

(様式第5号)

## XAFS 分光法を用いた燃料電池電極用カーボン担持合金ナノ粒子 触媒の局所構造解析

### XAFS Analysis of Carbon Supported Ni Nanoparticle Catalysts for Anion Exchange Membrane Fuel Cells

大山順也・平川大希・LE Dinh Son・西村俊

OHYAMA Junya・HIRAKAWA Taiki・LE Dinh Son・NISHIMURA Shun

熊本大学大学院先端科学研究部・北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科  
Kumamoto University・Japan Advanced Institute of Science and Technology

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

カーボン担持 Ni 触媒をアニオン交換膜形燃料電池用アノード触媒として調製した。Ni 触媒を用いて燃料電池発電試験を行ったところ、発電試験サイクルによって発電性能が大きく低下した。そこで、発電試験後の Ni 触媒を XAFS によって調べた。その結果、発電試験中に Ni が酸化していることが判明し、これが性能低下の原因であると分かった。

#### (English)

Carbon supported Ni catalysts were prepared for anode catalysts of anion exchange membrane fuel cells. During a cell test using a Ni catalyst, the cell performance was greatly decreased by the test cycle. Here, the Ni catalyst after the cell test was analyzed using XAFS spectroscopy. It was found that Ni is oxidized during the cell test, which is considered to be the cause of the deterioration of cell performance.

#### 2. 背景と目的

燃料電池の低コスト化のために貴金属使用量の低下が求められている。現在実用化されているプロトン交換膜形燃料電池(PEMFC)では、電極内部が強酸性の高腐食環境であるために貴金属以外を電極触媒の材料に用いることが難しく、PEMFC には白金ベースの電極触媒が用いられる。一方、アニオン交換膜形燃料電池(AEMFC)は電極内部が塩基性の低腐食環境である、卑金属を電極触媒に用いることができる[1]。AEMFC 用電極触媒として卑金属触媒の開発が進められ、カソードでは、Mn 酸化物触媒や Co 酸化物触媒などが Pt 触媒に匹敵する触媒性能を示すことが報告されている。これに対し、アノードでは、卑金属触媒として Ni 系触媒の開発が進められているが、その性能は Pt 触媒に比べて大きく劣る。このような背景で、我々は、アノード用の卑金属触媒の開発を行った。具体的に、Ni 系触媒をアノード触媒用に調製し、燃料電池発電試験を行ったところ、発電試験サイクル中に性能が低下することがみられた。本研究では、Ni 触媒の活性低下の原因を明らかにすることを目的とし、X

線吸収分光法を用いて触媒の解析を行った。以下では、Ni系触媒としてNi/Cを用いた時の触媒解析結果を報告する。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

Ni/Cは含浸法によって調製した。Ni前駆体としてNi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、カーボン担体としてVulcan XC-72Rを用い、Ni担持量が25wt%となるようにした。触媒は110°Cで乾燥後、20% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>気流下で500°C、1時間の還元処理を施し、還元雰囲気のまま室温に放冷後、2% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>気流中で5 minの不導態化処理を行った。得られた触媒粉末をアイオノマーを含む2-propanol-水の混合溶液に分散させインク状にした。触媒インクをアニオン交換膜に塗布し、AEMFC単セル発電性能試験を行った後、膜に付着させた状態のままXAFS測定を行った。なお、発電試験では、アノードに調製したNi/Cを、カソードに市販のPt/Cを用いた。なお、XAFSサンプルでは、Pt/Cは削り落とした。XAFS測定実験は、BL15にて行い、Ni K端 XAFSスペクトルは、イオンチェンバーを用いた透過法およびシリコンドリフト検出器を用いた蛍光法によって

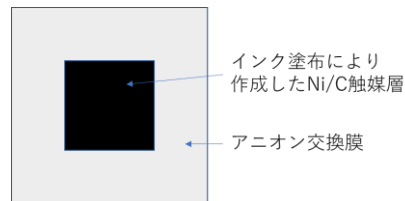


図1. 本実験で測定したサンプルの模式図

### 4. 実験結果と考察

発電試験後のNi/CのNi K-edge XANESスペクトルを図2に示す。比較のために、発電試験前のNi/C粉末のXANESスペクトル（Aichi SR BL5S1で測定）を示す。また、参照として、Ni foilおよびNiOのスペクトルを示す。発電試験前では、Ni/CはNi foilと同様のXANESスペクトルを示していたが、発電試験後では、Ni/CはNiOのスペクトルの特徴を強く示した。発電試験前後で、Niが金属状態から酸化物状態に変化したことがわかる。アノード触媒には、水素の解離吸着能が求められるが、Niが金属から酸化物へ変化すると水素吸着能が著しく低下する。以上より、Ni/Cをアノードに用いた時に発電サイクルに伴って性能が低下したことは、発電試験中にNiが酸化することによって考えられる。

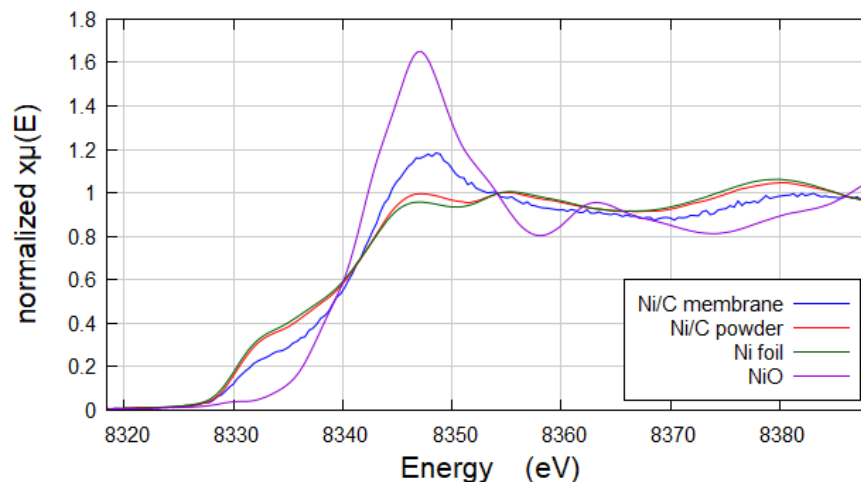


図2. 発電試験後のNi/C（青）、試験前のNi/C粉末（赤）、Ni foil（緑）NiO（紫）のNi K-edge XANESスペクトル

### 5. 今後の課題

今回の実験で、AEMFCでNi/Cをアノード触媒に用いると、Niの酸化によって発電性能が低下することが明らかになった。Niの酸化を抑制するために合金化等を検討することが今後の課題である。

### 6. 参考文献

[1] D. R. Dekel, *J. Power Sources* **2018**, 375, 158-169.

**7. 論文発表・特許**（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

[1] K. Okubo, J. Ohyama, A. Satsuma, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 3101-3104.

[2] J. Ohyama, D. Kumada, A. Satsuma, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 15980-15985.

[3] J. Ohyama, T. Sato, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8016-8021.

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

固体触媒、燃料電池、XAFS

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2018年度実施課題は2020年度末が期限となります）。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告                      （報告時期： 2019年 7月）