

2011B1960

BL14B2

## 固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用コアシェル触媒の in-situ XAFS 解析 In-situ XAFS Analysis of Core-Shell Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)

渡邊 慶樹, 伊藤 雅章  
Yoshiki Watanabe, Masaaki Ito

(株)ノリタケカンパニーリミテド  
NORITAKE CO., LIMITED

固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用の Ni コア Pt シェル触媒の加湿状態および還元状態での in-situ XAFS 解析を行った。Pt L<sub>III</sub> 吸収端の測定では、400°C 以上の温度域でコアシェル構造が崩れ、合金化することが判明した。また、Ni K 吸収端の測定では、酸化還元状態がはっきりとわかり、それが触媒劣化に起因しているものと推察できた。

キーワード： PEFC、コアシェル触媒、耐久性、in-situ XAFS

### 背景と研究目的：

PEFC の本格的な普及には、システムコストの低減が不可欠であり、更なる燃料電池スタックの性能・信頼性向上が必要である。電極触媒は、スタックの性能・信頼性を決定する重要な部材であり、触媒コスト削減 (Pt 使用量の低減)、触媒活性の向上、耐久性の向上という相反する 3 つの課題を克服していかなければならない。

電極触媒の飛躍的な性能向上を図る上で、触媒が発電時にどのように働き、どのように劣化するのか、その過程の詳細を原子レベルで明らかにすることが必要である。しかしながら、触媒の反応・劣化過程は、現在ほとんど解明されていない状況にあり、これは、水を大量に含む実用燃料電池系において、燃料電池が働いているその場で原子レベルの分析ができる手段が非常に限られていることに起因している。

Pt は卑金属原子と結合すると、それらの電子的な相互作用によって Pt 単体より触媒活性が向上することが知られており、中でも、Pt<sub>3</sub>Ni 合金は非常に高い触媒活性を示す<sup>[1]</sup>。コアシェル触媒は、触媒コスト削減とコア材料と Pt との電子的な相互作用により、触媒活性向上の両方が期待される材料である。また、触媒コストを削減するためやコア金属との電子的な相互作用を発現させるには、Pt シェル層を薄くする必要がある。本実験では、Ni コア Pt シェル触媒において、Ni と Pt の組成を変化させ、Pt シェル層の層数を変えたものを合成し、触媒の反応・劣化過程の解明を目的として触媒表面の Pt 原子近傍の局所構造に関する情報を得るため XAFS 解析を行った。

従来、コアシェル粒子は、Ni ナノ粒子上に Cu を 1 原子層アンダーポテンシャル析出(Underpotential deposition; UPD)させた後、Pt と置換する方法<sup>[2]</sup>、あるいは、PtNi 合金を酸処理して合金表面の Ni を溶出させることで Pt スキン層を形成して合成されていた<sup>[3]</sup>。今回、Ni コア Pt シェル/C 触媒は、Ni 錯体溶液とイオン交換水に分散させたカーボン担体を混合させた後、還元しながら塩化白金酸溶液を加えて作製した。作製したコアシェル触媒は、液相中において Ni 表面で直接 Pt を還元することから、Ni の結晶面に沿って Pt(111)が析出することが TEM および STEM による構造解析から判明している<sup>[4]</sup>。また、本触媒は、燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) が推奨する回転電極法による触媒活性評価<sup>[5]</sup>でも標準となる Pt シェル/C 触媒の約 3 倍の活性が得られることがわかった。触媒の耐久評価は、通常、電極・膜接合体 (MEA) を作製して、電位サイクル試験を行い、ある電位サイクル後の電流-電圧特性から、劣化度合いを把握する。あるいは、ある電位サイクル後の触媒層のナノ構造解析を行い、触媒粒子の粒径や粒子の分散状態から劣化度合いを把握するのが一般的である。しかし、MEA を作製して耐久評価を行うには、その触媒に合った触媒層形成方法が必要であり、各種触媒について形成方法を確立して MEA 耐久評価を行うことは難しいのが現状である。

## 実験：

本実験に用いた Ni コア Pt シェル触媒は、Pt:Ni=1:1,0.5:1,0.1:1 の組成になるように液相合成したもので、それぞれのコアシェル粒子を TEM 観察した結果、Pt シェル層は、それぞれ 7~8 層、3~4 層、1 層であった。実用の燃料電池での触媒は、80~90°C の温度で、電位サイクル (0~1.2 V) によって酸化・還元過程を繰り返す。そこで、図 1 に示すような試験装置を用いて実験を行った。加湿雰囲気では、60°C に加熱した精製水中に窒素ガス 160 sccm と酸素ガス 40 sccm の混合ガスをバブリングさせながら、高温セル中に導入した。また、還元雰囲気では、水素ガス 200 sccm を直接高温セル中へ導入した。それぞれの雰囲気にするときには、窒素ガスで置換した後、それぞれのガスを導入し、排気ガスの一部を質量分析し、酸素濃度と水素濃度が一定になってから実験を開始した。各触媒は、加湿雰囲気および還元雰囲気を繰り返して、室温、100°C、200°C、300°C、400°C、500°C と温度を変化させ、加速して触媒の劣化状態を評価し、Pt シェル層の酸化状態や Ni コアの酸化状態がどのように変化していくかを in-situ XAFS 観測した。

SPring-8 の BL14B2 ビームラインを使用し、透過法で Si(111)分光結晶面を用い、Ni コア Pt シェル/C 触媒でのコアである Ni の K 吸収端エネルギーシフト量と EXAFS を測定し、Ni の局所構造に関する情報を得た。同様に透過法で Si(311)分光結晶面を用い、Pt シェル層である Pt-L<sub>III</sub> のホワイトラインのピーク強度と EXAFS を測定して、Pt の酸化状態と原子間距離の情報を得た。Pt シェル層の層数による Ni の価数や原子間距離の違いを観測し、触媒活性との相関性を解析した。また、温度によるコアシェル構造の安定性の違いを検討し、耐久性と関連づけた。

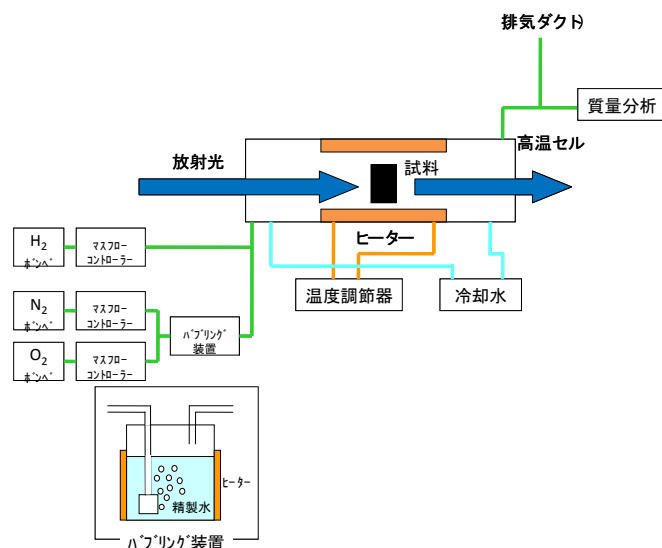


図 1 実験概要図

## 結果と考察：

図 2 に PtNi 組成コアシェル触媒を室温(RT)および 500°C の加湿雰囲気ならびに還元雰囲気下における Pt L<sub>III</sub>吸収端スペクトルを示し、図 3 に RT および 500°C の加湿雰囲気の代表的な EXAFS 振動スペクトルを、図 4 に k-range を 2 - 16(Å<sup>-1</sup>)としてフーリエ変換して得られた動径構造関数を示す。Pt-L<sub>III</sub> のホワイトラインのピーク強度は、Pt の酸化状態を示しており、各試料とも Pt の酸化状態に変化はなく、500°C の加湿雰囲気においても Pt ホイルとピーク強度に差はなかった。図 4 に示した動径構造関数では、Pt ホイルで観測された 2~3 Å の 2 つのピークが Pt-Pt に由来するものであり、RT で測定したサンプルには、同様の位置にピークが存在する。500°C では、加湿雰囲気および還元雰囲気において、ピーク位置が異なっている。しかし、PtO<sub>2</sub> とも違うことから、Pt-O に由来するものでもなく、コアである Ni と Pt との結合によるものと考えられ、コアシェル構造が崩れ合金化していると考えられる。

図 5 に XAFS 測定する前と測定後のコアシェル触媒の TEM 像を示す。測定前は、カーボンに 7 nm 程度のコアシェル粒子が担持されていて、二相のコントラストからなるコアシェル構造の粒子であることがわかる。一方、測定後には、二相のコントラストがはっきりせずコアシェル構造

が崩れて合金化していることが判明した。実用燃料電池系では、コアが Ni のような卑金属の場合、コア金属が酸化・還元を繰り返し、コアシェル構造が崩れることにより、触媒活性や耐久性に影響するものと示唆される。

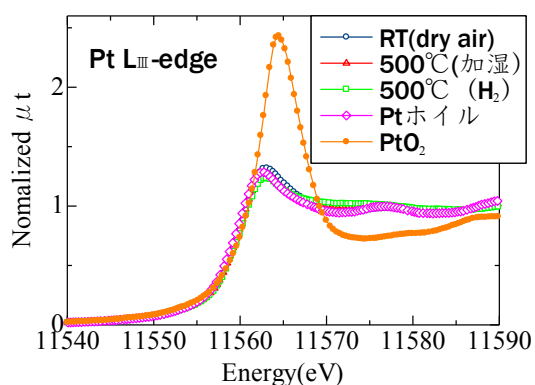


図2 PtNi 組成の Pt L<sub>III</sub>吸収端スペクトル

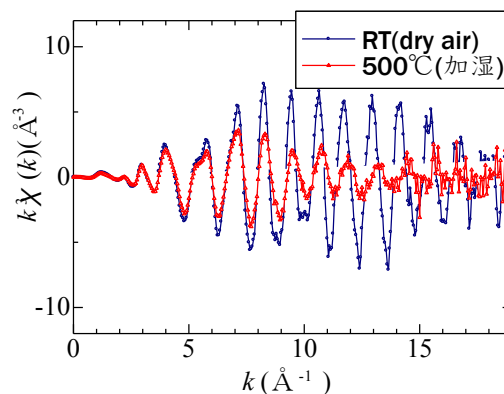


図3 PtNi 組成の Pt L<sub>III</sub> k<sup>3</sup>χ(k)-XAFS スペクトル

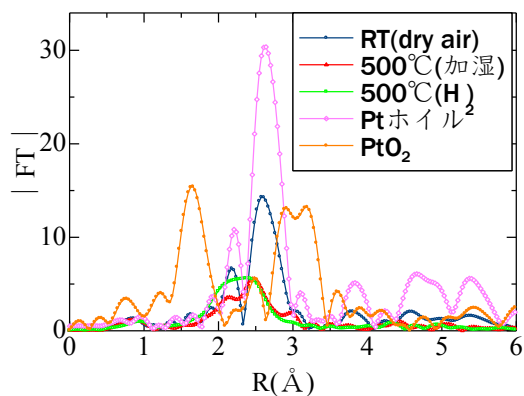
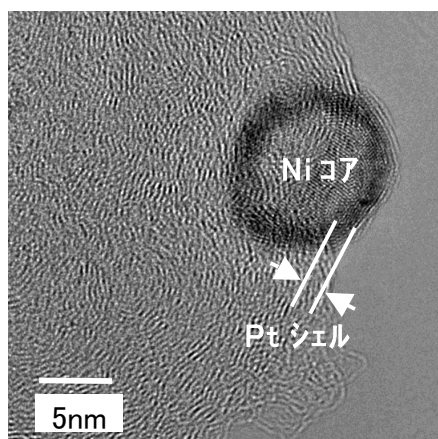
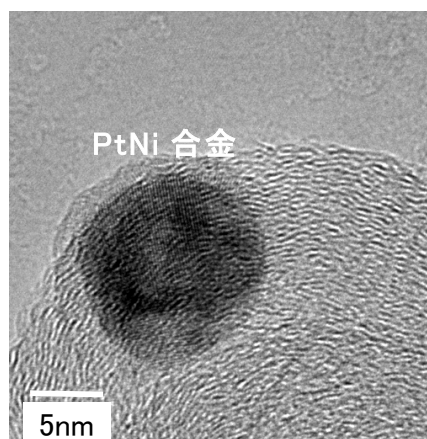


図4 PtNi 組成の Pt L<sub>III</sub>吸収端の動径構造関数



(1)XAFS 測定前



(2)XAFS 測定後

図5 XAFS 測定前後のコアシェル触媒粒子の TEM 像

図6に PtNi,Pt<sub>0.5</sub>Ni,Pt<sub>0.1</sub>Ni 各組成のコアシェル触媒の RT における Ni K 吸収端スペクトルおよび Pt<sub>0.1</sub>Ni 組成の 500°C 加湿雰囲気での Ni K 吸収端スペクトルを示す。図7に Pt<sub>0.1</sub>Ni 組成の RT および 500°C の加湿雰囲気の代表的な EXAFS 振動スペクトルを、図8に k-range を 2 - 14 (Å<sup>-1</sup>) としてフーリエ変換して得られた動径構造関数を示す。

各組成のコアシェル触媒の Ni 価数は、Pt 比が少なくなるほど Ni ホイル (0) から NiO(+2) に近づいていき、Ni 表面が部分的に酸化されているものと考えられる。図 8 に示した動径構造関数においても、Pt 比が少なくなっていくと、2.1 Å 付近の Ni-Ni に由来するピーク以外に Ni-O に由来するであろう 1.5-2.0(Å) にもピークが観測されていく。また、Pt<sub>0.1</sub>Ni 組成の触媒は、500°C の加湿雰囲気では、Ni の価数は RT の時とそれほど変わらないように見えるが、動径構造関数では NiO に近づいているように観察された。

このことにより、各組成によって Ni コアの状態が異なり、PtNi 組成では金属 Ni に近い状態、Pt<sub>0.1</sub>Ni 組成では NiO または NiO(OH) のような酸化状態に、Pt<sub>0.5</sub>Ni 組成ではそれらの混合状態になっていると考えられる。通常、金属 Ni は酸化雰囲気中で酸化され NiO へと変化するが、NiO(OH) は大気中で酸化されないため、NiO または NiO(OH) のような酸化状態となっている可能性が高いと推測される。しかしながら、500°C の Pt L<sub>III</sub> 吸収端で観察されたような PtNi 合金に由来するピークシフトは観察されなかった。

今回の実験では、シェル層である Pt は、酸化・還元雰囲気に関係なく Pt として存在するが、コアである Ni は酸化・還元雰囲気中で NiO ⇌ Ni あるいは NiO(OH) ⇌ Ni と変化していく様子が観察された。実用燃料電池では、そのような構造変化が、触媒活性や耐久性に影響を及ぼす。理想的なコアシェル触媒では、PtNi 組成のように Ni は金属として存在し、かつ酸化が起こらないことであり、XAFS 解析によって Pt シェル層の均質性が評価できることが判明した。

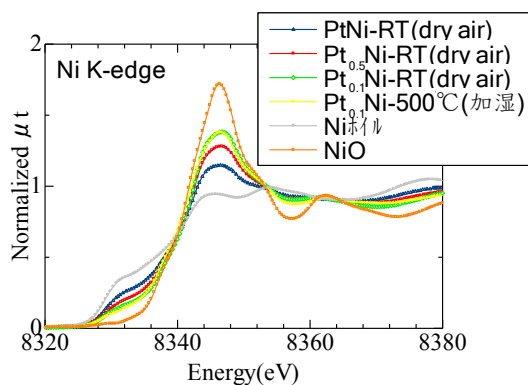


図 6 各組成の Ni K 吸収端スペクトル

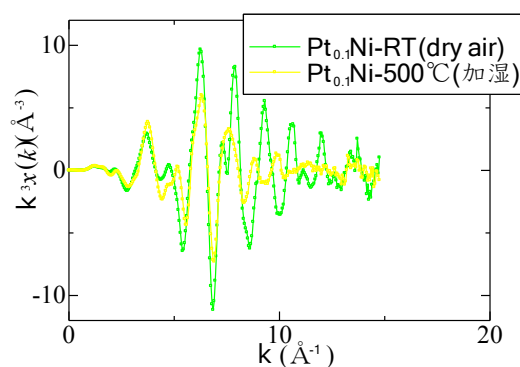


図 7 代表的な Ni K χ(k)-XAFS スペクトル

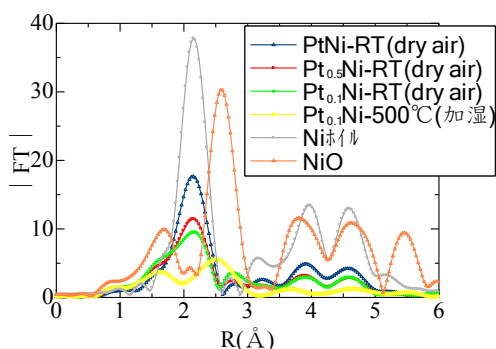


図 8 各組成の Ni K 吸収端の動径構造関数

### 今後の課題：

本課題により、コアシェル触媒の Pt シェル層の酸化状態に変化が見られなかったことから触媒としての耐久性が期待できる。今後、さらに Pt シェル層の被覆率を向上させる検討をした後、カーボンに担持されていない粒子のみの状態で基板に塗布し、全反射 XAFS などにより、Pt シェル層の極表面の酸化状態を解析できる手法を取り入れていきたい。

### 参考文献

[1] W. Jianbo et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132** (14), 4984 (2010).

- [2] W. Yanni et al., *J. Power Sources* **194** (2), 805 (2009).
- [3] S. Jianglan et al., *J. Mater Chem.* **1.21** (17), 6225 (2011).
- [4] 伊藤雅章 他、電気化学会第 77 回大会 講演要旨集 235 (2010) .
- [5] 篠原和彦 他、第 18 回燃料電池シンポジウム講演予稿集 189 (2011).

©JASRI

---

(Received: May 8, 2012; Early edition: April 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;  
Published: July 21, 2015)