2019年度NEDO次世代電池・水素部成果報告会

発表No. FC2-9

固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業
普及拡大化基盤技術開発
金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案

研究開発責任者／吉武優
委託先／学校法人　東京理科大学
再委託先／国立大学法人　東京大学
国立大学法人　東京工業大学

2019年7月19日

連絡先
学校法人東京理科大学
E-mail: yoshitake@rs.tus.ac.jp
TEL: 03-5528-7440

事業概要

1. 期間

開始　　:平成27年 5月
終了（予定）:令和 2年 3月

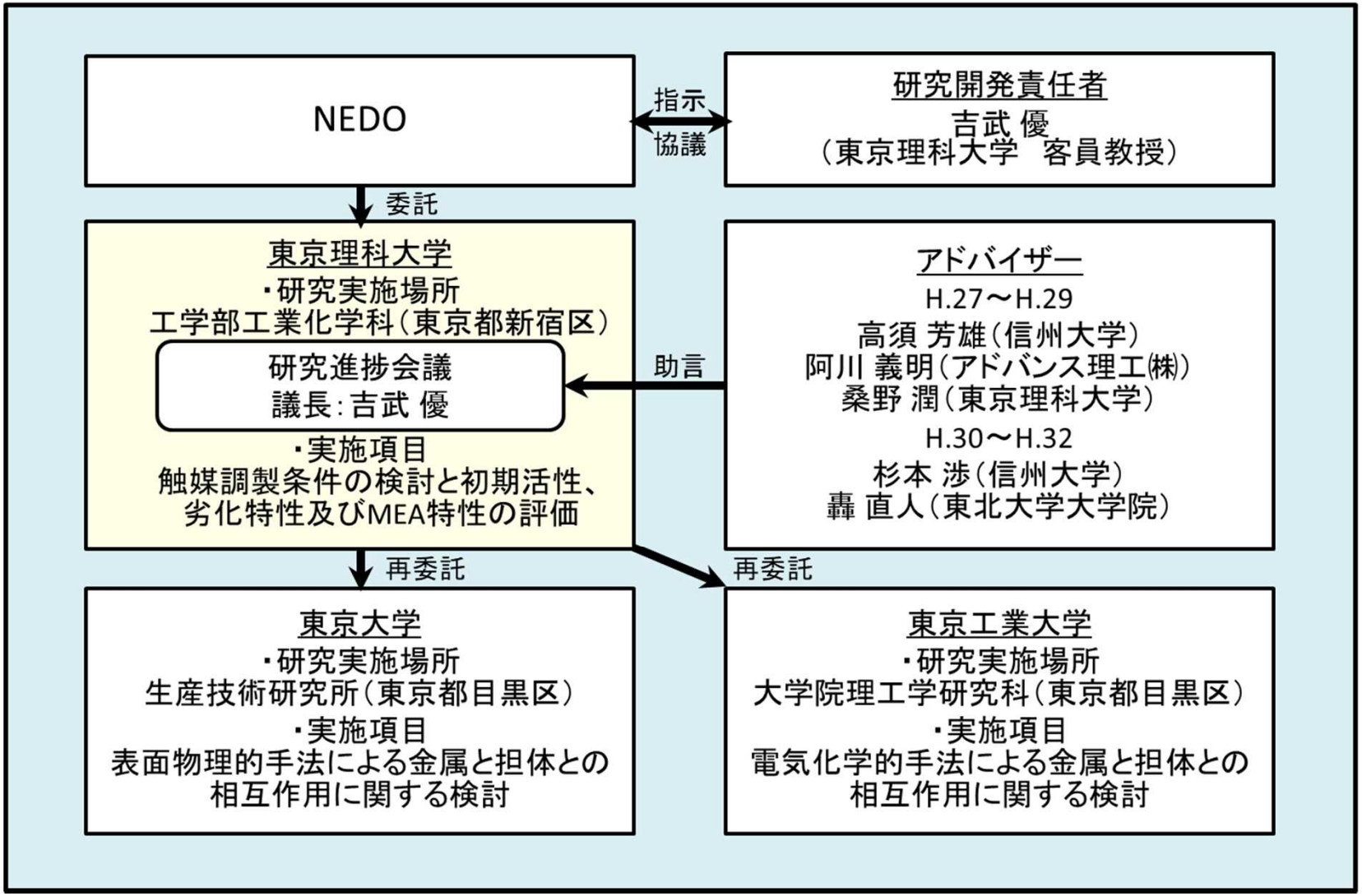
2. 最終目標

・金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒で得られる特異な金属粒子の性状及び電気化学的特性について、担持条件に着目しつつシミュレーションを含む基礎物性評価・解析を進め、その発現機構を解明する。
・電気化学試験前後の状態の差異についても検証を行い、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化・長寿命化コンセプトを提案する。

3.成果・進捗概要

- APD法により、白金種によってカーボン担体に欠陥を形成しつつ粒子を堆積させる手法を確立した
- 白金/GC系モデル触媒において、「グラファイト骨格内に白金原子を導入する手法」に基づいた白金/カーボン系ORR触媒の高活性化を実証した
- 標準触媒比で約7.4倍の面積比活性を示す白金/GC系モデル触媒の作製に成功した
- 白金/GC系モデル触媒において、APD処理条件の制御により、白金粒子の電子状態が大きく変化することを見出した
- 熱脱離分光法により、 APD法で作製した特異な水素UPD（HER）を示す高活性な白金/カーボン系触媒において、水素分子の解離吸着エネルギーが低下していることを示した
- 第一原理計算に基づく検討により、欠陥導入グラフェン上の白金ナノ粒子において、欠陥近傍の白金原子（Vサイト白金）のdバンドセンターが有意に低下することを予測した

研究体制・分担


NEDO
指示
協議
研究開発責任者
吉武 優
（東京理科大学　客員教授）
委託
東京理科大学
・研究実施場所
工学部工業化学科（東京都新宿区）
研究進捗会議
議長：吉武 優
・実施項目
触媒調製条件の検討と初期活性、
劣化特性及びMEA特性の評価
助言
アドバイザー
H.27～H.29
高須 芳雄（信州大学）
阿川 義明（アドバンス理工㈱）
桑野 潤（東京理科大学）
H.30～H.32
杉本 渉（信州大学）
轟 直人（東北大学大学院）
再委託
再委託
東京大学
・研究実施場所
生産技術研究所（東京都目黒区）
・実施項目
表面物理的手法による金属と担体との
相互作用に関する検討
東京工業大学
・研究実施場所
大学院理工学研究科（東京都目黒区）
・実施項目
電気化学的手法による金属と担体との
相互作用に関する検討

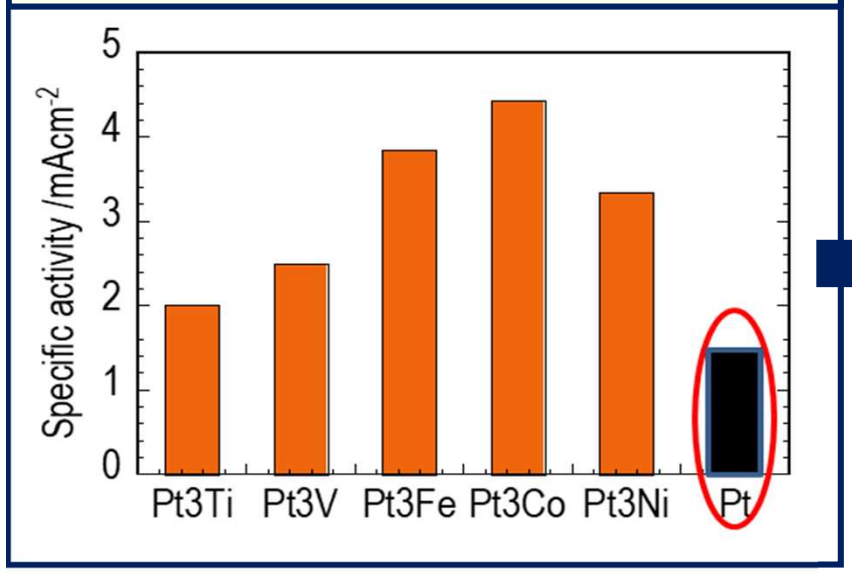
背景

燃料電池(PEFC)自動車の普及拡大に向けて

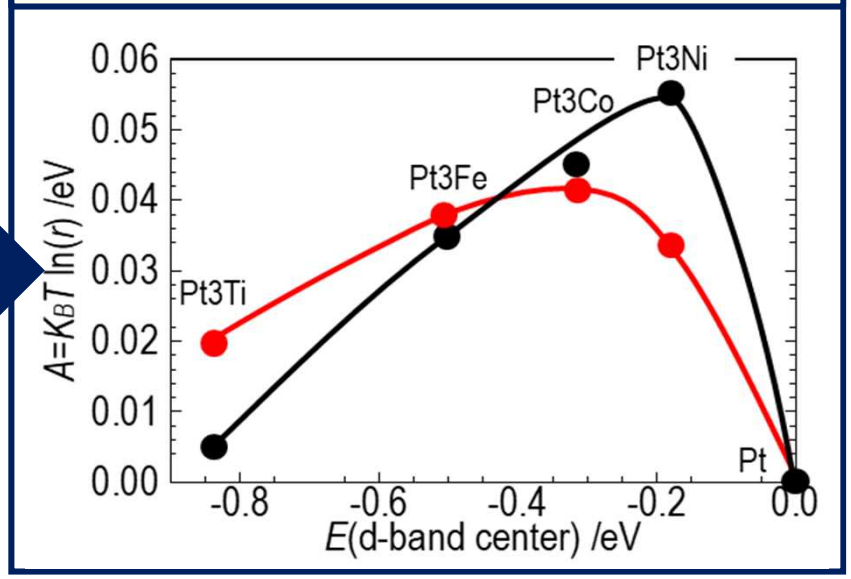
酸素還元反応（ORR）触媒の高性能化に向けた要素技術の確立
出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)
⇛ 現行の10倍以上

代表的方策： 合金化、コアシェル構造、ナノシート

Pt3M系合金のORR活性
（面積比活性）



Pt3M系合金のORR活性と
Ptの"d-band center"レベルとの関係

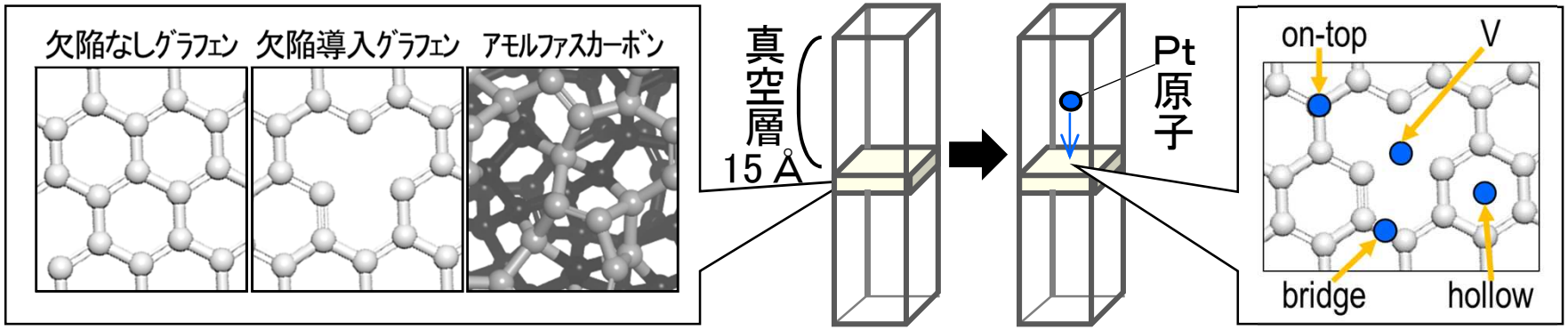


V. Stamenkovic, et al., *Angew. chem.*, 45[18], pp. 2897-2901 (2006)

白金とカーボン担体の相互作用に基づく高活性化

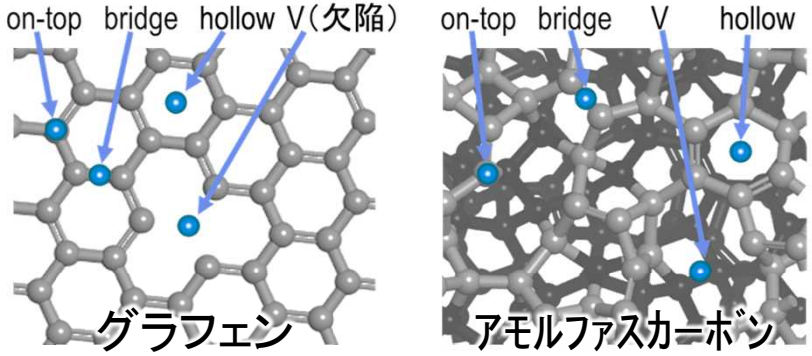
Pt原子とグラフェンの相互作用に関する第一原理計算による検討

C表面モデルの作成 ➔ 構造緩和 ➔ Pt吸着モデルの作成
➔ 構造緩和 ➔ nudged elastic band（NEB）法による評価

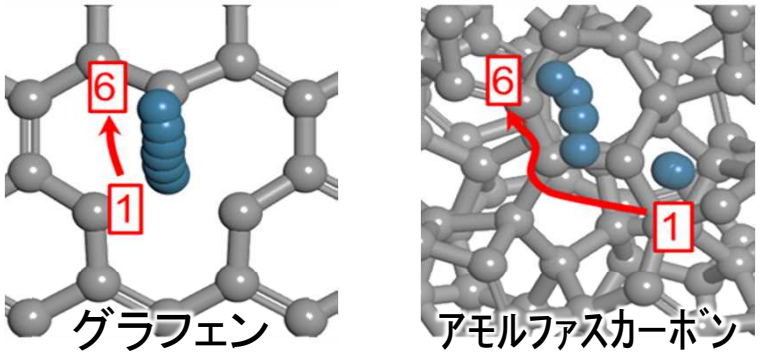


・第一原理PAW法VASPコードを使用 ・ van der Waals力の補正： DFT-D3 method
・交換相関ポテンシャル項: GGA-PBE ・ 平面波の打ち切りエネルギー: 400 eV ・k点メッシュ： 1×1×1

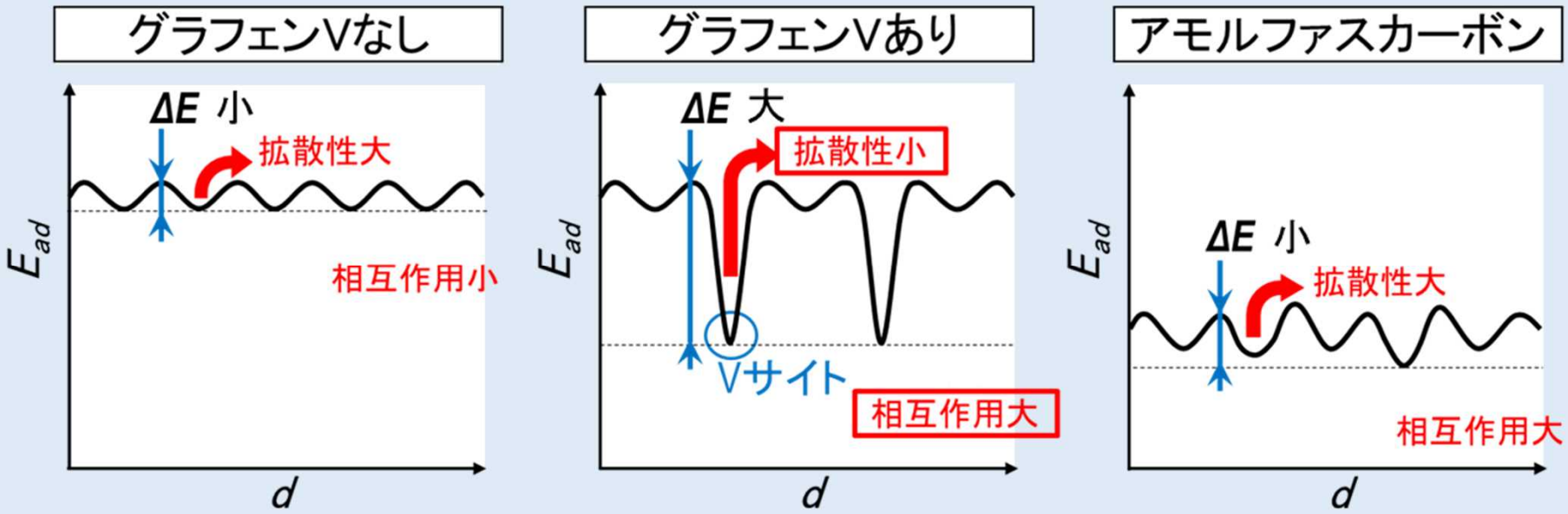
吸着エネルギー*Ead*
≫ 相互作用の指標



拡散の活性化エネルギー*ΔE*
≫ 安定性の指標



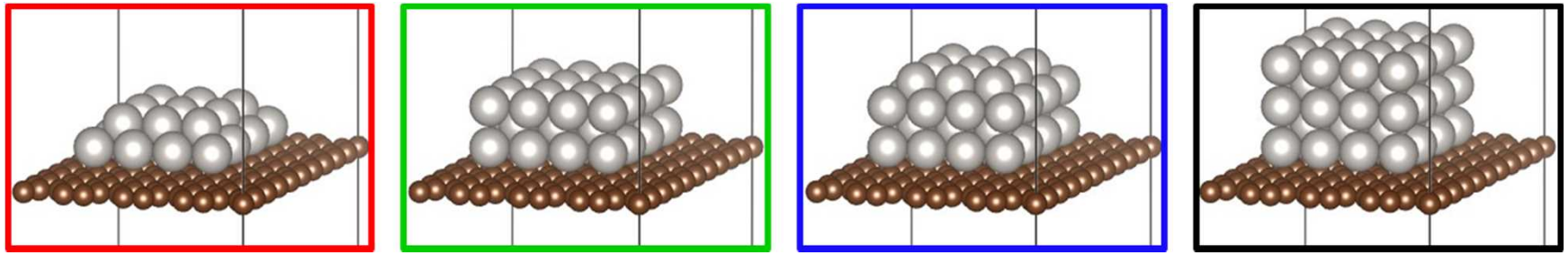
Pt原子とグラフェンの相互作用に関する第一原理計算による検討



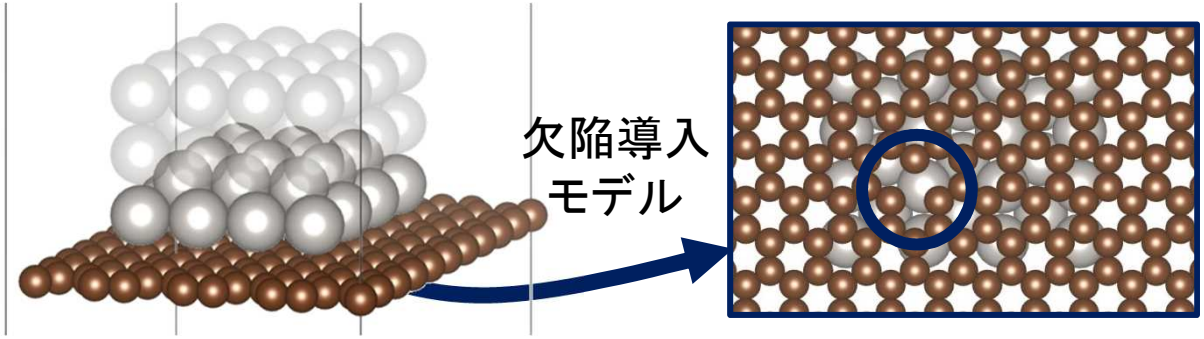
✔ グラファイト構造の発達したカーボンの空孔を占める白金は
カーボンとの相互作用が大きく拡散しにくい

Pt粒子とグラフェンの相互作用に関する第一原理計算による検討

Pt粒子/グラフェンの作製 ➔ 構造緩和 ➔ 部分状態密度(PDOS)



白金2～5層(白金原子25～66個)／グラフェン1層(炭素原子160個 or 159個)



・第一原理PAW法VASPｺｰﾄﾞを使用 ・ van der Waals密度汎関数: optB86b
・交換相関ﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ項: GGA ・ 平面波の打ち切りｴﾈﾙｷﾞｰ: 400 eV ・k点ﾒｯｼｭ: 1×1×1

✔ 炭素欠陥に近い白金原子はdバンドセンターが低下する傾向あり
✔ 炭素空孔が存在すると白金微粒子が安定化する傾向あり

白金とグラフェンの相互作用に関する第一原理計算による検討

Pt原子

✔ グラファイト構造の発達したカーボンの空孔を占める白金はカーボンとの相互作用が大きく拡散しにくい

Pt粒子

✔ 炭素欠陥に近い白金原子はdバンドセンターが低下する傾向あり

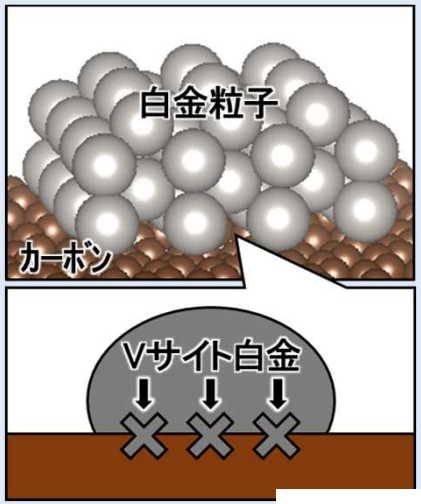
✔ 炭素空孔が存在すると白金微粒子が安定化する傾向あり

- 「Vサイト白金」とカーボンの相互作用に基づく白金ナノ粒子の歪み＆電子状態の制御 → 高活性化
- 拡散しにくい「Vサイト白金」のクサビ効果を利用した白金粒子間の凝集の抑制 → 高耐久化

実験的検証

❶ グラファイト構造が発達したカーボン担体に炭素間結合（約 9 eV/atom）を切断可能なエネルギーを付与した白金種を照射する
（＝グラファイトにVサイトを導入しつつ白金原子を埋め込む）
→「Vサイト白金」とカーボンの間に強固な共有結合性相互作用を発現させる

❷「Vサイト白金」をシードに白金粒子を成長させる



白金とグラフェンの相互作用に関する第一原理計算による検討

Pt原子

✔ グラファイト構造の発達したカーボンの空孔を占める白金はカーボンとの相互作用が大きく拡散しにくい

Pt粒子

✔ 炭素欠陥に近い白金原子はdバンドセンターが低下する傾向あり

✔ 炭素空孔が存在すると白金微粒子が安定化する傾向あり

- 「Vサイト白金」とカーボンの相互作用に基づく白金ナノ粒子の歪み＆電子状態の制御 → 高活性化
- 拡散しにくい「Vサイト白金」のクサビ効果を利用した白金粒子間の凝集の抑制 → 高耐久化

実験的検証

各種カーボン担体上に**白金プラズマを照射する手法**を採用

✔ 白金プラズマを照射する手法

アークプラズマ堆積（APD； Arc Plasma Deposition）法

✔ 評価の対象とするカーボン担体

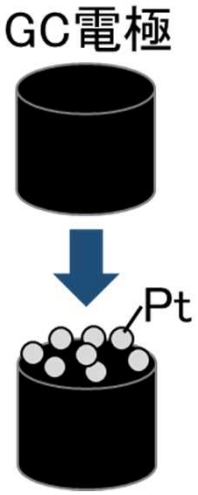
ｹｯﾁｪﾝﾌﾞﾗｯｸ、MWCNT、多層ｸﾞﾗﾌｪﾝ、**GC（平板）**、HOPG（平板）

GC基板を用いた検証

アークプラズマ堆積（APD； Arc Plasma Deposition）法

① ﾄﾘｶﾞｰ電極に+3.4 kVのﾊﾟﾙｽ電圧を印加⇒沿面放電
② ｺﾝﾃﾞﾝｻに充電された電荷が放出される⇒ ｱｰｸ放電
③ ｶｿｰﾄﾞが液化→気化を経てﾌﾟﾗｽﾞﾏ化 ⇒ 基板へ噴出

GC電極に<u>直接</u>白金プラズマを照射（2.4 μg·cm^{-2}）

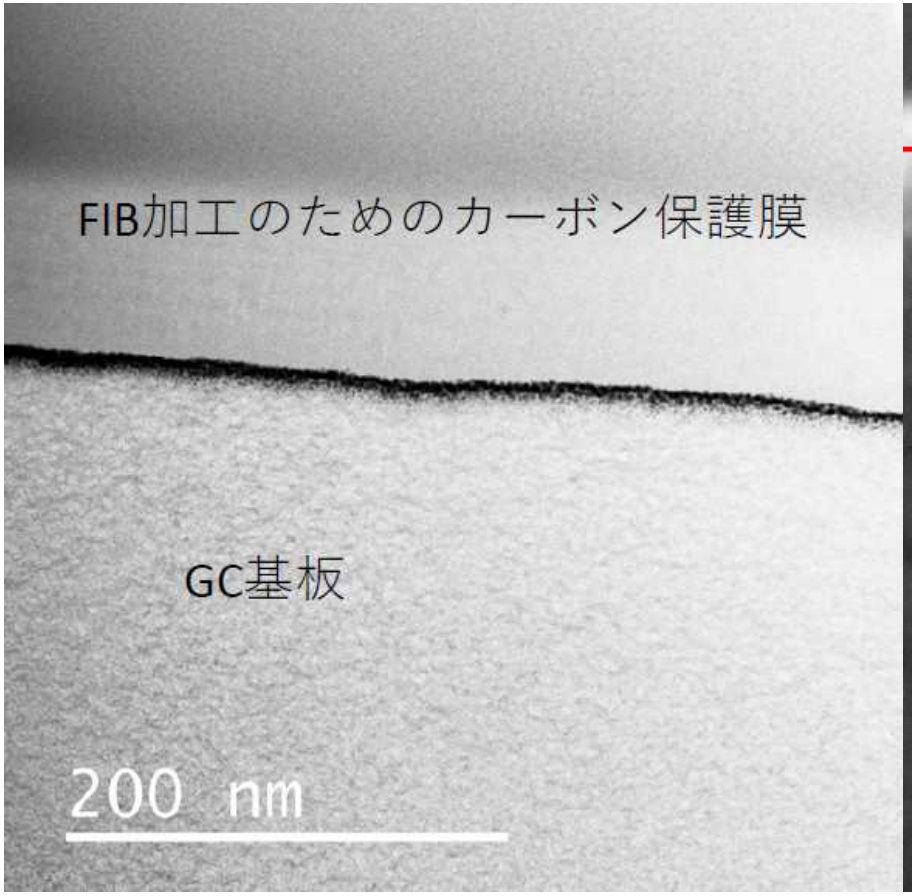


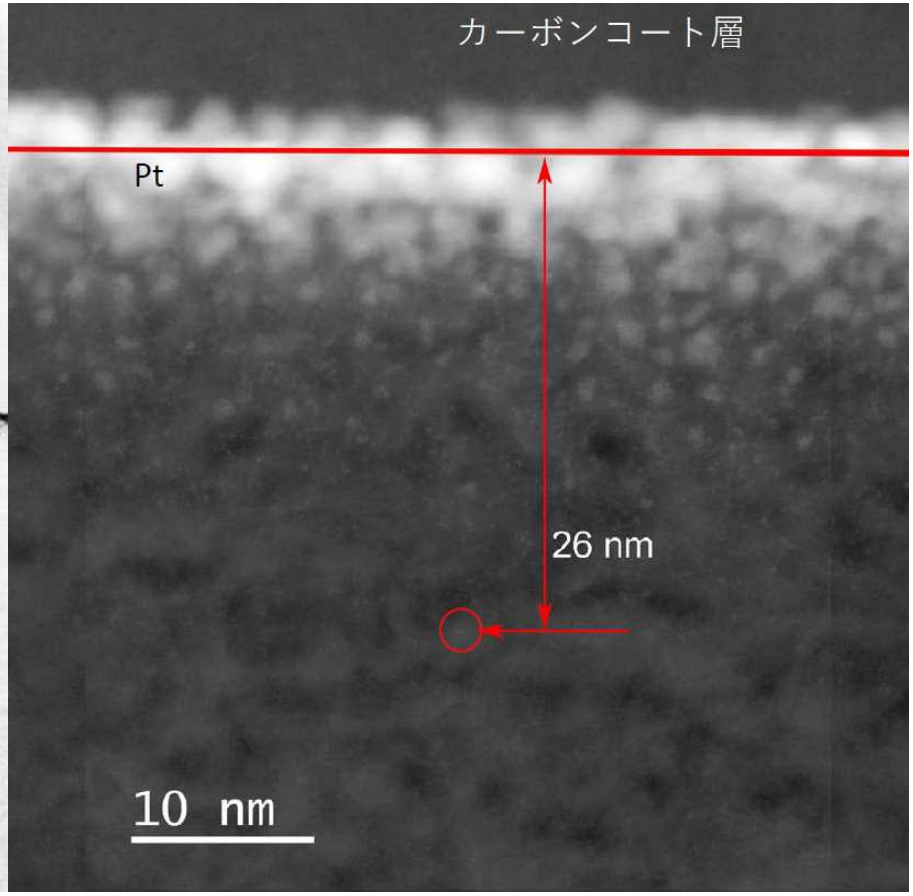
白金プラズマの照射条件

- アーク電圧V：300 V
- コンデンサ容量C：50、100、200、300 μF
  ※白金種のエネルギー ∝ 1/2 CV^2
  ＝ 2.25、4.50、 9.00、 13.5 J
  試料名：GC2、GC5、GC9、GC14

Pt/GC断面薄膜試料※のSTEM像（GC14）

※集束イオン(Ga)ビーム加工装置(FIB、Hitachi NB5000)を用いて断面薄膜試料を作製

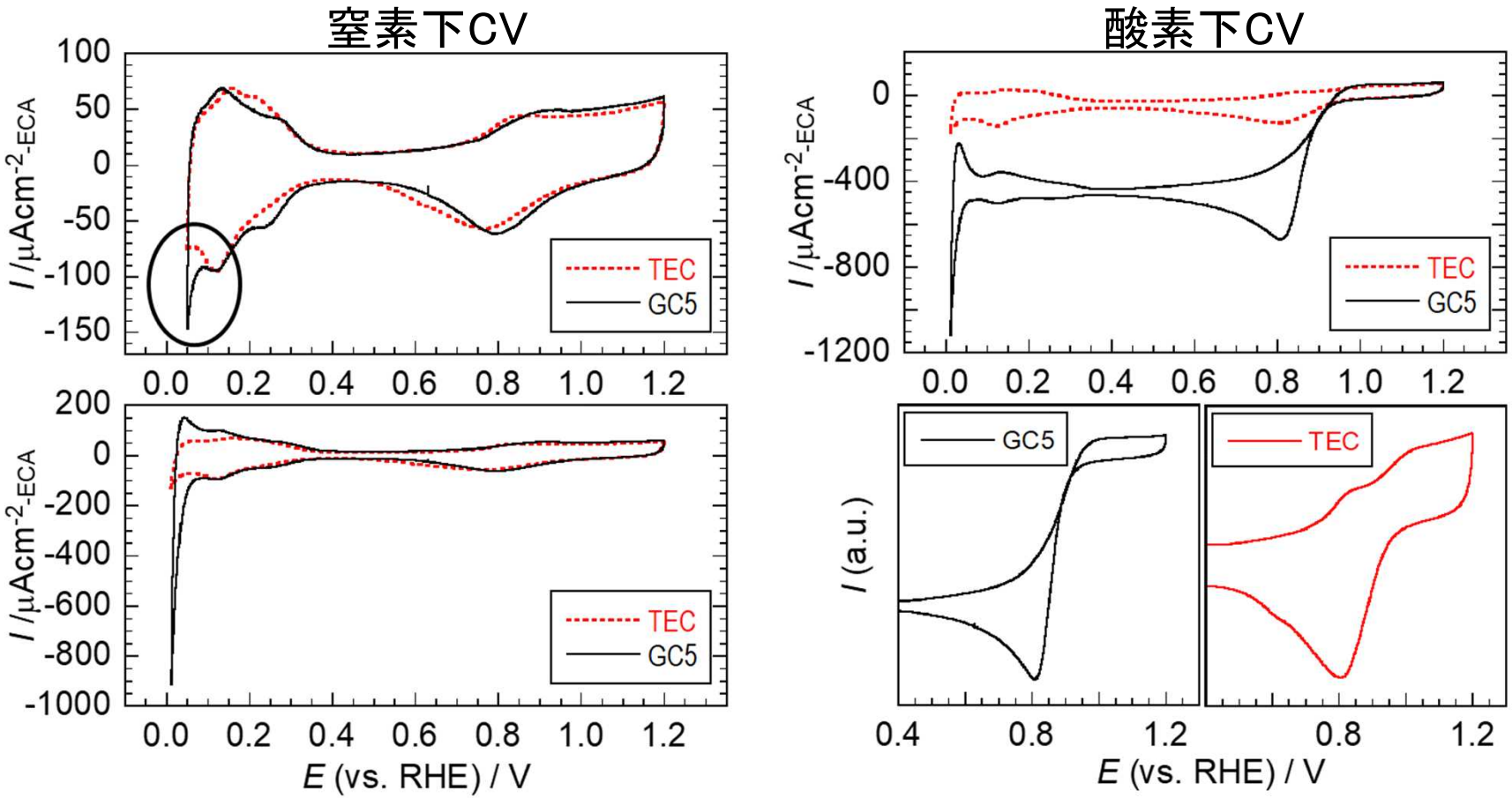




平均粒径 = 2.7 ± 0.7 nm / n = 176
格子定数(FCC) a = 0.388 ± 0.012 nm（バルク白金： a = 0.392 nm）
異方歪みあり》粒子の64%に圧縮歪み、36%に伸長歪みが認められた

Pt/GC触媒のCV曲線（GC5）

30℃、0.1 M $HClO_4$水溶液中、50 mVs^{-1}、0.01 or 0.05～1.2 V vs. RHE



APD法で得たPt/GC触媒上のPtは…

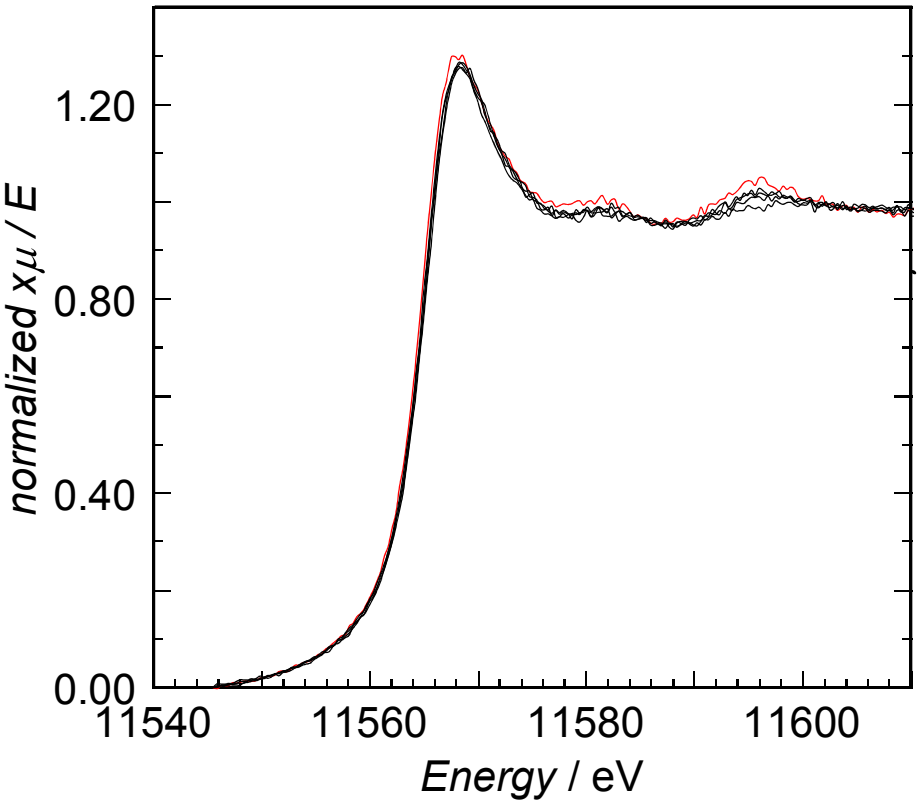
H_2–UPD＝水素発生が加速、白金の酸化・還元電流ピークがシャープ＆シフト

➔ 電子状態の変化？

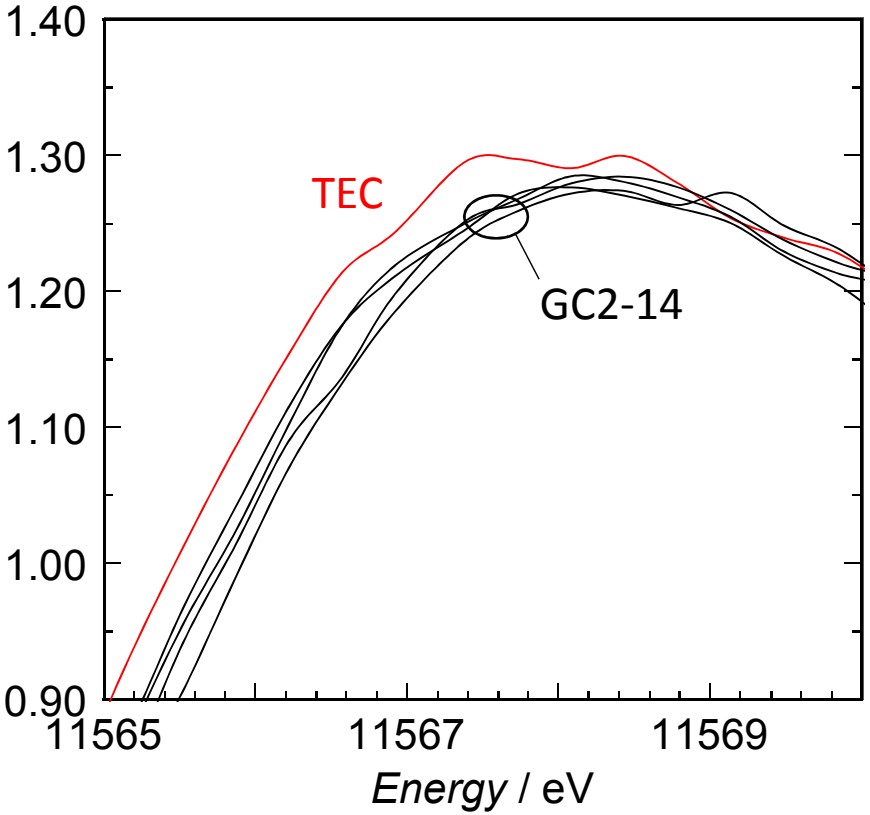
Pt/GC触媒のXAFSスペクトル

XAFS測定 @ SPring-8 BL36XUビームライン（課題No.2018B7902）

PtL3-edgeに対する蛍光XAFSｽﾍﾟｸﾄﾙ



XANESｽﾍﾟｸﾄﾙﾋﾟｰｸ付近の拡大

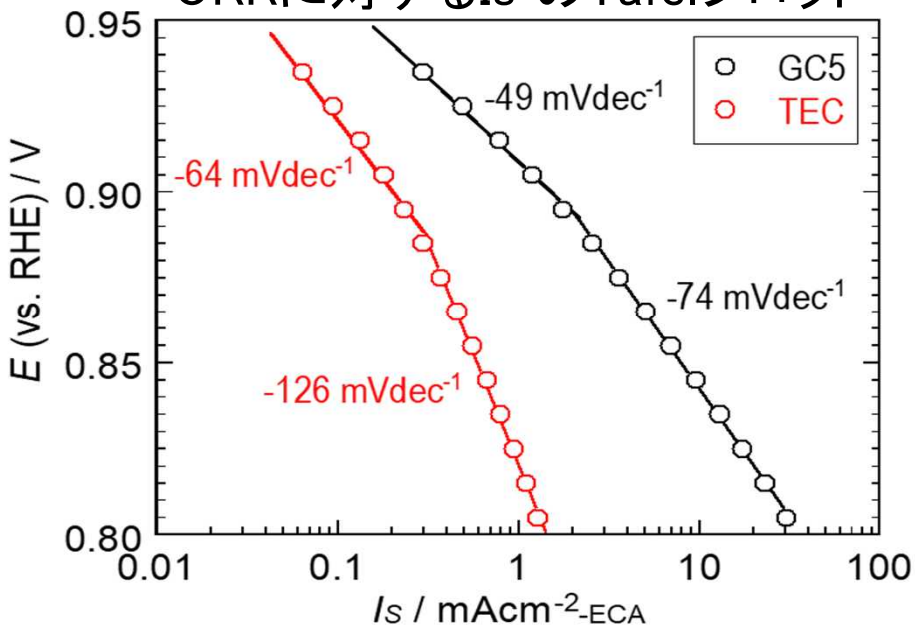


TEC（市販触媒）と比して0.4～0.8 eV程度高エネルギー側にシフト
（「dバンドセンター」の低下と同じ序列）
➔ GC2～14とTECで白金の電子状態が大きく異なっている

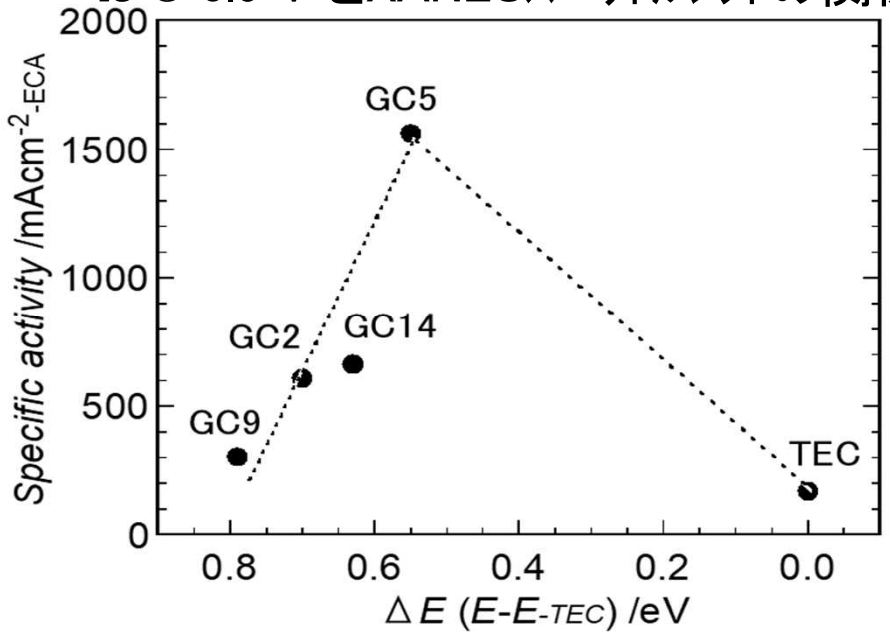
Pt/GC触媒のEx-situ XAFS測定結果（PtL3端）

30℃、0.1 M $HClO_4$水溶液中、20 mVs^{-1}、0.05→1.2 V vs. RHE

ORRに対するIs のTafelプロット



Is @ 0.9 V とXANESｽﾍﾟｸﾄﾙｼﾌﾄの関係



Is とXANESスペクトルシフトの間にV. Stamenkovicらの報告に示されている火山型プロットと類似の相関が得られた

GC2～14における *Is* の最大値は標準触媒比で約7.4倍

➔ 白金/カーボンというシンプルな系であっても白金合金（やコアシェル）系触媒に匹敵する電子状態制御が可能

まとめ

白金とカーボン担体の相互作用に立脚したORR触媒の高活性化の可能性について、計算と実験の両面から検討した

≪第一原理計算より≫

➔ グラファイト構造の発達したカーボンの空孔を占める白金はカーボンとの相互作用が大きく拡散しにくい

≪APD法で作製したPt/GC系触媒に関する評価より≫

- APD照射によりGCの結晶性は減少
  → 照射した白金種によってGC の炭素間結合が切断？
- XANES(PtL3端)：APD系試料でTECと比して＋0.4～0.8 eV
  XANESシフト vs. ORR活性：火山型プロット

標準触媒比で*Is* は最大7.4倍

→「Vサイト白金」濃度の増大によるORR活性の向上