

In situ XAFS を用いた白金合金ナノ粒子燃料電池用触媒の構造解析 Structural Analysis of Pt Alloy Nanoparticles for Fuel Cells by in situ XAFS

犬飼 潤治^a, 高尾 直樹^b, 谷田 肇^b, 矢野 啓^a, 青木 誠^a, 西川 穂奈美^a

Junji Inukai^a, Naoki Takao^b, Hajime Tanida^b, Hiroshi Yano^a, Makoto Aoki^a, Honami Nishikawa^a

^a山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター, ^b日産アーク

^aFuel Cell Nanomaterials Center University of Yamanashi, ^bNISSAN ARC

固体高分子形燃料電池用 PtCo 合金触媒の溶液中における構造は、いまだによく理解されていない。本研究においては電解質溶液中、電気化学条件下、5 種類の試料の in situ XAFS 測定を行った。それぞれの触媒において XAFS 測定は良好に行われ、解析も進行中である。その他の分析手法と合わせて、PtCo 合金触媒粒子の原子レベルでの構造が明らかにする計画である。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、白金合金触媒、in situ XAFS

1. 背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、エネルギー効率および出力密度が高く、汚染物質の排出が無いことから、燃料電池車や定置用コージェネレーションシステムへの利用が始まっている。コストや資源の観点から、高活性・高耐久性を保持したまま実用触媒として用いられる Pt の使用量を削減することが PEFC の幅広い商用化に向けた最も重要な課題である。Pt 合金触媒の高活性化、高耐久性化が不可欠であり、原子レベルからの触媒設計が重要な鍵となる。このような原子レベルで精密合成された触媒の構造解析には SPring-8 での放射光を用いた高度な解析が必須となる。

今回は、山梨大学で合成したナノカプセル n-PtCo/C 系合金触媒粒子について、開発した in situ XAFS セルを用いて電気化学 XAFS 測定を行い、EXAFS カーブフィッティングにより触媒構造の解析を行うことを目的とする。既に測定済の TEM、X 線回折測定とリートベルト解析を合わせて、ナノ粒子構造モデル構築を実施する計画である。

2. 実験：

試料は、以下の 5 つである。詳細は、文献^[1-3]参照のこと、

- (1) 市販 c-Pt₃Co/GCB
- (2) n-PtCo/GCB (N₂ 下 400°C 熱処理) (n-は、ナノカプセル法で合成された触媒を示す)
- (3) n-PtCo/GCB (H₂ 下 400°C 熱処理)
- (4) n-Pt_{2AL}-PtCo/GCB((3)の上に、単原子層分の白金を担持した触媒)
- (5) n-Pt/GCB

電気化学測定用の電解質溶液は、0.1 M HClO₄ とした。それぞれの触媒を in situ XAFS セルに設置した。Pt-L3、Co-K 吸収端の蛍光 XAFS 測定を、電解質水溶液中可逆水素電極基準で 0.4、0.85、1.0 V において行った。

3. 結果：

例として、図 1 に「n-PtCo/GCB (H₂ 下 400°C 熱処理)」試料の XAFS の生データとバックグラウンドを引いた振幅データ、図 2 に 0.4V のデータの解析結果を示す。このようなデータを 5 つの触媒について測定することに成功した。今後は、XAFS データと、ICP、STEM-EDX、XRD などのデータを合わせて、ナノ触媒の構造モデルを構築する計画である。

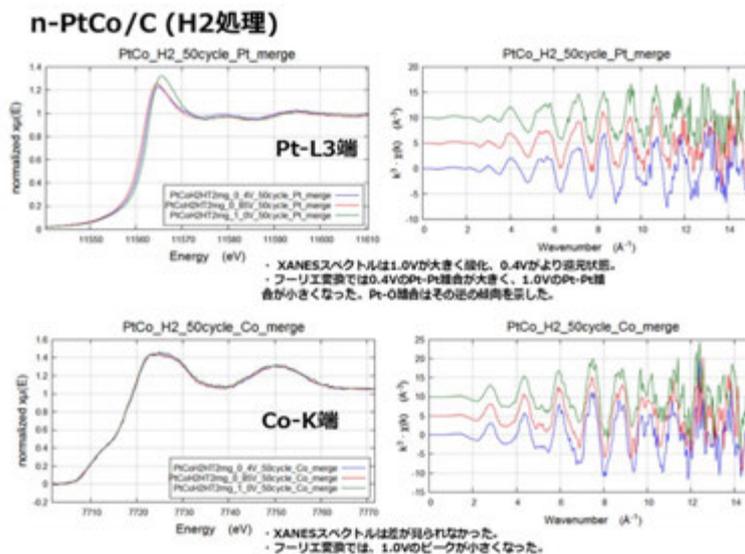


図 1. n-PtCo/GCB (H₂ 下 400°C 熱処理)の XAFS スペクトル。

4. 今後の課題：

In situ XAFS 測定を燃料電池用白金合金触媒粒子に応用する手法は確立した。今後は、他の手法と合わせて粒子の絶対原子配列を決定することが方針となり、既に粒子内シミュレーションも併せて進行中である。SPring-8 における XAFS 測定が行われて初めて可能になる解析方法であり、世界先端の結果が期待される。

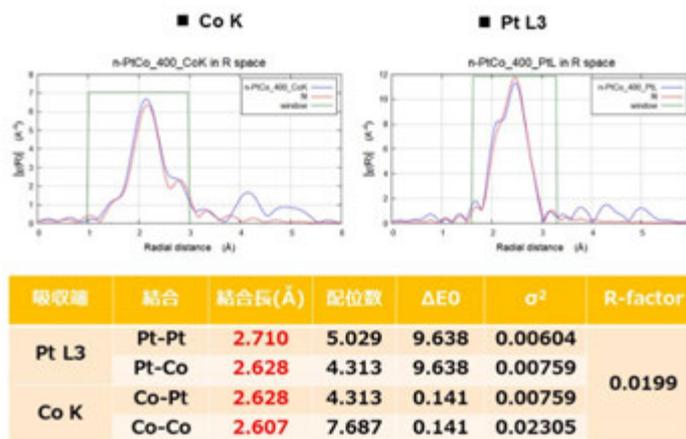


図 2. n-PtCo/GCB (H₂ 下 400°C 熱処理)の構造解析。

参考文献

- [1] “Particle-size effect of nanoscale platinum catalysts in oxygen reduction reaction: an electrochemical and 195Pt EC-NMR study”, H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, M. Watanabe, P. K. Babu, T. Kobayashi, J. H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 4932–4939 (2006).
- [2] “Temperature Dependence of Oxygen Reduction Activity at Carbon-Supported Pt_xCo (X = 1, 2, and 3) Alloy Catalysts Prepared by the Nanocapsule Method”, H. Yano, J. M. Song, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 112, 8372–8380 (2008).
- [3] “Highly Durable and Active PtCo Alloy/Graphitized Carbon Black Cathode Catalysts by Controlled Deposition of Stabilized Pt Skin Layers”, M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (6) F455-F463 (2016).