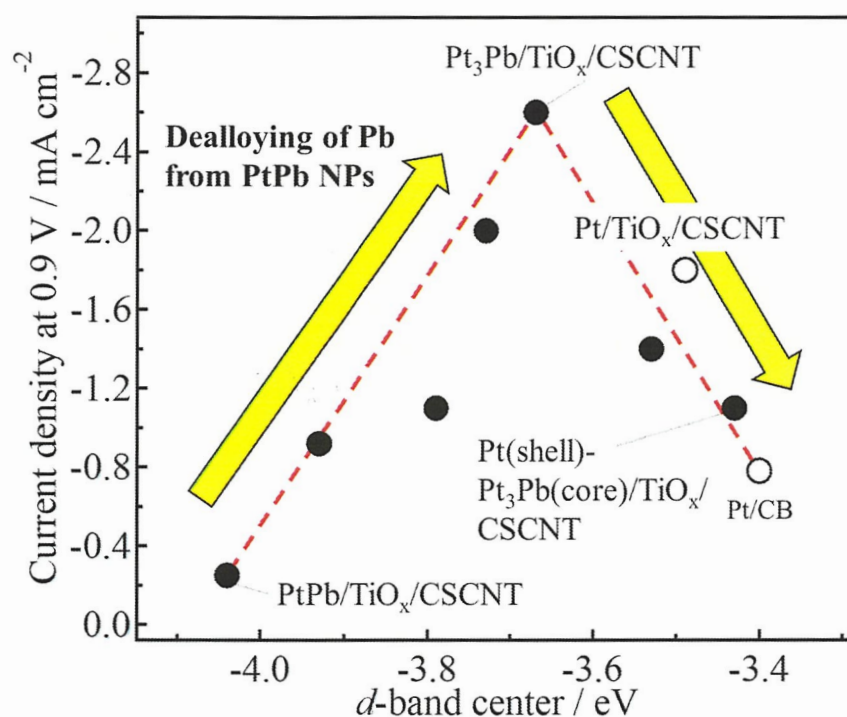


Fig. 4-14 d -バンドセンターと ORR 反応の 0.9 V(vs. RHE)での電流密度との関係の模式図

Pt/CB と ORR 活性が最大の値を示すサンプルの間の d -バンドセンターの位置の差は 0.2 eV であり、この値は、本研究で検討を行った Pt/MO_x/CSCNT, PtX/CB, PtPb/TiO_x/CSCNT において共通していた。この点は、非常に重要な点を示していると考えられる。最大電流値は、Pt/MO_x/CSCNT, PtX/CB, PtPb/TiO_x/CSCNT においてまちまちである。この点は、Pt ナノ粒子の平均粒径が金属酸化物、CB、TiO_x上に担持することで変化していることによると考えられる。

4.2.3. まとめ

本章では、第3章、第4章1項に続き、ORR活性とPtの*d*-バンドセンターとの関係を示す火山型のプロットについて検討を目的に、PtPb/TiO_x/CSCNTを用いて検討を行った。電気化学的にPtPbからPbを溶出させることで、それぞれ違う*d*-バンドセンターの値を有するサンプルを調製した。PtPbからPbを溶出させることによって、Pt₃Pb金属間化合物、Pt₃Pb(core)-Pt(shell)構造と変化していく中で、Pt₃Pb金属間化合物表面で、ORR活性が最大の値を示した。同時に*d*-バンドセンターのアップシフトが見られ、ORR活性と*d*-バンドセンターの間に火山型の関係が見られた。また、ORR活性が最大の値を示す*d*-バンドセンターの位置は、Pt/CBにおける*d*-バンドセンターの位置から0.2 eV程度のところに位置することが明らかとなった。この値は、本研究で検討を行ったPt/MO_x/CSCNT, PtX/CB, PtPb/TiO_x/CSCNTにおいて共通していた。この値は、Pt表面のO₂との相互作用に関するものであるため、Ptナノ粒子を担持する物質がPt/MO_x/CSCNT, PtX/CB, PtPb/TiO_x/CSCNTと変わろうとも一定の値であることは想定されたことと一致している。一方で、今回の測定において、Pb単体での電子状態についての議論はできていない。これは、ナノ粒子の表面にいるPbの状態を測定しようとしても、PtPb全体のスペクトルに埋もれてしまい、Pb単体のスペクトルを分離することが困難だからである。また、上記の理由からコアシェル構造となった場合、内部のPt₃Pbが表面のPtに対してどれだけの電子的影響を与えているのかを今回の測定では判別することはできない。そのため、今後はより局所的な電子状態を測定する方法を見出し、DFT計算などによってこれらの考察が正しいかどうかの確認が必要であると考えられる。加えて、Pdなどの様々なORR活性を有する触媒などにおいて検討を行って、最大活性を示すときの*d*-バンドセンターが系統的に変わっていくかの検討が必要であると考えられる。

4.3. 参考文献

- [1] J.E. Huheey, E. A. Keiter; R. L. Keiter, "Inorganic chemistry : principles of structure and reactivity 4th edition.", *Harper Collins*, New York (1993).
- [2] F. H. B. Lima, J. Zhang, M. H. Shao, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, E. A. Ticianelli, R. R. Adzic, "Catalytic Activity-*d*-Band Center Correlation for the O₂ Reduction Reaction on Platinum in Alkaline Solutions.", *J. Phys. Chem.*, **111**, 404–410 (2007).
- [3] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, "Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure.", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 2897–2901 (2006)
- [4] T. Hofmann, T. Yu, M.H. Folse, L. Weinhardt, M. Bär, Y. Zhang, B. V. Merinov, D. J. Myers, W. A. Goddard III, C. Heske, "Using Photoelectron Spectroscopy and Quantum Mechanics to Determine *d*-Band Energies of Metals for Catalytic.", *J. Phys. Chem. C*, **116**, 24016–24026 (2012).
- [5] M.V. Castegnaro, W. J. Paschoalino, M. R. Fernandes, B. Balke, M. C. M. Alves, E. A. Ticianelli, J. Morais, "Pd-M/C (M = Pd, Cu, Pt) Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium: Correlating the Electronic Structure with Activity.", *Langmuir*, **33**, 2734–2743 (2017).
- [6] M.T. Gorzkowski, A. Lewera, "Probing the Limits of *d*-Band Center Theory: Electronic and Electrocatalytic Properties of Pd-Shell–Pt-Core Nanoparticles.", *J. Phys. Chem. C*, **119**, 18389–18395 (2015).
- [7] E. Toyoda, R. Jinnouchi, T. Hatanaka, Y. Morimoto, K. Mitsuhashi, A. Visikovskiy, Y. Kido, "The *d*-band structure of Pt nanoclusters correlated with the catalytic activity for an oxygen reduction reaction.", *J. Phys. Chem. C*, **115**, 21236–21240 (2011).
- [8] Y. Bing, H. Liu, L. Zhang, D. Ghosha, J. Zhang, "Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEMfuelcelloxygenreduction reaction.", *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2184–2202 (2010).

- [9] J. Li, A. Alsudairi, Z.-F. Ma, S. Mukerjee, Q. Jia, “Asymmetric Volcano Trend in Oxygen Reduction Activity of Pt and Non-Pt Catalysts: In Situ Identification of the Site-Blocking Effect.”, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 1384–1387 (2017).
- [10] Q. Jia, J. Li, K. Caldwell, D. E. Ramaker, J. M. Ziegelbauer, R. S. Kukreja, A. Kongkanand, S. Mukerjee, “Circumventing Metal Dissolution Induced Degradation of Pt-Alloy Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Revealing the Asymmetric Volcano Nature of Redox Catalysis.”, *ACS Catal.*, **6**, 928–938 (2016).
- [11] C. Leroux, M.C. Cadeville. V. P. Bohnes, G. Indent, F. Hinz, “Comparative investigation of structural and transport properties of L10 NiPt and Copt phases; the role of magnetism.”, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **18**, 2033–2051 (1988).
- [12] D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, “Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core–shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts.”, *Nat. Mater.*, **12**, 81–87 (2013).
- [13] C. Roychowdhury, F. Matsumoto, P. F. Mutolo, H. D. Abruña, F. J. DiSalvo, “Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Activity of PtBi Nanoparticles Prepared by the Polyol Process.”, *Chem. Mater.*, **17**, 5871–5876 (2005).
- [14] L. R. Alden, C. Roychowdhury, F. Matsumoto, D. K. Han, V. B. Zeldovich, H. D. Abruña, F. J. DiSalvo, “Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Activity of PtPb Nanoparticles Prepared by Two Synthetic Approaches.”, *Langmuir*, **22**, 10465–10471 (2006).
- [15] F. matsumoto, C. Roychowdhury, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, “Electrocatalytic Activity of Ordered Intermetallic PtPb Nanoparticles Prepared by Borohydride Reduction toward Formic Acid Oxidation.”, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B148–B154 (2008).
- [16] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H.

Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, “Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts.”, *Nat. Chem.*, **2**, 454–460 (2010).

[17] D. Wang, H. L. Xin, H. Wang, Y. Yu, E. Rus, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, “Facile Synthesis of Carbon-Supported Pd–Co Core–Shell Nanoparticles as Oxygen Reduction Electrocatalysts and Their Enhanced Activity and Stability with Monolayer Pt Decoration.”, *Chem. Mater.*, **24**, 2274–2281 (2012).

[18] B. Hammer, J.K.Nørskov, “Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces.”, *Surf. Sci.*, **343**, 211–220 (1995).

[19] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, “Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals.”, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **115**, 421–429 (1997).

第5章 総括

(1) Pt/TiO_x/CSCNT の電極触媒特性と耐久性の向上

本検討において、Pt/TiO_x/CSCNT は、Pt/CB に比べて ORR 活性の向上と触媒の耐久性が高いことを明らかにした。触媒の耐久性の向上に関しては、Pt ナノ粒子の析出状態において生じた影響であると考えられる。TEM を用いた観察を行い、CSCNT のエッジ面にコーティングした TiO_x は微粒子もしくはアモルファスの状態で担持し、凹凸が激しいことが判明した。また、光電着法を用いて、TiO_x の表面に Pt を析出させることで、TiO_x 表面に埋め込まれる形で Pt ナノ粒子が析出していることが確認できた。TiO_x の還元サイトの結晶面に対し、Pt の結晶面も平行になるよう析出していることも観察された。電位変化による Pt ナノ粒子の移動及び凝集は、上記のような TiO_x 表面の粗さ、および Pt ナノ粒子が TiO_x の結晶面と一致しながら析出することによって抑えることができた。さらに、高電位を印加した場合でも高い ORR 活性を保持していた。カーボン担持体の場合、表面が高電位を印加する際にカーボンが酸化されてしまい、Pt ナノ粒子がカーボン担持体から脱落してしまうことがある。あるいは、カーボン表面の面積が減少し、Pt ナノ粒子同士の距離が縮まることによって、Pt 粒子同士の凝集が引き起こされてしまう。結果的に ORR 活性が低下し、H₂O₂ 生成率が上昇してしまう傾向が見られた。本研究で合成した Pt/TiO_x/CSCNT の Pt は表面の TiO_x 自体が非常に安定であるため、高電位の印加でも表面が酸化されず Pt ナノ粒子の凝集を抑制することが TEM 及び HAADF-STEM における表面観察で判明した。粒子径の変化は Pt/CB の場合、約 1.5 倍程度増大していたが、Pt/TiO_x/CSCNT の場合には、粒子径は変化がほとんど見られなかった。本研究から、従来の CNT ではなく、CSCNT を用いて TiO_x などの金属酸化物をコーティングさせ、その表面上に Pt ナノ粒子を担持させることは、耐久性を向上させるのに非常に有効な方法であることが判明した。また、ORR 活性の向上に関しては、Pt/CB より Pt/TiO_x/CSCNT に担持した Pt 粒子の方が高い活性を有することが観察された。その理由を当初は、Pt の界面に露出している結晶面によるものと判断していた。実際、Pt/TiO_x/CSCNT の Pt ナノ粒子は Pt/CB の Pt ナノ粒子とは異なり、結晶面において TiO_x の結晶面

と Pt の結晶面が平行になるように担持しているため、露出する結晶面に偏りが見られた。それらは、酸性溶液中で測定されたサイクリックボルタモグラムのピークで判別ができる。さらに HAADF-STEM 像から露出している結晶面の割合を算出すると、TiO_x 上に担持した Pt は {111} : {100} : {110} : {311} = 57 : 33 : 6 : 4 の割合で露出している。市販されている Pt/CB は {111} : {100} : {110} : {311} ; 74 : 14 : 9 : 3 の割合で露出していることから、(100)面における露出面積の割合が増大していることが明らかとなった。しかし、理論的に高活性を有する Pt の結晶面は(111)面であり、今回の結果と相違が見られた。このことから、ORR 活性の向上は露出している結晶面の割合によるものでなく、Pt ナノ粒子と TiO_x 間の界面で起こる電子的な相互作用によるものであると結論した。

(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

MO_xの種類を変えることによって、Pt の *d*-バンドセンターをチューニングし、ORR 活性をコントロールすることを目的に、様々な遷移金属酸化物を用いて検討を行った。Pt/TiO_x/CSCNT の場合、XPS における Pt 4*f* 軌道のピークを見ると、TiO_x 上に担持した Pt ナノ粒子からはピークシフトが見られ、TiO_x との電子的相互作用があることが示唆された。同様にそれぞれの金属酸化物における Pt ナノ粒子の価電子帯領域の電子状態を測定したところ、Pt の 5*d* 軌道において電子状態の変化が確認できた。このことから、Pt の 5*d* 軌道の電子状態の変化の指標である *d*-バンドセンターを算出したところ、Pt/TiO_x/CSCNT の Pt ナノ粒子は、Pt/CB の Pt ナノ粒子と比較して *d*-バンドセンターが約 0.1 eV 低エネルギー側へシフトしていることが判明した。価電子帯領域における電子状態の変化は ORR 活性との相関が見られることが報告されていたことから、Pt/TiO_x/CSCNT の ORR 活性向上は、Pt ナノ粒子が TiO_x 上に担持することによる Pt の 5*d* 軌道の電子状態の変化であると結論付けた。また、上記の結果から、Pt の 5*d* 軌道の電子状態を変化させることは ORR 活性を向上させるために非常に重要なファクターであると示唆される。担持体

を TiO_x 以外の金属酸化物に変更し、Pt を担持させることで Pt- MO_x 間での電子的相互作用によって、Pt の $5d$ 軌道の電子状態を変化させることによる ORR 活性の変化を測定したところ、金属酸化物を変更することで、Pt の $5d$ 軌道の電子状態が変化し、ORR 活性にも変化が生じることが確認された。本研究では、Pt/ NbO_x /CSCNT が ORR 活性と Pt ナノ粒子の d -バンドセンターの関係において、火山型のプロットの頂点に位置した (ORR 活性が最大の値を示した) 関係性を見出すことができた。以上のことから、金属酸化物担持体を変更することで d -バンドセンターを変化させることができ、ORR の活性をコントロールできることを明らかにした。

(3) Pt/ $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ における $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ を用いた Pt 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

前項(2)の結果から、金属酸化物上への Pt ナノ粒子の担持により、Pt ナノ粒子の d -バンドセンターのチューニングにより、ORR 活性が向上させることができた。一方で、金属酸化物担持体では、最適な d -バンドセンターの位置に Pt ナノ粒子の電子状態をチューニングすることができなかった。そこで本検討では、Pt 触媒の ORR 活性を向上させるために、Pt ナノ粒子を担持する様々な遷移金属酸化物 (MO_x ; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Y}$, および Zr) と二種類の遷移金属イオン (M_1 および M_2) の前駆体から合成した遷移金属酸化物複合材料 ($\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$, $\text{M}_1, \text{M}_2 = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}$) を用いて、ORR 活性と Pt ナノ粒子の d -バンドセンターの関係に関する火山型のプロットを検討した。STEM の結果から、nm レベルで M_1 と M_2 が混合した M_1 と M_2 の複合金属酸化物の形成が確認できた。どの $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ においても CSCNT 上への Pt ナノ粒子の担持が確認でき、光電着法を用いた還元法を用いることによって $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ 上に Pt ナノ粒子を担持させることが可能であることが判明した。Pt の電子状態の変化は HAXPES などを使用して電子状態の変化を測定した報告が多くあったが、本研究では STEM-EELS を使用し、Pt- $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ 間の電子状態変化を局所的に観察することができた。Pt ナノ粒子を金属酸化物上へ担持させることで SMSI 効果により、 $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ から Pt ナノ粒子への電子供与を示唆する結果が得られた。使用された MO_x および $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ 担持

体の種類、および $M_1M_2O_x$ の M_1 と M_2 の元素比を変化させることにより、Pt の d -バンドセンターのチューニングができた。また、Pt/CB の ORR 活性と比較して、 d -バンドセンターがダウンシフトするごとに ORR 活性が徐々に増加し、最大の活性を示したのちに、 d -バンドセンターのダウンシフトとともに ORR 活性も徐々に減少していく傾向が見られ、火山型の関係が ORR 活性と d -バンドセンターの間に確認することができた。また、ORR 活性が最大の値を示した Pt/TiNbO_x(Ti:Nb = 1:6.6)/CSCNT 触媒では、 d -バンドセンターの値が -3.59 eV の位置であることが判明した。

(4) PtX/CB 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

前項までの結果から、Pt の d -バンドセンターと ORR 活性に関係に関して、担持体である MO_x を変えることによって、火山型の関係性を得ることができた。これまでの Pt 系合金の研究では、PtCo や Pt₃Co などの決められた組成比の触媒を合成し、触媒の電子状態の変化を報告されていたが、本研究では、Pt の電子状態を変化させる方法として、Pt と X 元素を合金化あるいは金属間化合物化することを検討した。PtX 合金触媒を用いて、PtX から X 元素を電気化学的に溶出させ、同一の触媒において様々な Pt と X の元素比の ORR 活性を追跡し、PtX の元素比ごとの Pt の d -バンドセンターとの関係性を検討した。この場合においても、Pt の d -バンドセンターと ORR 活性は、火山型の関係を示すことが確認できた。また、それぞれの PtX の d -バンドセンターの値が -3.7 eV 付近で最大の ORR 活性を示し、そのときの ORR 活性は 1.0-1.5 mAcm⁻² と試料ごとに大きな違いが見られた。この結果から、Pt の d -バンドセンターの位置が ORR 活性を決定する要因であり、 d -バンドセンターの値を最適な位置になるように触媒を調製することにより、ORR 反応の最大活性を得られることができた。しかし、PtX を用いて作成した火山型のプロットにおいて、最大活性を示す d -バンドセンターの値は一致しているが、最大活性までのプロットの傾きがそれぞれの PtX で一致せずに、様々な傾きを持っていた。この原因は現在のところ不明で

あるが、近年、ORR 活性を解釈するときの *d*-バンドセンター理論に”Site-Blocking Effect”などの新しい考えを付け加えることが必要であることが議論されている。本研究における PtX のサンプル間で、最大活性以外の点が一致しない原因は、PtX から X 元素が段階的に溶出するときに形成する様々な表面構造が O₂ や、反応中間体などの吸着において、この”Site-Blocking Effect”が関連しているためなのではないかと考えている。

(5) PtPb/TiO_x/CSCNT 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

前述したように、*d*-バンドセンターのシフトと ORR 活性向上には相関性が見られることから、今回の研究では PtPb/TiO_x/CSCNT 触媒において、電位を印加することによる PtPb から Pb を溶出させることで、同一触媒において *d*-バンドセンターに変化を与えることで、ORR 活性と *d*-バンドセンターとの間の関係性を検討した。PtPb/TiO_x/CSCNT 触媒を、0.1 M HClO₄ 水溶液(Ar 飽和)中で電位のサイクルを繰り返すことによって、PtPb から電気化学的に Pb を溶出させた。XRD、XPS および STEM の観察からは、この脱合金化処理が PtPb からの Pb の溶出をもたらし、その結果、異なる表面構造へ変化していくことがわかった。PtPb 金属間化合物から Pt₃Pb 金属間化合物、さらに電位のサイクルを重ねることで Pt₃Pb コア-Pt シェル構造へ元素比および結晶構造の変化をもたらすことが確認された。このような元素比および結晶構造の変化は、XPS から価電子帯領域における触媒の電子状態に大きな変化を生じさせていることが判明した。今までの研究では報告されていなかった、同一の試料に対して電位掃引を行い、第二元素を溶出させることによる組成変化と結晶構造、および ORR 活性の変化を系統的に追跡することができた。その結果、電気化学的に脱合金化された PtPb/TiO_x/CSCNT 触媒について、ORR 活性と *d*-バンドセンターとの間に火山型の関係が成立することを見出した。

業績

学術雑誌等に発表した論文(査読有り)

- [1] **Fuma Ando**, Takao Gunji, Hikaru Fujima, Tsuyoshi Takeda, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Futoshi Matsumoto, “Preparation of PtPb/TiO₂/Cup-Stacked Carbon Nanotube Composite for Enhancement of Electrocatalytic Reaction of Oxygen Reduction Reaction.”, *Chem Lett.*, **44** (12), 1741–1743(2015).
- [2] **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 Trans.*, **72** (33), 53–62 (2016).
- [3] **Fuma Ando**, Toyokazu Tanabe, Takao Gunji, Takashi Tsuda, Shingo Kaneko, Tsuyoshi Takeda, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, “Improvement of ORR Activity and Durability of Pt Electrocatalyst Nanoparticles Anchored on TiO₂/Cup-Stacked Carbon Nanotube in Acidic Aqueous Media.”, *Electrochim. Acta*, **232**, 404–413(2017).
- [4] **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 Appl. Nano Mater.*, **1**, 2844–2850 (2018).
- [5] **安藤 風馬**, 田邊 豊和, 郡司 貴雄, 松本 太, 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).
- [6] **Fuma Ando**, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Isao Fukano, Héctor Abruña, Jianfei Wu, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, “Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt by Tuning its *d*-Band Center via Transition Metal Oxide Support Interactions.”, *ACS Catal.*, **11** (15), 9317–9332 (2021).

謝辞

六年間にわたって、研究及び博士論文作成にあたり、松本 太 教授、郡司 貴雄 特別助教、持田 由幸 特別研究員、大坂 武男 客員教授、佐藤 祐一 名誉教授らの多大なる御指導、御助力頂きましたことを深く感謝申し上げます。研究におけるサンプル提供をしてくださいました三恵技研工業株式会社の皆様には多大なる御協力を頂きましたことを深く感謝申し上げます。合成装置を使用させて頂いた引地 史郎 教授、並びに引地研究室の皆様には多大な御支援を頂きましたことを深く感謝申し上げます。TEM-EELS 装置および EELS の原理をご指導くださった東北大学多元物質科学研究所の寺内 正己 教授、佐藤 庸平 准教授、森川 大輔 助教並びに寺内研究室の皆様には多大な御支援を頂きましたことを深く感謝申し上げます。JEM-ARM200CF を使用および指導くださった九州大学超顕微解析研究センターの工藤 昌輝 学術研究員並びに超顕微解析研究センターの皆様には多大な御支援を頂きましたことを深く感謝申し上げます。XRD 測定装置および TG-DTA 測定装置を使わせて頂いた本橋 輝樹 教授、斉藤 美和 特別助教並びに本橋研究室の皆様には多大な御支援を頂きましたことを深く感謝申し上げます。工学研究所での SEM 観察、TEM 観察、ICP 測定につきまして、萩原 健司 技術員、金子 信悟 技術員に御指導、御助力頂きましたことを深く感謝申し上げます。本研究において、研究や様々な面で御指導して頂いた防衛大学校 田邊 豊和 講師、三恵技研工業株式会社 竹田 剛士さん、半田 雅恵さんに深く感謝申し上げます。本研究は特別研究員奨励費 18J20219 の助成を受けたものです。また、本研究の一部は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォーム(NMCP)の支援を受けて実施されました。NMCP の担当してくださった竹口雅樹氏および TEM 使用の指導をしてくださった伊坂 紀子氏に深く感謝いたします。そして、七年間共に研究を行ってきた松本研究室の皆様には多くの御支援、御協力を頂きましたことを深く感謝申し上げます。

2022 年 6 月