

原子レベルで設計された燃料電池用 PtCo 合金触媒の窒素ガス中
および電気化学環境下での XAFS による構造解析
Structures of PtCo Alloy Catalysts for Fuel Cells in Nitrogen Gas and under
Electrochemical Environment Analyzed by XAFS

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

^a山梨大学, ^b(株)日産アーク
^aUniversity of Yamanashi, ^bNissan ARC, Ltd

申請者らのグループは、燃料電池用の触媒を原子レベルで精密合成し、得られた高活性・高耐久性を持つ触媒の構造決定を原子レベルで進めている。今回、合成条件を変えることにより、より高い活性や耐久性を示す新たな触媒の合成に成功した。そこで、これら触媒の窒素ガス中及び電気化学環境下における XAFS 測定を行い、構造解析を進めることとした。

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、XAFS、電気化学環境

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。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。そのためには 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。

申請者らのグループは、原子レベルで超精密合成された触媒 [1-4] の構造決定を、特に XAFS を用いて行ってきた。今回、新たな触媒の合成に成功しており、より高い活性や耐久性を示すことが明らかになっている。そこで、これら触媒のガス中及び電気化学環境下における XAFS 測定を行い、配位数、結合距離、DW ファクターなどの解析を行う計画とした。

今回、新たに5種類の触媒を合成した。新触媒1は、活性及び耐久性が非常に高い。新触媒2は新触媒1より活性が高いが耐久性が低く、新触媒3は新触媒1よりも活性が低いが耐久性が高い。新触媒4および5は、ガス中での安定性評価のための、レファレンスとして合成した。

本申請においては、これら新触媒の XAFS 測定をガス中および溶液中で行った。

2. 実験

以下が、用いた触媒である。それぞれの触媒を、SPring-8 において調整した。

- 新触媒 1. PtCo/C に Pt 1 原子層を付加した後、200°C 水素で処理
- 新触媒 2. PtCo/C に Pt 1 原子層を付加した後、200°C 窒素で処理
- 新触媒 3. PtCo/C を窒素中 800°C で処理した後、200°C 水素で処理
- 新触媒 4. PtCo/C を窒素中 800°C で処理した後、200°C 窒素で処理
- 新触媒 5. PtCo/C を水素中 800°C で処理した後、200°C 水素で処理

その後、窒素中で白金およびコバルトの XAFS 測定を透過法で行った。さらに、0.1 M HClO₄ 溶液中に浸漬し電気化学環境下で、Pt L_{III} 吸収端および Co K 吸収端の XAFS 測定を蛍光法で行った。

3. 結果

図1に、熱処理後ガス中で測定されたフーリエ変換後の白金(左)およびコバルト(右)のEXAFSスペクトルを示す。グラフの枠内の試料名は、上から新触媒 1、2、3、4、5 を示している。白金のスペクトルについて、新触媒 1 のほうが 2 よりも、わずかではあるがピークが大きい。また、800°C 処理をした触媒では、より合金化が進んでいる。図2に、新触媒 2 の 0.40、0.85、および

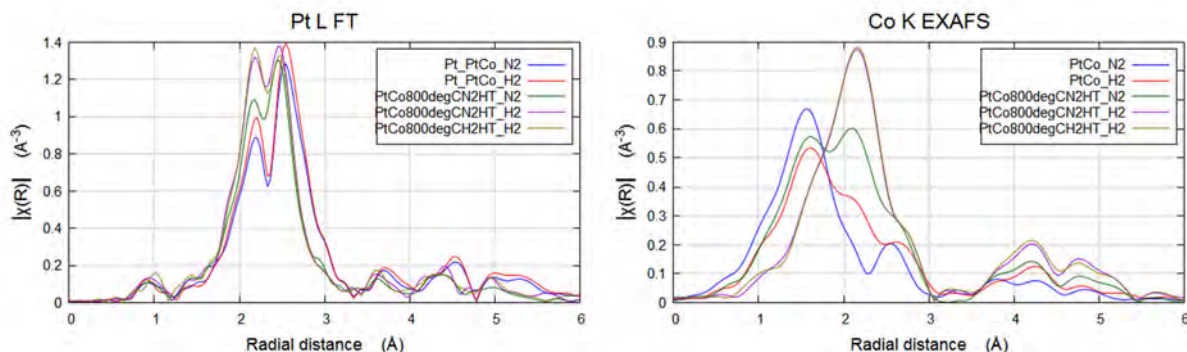


図1. 熱処理後、窒素中で測定された EXAFS スペクトルのフーリエ変換後の結果。グラフの枠内の試料名は、上から新触媒 1、2、3、4、5 を示している。

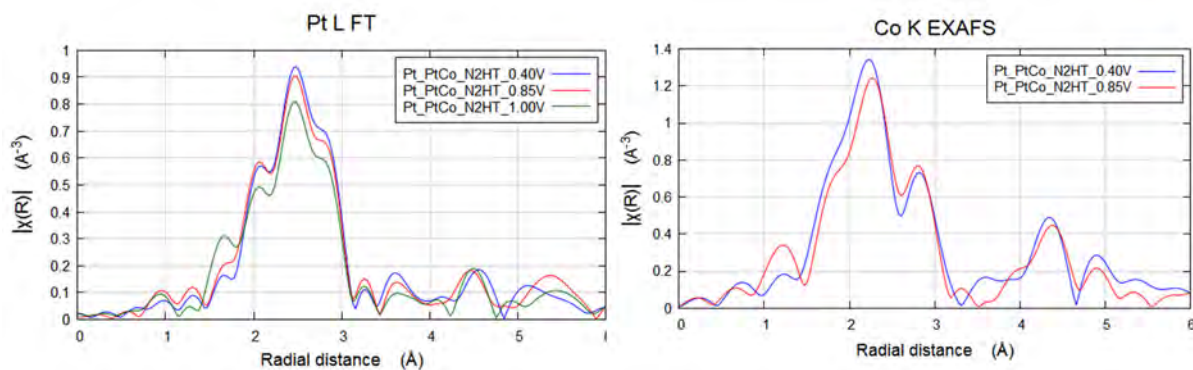


図2. 電気化学環境下での新触媒 2 の EXAFS スペクトルのフーリエ変換後の結果。

1.00 V における水溶液中での白金(左)およびコバルト(右)のフーリエ変換後の EXAFS スペクトルを示す。図1と比べ、コバルトの溶出が観察される。電位による変化は小さくなく、初めに溶液に浸漬した時にコバルトが溶出したと考えられる。

詳細な解析は、現在進行中である。

4. 今後の課題

XAFS は良好に測定出来た。これらに触媒に対して、さらに STEM-EDX、in-situ および ex-situ XRD、電子線回折などを行い、結果を合わせて構造決定を行う計画である。

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).