

SPRING-8 BL19B2 における電気化学環境下の燃料電池用白金触媒の in situ XRD 測定を試み

A Trial of In Situ XRD Measurement of Fuel-Cell Platinum Catalyst under Electrochemical Conditions at BL19B2, SPRING-8

犬飼 潤治^a, 高尾 直樹^b, 伊藤 孝憲^b, 青木 誠^a, 西川 穂奈美^a
Junji Inukai^a, Naoki Takao^b, Takanori Ito^b, Makoto Aoki^a, Honami Nishikawa^a

^a山梨大学, ^b日産アーク

^aUniversity of Yamanashi, ^bNISSAN ARC

燃料電池のさらなる普及のためには、水溶液中電気化学環境下、in situ での燃料電池用触媒の解析が重要である。我々はすでに、触媒の in situ XAFS 測定可能であることを実証している。今回は、BL19B2 における in situ XRD 測定を行った。室温において PtCo/C 触媒を用いたところ、XRD パターンを測定することに成功した。しかしながら時間がかかるために最も強度の強いピークの測定が行われたのみであり、より強度の高いビームラインを用いた測定が望ましいことが分かった。さらに、測定用セルの改良が必要であることも分かった。

キーワード： 電気化学, in situ XRD, 燃料電池, 白金触媒

背景と研究目的：

水素を燃料とする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が今後ますます進んでいくと期待されている。触媒として用いられる白金合金ナノ粒子の大きさは2~3 nm であり、原子レベルでの触媒設計が重要な鍵となっている。

我々は、1 粒子の金属組成と粒子サイズが非常に均一に制御された燃料電池の空気極用 PtCo 合金ナノ粒子触媒を合成している[1,2]。この触媒は、市販品の触媒と比較して数倍の活性と耐久性を有することが燃料電池実作動試験において実証されている。本触媒については、すでに電解質水溶液中、電位を制御した電気化学環境において、本触媒の in-situ 電気化学 XAFS 測定を Spring-8 BL14B2 において行っている。XRD は、in-situ の電気化学環境で用いることのできる強力な測定手法のひとつであり、in situ での XRD と XAFS の結果を合わせることにより、電気化学環境下にある PtCo 合金ナノ粒子の各電位における構造が、詳細に解析され明らかにされると期待される。

今回は、室温で電位を変化させながら in-situ 電気化学 XRD 測定が BL19B2 で行った。

実験：

電解質中における in situ 電気化学 XRD 測定を、透過法で実施した。XRD 測定のためにセルを設置するための十分なスペースが確保されており、かつ回折計の設置してあるビームライン BL19B2 を選定した。

(試料) カーボン (表面積 800 m² g⁻¹) に担持された Pt および Pt 合金 (PtCo) 微粒子触媒 4 種類

<Pt 触媒> 粒子サイズ：2.5 nm, 金属組成純 Pt, 金属担持率：20 wt%

<PtCo 触媒> 粒子サイズ：2.5 nm, 金属組成 Pt/Co=1, 金属担持率：20 wt%

<Pt 被覆 PtCo 触媒> 粒子サイズ：3.0 nm, 金属組成 Pt/Co=2, 金属担持率：30 wt%

<市販 PtCo/C 触媒> 粒子サイズ：3.5 nm, 金属組成 Pt/Co=3, 金属担持率：50 wt%

これらの触媒を、in-situ 電気化学 XRD セル内の 6 mm×2 mm のカーボン電極上に少量 (μg cm⁻² のオーダー) 担持する。担持した触媒上にナフィオンを厚さ約 100 nm で被覆することにより、カーボン電極上からの剥離を防いだ。

(電解質水溶液)

0.1 M 過塩素酸電解質

(in situ XRD セル)

上記カーボン電極を水溶液中に導入でき、参照曲を可逆水素電極とした室温における電気化学測定が測定可能な密封型のセルを用いた。

(XRD 測定条件)

- ・エネルギー：12.398 keV (1 Å)
- ・ビームサイズ：100 μm
- ・回折 X 線の検出には、0 次元検出器を用いた。
- ・測定範囲：21.6" ~ 26.6" (2.668 ~ 2.173 Å) ※Pt(111) : 25.495" (2.266 Å)

結果および考察：

それぞれの試料を in-situ セルに取り付けて、可逆水素電位 0.4 V で XRD 測定を行った。Fig. 1 に標準的に用いられる市販 PtCo/C 触媒の in-situ XRD のデータを示す。カーボン電極に起因する大きなバックグラウンド（青線で示す）が観察されるが、ナノ合金粒子に対応するシグナルが明瞭に検出されている。バックグラウンドを取り除いた結果を Fig. 2 に示す。ピークが少なくとも 2 つあることがわかる。これは、水溶液中で合金触媒からコバルトの一部が溶出しナノ粒子の合金構造が不均一になったことを示唆している。このピークをガウス関数でフィッティングし、格子定数の変化を求める予定である。

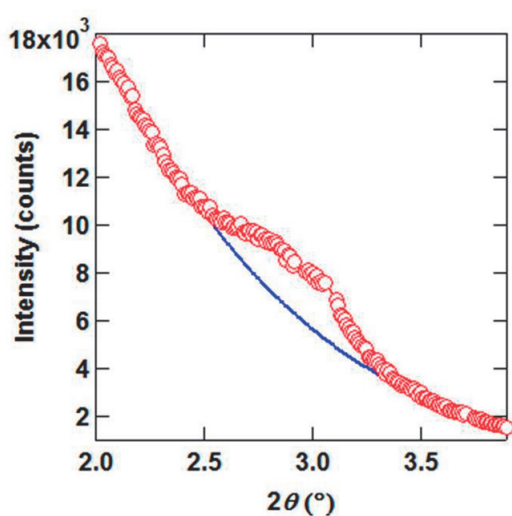


Fig. 1 市販 PtCo 触媒の in situ XRD パターン。

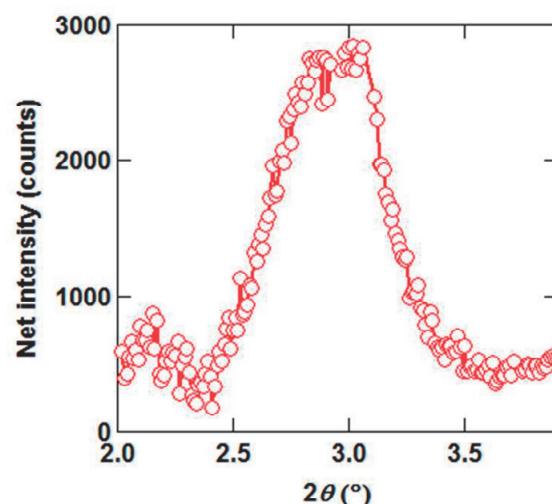


Fig. 2 バックグラウンドを差し引いた市販 PtCo 触媒の XRD パターン。

今後の課題

In situ XRD 測定を行いデータを取得できたが(111)ピークのみであり、より詳細なフィッティングを行うためにはバックグラウンドの減少とともにより明るいビーム（例えば BL46XU）を用いることが必要であると思われる。

XAFS データと合わせるにより、詳細な構造解析を行う予定である。

参考文献

- [1] M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida, J. Electrochem. Soc., **163**, F455 (2016).
- [2] G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, Nanoscale, **8**, (2016).