

---

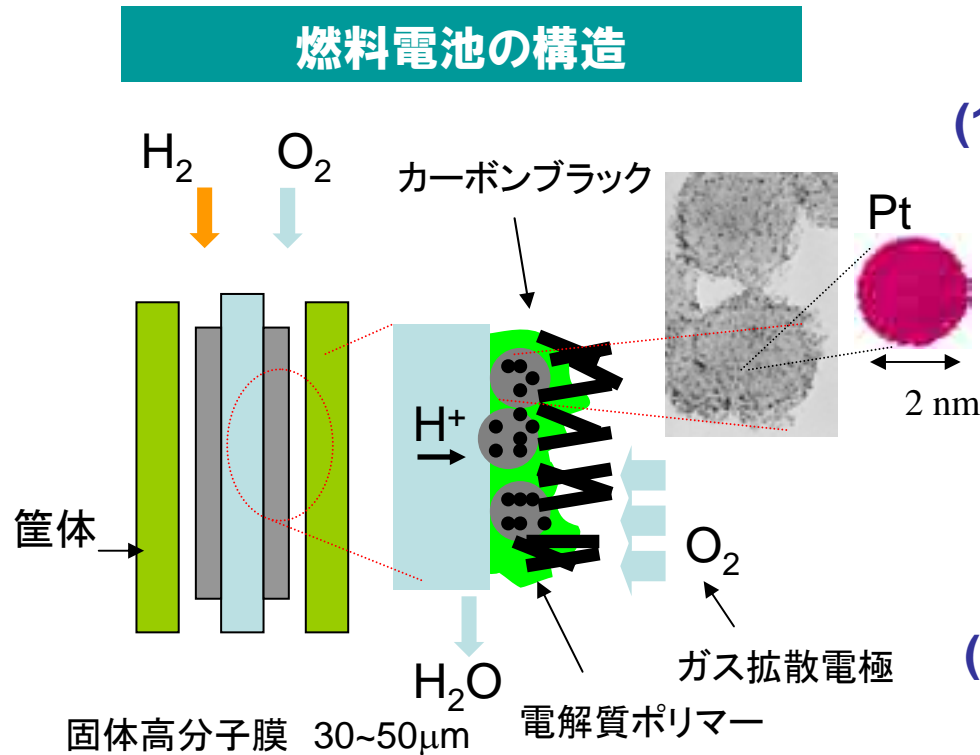
# Spring-8放射光XAFS、X線回折・散乱を用いた 燃料電池用触媒の劣化メカニズム解析

---

日本電気株式会社 ナノエレクトロニクス研究所  
今井英人

# 燃料電池開発の課題

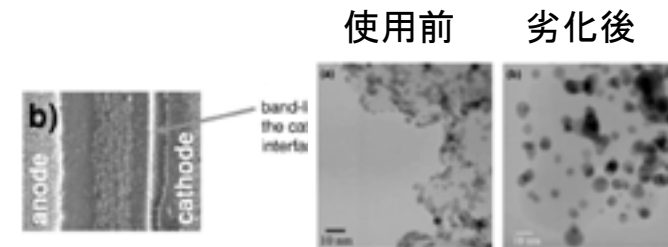
## ■ 電極触媒の高効率化と耐久性向上が課題



- 化学反応を促進する“触媒”が性能の鍵

## 燃料電池開発の課題

### (1) 長期信頼性・安定性



- 溶解析出によるPt粒子の肥大化：出力低下
- 運転方法により著しい差異  
⇒ 溶出メカニズム解明とその制御

### (2) 高効率化

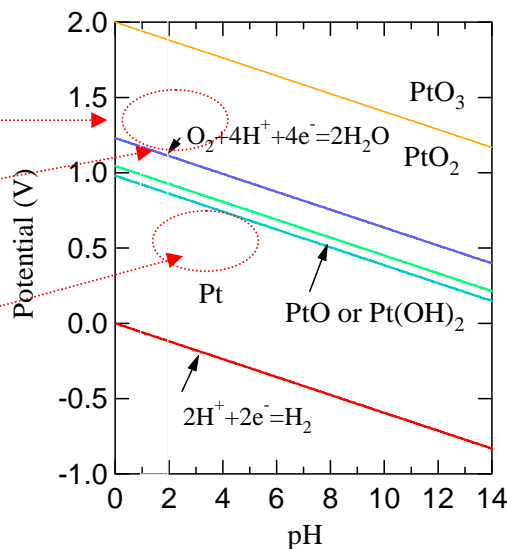
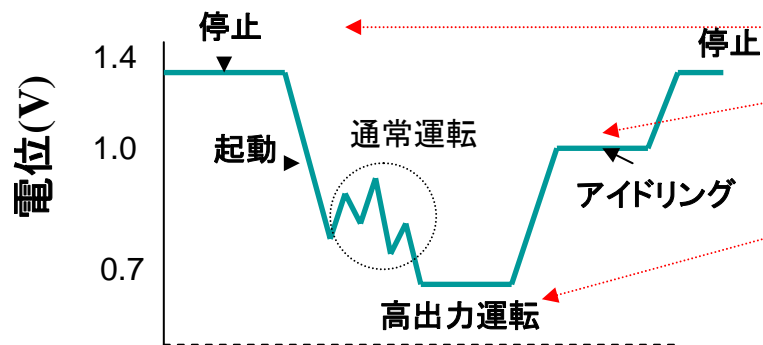
- 高活性化：酸素還元反応
- 低Pt化（コストダウン、スケールダウン）  
⇒ 反応メカニズムの解明

大気中や電位が変わると触媒の状態が変化してしまう → **in situ測定必須**

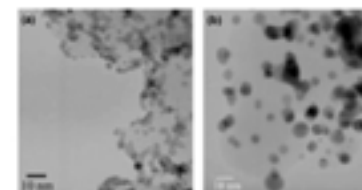
# 燃料電池触媒解析の実際：溶出劣化メカニズム

## 燃料電池の起動・停止繰り返しに伴う急速劣化過程の観測

### 燃料電池動作時の酸素極電位の変化

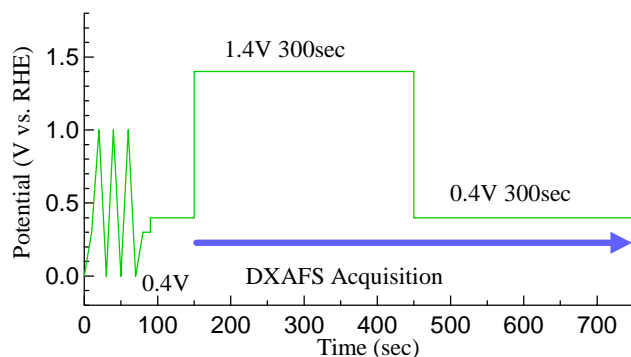


使用前 劣化後



表面状態変化の繰返しにより溶解が促進か？

### 起動停止劣化を模擬する電位パターン



Pt-H<sub>2</sub>O系の平衡状態図

電圧を急激に変化させ(0.4→1.4V)、  
起動・停止時の触媒表面状態を再現

触媒粒子を高電位(1.4V)に曝し、表面に形成される酸化物の構造を調べ、  
溶解劣化につながる要因を探る。

# 燃料電池反応のin situ評価

## In situ 観測のポイントになる4つの要素

### 高い透過能力

- 溶液・電解質を透過
- 電極を透過

### 表面敏感性

- 表面反応
- 数十ノの領域を観測

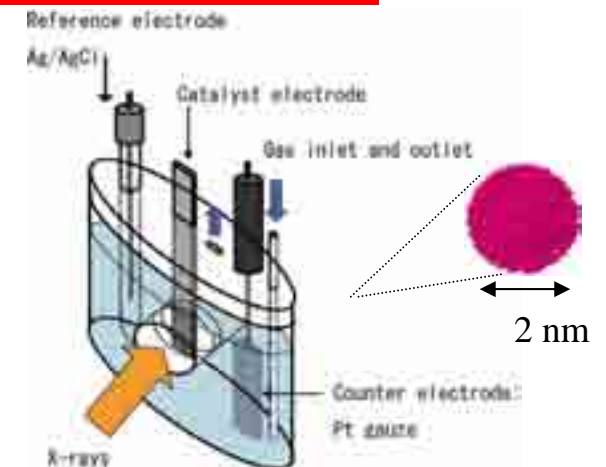
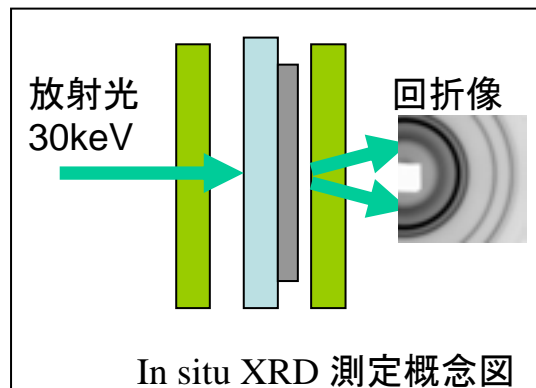
### 高速計測

- 電気化学反応:  
100 $\mu$ s - 1s

### in situ条件適合性

- 電池セル等の設置が容易
- 反応ガス等の供給が容易

## 高エネルギーXRD + Dispersive XAFS + 電気化学セル

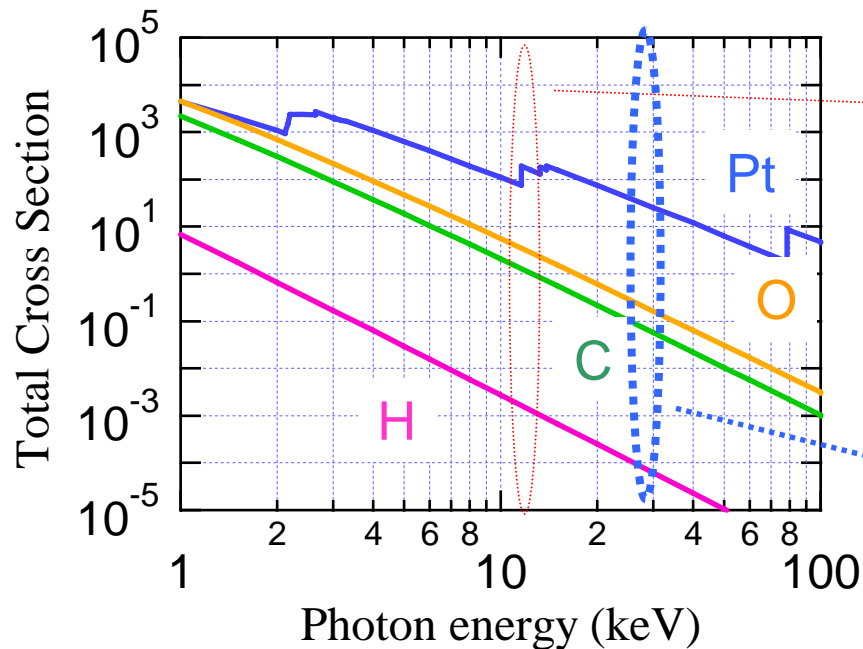


- ✓ 高エネルギーX線回折法とエネルギー分散型XAFSを組み合わせ、  
100msオーダーの in situ 高速計測を実現

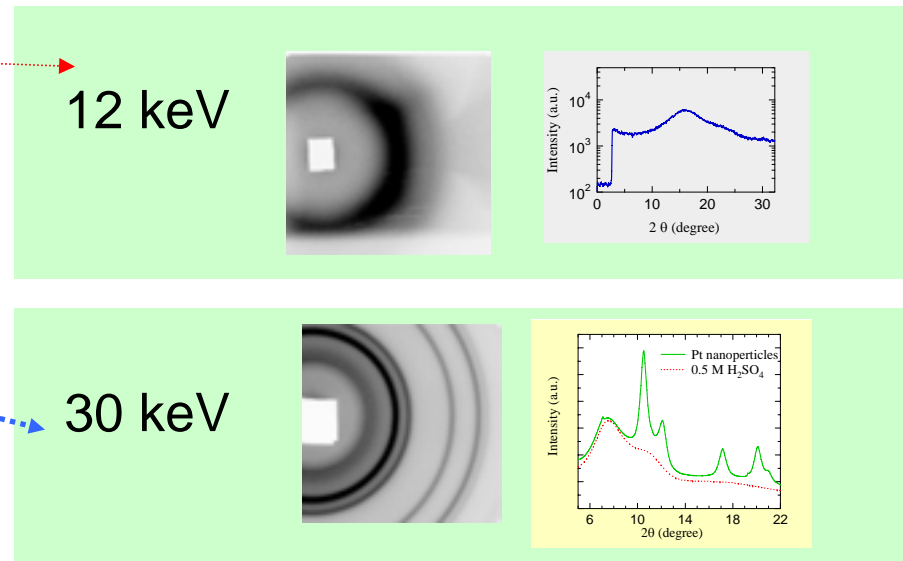
H. Imai, et. al., JACS 131 6293-6300 (2009)

# 高エネルギーX線回折法 (BL16XU)

- 燃料電池に使用される水系、ポリマー系の電解質に対して高い透過能力
- 時間分解測定(ミリ秒オーダーのリアルタイム計測)が可能



X線散乱断面積のエネルギー依存性

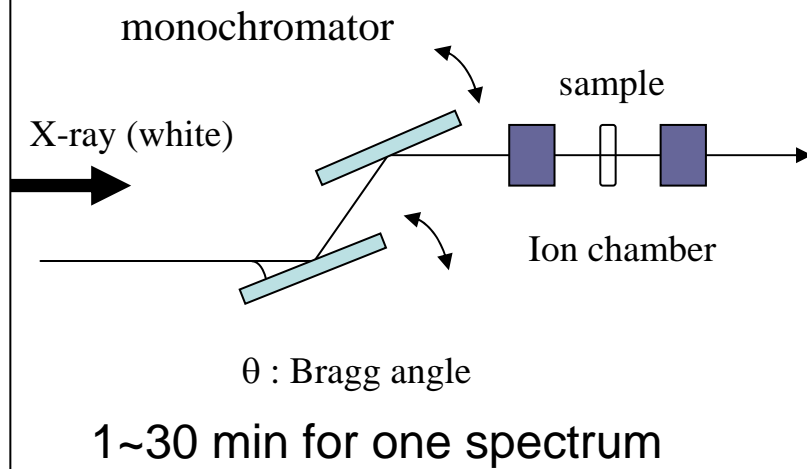


Pt触媒のin situ X線回折像 (12、30 keV)

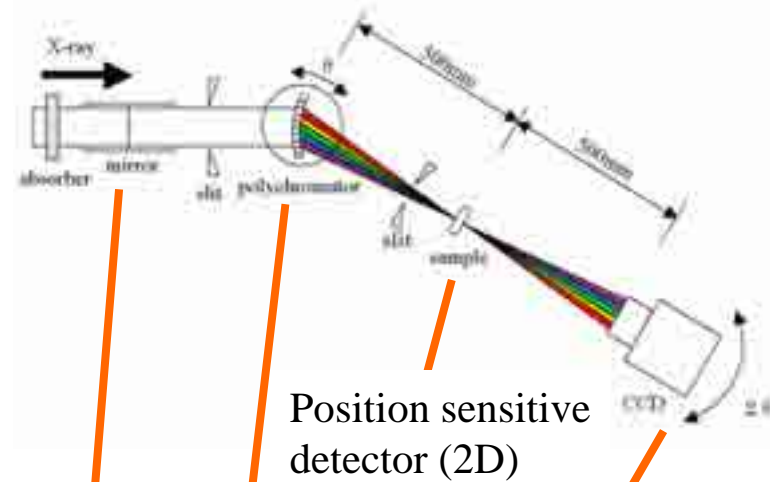
- 電解液層を透過して触媒(Pt)のX線回折を観測可能  
(時分割含む)

# 時分割エネルギー分散型 XAFS法 (BL28B2)

## 通常のXAFS

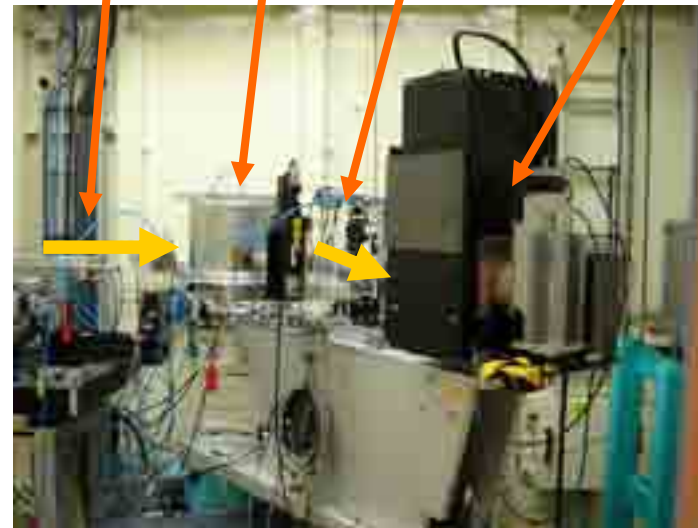


## Dispersive XAFS



機械的な駆動部分がなく、高速測定が可能

時間分解能 60 ms

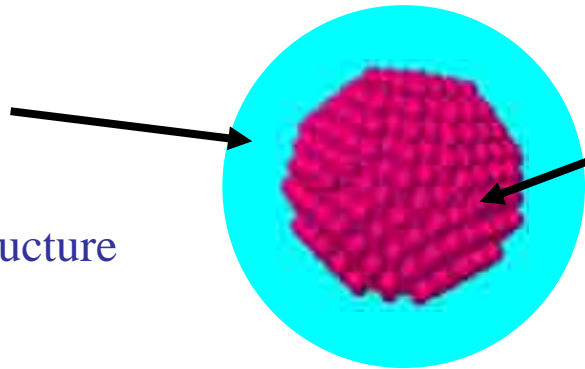


# X線回折法とX線吸収分光法による触媒評価

- 電極触媒上の化学反応は、**表面数層のみ**で起こる。
- 相補的な2種類の構造解析手法を組み合わせることで正確な情報抽出

Surface:

disordered,  
amorphous structure



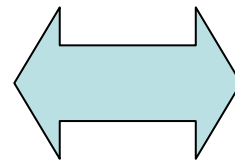
Core:

crystalline, periodic structure

## X線回折法

- **長距離**, 周期構造
  - 結晶構造
  - 原子間距離
- 特定の結晶構造を持つ原子の割合

“相補的”

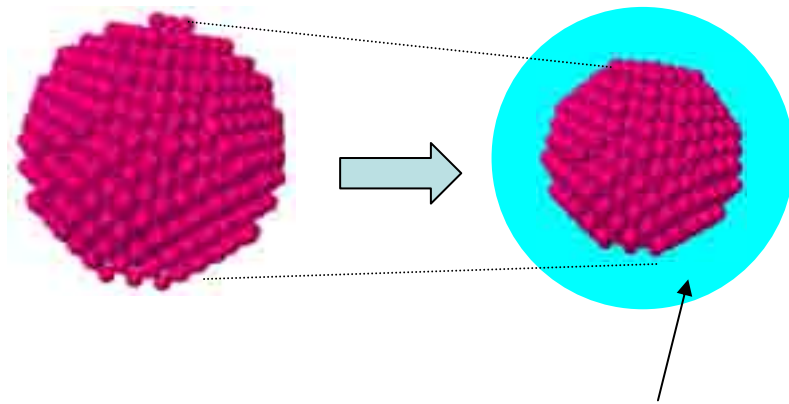


## X線吸収分光法

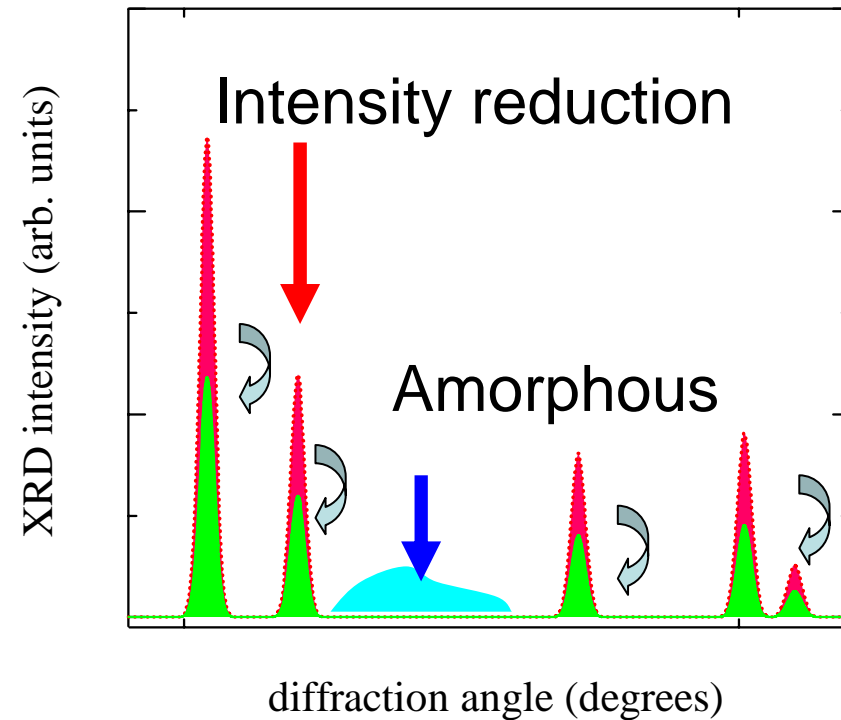
- **短距離**, 局所構造
  - 結合長
  - 配位数

# XRDの強度変化について

◆表面酸化が起こったとき、XRD強度にはどのような変化が起こるか？



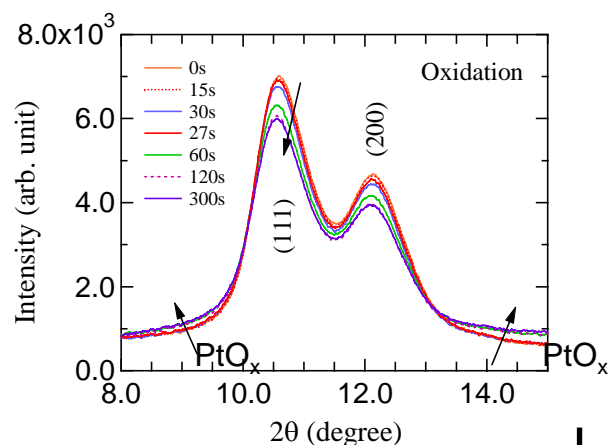
A few monolayers of oxide  
( $\text{PtO}_x$ )



- 表面酸化が始まるとXRD強度は減少する。減少量は、酸化物量に依存。
- 表面酸化由来のピークが出現する。(アモルファスなら、ブロードなピーク)

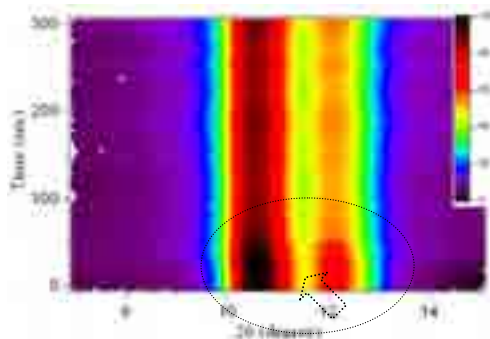


# 時分割X線回折による触媒評価

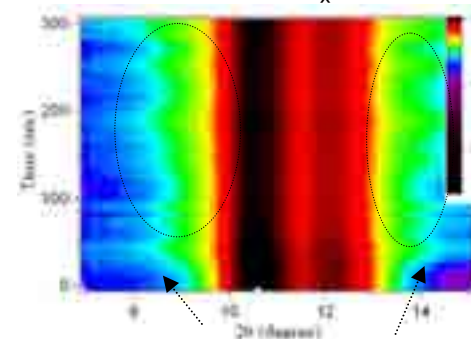


XRD 強度マップ (vs. 回折角、時間)

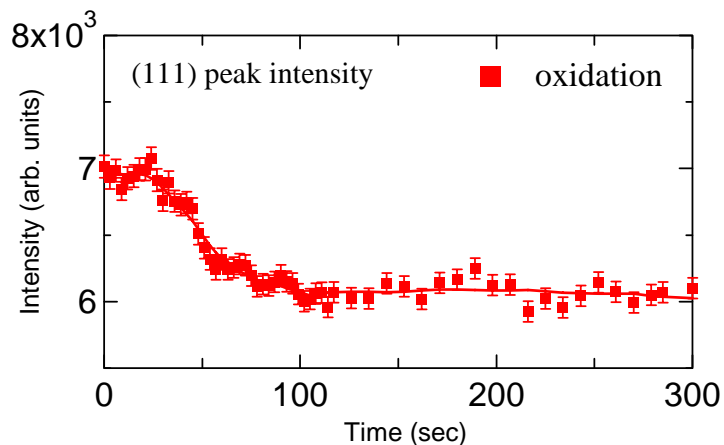
Linear scale (Pt ピーク強調)



Log scale (PtO<sub>x</sub> ピーク強調)



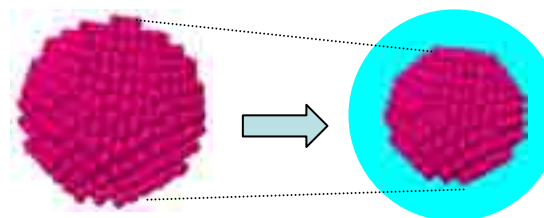
触媒のX線回折パターンの時間依存性



Pt 111 ピーク強度の時間依存性

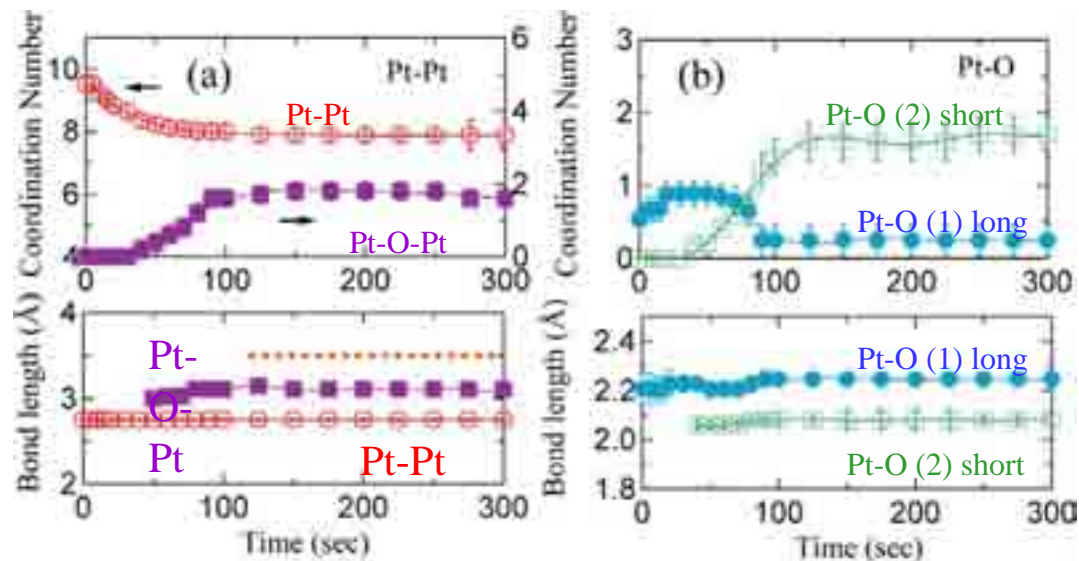
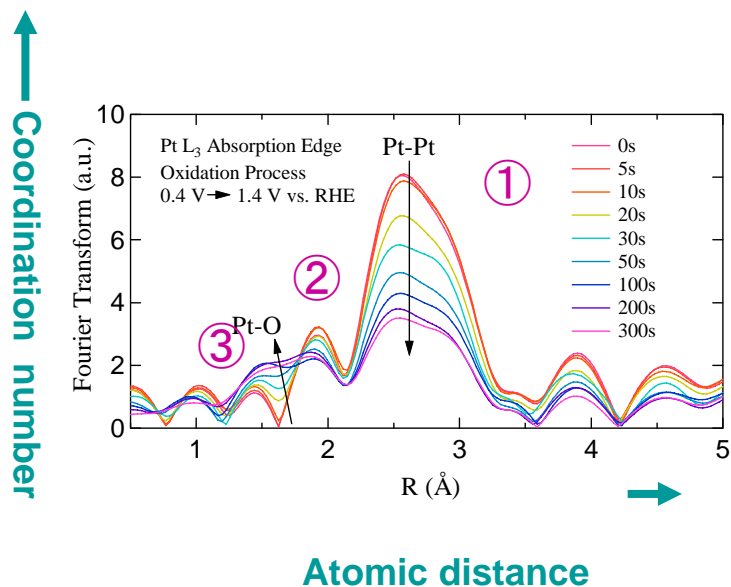
急激な強度減少+ピークシフト

表面酸化物形成に伴うバックグラウンド上昇

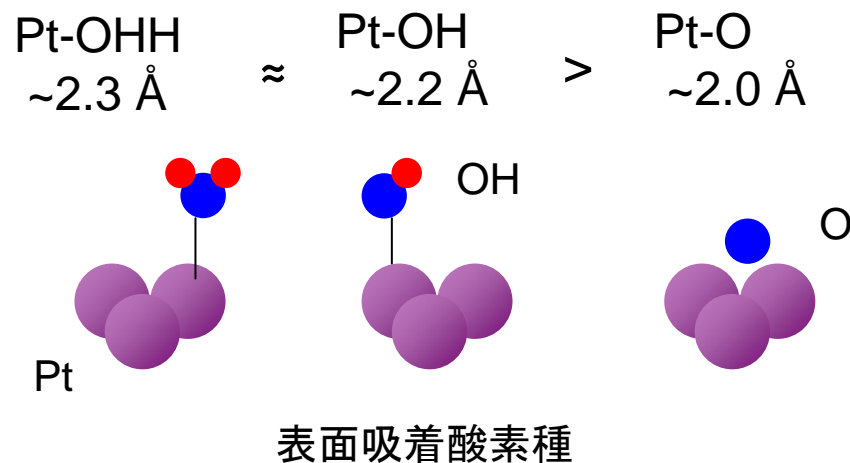


- Ptに由来するピーク強度が減少 (強度の減少は、表面一層分)
- アモルファス酸化物に対応するブロードなピークが出現
- 表面構造の大きな変位を伴う構造変化

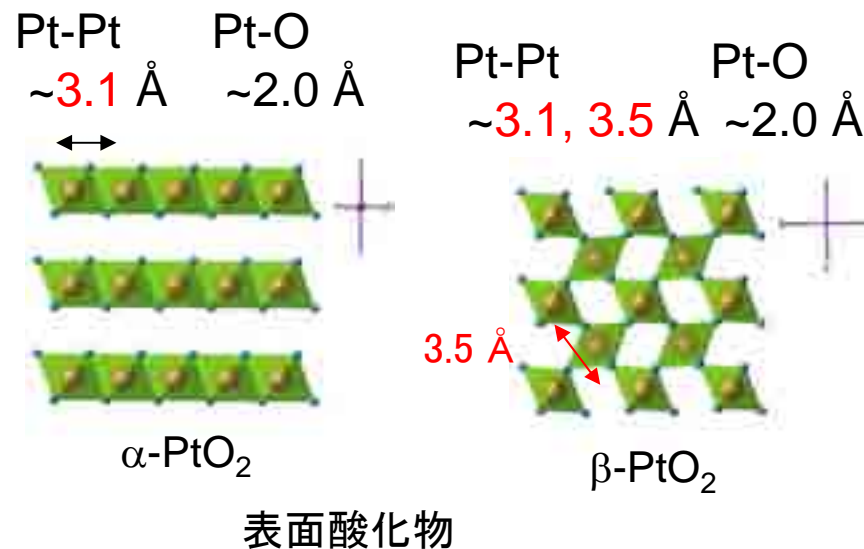
# 時分割エネルギー分散XAFSによる触媒評価



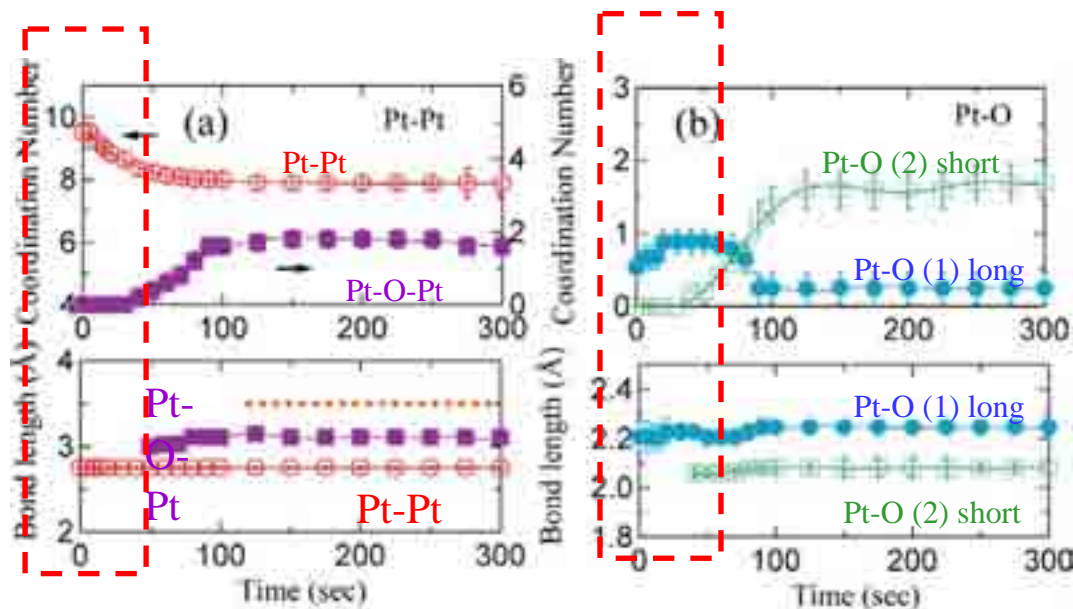
動径分布関数の時間依存性



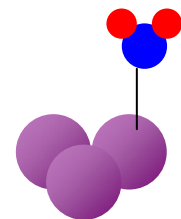
Pt-Pt、Pt-O結合の配位数と結合長



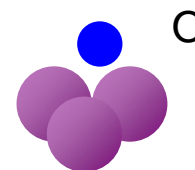
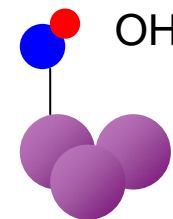
# Pt触媒の表面酸化過程 ① 0~30 sec



Pt-OHH  
~2.3 Å



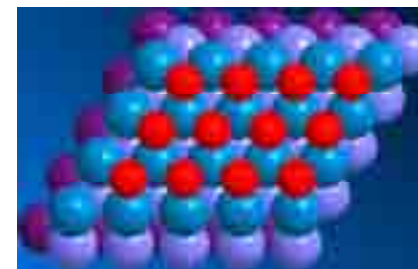
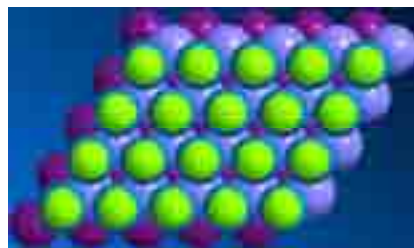
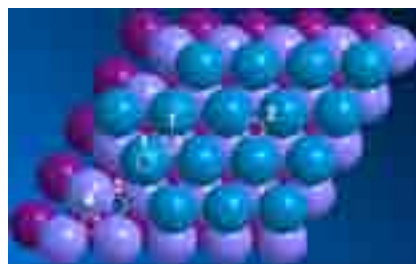
Pt-OH  
~2.2 Å



Pt

OH adsorption -20s

O adsorption -30s



OH layer

Pt layers

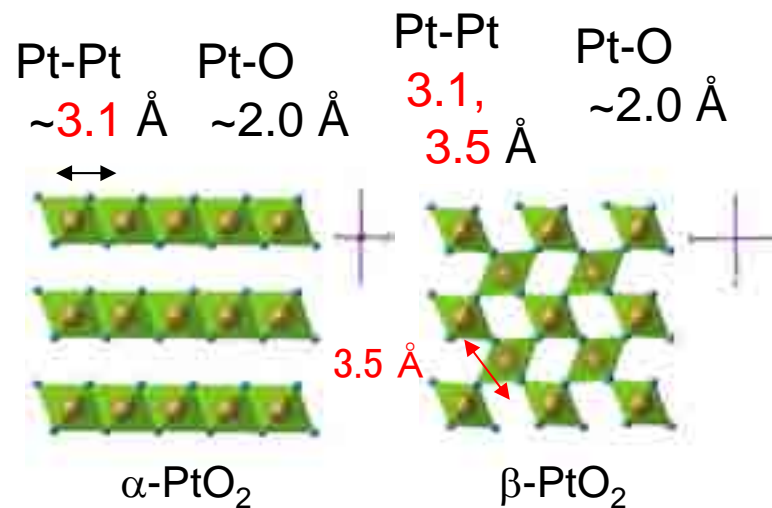
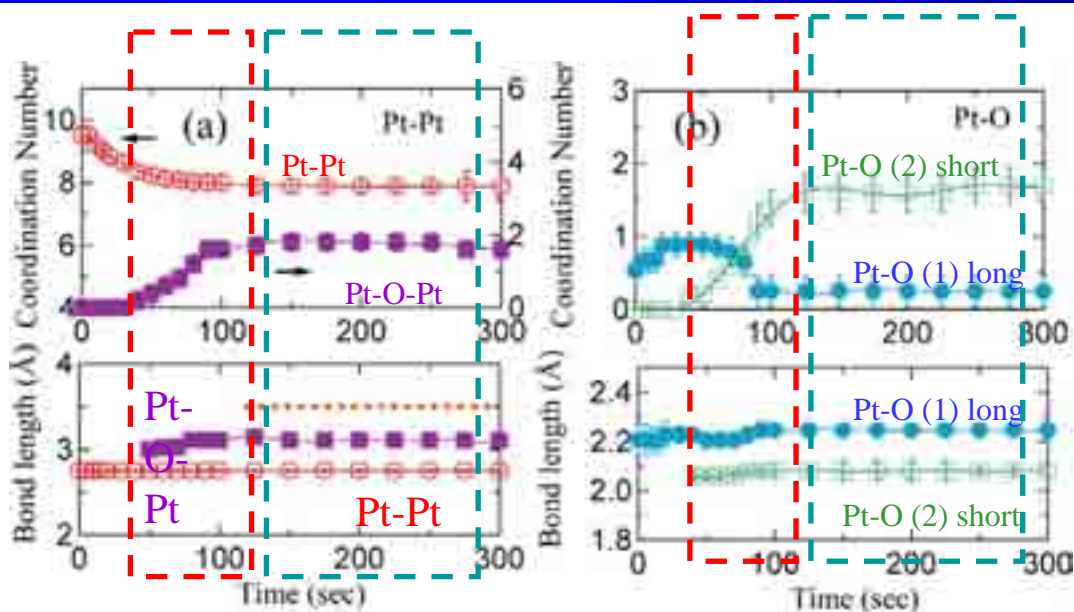


O layer

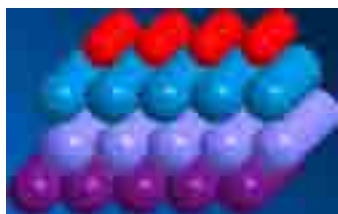
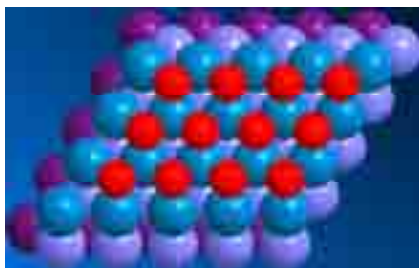
Pt layers



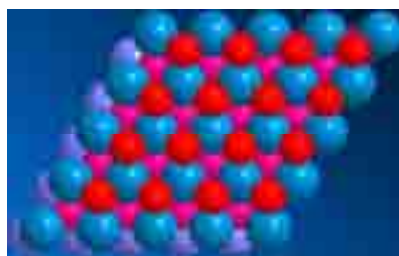
# Pt触媒の表面酸化過程 ② 30sec ~



O adsorption -30s



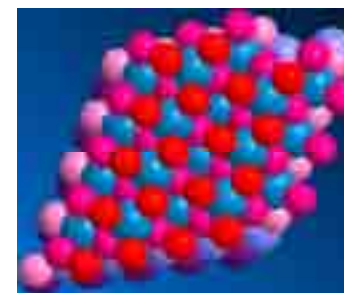
$\alpha\text{-PtO}_2$  formation 30s-



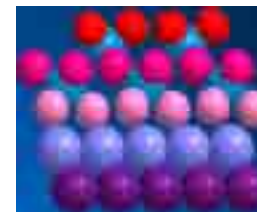
$\alpha\text{-PtO}_2$



$\beta\text{-PtO}_2$  formation 50s-

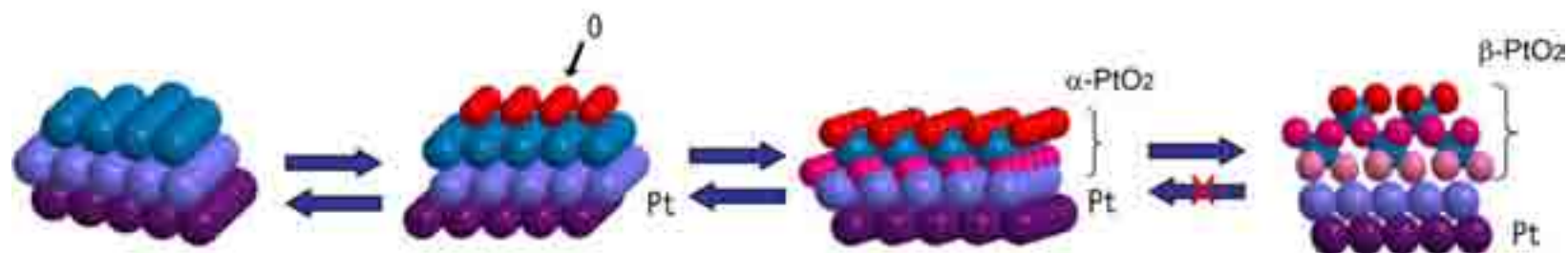


$\beta\text{-PtO}_2$



# 溶出劣化と構造転移

- ◆ 1.4 Vでの表面酸化は、 $\alpha\text{-PtO}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-PtO}_2$ の構造相転移を含む



ほぼエピタキシャルに成長  
可逆的な構造転移

Pt原子の大きな移動を伴う  
不可逆な構造転移

$\beta\text{-PtO}_2$ の還元過程は不可逆で、一部のPtが完全にもとの状態に戻れない

高電位でのPt溶出促進の直接的な原因となっている

# Summary

---

放射光の特徴(重い元素に敏感、高フラックス)を利用して、燃料電池触媒の構造変化をin situかつリアルタイムでモニターすることに成功。

- ◆ 燃料電池用白金触媒の酸化過程における構造変化を直接観測し、そのダイナミクスを明らかにした。
- ◆ 1.4 Vでの表面酸化は、 $\alpha\text{-PtO}_2 \Rightarrow \beta\text{-PtO}_2$ の構造相転移を含む
- ◆ 今後時間分解能の向上などにより、酸素還元反応の直接観測などへの展開に期待