

XRD および SAXS による PtCo 合金触媒の in-situ 劣化挙動解析 Degradation Processes of PtCo Alloy Catalysts Analyzed by in-situ XRD and SAXS

犬飼 潤治^a, 高尾 直樹^b, 谷田 肇^b, 矢野 啓^a, 青木 誠^a, 川本 鉄平^a, 西川 穂奈美^a
Junji Inukai^a, Naoki Takao^b, Hajime Tanida^b, Hiroshi Yano^a, Makoto Aoki^a,
Teppei Kawamoto^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、電気化学条件下において4種類の試料の電気化学的な劣化挙動を、in-situ XRD および SAXS 測定を行うことによって解析した。それぞれの触媒において XRD および SAXS 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劣化挙動を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、XRD、SAXS

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池は、低温作動、小型、高出力密度といった特性から、家庭用コジェネレーションシステムや燃料電池車用電源として利用が開始されている。今後の本格普及のためには、さらなる高性能化、高耐久化、コストダウンが必須である。とりわけ、高価な Pt 触媒が用いられる空気極において酸素還元反応(ORR)の過電圧ロスが大きく、本格普及には空気極触媒の高活性化が必要不可欠である。Pt-Co などの Pt 合金触媒が高い ORR 活性を有することが、これまで申請者グループをはじめ多くの研究者によって見出されてきた。一方で、合金触媒は耐久性に問題を持つ。

本研究では、放射光施設にて高エネルギーかつ高輝度な X 線源を利用したその場 XRD および SAXS 測定を行うことで、PtCo 合金触媒の劣化機構を解明することを目的とした。

2. 実験

電気化学環境下 in-situ で加速劣化試験を行い、各劣化サイクル後に XRD および SAXS 測定を行った。

<電気化学測定条件>

- 触媒：c-Pt₃Co, n-PtCo_N₂-HT, n-PtCo_H₂-HT, n-Pt_{2AL}-PtCo, 350 μg_{Pt}/cm²
(c-は、市販、n-は、山梨大学でナノカプセル法によって合成された触媒、文献^[1-3]を参照のこと)
- 前処理：0.05 V – 1.0 V, 500 mV/s で 50 cycles
- 劣化サイクル：1 cycle = 1.0 V 3 s → 0.6 V 3 s
- 電解質溶液：0.1 M HClO₄
- 電解液温度：60°C

<XRD、SAXS 測定条件>

- X 線のエネルギー：11.5 keV
- 測定範囲
XRD：2θ = 20° ~ 60°
SAXS：2θ = 0.35° ~ 5.35° (17.6 ~ 1.15 nm)

3. 結果

Fig. 1 は N₂ 中で熱処理して作製した触媒 (n-PtCo N₂-HT, Pt スキン層なし) と Pt スキン層を 2 層有する触媒 (n-Pt_{2AL}-PtCo) の各劣化サイクル後の XRD 測定結果である。Pt スキンのない n-PtCo N₂-HT では、劣化サイクルを行う前 (0 cycle : 青線) に観測されていた 27.5° 付近のピークが、5000 cycle 後 (緑線) にはほぼ消失しているのに対し、Pt_{2AL}-PtCo では劣化サイクル後もピーク強度に変化がなかった。このことは、Pt スキン層が存在すると劣化サイクルによる PtCo 粒子の結晶構造変化が少ない、すなわち Co の溶出・触媒の劣化が穏やかであることを示唆している。

Fig. 2 は N₂ 中で熱処理して作製した触媒 (n-PtCo N₂-HT, Pt スキン層なし) と Pt スキン層を 2 層有する触媒 (n-Pt_{2AL}-PtCo) の各劣化サイクル後の SAXS 測定結果である。Pt スキンのない n-PtCo N₂-HT では、劣化サイクルを行う前 (0 cycle : 青線) には 4° 付近にピークが 1 つ観測されていたが、5000 cycle 後 (緑線) では 3.7° と 4.1° にピークが 2 つ観測されている。一方、n-Pt_{2AL}-PtCo では劣化サイクル後も SAXS パターンにほぼ変化がなかった。このことから、Pt スキン層のない n-PtCo N₂-HT では劣化サイクルにより触媒粒子の凝集や Co の溶出による粒子サイズの減少などが起こっているのに対し、Pt スキン層を有する n-Pt_{2AL}-PtCo では触媒の凝集や Co 溶出による粒子サイズの変化がほぼ起こっていないことが示唆された。

4. 今後の課題

その他の触媒のデータの解析は、バックグラウンド補正などによる精密なピーク解析も含めて現在進行中である。触媒のモデル構造などを検討して各触媒の ORR 活性向上要因および劣化機構を解明していく予定である。

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).

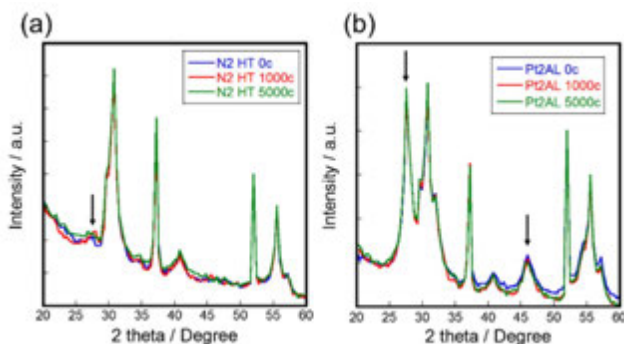


Fig. 1. XRD patterns of (a) n-PtCo_N₂-HT and (b) n-Pt_{2AL}-PtCo. Black arrows indicate peaks corresponding to PtCo alloys.

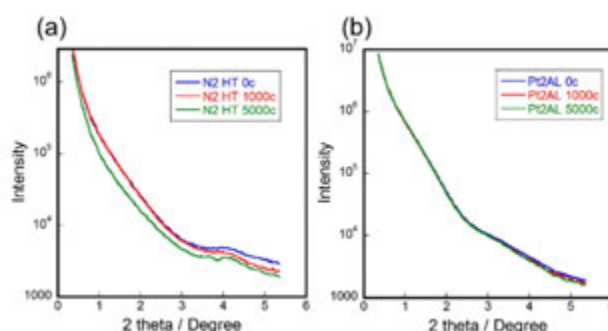


Fig. 2 SAXS patterns of (a) n-PtCo_N₂-HT and (b) n-Pt_{2AL}-PtCo.