

電解質水溶液供給中のナノ微粒子金属触媒 in-situ XRD 測定 In-situ XRD Measurements on Nanoparticle Catalysts during Aqueous Electrolyte Supply

犬飼 潤治、青木 誠、西川 穂奈美、高尾 直樹、与儀 千尋、谷田 肇
Junji Inukai, Makoto Aoki, Honami Nishikawa, Naoki Takao, Chihiro Yogi, Hajime Tanida

山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター、日産アーク
Fuel Cell Nanomaterials Center University of Yamanashi, NISSAN ARC

燃料電池用ナノ粒子触媒の in-situ 計測のために、電解質水溶液を供給しながら電気化学測定可能なセルを試作した。溶液を供給しながら電気化学環境下で XRD 測定を行ったところ、電位に対してのナノ微粒子結晶の変化が観察された。データ解析より、新たなセルの設計指針をたてることができた。

キーワード： 固体高分子形燃料電池, XRD

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池は、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、自動車や定置用コージェネレーションシステムへの利用に向け開発されている。コストや資源の観点から、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、粒径数ナノメートルの合金ナノ粒子触媒の詳細なキャラクタリゼーションが不可欠である。

固体高分子形燃料電池用触媒の構造や電子状態については、合成後のガス中あるいは真空中においては多くの報告[1]があるが、電解質溶液中あるいは燃料電池内におけるキャラクタリゼーションについての結果は少なく、触媒開発が進まない要因の一つとなっている。

本申請では、試作した「溶液供給型 in-situ 電気化学セル」を用い、溶液を供給中の電気化学環境下において合金ナノ粒子触媒の XRD 測定が可能であることを実証した。さらに、新たなセルの設計指針を得た。

2. 実験

BL19B2 において「溶液供給型 in-situ 電気化学セル」を多軸回折装置に設置して、電位印加しながら電解質溶液を供給した状態で XRD 測定 (20 スキャン) を行った。

<XRD 測定条件>

- X 線のエネルギー : 12.398 keV (1 Å)
- ビームサイズ : 100 μm
- 測定範囲 : 21.6° ~ 26.6° (2.668 ~ 2.173 Å) ※Pt(111) : 25.495° (2.266 Å)

<電気化学測定条件>

- 触媒 : 市販 Pt/C 触媒 500 μg/cm² Nafion 被覆 (0.05 μm)
- 測定電位 : 0.4 V → 0.85 V → 1.0 V → 0.4 V
- 電解質溶液 : 0.1 M HClO₄
- 温度 : 室温

3. 結果

電気化学セルに市販 Pt/C を担持して 2θ スキャンを行ったところ、 25° 付近に Pt (111) のピークが観測されたが、 27° 付近に電気化学セルに用いたカーボン板由来の非常に強いピークが現れた。そこで、以降の測定は $21.6^\circ \sim 26.6^\circ$ の範囲で行った。図 1 に溶液を供給させながら各電位で測定した市販白金触媒の 2θ スキャンの結果を示す。 $0.4\text{ V} \rightarrow 0.85\text{ V} \rightarrow 1.0\text{ V}$ と電位を変えて測定を進めたところ、高電位になるに従いピーク位置が低角シフトする様子が観測され、Pt が酸化したことに起因すると考えた。しかしながら再び 0.4 V に戻して測定を行ったところ、初めに測定した 0.4 V で観測された位置 (25.5° 付近) にピークが観測されなかった。これは、装置の設置が計画通りいかず、参照極が正しく働いていなかったためと思われる。そこで、新たにセルを設計しなおし、今後の測定に用いる計画とした。

4. 今後の課題

1) セルの改造 今回使用したカーボン材以外の材料を利用してカーボンの散乱ピークを弱めるとともに、参照極の位置を変更し電極電位がコントロールできるようにする。

2) 合金ナノ粒子触媒の XRD 測定 実用触媒としては、白金とコバルトなど非貴金属との合金触媒が用いられている[2]。合金触媒を用いるときには BL19B2 では放射光のフラックスが十分に大きくないことが予想されるため、BL46XU で XRD 測定を行う計画でいる。

参考文献

- [1] M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, and H. Uchida, J. Electrochem. Soc. **163**, F455 (2016).
[2] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. McBreen, J. Electrochem. Soc. **142**, 1409 (1995).

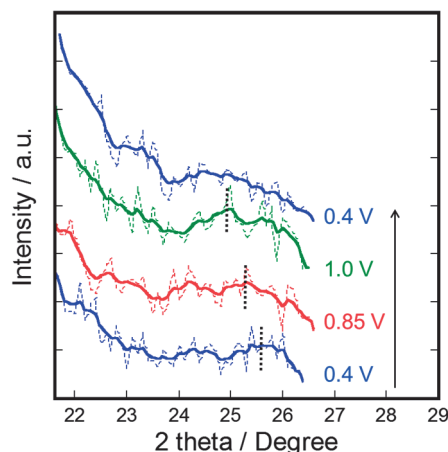


図 1 市販白金ナノ粒子触媒の 0.1 M HClO_4 水溶液中における電気化学環境下での XRD パターン。参照極は、可逆水素電極