

XAFS によるフロー合成コアシェル型ナノ粒子触媒の解析

(UBE¹・九州大²・産総研³・高輝度光科学研究セ⁴) ○橋口 雄太^{1,2}・中村 功³・本間 徹生⁴・松下 敏之¹・村山 美乃²・徳永 信²・藤谷 忠博³

XAFS analysis of flow-synthesized core-shell nanoparticle catalysts(¹UBE Corporation, ²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, ³Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ⁴Japan Synchrotron Radiation Research Institute) ○Yuta Hashiguchi,^{1,2} Isao Nakamura,³ Tetsuo Honma,⁴ Toshiyuki Matsushita,¹ Haruno Murayama,² Makoto Tokunaga,² Tadahiro Fujitani³

Reducing the amount of Pt used as a cathode catalyst is essential for expanding the use of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), and core-shell catalysts are attracting attention as a solution. ¹⁾ However, existing methods (e.g. copper under potential deposition (Cu-UPD) method) for the synthesis of core-shell have low productivity due to the complexity of the process and the batch reaction system. Therefore, there is a need to establish a highly productive core-shell catalyst synthesis process. Recently, flow synthesis has been attracting attention as a highly productive process capable of continuous production. We have therefore developed a flow synthesis method for Pd core-Pt shell (Pd@Pt) catalysts, aiming to establish a synthetic process for core-shell type catalysts with both high productivity and a high degree of catalyst structure control.

After investigating various process parameters, Pd@Pt/C catalysts have been successfully synthesized in a flow reactor using K₂PdCl₄ as a Pd precursor, H₂PtCl₆ as a Pt precursor, and NaBH₄ as a reductant. ²⁾ However, the oxygen reduction reaction (ORR) activity of the resulting flow-synthesized Pd@Pt/C was lower than that of the Cu-UPD synthesis catalyst. The reason might be the non-uniformity of the Pt shell structure which was proved by XAFS analysis. Therefore, we investigated the precise control of the Pt shell structure by optimizing various process parameters. Because of the wide range of process conditions to be optimized, we developed a high-throughput flow system and used it to rapidly evaluate various conditions. It was found that the reduction rate of the Pt precursor has a significant effect on the structure of the Pt shell. After optimization of the above conditions, one-atomic layered Pd@Pt_{1ML}/C was successfully synthesized with a uniform structure of Pt shell by using 2-MePy·BH₃ as a reductant. Then the Pd@Pt_{1ML}/C was evaluated for the ORR reaction, and it resulted in about three times higher mass activity than that of commercial Pt/C, which suggests that this flow method is an alternative to the Cu-UPD method for the synthesis of core-shell catalysts.

Keywords : XAFS; Pd@Pd core-shell catalysts; Flow synthesis; Oxygen reduction reaction; Fuel cell catalysts

固体高分子形燃料電池(PEFC)の普及拡大には、カソード触媒として用いられている Pt の使用量低減が必要不可欠であり、その解決策としてコアシェル触媒が注目されている¹⁾。しかし、銅-アンダーポテンシャル析出(Cu-UPD)法等の既存法は工程が複雑かつバッチ式であるため生産性が低いという課題があることから、生産性の高いコアシェル触媒の合成プロセスの確立が求められている。近年、フロー合成は、連続生

産が可能で生産性の高いプロセスとして注目されている。そこで我々は、高い生産性および高度な触媒構造制御を両立したコアシェル型触媒の合成法確立を目的として、Pd コア Pt シェル(Pd@Pt)触媒のフロー合成法の開発を行ってきた。

その結果、Pd 前駆体として K_2PdCl_4 、Pt 前駆体として H_2PtCl_6 、還元剤として NaBH_4 を用いることで、Pd@Pt/C 触媒のフロー合成に成功した²⁾。しかしながら、得られたフロー合成 Pd@Pt/C の酸素還元反応(ORR)活性を評価したところ、Cu-UPD 法合成触媒に比べて低活性であった。XAFS による構造解析の結果から、低活性の原因は Pt シェル構造の不均一さに起因することが明らかになったことから、Pt シェル構造制御を検討した。最適化すべきプロセス条件は多岐にわたることから、ハイスループットフロー合成装置を開発し、各種条件を迅速に評価した結果、Pt 前駆体の還元速度が Pt シェル構造に大きな影響を与えることを見出した。さらに、条件の最適化を行った結果、還元剤として $2\text{-MePy} \cdot \text{BH}_3$ を用いることで、均一な 1 原子層の Pt シェルを有する Pd@Pt_{1ML}/C の合成に成功した。得られたフロー合成 Pd@Pt_{1ML}/C 触媒の分析結果を図 1 に示す。TEM-EDS 画像 (図 A) より、この粒子が Pd コアと Pt シェル構造で構成されていることが確認された。また、XAFS 分析の結果、Pt-Pt 配位数が 5.6、Pt-Pd 配位数が 2.4 であることが示された。これらの配位数は Pd 上に 1 原子層の Pt シェルが形成された場合の理論値 (Pt-Pt 配位数は 6、Pt-Pd 配位数は 3) と一致することから、平均構造としても 1 原子層の Pt シェルを有することが確認された。

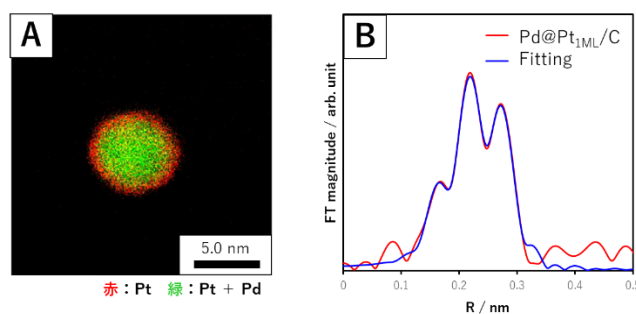


図 1. Pd@Pt_{1ML}/C 触媒の TEM および XAFS 分析結果

最後に、Pd@Pt_{1ML}/C の ORR 活性評価を行ったところ、Pt/C の約 3 倍の重量活性を示した。これは Cu-UPD 合成触媒に匹敵する ORR 活性であることから、本フロー法は Cu-UPD 法の代替となりえるコアシェル触媒の合成法であることが確認された。

本成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(P16010)の結果得られたものです。

1) R. Jiang, S.O. Tung, Z. Tang, L. Li, L. Ding, X. Xi, Y. Liu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Stor. Mater.*, **2018**, 12, 260

2) Y. Hashiguchi, F. Watanabe, T. Honma, I. Nakamura, S. S. Poly, T. Kawaguchi, T. Tsuji, H. Murayama, M. Tokunaga, T. Fujitani, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2021**, 620, 126607