

2019B1819

BL14B2

## X 線吸収分光法による白金コアシェル触媒の構造解析 XAFS Analysis of Pt Core-Shell Catalysts

井上 秀男<sup>a</sup>, 松本 匡史<sup>b</sup>, 今井 英人<sup>b</sup>  
Hideo Inoue<sup>a</sup>, Masashi Matsumoto<sup>b</sup>, Hideto Imai<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 石福金属興業(株), <sup>b</sup>(株)日産アーク  
<sup>a</sup> Ishifuku Metal Industry Co., Ltd., <sup>b</sup> NISSAN ARC, LTD.

固体高分子燃料電池のカソード触媒として高い酸素還元特性を有するパラジウムコア白金シェル触媒(Pt/Pd/C)に対して X 線吸収分光法を用いて Pt シェルの微細構造解析を行った。Pt/Pd/C のコア材料となる Pd/C を複数ロット評価し、Pd 表面の酸化状態に違いがないことを確認した。電位サイクル後に活性が異なる Pt/Pd/C は、Pt シェルの Pt-Pt 間距離が異なる結果が得られた。更に電位サイクルと同様の効果を Pt/Pd/C に与えるために酸化還元を繰り返す化学的な高活性化処理によって最適な Pt/Pd/C 構造を明らかにした。

**キーワード：** 固体高分子形燃料電池、酸素還元反応、コアシェル触媒

### 背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)は水素と酸素から水と電気を発生させるクリーンな発電装置として期待されており、移動用、定置用として開発が進められている。PEFC の電極触媒には高価な白金(Pt)が使用されており、特に反応速度が遅いとされている酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)用のカソード触媒に多くの白金が使用されている。PEFC の広範な普及のためにはコストの低減が必須であり、そのためにカソード触媒の高活性化による白金使用量の低減が求められている。カソード触媒の白金質量当たりの ORR 質量活性(Mass Activity, MA)向上は大きく分けて 2 つの考え方で進められている。1 つは微粒子化に代表される利用率向上による電気化学的活性表面積(Electrochemically active surface area, ECSA)の向上、もう 1 つは合金化[1]や形態制御[2]等による ORR 面積比活性(Specific Activity, SA)の向上である。コアシェル触媒は最表面にのみ Pt を配置することで Pt の利用率を最大化することで ECSA を向上でき、下地金属となるコアの元素を選択することで ORR SA も同時に向上できるため大きな ORR MA 向上が期待できる。

コアシェル触媒は、単結晶の先行研究から下地金属にパラジウム(Pd)を適用することで ORR SA を向上できること、PEFC に適用されているナノ粒子系の触媒においても単結晶と同様に Pd をコアとすることで ORR SA が向上することが報告されている[3, 4]。

Pt/Pd/C は、種々の方法で Pd ナノ粒子をカーボン担体上に担持して作製した Pd/C コアを形成した後に、Pd ナノ粒子表面に Pt シェルを形成することで作製される。Pd/C コアの Pd 表面に Pt シェルを形成するため Pd の表面状態が Pt シェル形成において大きな影響を及ぼすと考えられる。また Pt/Pd/C は電位サイクルによって ORR MA が向上することが報告されている[5]。Pt/Pd/C の最適な Pt シェル構造を明らかにすることで、工業的なプロセスにフィードバックし、実用化を加速することができる。

そこで本研究では Pt/Pd/C 触媒の中間材料となる Pd/C コアの表面状態、電位サイクル後に ORR SA の異なる Pt/Pd/C の Pt シェル構造および化学的な高活性化処理後の Pt/Pd/C の Pt シェル構造を XAFS によって明らかにし、高活性な Pt/Pd/C の指針を得ることを目的とした。

### 実験：

Pd/C コアは、カーボン担体として Ketjen Black EC300J を選択し、含浸熱分解法を適用してカーボン上に Pd ナノ粒子を担持することで作製した。同様の条件で 5 ロットを作製して、比較することで Pd/C コアの作製工程の安定性を検討した。

Pt/Pd/C は、2 種類の製法で Pt シェルを形成した。Pd/C コアの Pd ナノ粒子に対して Cu を 1 原

子層被覆し、Cu と Pt を置換還元することで Pd ナノ粒子の表面に Pt シェルを形成する改良型 Cu-UPD 法と Pd を酸化して Pt を還元析出させる直接置換法を適用した[5, 6]。

電位サイクルを模擬した化学的な高活性化処理は、2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中に Pt/Pd/C を分散させ、溶液温度 80°C、攪拌速度 600 rpm、ガスを N<sub>2</sub>(0.5 L/min, 20 min)、O<sub>2</sub>(0.5 L/min, 20 min)、N<sub>2</sub>(0.5 L/min, 20 min)、H<sub>2</sub>(0.2 L/min, 20 min)の順番で吹き込み、これを 1 サイクルとして 30 サイクル繰り返すことで実施した[7]。

電気化学測定は以下の条件で実施した。ECSA は電解質溶液 25°C、N<sub>2</sub> 飽和した 0.1 M HClO<sub>4</sub>、電位は 0.05-1.2 V vs. RHE、走査速度 50 mV/sec.の条件で CV 測定を実施し、水素脱離波の電気量と回転ディスク電極上の Pt 量から算出した。ORR MA は、電解質溶液 25°C、O<sub>2</sub> 飽和した 0.1 M HClO<sub>4</sub>、回転ディスク電極の回転数 1600 rpm、電位を 0.05 V-1.0 V vs. RHE、走査速度 10 mV/sec.の条件で正方向に掃引することで得た。ORR SA は、ORR MA を ECSA で除することで算出した。

電位サイクルによる加速劣化試験(Accelerated Durability Test, ADT)は、電解質溶液 60°C、N<sub>2</sub> 飽和した 0.1 M HClO<sub>4</sub>、0.6 V(3 sec)-1.0 V(3 sec) vs. RHE の矩形波を 10,000 サイクル繰り返すことで実施した。

Pd/C および Pt/Pd/C を窒化ホウ素(バインダー)と混合し、ペレットに成形して測定試料とした。ビームラインは BL14B2 を使用し、Pt L<sub>3</sub> と Pd K 吸収端の XAFS を透過法で測定した。参照物質として、ビームライン備え付けの Pd foil と PdO の測定も実施した。

### 結果および考察：

Pd/C を 5 ロット(No. 18~22)作製し、Pd/C の Pd K 吸収端の EXAFS スペクトルより抽出した動径分布関数を図 1 に示す。フーリエ変換は、 $k = 11 \text{ \AA}$  までの範囲で実施した。2.5  $\text{\AA}$  付近のピークは、Pd-Pd に対応し、1.5  $\text{\AA}$  付近のピークは、Pd-O に対応する。5 ロットの Pd/C と PdO および Pd foil のピーク位置との比較から Pd/C の Pd 粒子は最表面の一部が酸化されて PdO、内部は金属 Pd となっていると推定される。5 ロットの Pd/C のプロファイルと比較すると全てのロットで同じ Pd-Pd 間距離でピークが得られていたことから、Pt シェルを形成に大きな影響を与える Pd の最表面は一部酸化しているものの、その酸化状態にロット間で大きな違いはなく、Pt シェル形成に問題がない程度に抑制されていると考えられる。したがって Pt/Pd/C を形成するための Pd/C コアとしては、現状の製造条件で安定して作製できており、適切な保管条件で保管することで Pt シェル形成時に重要な因子となる Pd ナノ粒子の最表面の酸化状態も安定させることができることが明らかとなった。

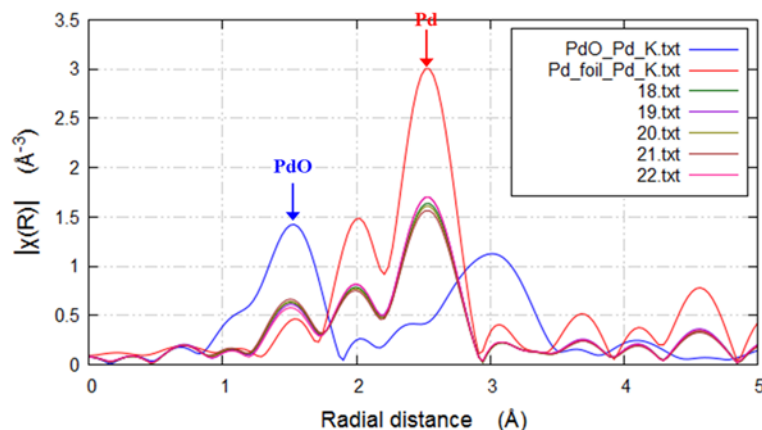


図 1 Pd/C の Pd K 吸収端の動径分布関数

改良型 Cu-UPD 法を用いて作製した Pt/Pd/C の電位サイクルによる ADT 前後の ORR SA を表 1 に示す。Pt/Pd/C は ADT 前後で高い ORR SA を示しており、Reference の Pt/C と比較して高活性であった。しかし Pt/Pd/C のロットが異なると ADT 後の ORR SA の向上量が異なっており、活性点となる Pt シェルの状態が異なることが推定された。

表 1 ADT 前後の Pt/Pd/C の ORR SA

サンプル	ORR SA( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	
	ADT 前	ADT 後
Pt/Pd/C(No. 1)	420	730
Pt/Pd/C(No. 3)	423	980
Pt/C	350	365

ADT 前後の Pt/Pd/C の Pt L3 吸収端および Pd K 吸収端の EXAFS スペクトルより抽出した動径分布関数を図 2 に示す。Pt のフーリエ変換は  $k=11 \text{ \AA}$  までの範囲で実施した。2.2  $\text{\AA}$  付近のピークは Pt-Pt 結合に対応し、Pt-O が存在する場合は 1.5  $\text{\AA}$  付近にピークが形成される。Pd のフーリエ変換は  $k=11 \text{ \AA}$  までの範囲で実施した。2.5  $\text{\AA}$  付近のピークは Pd-Pd に対応し、1.5  $\text{\AA}$  付近のピークは Pd-O に対応する。

Pd 表面に Pt シェルを形成後の Pt/Pd/C の Pd の Pd-Pd 間距離は ADT 前後で変化はなく、Pd foil と同様であった。またフーリエ変換後のピーク高さの序列から ADT 前と比較して ADT 後は配位数の少ない Pd が減少していると考えられる。

ADT 前の Pt/Pd/C の Pt は、ロット間でスペクトルがほぼ一致する結果が得られ、Pt シェル構造に違いはないと考えられる。Pt/Pd/C の ORR の活性点は Pt シェルであり、ADT 前の Pt/Pd/C の ORR SA に違いがなかったことと良く一致する結果であった。ADT 前後ではスペクトル形状が変化しており Pt シェル構造が変化していることを示していた。Pt 表面での ORR 活性は Pt-Pt 間距離が変化することで Pt の電子状態、Pt-Pt 間距離と O<sub>2</sub> の O-O 間距離との違いが緩和されることで変化し、最適値があるとされている。したがって ADT 前後および ADT 後のロット間で ORR SA が異なっていたことは、Pt-Pt 間距離が変化したためと考えられる。先行研究の結果[8]から同様の方法で作製した Pt/Pd/C は、ADT によって Pd コアは Pd の溶出と粒子径の収縮が起きており、ADT で Pt は溶出しないため電位変動による酸化還元を経て Pd コア表面上で再配列することで Pt-Pt 間距離が変化したとされており、今回の Pt/Pd/C でも同様のことが起きていると考えられる。ADT 後の Pt/Pd/C の Pt-Pt 間距離の算出を試みたが PtO の影響も含んでいるため本スペクトルから Pt-Pt 間距離を算出するのは困難であったため、今後還元処理を含む前処理を検討していく。

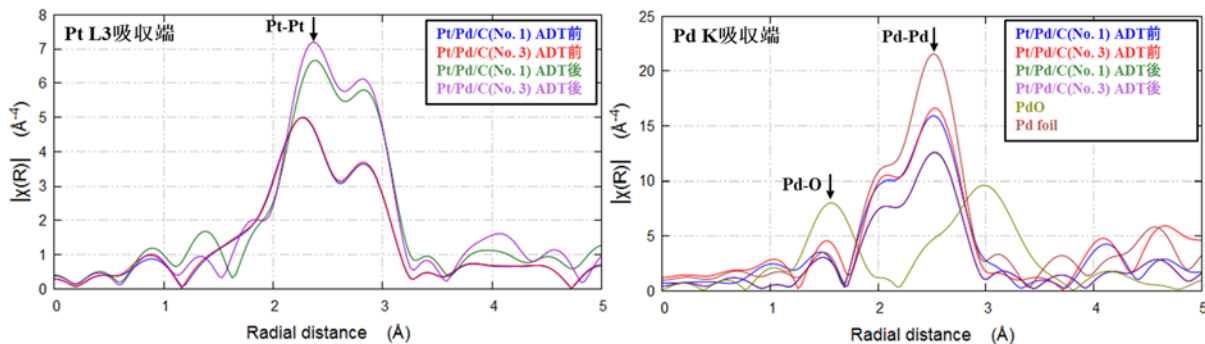


図 2 Pt/Pd/C の Pt L3 吸収端および Pd K 吸収端の動径分布関数

実際の燃料電池では不純物としての Cu の混入を嫌うため Cu を使用しない製法として、最表面の Pd を酸化し、Pt を還元することで Pd 粒子表面に Pt シェルを形成する直接置換法を用い、種々の作製条件で作製した ORR SA が異なる Pt/Pd/C を作製した。これらの ORR SA が異なる Pt/Pd/C に対して XAFS 構造解析を実施した。

直接置換法の反応時間を 1~3 h と変化させて作製した Pt/Pd/C の Pt および Pd の担持率、ORR SA、配位数を算出した結果を表 2 に示す。Pt の担持率は反応時間 2 h までは増加していた。STEM-EDX 分析や LEIS 分析の結果から、Pd コアの表面に Pt がいることを確認しており、担持された Pt は Pt シェルに利用されたと考えられる。Pd は Pt と比較して ORR SA が低いことが知られており、Pt シェルの被覆率が向上することで低活性な Pd の露出が減少し、ORR SA が向上したと考えられる。

XAFS 構造解析の結果から Pt-Pt 配位数は反応時間 2 h 以上で 6.1~7.1 であった。Pt ナノ粒子の

最表面においては最密充填構造である Pt(111)が高活性で安定とされており、1 原子層の場合の Pt 配位数は 6 であるため、Pt/Pd/C の Pt シェルの大部分が Pt(111)構造を有して Pt/Pd/C の高活性化に寄与していると考えられる。反応時間 3 h では配位数が増えていることから 2 原子層の Pt シェルが一部形成されたと推定した。

表 2 作製条件の異なる Pt/Pd/C の特性

反応時間 (h)	担持率 (wt.%)		ORR SA ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	配位数		
	Pt	Pd		$N_{\text{Pt-Pt}}$	$N_{\text{Pt-Pd}}$	$N_{\text{Pd-Pt}}$
1	12.0	22.5	498	4.9	2.8	1.5
2	13.6	22.1	783	6.1	3	2
3	13.6	22.8	717	7.2	2.6	1.6

直接置換法で作製した Pt/Pd/C に電位サイクルを模擬した化学的な高活性化処理を追加して作製した ORR SA が異なる Pt/Pd/C の XAFS 構造解析を実施した。Pt-Pt 原子間距離や Pt-Pd 原子間距離は、電子回折の結果から求めた値を初期値として用いた。STEM-EDX のラインプロファイルからは、表面に Pt シェル層の形成が確認できたので、その平均粒子径、シェル厚みから、Pt、Pd の平均配位数を仮定し、また、Pt-Pt、Pt-Pd、Pd-Pt の配位数に、 $N_{\text{Pt-Pt}} = N_{\text{Pt,ave}} - N_{\text{Pt-Pd}}$ 、 $N_{\text{Pd-Pd}} = N_{\text{Pd,ave}} - N_{\text{Pd-Pt}}$  の束縛条件を課している。フィッティングの結果からの配位数を算出し、Pt L3 吸収端の解析結果から Pt から見た Pd の配位数( $N_{\text{Pt-Pd}}$ )と Pd K 吸収端の解析結果から Pd から見た Pt の配位数( $N_{\text{Pd-Pt}}$ )との比と ORR SA の関係を図 3 に示す。配位数比が 1 より小さくなると ORR SA が指数関数的に上昇していた。Pt(139 pm)と Pd(137 pm)の原子半径に大きな違いはないため理想的なコアシェル構造を取った場合、配位数比はほぼ 1 となるためと考えられる。配位数比 1 以下で ORR SA が大きく向上したのは、Pt と Pd の界面において合金層ができており、これが活性向上に寄与したと推定した。配位数比 1 以下で ORR SA = 1000  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上の高活性なサンプルは、全て直接置換法で Pt シェルを形成後、化学的な酸化還元処理を実施した Pt/Pd/C であった。直接置換法によって形成された Pt シェルは欠陥があり、酸化還元処理によって Pd コアからの Pd の溶出と溶出に伴う Pd コアの収縮とこの酸化還元条件では溶出しない Pt シェルの Pt の再配列が起きて、収縮した Pd コアの最表面に沿った被覆性の高い Pt シェルが形成していると考えている。

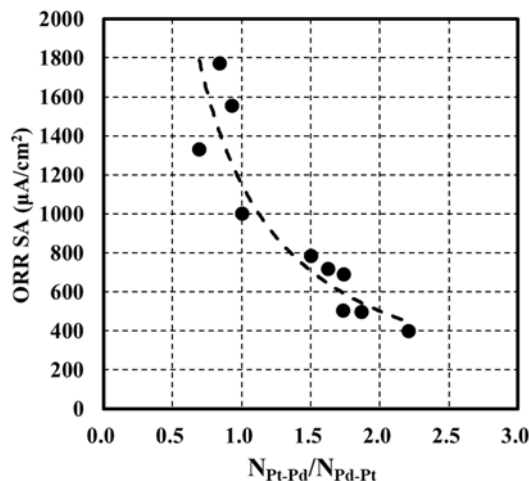


図 3 Pt/Pd/C の ORR SA と Pt-Pd の配位数比

まとめ：

今回の結果から ADT 後の ORR SA の違いは Pt シェルの Pt-Pt 間距離に原因がある結果が得られ、Pd/C コアの Pd ナノ粒子の表面酸化状態は安定していることから、Pt シェル形成プロセスに絞って詳細な検討を実施することで、効率的に Pt/Pd/C の品質の安定化につなげることができる。また 1 原子層に近く、Pt シェルと Pd コアとの界面に PtPd 合金層を含む Pt/Pd/C を作製することで非常に高い ORR SA を有することが分かった。今回の研究では、数原子層の Pt シェル層が微量なため、in-situ XAFS の測定には及ばなかったが、今後、アンジュレータビームラインの高輝度 X

線を利用した in-situ 蛍光 XAFS などにより、Pt シェル形成のメカニズムや安定性について検討を進めることが望まれる。

**謝辞：**

本成果は課題番号：2016B1015、2018B1834 および 2019B1819 の結果を活用して得られました。

本研究の成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術開発機構（NEDO）の委託業務「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/低白金化技術」、助成事業「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/プロセス実用化技術開発/コアシェル触媒の大量生産技術開発」および「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/プロセス実用化技術開発/コアシェル触媒の検査技術開発」の結果得られた成果を活用しています。関係各位に感謝します。

**参考文献：**

- [1] T. Toda *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999).
- [2] M. Li *et al.*, *Science*, **354**, 1414 (2016).
- [3] J. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2132 (2005).
- [4] J. X. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17298 (2009).
- [5] N. Aoki *et al.*, *Electrocatalysis*, **9**, 125 (2018).
- [6] N. Aoki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 044513 (2020).
- [7] N. Aoki *et al.*, *Electrochimica Acta*, **244**, 146 (2017).
- [8] NEDO 平成 24 年中間年報 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/低白金化技術

---

(Received: March 10, 2022; Accepted: August 10, 2022; Published: October 31, 2022)