

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

The Relationship between the Degrees of Dissolution of X Elements from PtX Ordered Intermetallic Nanoparticle Electrocatalysts and Their Activity for Oxygen Reduction Reaction

安藤 風馬^{*1}、田邊 豊和^{*2}、郡司 貴雄^{*1}、松本 太^{*1}
Fuma Ando^{*1}, Toyokazu Tanabe^{*2}, Takao Gunji^{*1}, Futoshi Matsumoto^{*1}

^{*1} 神奈川大学工学部

Faculty of Engineering, Kanagawa University

^{*2} 防衛大学校機能材料工学科

Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy

概要：酸素還元反応（ORR）活性と電極触媒表面の Pt の *d*-バンドセンターとの関係を調べるために、カーボンブラック上に PtCo、PtFe、PtNi 金属間化合物ナノ粒子を合成した。合成されたサンプルは電気化学的な処理を施すことで、PtX（X：Co、Fe、Ni）における X 元素を段階的に脱離させた。違った X 元素の脱離度合いを有する PtX ナノ粒子を ORR 活性測定およびナノ粒子表面の Pt の *d*-バンドセンターの測定を行った。これらの測定で得られた値を用いて、*d*-バンドセンターと ORR 活性の関係がプロットされた。それらのプロットは火山型の形を示し、すべての頂点は、-3.7eV 付近で 1.0–1.5 mAcm⁻² (at 0.9 V vs. RHE) であった。これらの結果から、PtX における X 元素を段階的に脱離させたサンプルにおいても、火山型のプロット（volcano plot）が得られることを確認した。

Abstract : In order to discuss the relationship between ORR activity and *d*-band center of Pt in electrocatalysts, PtCo, PtFe and PtNi ordered intermetallic compound nanoparticles (NPs) deposited on carbon black (CB) were synthesized. The samples were electrochemically treated by potential cycling to dissolve the second elements X from PtX (X : Co, Fe and Ni) NP surfaces. The PtX/CB samples having different degree of dissolution of X elements in the PtX were applied to measurements of ORR activity and *d*-band center of Pt on the PtX surfaces. With the values obtained in the measurements, the relationship between the *d*-band center of Pt and ORR activity were plotted. The plots exhibited volcano shapes and their tops were located around -3.7eV. The ORR activities at the tops were 1.0–1.5 mAcm⁻² (at 0.9 V vs. RHE). The position of the tops of the volcano plots almost matched among three PtX/CB samples tested. From the results, it was confirmed that the volcano shape could be observed even in the PtX NPs in which X elements were electrochemically dissolved stepwise.

Key Words : Electrocatalysis, Oxygen Reduction Reaction (ORR), Ordered Intermetallic Compounds, Pt-Based Nanoparticle, *d*-Band center, Volcano Plot

1. 緒言

全世界の総人口は年々増加しており、遠くない未来には、90 億人にまで達すると予測されている。今後、その人類へのエネルギーの供給が、最大の課題となってくるであろう。現在、エネルギー源として用いている化石燃料には限りがあり、また、環境負荷の大きいことから、これらの燃料の使用を抑え、よりエネルギー変換効率の高いエネ

ルギーへ移行が急務となっている。このような状況の中で、水素エネルギー社会が注目されており、水素を用いた発電システムである燃料電池は、今後、益々重要性を増す発電デバイスとなってくると考えられる¹⁾。様々なタイプの燃料電池が開発されているが、固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell : PEMFC）は他の燃料電池と違い中低温下での安定作動、高エネルギー密度、さらに小型化が容易などの利点があるため、長年、注目

を集めている²⁾。PEMFCの開発において問題となっている一つがカソード側で生じる酸素還元反応 (ORR) の非常に大きい過電圧である³⁾。この問題の解決に向けて様々な試みが行われている^{4)~6)}。白金 (Pt) は ORR の代表的な電極触媒であるが、その Pt を基盤とした Pt 系合金の ORR 電極触媒としての適用に関する研究が多く見られ、Pt より高い活性が報告されている⁷⁾。これらのベースにある考えは、Pt 表面に酸素分子 (O_2) は強く吸着し、 O_2 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 表面の強吸着を軽減するために Pt に第二元素 (X) を加えた PtX において ORR の促進を実現しようとする試みである⁸⁾。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 O_2 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 O_2 が Pt 表面に吸着しづらくなるため ORR 活性は低下する。この関係を示すものとして Pt の $5d$ 軌道の中心 (d -バンドセンター) と ORR 活性の関係が山形の形を示すこと (volcano plot) が多く報告されている⁹⁾。 d -バンドセンターの位置が ORR 活性を決める要因であることは、多くの研究者が認める場所であると考えられるが、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と考えられる。そこで本検討では、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を目的とした。検討に用いた PtX としては、PtCo、PtFe および PtNi とした。PtCo¹⁰⁾、PtFe¹¹⁾ および PtNi¹²⁾ 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。

2. 実験方法

2.1 PtX 金属間化合物の合成

PtCo および PtFe の合成には、E-TEK 製 20wt % 担持 Pt/カーボンブラック (CB, Vulcan-XC72R) を基盤材料として用いた。Pt ナノ粒子に X 元素を金属間化合物化させることにより、PtX 粒子を CB 上に形成させた。PtCo はポリオール法を用いて合成を行い、PtFe 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、反応溶媒に用いた。PtNi の合成は、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 の合成条件を以下に示す。

2.1.1 PtCo の合成

50mg の Pt/CB を 30mL 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 対 3 になるように酢酸コバルト四水和物 ($(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$, 99.0%、和光純薬製) をエチレングリコール中に加え、溶解させるために 20 分間超音波分散を行った。水酸化カリウム (99.5%、和光純薬) 20mg をエチレングリコール溶液に加え、さらに 20 分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℃ に保つようにマイクロ波 300W を照射 / 停止を繰り返した。マイクロ波の照射時間は、90 分とした。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℃、3 時間の条件で焼成を行った。

2.1.2 PtFe の合成

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、30mL の THF に 50mg の Pt/CB を超音波で 60 分間分散させた。その後、THF 溶液中の Pt と Fe のモル比が 1 対 1.5 となるように硝酸鉄九水和物 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99.9%、和光純薬製) を溶解させた。溶解を完了させるために超音波での分散を 30 分間行った。50℃ の水浴を用いて反応溶液を 20 分間加温した。アルゴン雰囲気下のもと、4mL 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℃ のまま、その溶液を 12 時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、サンプルをアルゴン雰囲気下で 700℃、3 時間の条件で焼成を行った。

2.1.3 PtNi の合成

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、30mL の THF へ 50mg の CB を加えて超音波で 60 分間分散させた。23.98mg ジクロロ (1,5-シクロオクタジエン) 白金 (II) (99.9%、Sigma-Aldrich) と 18.25mg 硝酸ニッケル六水和物 ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.0%、関東化学) を THF 溶液に加えて、超音波で 60 分間分散させた。この溶液中の Pt と Ni のモル比が 1 対

1.2 となっている。50℃の水浴を用いて反応溶液を20分間加温した。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℃のまま、その溶液を12時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℃、12時間の条件で焼成を行った。

2.2 合成したサンプルのキャラクタリゼーション

合成したサンプルのCB上への触媒担持量およびPtXにおけるPtとXの元素比率を測定するために誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS, Agilent, 7700x)を用いた。また、PtXサンプルの結晶構造を確認するために粉末X線回折(pXRD)測定をRINT-Ultima III (Rigaku製)を用いて行った。X線源はCuK α ($\lambda = 0.1548\text{nm}$)である。また、PtXの粒子形状などの観察には、エネルギー分散型X線分析器(EDX)を装着した走査型透過電子顕微鏡(TEM/STEM-EDX, JEM-2100F, JED-2300T, JEOL)を用いた。粒子径分布図は100個の粒子径を用いて作成した。合成したサンプルおよび電気化学的に脱合金化したサンプル中のd-バンドセンターの値の測定には、硬X線光電子分光法(HAXPES, SPring8 BL46XU)を用いた。PtX/CBのフェルミレベル近傍のスペクトルを測定した。0.1eVごとに測定を行い、各点の測定時間は1sであった。-1.5から10eVの領域を10回測定を繰り返すことにより、データを得た。C1sのピークを用いてピーク位置の補正を行った。ベースラインはShirley法によって補正を行った¹³⁾。d-バンドセンターは、得られたスペクトルを用いて式(1)を用いて計算した¹⁴⁾。

d-バンドセンター

$$= \frac{\int \{(\text{binding energy}(E)) \times (\text{ピーク強度}(E))\} dE}{\int (\text{binding energy}(E)) dE} \quad (1)$$

2.3 電極作製およびORR活性測定

995 μL 水、250 μL イソプロパノールおよび5 μL のナフィオン/イソプロパノール溶液(5% w/w, EW:1,100, Sigma-Aldrich)を混ぜて混合溶液を調製した。この混合溶液に合成したPtX/CB 5 mgを加え、超音波により1時間分散させた。得られた均一な懸濁溶液を直径6 mmのグラッシーカーボン(GC)ディスク電極に滴下し、真空乾燥させることにより、GC電極上に均一な触媒層を形成させた。GC電極上へのPt元素の担持量はすべての実験に

おいて40 μgcm^{-2} となるように懸濁液の滴下量を調節した。ORR活性の測定においては、上述した触媒層が被覆されたGC電極を用いて回転電極法により評価を行った。電極回転速度は、1600 rpm、電位掃引速度は10 mVs^{-1} 、測定溶液は酸素飽和0.1M HClO_4 水溶液を用いた。三電極式セルを用い、対極に白金線、参照極にAg/AgCl(3M NaCl)電極を用いた。電流密度はGC電極の面積($0.3 \times 0.3 \times 3.14\text{cm}^2$)を用いて計算した。PtX中のX元素の脱離プロセスは、PtX触媒層が被覆された電極を用いて、アルゴン雰囲気下0.1M HClO_4 水溶液中において電位掃引速度100 mVs^{-1} で、0.05–1.1V (vs. RHE)の電位範囲で所定の回数だけ電位掃引を行うことでX元素をPtXから溶出させた。脱離プロセス後、酸素飽和0.1M HClO_4 水溶液中においてORR関するボルタモグラムを測定し、電極表面を乾燥後、d-バンドセンター測定のためのサンプルを電極表面からはぎ取った。これらの実験は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で行った。複数の脱離の程度を有するサンプルを準備するために、各電位サイクル用の電極を準備した。

3. 結果および考察

3.1 合成サンプルおよび脱合金化サンプルのキャラクタリゼーション

合成されたPtX/CBサンプルにおけるPtXのCBへの担持率は10–12 wt%であり、PtとXの元素比率は、1–1.02対0.98–1であることをICP-MSで確認した。Fig.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pXRD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。

Pt/CBにおいては、39.2、46.2、68.2°にピークが観察され、25°付近のブロードなピークはCBに由来する。PtCo、PtFe、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のみである。

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PtCo、PtFe、PtNiにおいて観察することができる。これらのピークは、標準ピークに一致しているので、合成したサンプルはPtとXの元素比が1対1の金属間化合物であると結論した。

(A)PtCo/CB、(B)PtFe/CBおよび(C)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

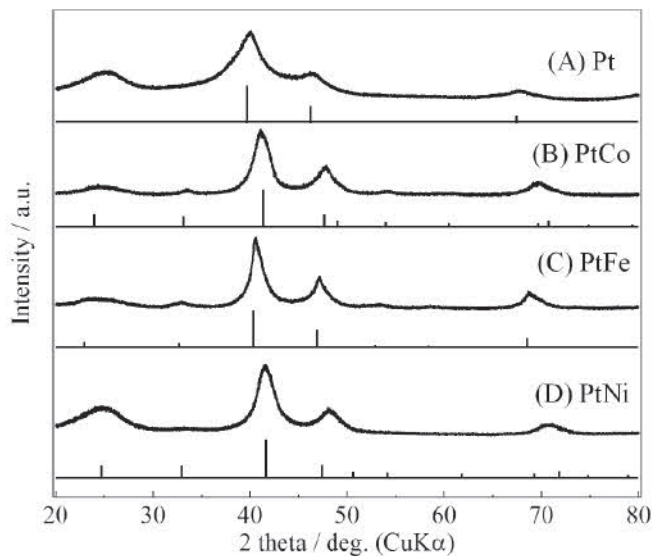


図1 (A) Pt/CB、(B) PtCo/CB、(C) PtFe/CB、(D) PtNi/CB電極触媒のpXRD回折図形。図中のバーで示したものは、それぞれPt(JCPDS 87-0646)、PtCo(JCPDS 29-0499)、PtFe(JCPDS 43-1359) およびPtNi(JCPDS 65-2797) の標準ピークを示している

Fig. 1 pXRD patterns of as-prepared (A) Pt/CB, (B) PtCo/CB, (C) PtFe/CB, (D) PtNi/CB electrocatalysts. The solid bars in the XRD patterns are reference XRD patterns of Pt(JCPDS 87-0646), PtCo(JCPDS 29-0499), PtFe(JCPDS 43-1359) and PtNi(JCPDS 65-2797), respectively.

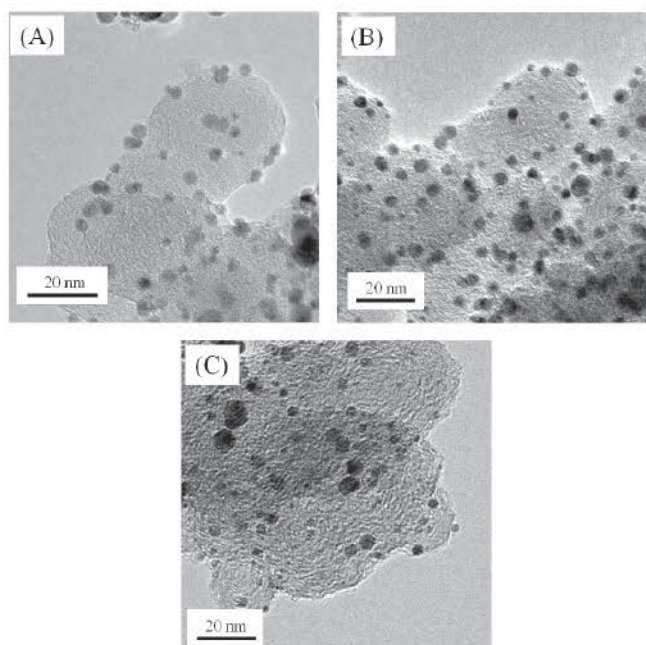


図2 合成した(A) PtCo/CB、(B) PtFe/CBおよび(C) PtNi/CBサンプルのTEM像

Fig. 2 TEM images of as-prepared (A) PtCo/CB, (B) PtFe/CB and (C) PtNi/CB.

すTEM像をFig.2に示す。また、CB上での粒子の粒子径分布図をFig.3のそれぞれの図中に示す。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の元素比率は、おおよそ1対1であることを確認している。電位サイクルによるX元素の脱離処理を行った(1)PtCo、(2) PtFe、(3)PtNi粒子のSTEM観察結果をFig.4に示す。明るい原子がPtであり、暗い原子が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くる。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。

後で示す電気化学測定で得られる各PtXナノ粒子におけるORR最大活性時のサンプルの表面元素比率は、それぞれPt : Co = 9.1 : 1、Pt : Fe = 5 : 1、Pt : Ni = 3.8 : 1となっている。

Fig.5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HAXPESスペクトルの測定結果を示している。また、Pt/

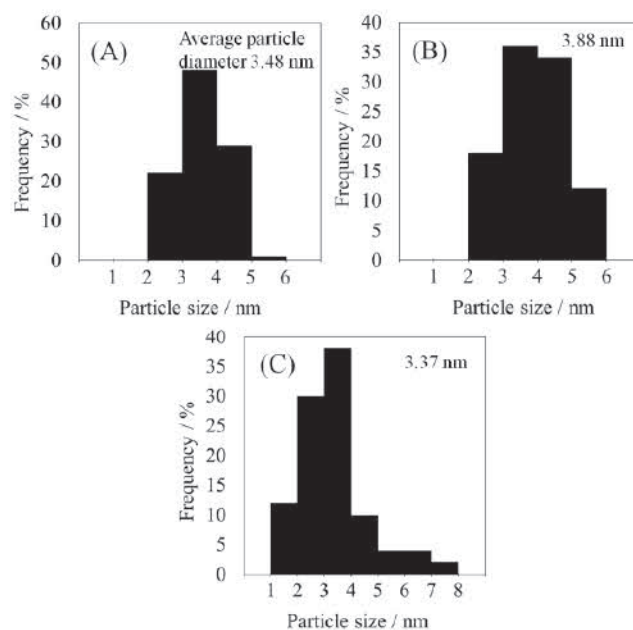


図3 合成した(A) PtCo/CB、(B) PtFe/CBおよび(C) PtNi/CBサンプルの粒子径分布図

Fig. 3 Histograms of particle diameter of as-prepared (A) PtCo/CB, (B) PtFe/CB and (C) PtNi/CB samples.

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ベースラインを差し引いたものである。(B) PtFe/CBと(A)Pt/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 (Fig.6)。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までダウンシフトするようになる。この5*d*軌道の中心の位置を示す*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

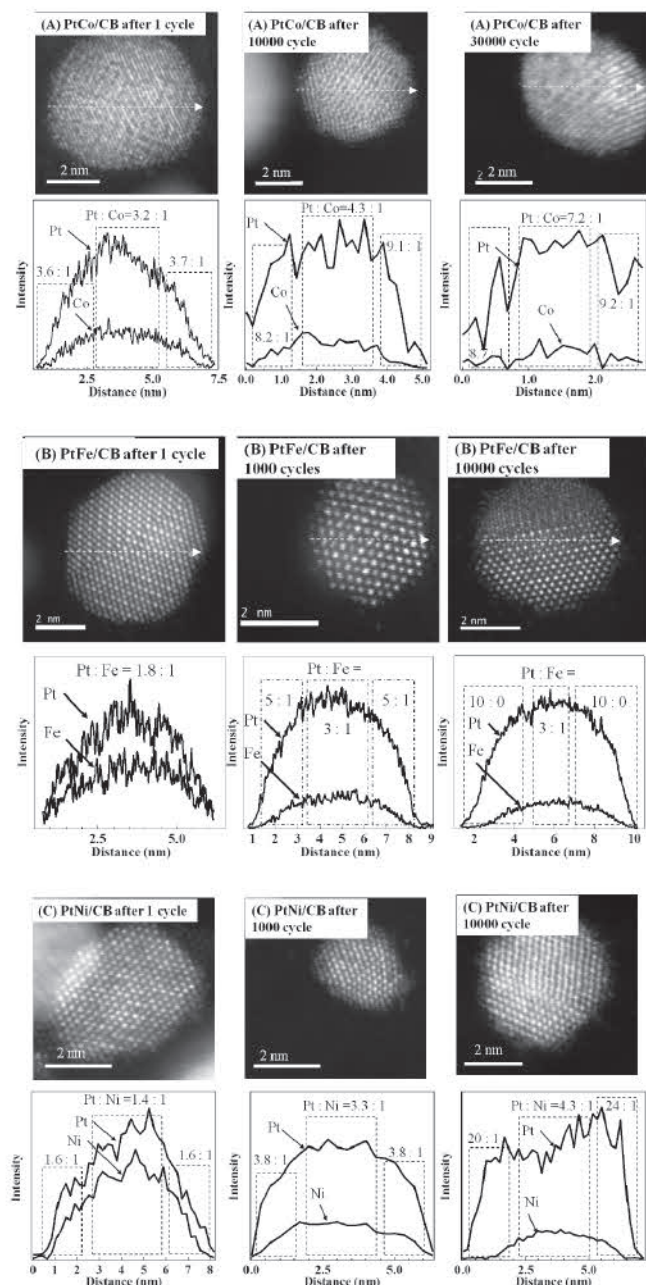


図4 電位サイクル後の(A)PtCo、(B)PtFe、(C)PtNi粒子のSTEM像およびそれらの粒子の元素分布マッピング。元素マッピングはSTEM像中の点線に沿って測定された
Fig. 4 STEM images of (A) PtCo, (B) PtFe and (C) PtNi nanoparticles on CB after potential cycles and EDS line profiles of Pt and Fe. The line profiles are obtained along the dotted white lines shown in STEM images.

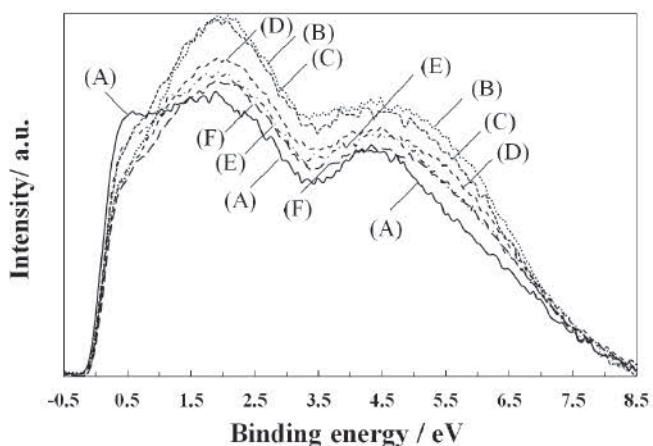


図5 HAXPESを用いたPtFe/CB (B-F) およびPt/CB (A) サンプルの5*d*軌道に関するスペクトル
(A) Pt/CB 電位サイクルなし、(B) PtFe/CB 1 サイクル後、(C) PtFe/CB 500 サイクル後、(D) PtFe/CB 1000 サイクル後、(E) PtFe/CB 2000 サイクル後、(F) PtFe/CB 10000 サイクル後
Fig. 5 HAXPES spectrum of the 5*d* band for PtFe/CB and Pt/CB.
(A) Pt/CB without potential cycles, (B) PtFe/CB after 1 cycle, (C) PtFe/CB after 500 cycles, (D) PtFe/CB after 1000 cycles, (E) PtFe/CB after 2000 cycles, (F) PtFe/CB after 10000 cycles.

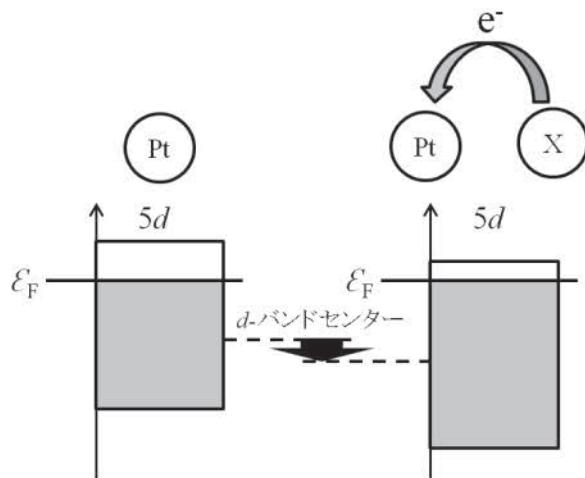


図6 PtXにおけるX元素からPtへの電子供与によるPtの*d*-バンドセンターの変化の模式図^{(15), (16)}
Fig. 6 Schematic representation of a change to the Pt *d*-band center in PtX due to electron transfer from X to Pt^{(15), (16)}.

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、5d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にシフトする。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レベル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を確認している。

3.2 サンプルの ORR 測定

合成したサンプル及び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に関する回転電極ボルタメトリーの結果をFig.7に示す。すべてのボルタメトリーにおいてPt/CBを用いたORRに関するボルタモグラムを点線で示している。ORRに関する拡散限界電流はすべての場合において、 $5 \sim 5.5 \text{ mA cm}^{-2}$ 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、一転して負電極側にシフトし、ORR活性は減少した。ORR活性を示す指標として0.9V(vs. RHE)における電流密度を用いると、PtCo、PtFeおよびPtNiにおける最大活性はそれぞれ1.04(10000サイクル目)、1.40(1000サイクル目)および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。

3.3 Volcano plot における頂点の位置と最大活性に関する考察

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(0.9Vにおける電流密度)をTable 1に、その関係をプロットしたものをFig.8に示す。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に関する電流密度の関係は、上述したvolcano plotの関係を示すことが確認された。Pt、Co、Fe、Ni原子のポーリングの電気陰性度は、それぞれ2.28、1.88、1.83、1.91である¹⁷⁾。X元素がPtと金属間化合物化することにより、PtとXの間の電子的相互作用でXからPtへ電子が供与されるものは、電気陰性度がPtより小さな値を示しているものである。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、FeはPtにより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)ので、ここでの

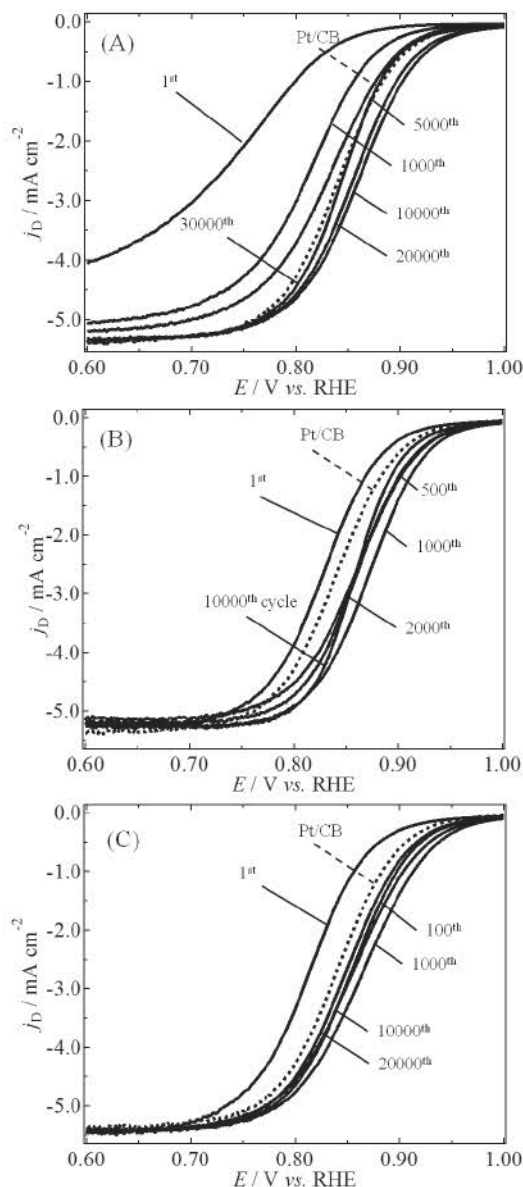


図7 (A) PtCo/CB、(B) PtFe/CB、(C) PtNi/CBおよびPt/CB (点線)を固定したGC電極における回転電極ボルタモグラム。PtX固定GC電極は1-30000回の電位サイクルによる電気化学的な処理を行った。図中に示した数の電位サイクルを行った後、酸素飽和0.1M HClO₄水溶液中において、電位掃引速度10mVs⁻¹および回転電極速度1600rpmでORRボルタモグラムを測定した。

Fig. 7 Rotating disk electrode voltammograms for ORR on (A) PtCo/CB, (B) PtFe/CB, (C) PtNi/CB and Pt/CB (dotted lines)-coated GC electrodes. The PtX-coated GC electrodes were electrochemically treated by potential cycling of 1-30000. After potential cycles of the number shown in the figures, ORR voltammograms were measured in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution with a potential scan rate of 10 mV s⁻¹ and rotation rate of 1600 rpm.

表1 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)

Table 1 Summary of d -band center and current density at 0.9 V (vs. RHE) for ORR of PtCo/CB, PtFe/CB, PtNi/CB and Pt/CB which were treated by potential cycling.

Sample	Cycle number	Current density/ mAcm^{-2}	d -band center / eV
PtCo/CB	1	0.10	-4.04
	1000	0.27	-3.93
	5000	0.50	-3.87
	10000	1.04	-3.69
	20000	0.90	-3.63
	30000	0.51	-3.45
PtFe/CB	1	0.39	-4.00
	500	1.20	-3.83
	1000	1.40	-3.72
	10000	1.07	-3.64
	20000	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

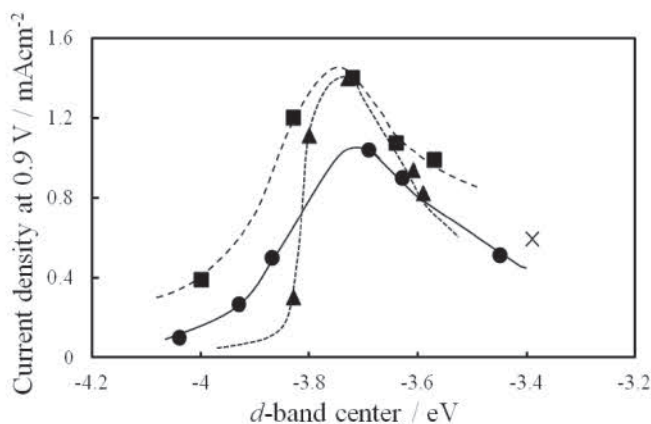


図8 PtCo/CB (●)、PtFe/CB (■)、PtNi (▲) およびPt/CB (×) の d -バンドセンターとORRに関する0.9 V (vs. RHE) における電流密度の関係

Fig. 8 Relationship between d -band center and current density at 0.9 V (vs. RHE) for the ORR on PtCo/CB (●), PtFe/CB (○), PtNi/CB (△) and Pt/CB (×).

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。

volcano plotの山の頂点は-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には酸素分子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^{8), 18)}。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^{19), 20)}。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^{21), 22)}、この値については様々な議論がまだ多くある。そこで本研究では、相対的な比較を行うために、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。volcano plotの頂点の位置と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⁸⁾。しかし、彼らはvolcano plotの頂点付近の組成は、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⁸⁾、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⁸⁾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。この点が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²³⁾。本研究の結果の妥当性を示すためには、実験で観察された Pt リッチ構造を有する表面の *d*-バンドセンターに関する DFT 計算の結果が必要であると考える。

次に各 PtX/CB のプロットを結んだ線から考えると山の頂点の活性は、 $1.0\text{--}1.5\text{mAcm}^{-2}$ の範囲であり、山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 volcano plot の山の裾の部分でも同じ *d*-バンドセンターの値において、違った活性を PtX/CB において示している。つまり、サンプルが示す山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山の鋭角の度合いの違いは、例えば、Fig. 4 において示したように X 元素の脱離の度合いによって、様々な表面構造が形成されており、これらの表面への酸素分子、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^{24), 25)}。

4. 結言

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 の元素比率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 volcano plot を示すことが確認できた。また、これらの山の頂点は -3.7eV 付近に位置し、頂点の活性は $1.0\text{--}1.5\text{mAcm}^{-2}$ 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、volcano plot の頂点に触媒表面の *d*-バンドセンターの位置を調節することにより、それぞれの触媒における ORR の最大活性が得られることが明らかになった。しかし、PtCo、PtFe、PtNi 金属間化合物を用いて作成した volcano plot は山の頂点において一致しているが、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”^{24), 25)}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。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酸素分子、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。

今後はこの点を計算科学と実験により明らかにしていく。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 基盤研究 (C) 1909146 (松本 太) および特別研究員奨励費 18J20219 (安藤風馬) の助成を受けたものです。STEM 像は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) の蓄電池基盤プラットフォームで取られた。関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Granovskii, I. Dincer and M.A. Rosen : Environmental and economic aspects of hydrogen production and utilization in fuel cell vehicles, *J. Power Sources*, **157**, 411–421 (2006).
- 2) K. Sopian and W.R.W. Daud : Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells, *Renew. Energy*, **31**, 719–727 (2006).
- 3) K. Kinoshita : Electrochemical oxygen technology, Wiley, New York (1992).
- 4) M. Li, Z. Zhao, T. Cheng, A. Fortunelli, C.Y. Chen, R. Yu, Q. Zhang, L. Gu, B.V. Merinov, Z. Lin, E. Zhu, T. Yu, Q. Jia, J. Guo, L. Zhang, W.A. Goddard III, Y. Huang and X. Duan : Ultrafine jagged platinum nanowires enable ultrahigh mass activity for the oxygen reduction reaction, *Science*, **354**, 1414–1419 (2016).
- 5) C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H.L. Xin, J.D. Snyder, D. Li, J.A. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K.L. More, Y. Li, N.M. Markovic, G.A. Somorjai, P. Yang and V.R. Stamenkovic : Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces, *Science*, **343**, 1339–1343 (2014).
- 6) C. Xu, Y. Zhang, L. Wang, L. Xu, X. Bian, H. Ma and Y. Ding : Nanotubular mesoporous PdCu bimetallic electrocatalysts toward oxygen reduction reaction, *Chem. Mater.*, **21**, 3110–3116 (2009).
- 7) J. Wu and H. Yang : Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1848–1857 (2013).
- 8) V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley and 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).
- 9) F. Ando, T. Tanabe, T. Gunji, S. Kaneko, T. Takeda, T. Ohsaka and 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 Applied Nano Materials*, **1**(6), 2844–2850 (2018).
 - 10) J.D. Lee, D. Jishkariani, Y. Zhao, S. Najmr, D. Rosen, J.M. Kikkawa, E.A. Stach and C.B. Murray : Tuning the electrocatalytic oxygen reduction reaction activity of Pt–Co nanocrystals by cobalt concentration with atomic-scale understanding, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 26789–26797 (2019).
 - 11) J. Kim, Y. Lee and S. Sun : Tuning multimetallic ordered intermetallic nanocrystals for efficient energy electrocatalysis, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1602073 (2017).
 - 12) E. Antolini : The oxygen reduction on Pt–Ni and Pt–Ni–M catalysts for low-temperature acidic fuel cells : a review, *Int J Energy Res.*, **42**, 3747–3769 (2018).
 - 13) H. Tohma : Background removal, *J. Surf. Anal.*, **8**, 49–54 (2001).
 - 14) G.V. Ramesh, R. Kodiyath, T. Tanabe, M. Manikandan, T. Fujita, F. Matsumoto, S. Ishihara, S. Ueda, Y. Yamashita, K. Ariga and H. Abe : Pt₃Nb intermetallic nanoparticles : highly stable and CO tolerant anode electrocatalyst for the oxidation of ethanol and formic acid, *Chem Electro Chem*, **1**(4), 728–732 (2014).
 - 15) L. Röbner and M. Armbrüster : Electrochemical energy conversion on intermetallic compounds : a review, *ACS Catal.*, **9**, 2018–2062 (2019).
 - 16) A. Garg, D.S. Gonçalves, Y. Liu, Z. Wang, L. Wang, J.S. Yoo, A. Kolpak, R.M. Rioux, D. Zanchet and Y. Román-Leshkov : Impact of transition metal carbide and nitride supports on the electronic structure of thin platinum overlayers, *ACS Catal.*, **9**, 7090–7098 (2019).
 - 17) J.E. Huheey, E.A. Keiter and R.L. Keiter : Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity, 4th edition, HarperCollins, New York, USA (1993).
 - 18) F.H.B. Lima, J. Zhang, M.H. Shao, K. Sasaki, B. Vukmirovic, E.A. Ticianelli and R.R. Adzic : Catalytic Activity–*d*-Band Center Correlation for the O₂ Reduction Reaction on Platinum in Alkaline Solutions, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 404–410 (2007).
 - 19) T. Hofmann, T.H. Yu, M. Folse, L. Weinhardt, M. Bär, Y. Zhang, B.V. Merinov, D.J. Myers, W.A. Goddard III and C. Heske : Using Photoelectron Spectroscopy and Quantum Mechanics to Determine *d*-Band Energies of Metals for Catalytic Applications, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 24016–24026 (2012).
 - 20) M.V. Castegnaro, W.J. Paschoalino, M.R. Fernandes, B. Balke, M.C.M. Alves, E.A. Ticianelli and 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).
 - 21) M.T. Gorzkowski and 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).
 - 22) E. Toyoda, R. Jinnouchi, T. Hatanaka, Y. Morimoto, K. Mitsuhashi, A. Visikovskiy and 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).
 - 23) Y. Bing, H. Liu, L. Zhang, D. Ghosh and J. Zhang : Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2184–2202 (2010).
 - 24) J. Li, A. Alsudairi, Z.-F. Ma, S. Mukerjee and 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).
 - 25) Q. Jia, J. Li, K. Caldwell, D.E. Ramaker, J.M. Ziegler, R.S. Kukreja, A. Kongkanand and 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).