



XAFS を用いた Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子の微細構造解析

平野 知之¹, 坪井 隆真¹, 鳴井 遼介¹, 高野 葵², 堀内 洋輔², 荻 崇¹

¹ 広島大学 大学院先進理工系科学研究科 化学工学プログラム,

² 株式会社キャタラー

キーワード：燃料電池，酸化物触媒担体，Nb-SnO₂，火炎噴霧熱分解法

1. 測定実施日

2021年11月16日 BL11S2 (2シフト)

2021年11月17日 BL6N1 (2シフト)

2021年11月18日 BL1N2 (2シフト)

2. 概要

燃料電池用触媒の高温・高電位における耐久性の向上を目的として、酸化物触媒担体を用いた触媒合成プロセスの開発を行っている。本研究では、気相中における燃焼合成法である火炎噴霧熱分解法を用いて、Pt を担持した Nb ドープ SnO₂ ナノ粒子のワンステップ合成を行い、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。

火炎噴霧熱分解法において、原料や溶媒の種類、燃焼方法を変更して Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子の合成を行い、XANES 測定の結果と電気化学特性結果を比較した。Pt L₃ 吸収端と Nb L₃ 吸収端付近の XANES 測定によって、触媒活性を示さないサンプル (FASP-10; 低燃焼エンタルピー下での合成品) は、Pt d 軌道の空孔が少なく、Nb 種の還元による担体の導電性低下が示唆された。一方、高い触媒活性を示すサンプル (FSP-10; 高燃焼エンタルピー下での合成品) は、Pt d 軌道の空孔が多く、5 価の Nb の存在によって担体が導電性を有することが示された。今回のあいちシンクロトロン光センターでの測定によって、燃焼合成粒子の化学状態と電気化学特性の相関が明らかとなり、高い触媒活性と耐久性を有する燃料電池用触媒粒子の設計指針を得ることができた。

3. 背景と研究目的

燃料電池自動車のさらなる普及のために、固体高分子系燃料電池 (PEFC) の性能・耐久性の向上が急務であり、カーボンの代替材料として金属酸化物が新たな高電位安定担体として注目されている。Nb ドープ SnO₂ (Nb-SnO₂) ナノ粒子は、導電性セラミック担体として高い耐久性を有することが報告された^[1]。Nb-SnO₂ 担体を実用に供するべく、我々のグループでは、燃焼現象を利用した微粒子の気相合成法である火炎噴霧熱分解法^[2]を用いて、Pt を担持した Nb ドープ SnO₂ ナノ粒子のワンステップ合成を検討している^[3]。火炎噴霧熱分解法は、火炎中で原料の分解・粒子生成・焼結が連続的に進行するため、瞬時に粒子合成が完了することに加え、比較的安価に利用でき、スケールアップも可能である。

本研究で用いた火炎噴霧熱分解法では、原料溶媒にエタノール (EtOH) およびキシレンを用いて合成試験を実施した。合成した Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子の電気化学測定の結果、EtOH で合成した Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子は触媒活性を示さないことが明らかとなった。火炎噴霧熱分解法は、原料を気相中で燃焼させる手法だが、原料の状態 (気体・液体・固体) や燃焼エンタルピーによって、様々な粒子生成メカニズムにより微粒子が得られることが知られている^[4]。そのため、EtOH 用いて合成した場合、キシレンを用いた場合と比較して、Pt および Nb-SnO₂ の粒子径が増加することが確認された。しかし、粉末 X 線回折により得られた結晶構造や X 線光電子分光法により得られた化学状態には大きな違いは確認されず、燃焼合成粒子の性状と触媒活性との関係が明らかとなっていない。そこで、高い触媒活性と耐久性を有する燃料電池用触媒の開発に向けて、あいちシンクロトロン光センターにおける X 線吸収微細構造 (XAFS)

測定により、火炎噴霧熱分解法で合成した Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子の詳細な粒子性状を明らかにし、触媒活性との関係を明らかにすることを目的とした

4. 実験内容

Pt 担持量 10.0 wt% の Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子は、拡散火炎および噴霧火炎を用いた火炎噴霧熱分解法により合成した。使用した火炎噴霧装置を Figure 1 に示す。火炎噴霧装置は、主に原料溶液を液滴として噴霧する噴霧液滴発生部、噴霧液滴中の溶媒の蒸発、原料の熱分解反応による微粒子生成を行う熱分解反応部、生成した粒子を捕集する捕集部からなる。本研究では、Table 1 に示す原料溶液を用いて Pt/Nb-SnO₂ の合成を行った。原料溶液は、二流体ノズルもしくは超音波霧化器を用いて液滴化して火炎反応器に導入した。火炎内で生成した粒子はバグフィルタで捕集をした。また、Pt 担持状態の比較のために、火炎噴霧熱分解法で合成した Nb-SnO₂ に対して、液相法により Pt を担持した Pt/Nb-SnO₂ も合成した (xPtNTO; x は Pt の仕込み重量割合であり、10 wt%Pt 担持 Nb-SnO₂ ならば 10PtNTO と表記した)。

得られた微粒子について、シンクロトロン放射光 (BL11S2, BL6N1, BL1N2; あいちシンクロトロン光センター) を用いて XAFS 測定を行った。BL11S2 では、粉末サンプルをペレット化して測定した。サンプルと窒化ホウ素を秤量し、めのう乳鉢を使って 30 分間均一に混合した。混合した試料を圧縮機を用いて、30 kN で 3 分間圧縮を行った。圧縮して作製したペレットを真空パックに入れ、測定に使用した。BL6N1 では、カーボンテープ上に試料を薄く塗布し、試料台となる金属板の上に貼り付けた。BL1N2 では、粉末サンプルをペレット化して測定した。サンプルとケッチェンブラックを秤量し、均一になるように混合した。混合した試料を圧縮機を用いて 20 kN で 7 分間圧縮を行った。作製したペレットをカーボンテープを用いてサンプルプレートに貼り付け、測定に用いた。

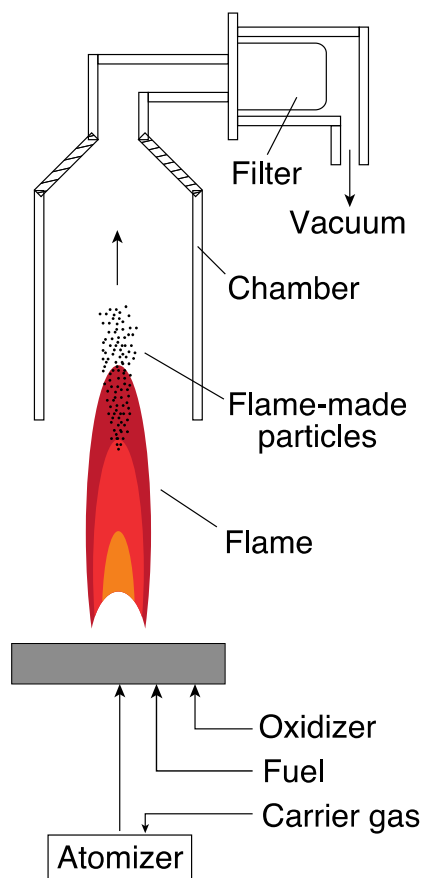


Figure 1. 火炎噴霧熱分解装置

Table 1 Selection of metal precursors for flame aerosol synthesis of Pt/Nb-SnO₂ nanoparticles.

Sample	Flame	Solvent	Sn source	Nb source	Pt source	Nominal conc. of Pt [wt%]	Pt recovery ratio [%]
FASP-10	Diffusion flame	Ethanol	SnCl ₂ ·2H ₂ O	NbCl ₅	H ₂ PtCl ₆	10	53.9
FSP-10	Spray flame	Xylene	Sn(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂	Nb(OC ₂ H ₅) ₅	Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	10	54.4

5. 結果および考察

合成した Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子を、透過法を用いて Pt の L₃ 吸収端付近の XAFS 測定を行った結果を Figure 2 に示す。測定したサンプルは合成方法と燃焼方法を変化させて合成したものであるが、それぞれ white line のピーク強度が異なることが確認された。Pt L₃ 吸収端の white line は、Pt d 非占有軌道への遷移に対応し、空孔の増加に伴ってピーク強度が増加する。また、Pt d 軌道の空孔と燃料電池触媒活性

は、相関が高いことが報告されている^[5]。10PtNTO と FSP-10 は比較的触媒活性が高いサンプルであり、white line のピーク強度も大きくなっている。一方、触媒活性を示さないことがわかっている FASP-10 は、Pt 箔と同程度のピーク強度となった。電子顕微鏡観察により、FASP-10 の Pt 粒子径は 100–300 nm であり、FSP-10 の 100 倍程度であることが分かっている。燃焼状態の違いにより、粒子径の増加のみならず、Pt d 軌道の空孔にも影響があることが示唆された。また、FASP-10 および FSP-10 のピークは、Pt 箔と比較して、高エネルギー側にシフトしていることが確認された。これは、Pt 種が火炎の高温領域にて酸化していることによるものだと考えられる。

Figure 3 に FASP-10, FSP-10 および FSP-10 と同様の条件にて Nb ドープ量を 2–8 at% で変化させたサンプルの Sn L₃ 吸収端付近の XANES スペクトルを示す。すべてのサンプルにおいて、スペクトルの形状にほとんど違いが確認されなかったことから、燃焼方法や Nb のドープ量の違いによって、Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子中の Sn の化学状態に大きな差がないと考えられる。

Figure 4 に FASP-10 と FSP-10 および Nb-SnO₂ (Nb ドープ量: 2–8 at%) を、Nb の K 吸収端付近と L₃ 吸収端付近の XANES 測定を行った結果を示す。Nb K 吸収端における FASP-10 と FSP-10 のそれぞれのスペクトル形状はほとんど同じであり、Nb の K 吸収端からは、Nb-SnO₂ 中の Nb の化学状態の差は明確にならなかった。一方、Nb L₃ 吸収端では、Figure 5 に示すように、スペクトル中に見られる 2 つのピークの強度比がそれぞれ異なることが明らかとなった。Nb L₃ 吸収端のスペクトルは、d 軌道の非占有軌道に対応する。Nb は八面体結晶場によって t_{2g}・e_g 分裂を起こすため、スペクトル中の 2 つのピークはそれらに対応する (左側のピーク: t_{2g}; 右側のピーク: e_g)^[6]。Nb が還元すると、t_{2g} に電子が入り非占有軌道が減少するため、t_{2g} のピークが減少すると考えられる。FASP-10 の t_{2g} ピークは、FSP-10 のピークと比較して強度が低下しているため、FSP-10 では 5 価の状態であった Nb が、FASP-10 では還元されていることが考えられる。Nb-SnO₂ は、4 価の Sn から構成される SnO₂ の母結晶に対して 5 価の Nb

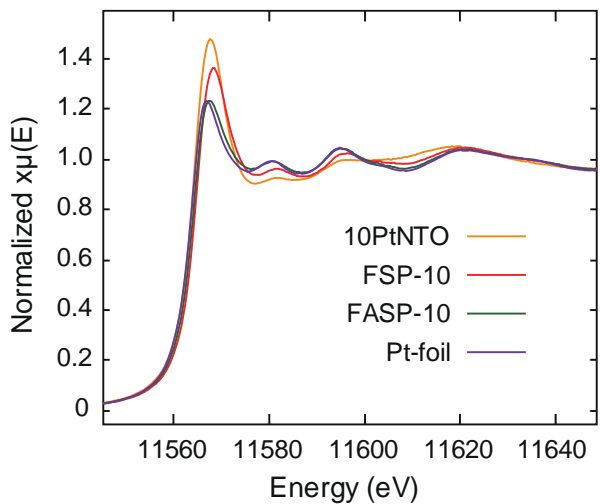


Figure 2. Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子の Pt L₃-edge スペクトル

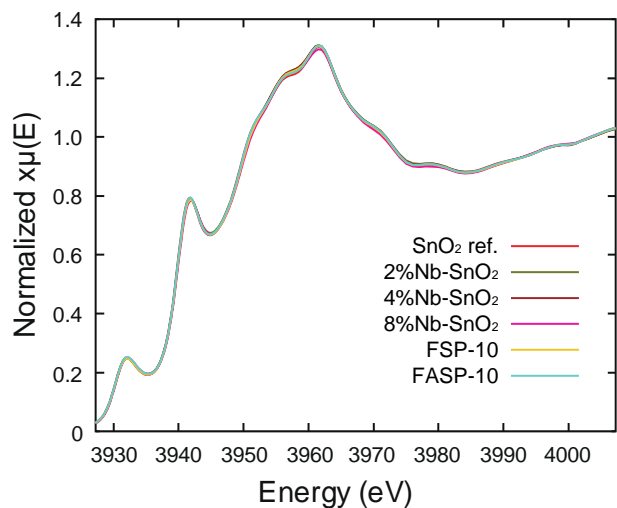


Figure 3. Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子の Sn L₃-edge スペクトル

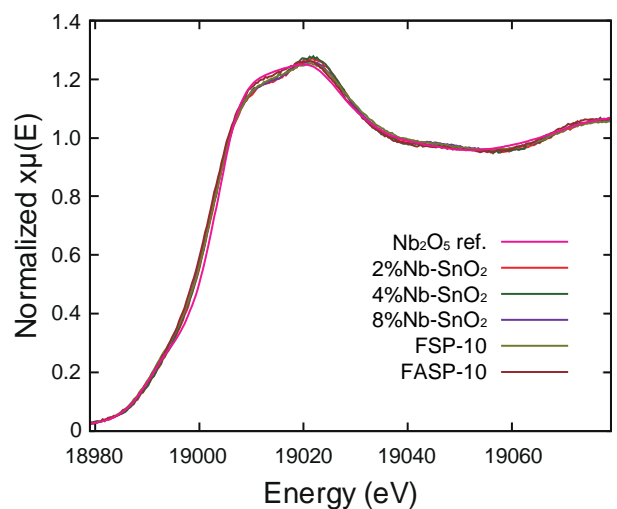


Figure 4. Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子の Nb K-edge スペクトル

がドーピングしているため、キャリアが Sn の伝導体に導入され、n 型の半導体となる。しかし、FASP-10 は Nb が 5 価よりも還元している可能性があり、触媒活性も示さないことから、担体としての電子伝導性が低いことが考えられる。

6. 今後の課題

本研究では、火炎噴霧熱分解法によってワンステップで合成した Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子の XAFS 測定を試みた。火炎噴霧熱分解法における原料種や燃焼手法の影響を、XANES スペクトルの変化として捉えることができた。今後は、今回得られた知見をもとに、耐久性・触媒活性をさらに向上させるための微粒子を設計することを目指す。また、Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子を実際の燃料電池に使用するときの、詳細な触媒活性発現メカニズムを明確にするために、触媒反応試験下における XAFS のその場測定を取り組みたいと考えている。

7. 参考文献

- [1] K. Kakinuma, Y. Chino, Y. Senoo, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, Characterization of Pt catalysts on Nb-doped and Sb-doped SnO_{2-δ} support materials with aggregated structure by rotating disk electrode and fuel cell measurements, *Electrochimica Acta*, **110**, 316–324, 2013.
- [2] T. Hirano, S. Nakakura, F. G. Rinaldi, W-N. Wang, E. Tanabe, T. Ogi, Synthesis of Highly Crystalline Hexagonal Cesium Tungsten Bronze Nanoparticles by Flame-assisted Spray Pyrolysis, *Advanced Powder Technology*, **29** (19), 2512–2520, 2018.
- [3] T. Hirano, T. Tsuboi, E. Tanabe, T. Ogi, In-situ flame deposition of Pt catalysts on Nb-doped SnO₂ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, in press.
- [4] R. Strobel and S. E. Pratsinis, Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials, *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 4743–4756, 2007.
- [5] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (10), 3750–3756, 1999.
- [6] L. Douillard, F. Jollet, C. Bellin, M. Gautier and J. P. Duraud, The electronic structure of KNbO₃: an XPS and XAS study, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **6** (27), 5039–5052.

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 JP20J20823, JP19H02500 の助成を受けて実施されたものであり、記して謝意を表します。また、コーディネーターの永見哲夫様、野崎彰子様、BL スタッフの皆様には、有益なアドバイス、実験補助等をいただき、紙面を借りて深く感謝申し上げます。

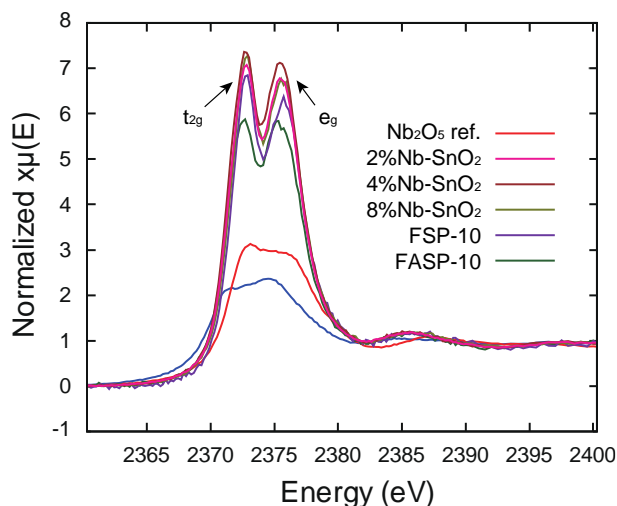


Figure 5. Pt/Nb-SnO₂ ナノ粒子の Nb L₃-edge スペクトル