

## Operando XAFS による白金合金ナノ粒子燃料電池用触媒の劣化測定 Electrode Surface in Aqueous Perchloric Acid Solution under Nitrogen Atmosphere Analyzed by In-situ CTR

犬飼 潤治<sup>a</sup>, 矢野 啓<sup>a</sup>, 須田 耕平<sup>a</sup>, 川本 鉄平<sup>a</sup>, 西川 穂奈美<sup>a</sup>, 高尾 直樹<sup>b</sup>, 茂木 昌都<sup>b</sup>  
Junji Inukai<sup>a</sup>, Hiroshi Yano<sup>a</sup>, Kohei Suda<sup>a</sup>, Teppei Kawamoto<sup>a</sup>, Honami Nishikawa<sup>a</sup>,  
Naoki Takao<sup>b</sup>, Masato Mogi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>山梨大学, <sup>b</sup>(株)日産アーク

<sup>a</sup>University of Yamanashi, <sup>b</sup>Nissan ARC, Ltd.

燃料電池用 Pt-Co 合金ナノ粒子触媒は、高活性であるが使用中の劣化は避けることができない。劣化の大きな要因は合金触媒からの Co の溶出である。我々は過塩素酸水溶液中、60 °C において、燃料電池実用化推進協議会で定められた劣化プロトコルに従って加速劣化試験を行った。劣化試験中に operando XAFS 測定を行うことにより、市販触媒および合成触媒について、劣化の進行の様子が大きく異なることが明らかとなった。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、白金コバルト合金ナノ粒子触媒、operando 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 使用量の削減について、我が国の新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) および燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) は、従来の Pt 触媒の 1/10 に低減することを目標と定めている。この目標をクリアするためには、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 [1-4]。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。なかでも、燃料電池のカソード極での酸素還元反応 (ORR) の反応速度を測定しながら触媒の内部及び表面の構造が測定されることになれば、触媒設計指針に対し、大きな寄与が期待される。今回は、その中でも劣化挙動に着目し、耐劣化性の指針を得ることを目的とした。

### 2. 実験

電極反応速度を測定しながら同時に XAFS 測定が可能な「operando 電気化学 XAFS セル」に触媒を必要量設置し、蛍光 XAFS が測定出来るようにセッティングを行った。FCCJ の劣化プロトコル (可逆水素電位基準で 0.6 と 1.0 V を 3 秒ごとに繰り返し) に従って劣化させ、サイクル途中で電気化学的表面積を測定し、ORR 反応速度を測定しながら触媒の XAFS 測定を行った。

実電池を想定した触媒担持量で実施するため、透過法では解析可能な  $\Delta\mu t$  が確保できないため蛍光法を適用した。燃料電池の operando 測定のため酸素、水素が供給可能なガス設備が必須である。ガス設備が設置され、かつ蛍光法 XAFS の測定が可能な BL14B2 を利用した。

試料は、山梨大学で開発したナノカプセル法で合成した白金コバルトナノ微粒子触媒である n-PtCo-H<sub>2</sub>HT/C と、この触媒の表面を 1 層程度の Pt スキン層で覆った Pt<sub>2AL</sub>-PtCo/C 触媒について、Pt L<sub>III</sub> 吸収端と Co K 吸収端の蛍光 XAFS 測定を行った。FCCJ のプロトコル (図 1) に従い 0, 1000, および 5000 サイクルでの劣化試験を行った。温度は 60 °C とした。

### 3. 結果

図 1 に、山梨大学で合成した PtCo-H<sub>2</sub>HT/C、Pt<sub>2AL</sub>-PtCo/C および市販触媒 c-Pt/CB の劣化サイクル中の質量活性 (MA) と活性支配電流密度 ( $j_k$ ) を示す。MA、 $j_k$  ともに Pt<sub>2AL</sub>-PtCo/C > PtCo-H<sub>2</sub>HT/C

>c-Pt/CBの結果であった。

白金の XAFS 測定を行ったところ、XANES では劣化前から劣化後まで、白金が金属であることを示した。詳細な解析は進行中であるが、EXAFS 解析も可能であった。

一方、コバルトの XANES は、コバルトが酸化物であることを示した(図2)。また n-PtCo-H<sub>2</sub>HT は劣化試験中の Co の溶出が激しく、1000 サイクル後で XANES ピークは大変小さくなった(図2)。コバルトの EXAFS 振動も、n-PtCo-H<sub>2</sub>HT では劣化試験中に大きく減少し、5000 サイクルでは解析不能となった(図3)。一方、Pt<sub>2</sub>AL-PtCo 触媒については劣化試験中においても、XANES、EXAFS とともにほとんど変化を示さず、劣化耐性が非常に高いことが operando 測定の結果明らかになった。

#### 4. 今後の課題

Pt, Co の EXAFS 解析が終わっていない。解析のために、劣化サイクル中の Co の溶出量を算出し、Pt:Co のモル比を明らかにし、それに沿った解析を行う予定である。

#### 参考文献

- [1] M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D. A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Electrochem. Commun.*, 67, 47-50 (2016).
- [2] M. Chiwata, H. Yano, S. Ogawa, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Electrochemistry*, 84, 133-137 (2016).
- [3] M. Chiwata, H. Yano, S. Ogawa, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Electrochemistry*, 84, 133-137 (2016).
- [4] M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 163, F455-F463 (2016).

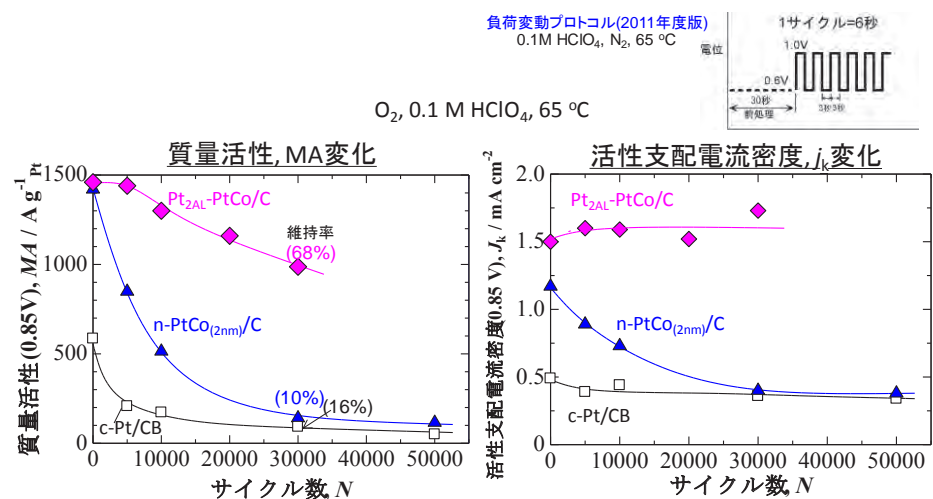


図1. 合成した Pt-Co 合金ナノ粒子触媒の耐久性。

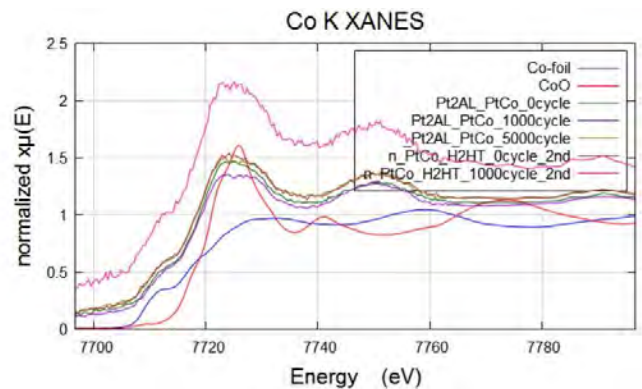


図2. 合成した触媒の劣化中の Co XANES。

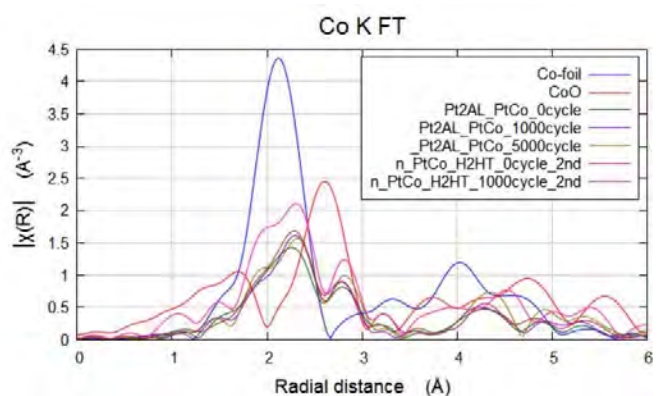


図3. 合成した触媒の劣化中の Co EXAFS。