

燃料電池用触媒としての白金コバルト合金ナノ粒子の Pt 異常分散を 利用した小角 X 線散乱

Small-Angle X-Ray Scattering of Pt-Co Alloy Nanoparticles for Fuel Cell Catalysts Using Anomalous Dispersion of Pt

須田 耕平^a, 川本 鉄平^a, 矢野 啓^a, 犬飼 潤治^a, 渡辺 剛^b, 今井 英人^c
Kohei Suda^a, Tepei Kawamoto^a, Hiroshi Yano^a, Junji Inukai^a, Takeshi Watanabe^b, Hideto Imai^c

^a山梨大学, ^bJASRI, ^c(株)日産アーク

^aUniversity of Yamanashi, ^bJASRI, ^cNissan ARC, Ltd.

申請者らのグループは、燃料電池用の触媒を原子レベルで精密合成し、得られた高活性・高耐久性を持つ触媒の構造決定を原子レベルで進めている。合成された合金ナノ粒子触媒の劣化過程解析を目的として、電気化学環境下での小角 X 線散乱測定 (SAXS) 環境を構築中である。今回は、Pt の異常分散を利用した SAXS 測定の条件出しを行った。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、白金コバルト合金ナノ粒子触媒、SAXS、異常分散

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) 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、燃料電池車や定置用コージェネレーションシステムへの利用が始まっている。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 Pt 合金触媒の高活性化、高耐久性化が不可欠であり、原子レベルからの触媒設計が重要な鍵となる。

燃料電池の空気極用に、我々は、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 Pt-Co 合金ナノ粒子 (PtCo/C) や、さらにその粒子の表面を Pt 層で覆ったナノ粒子 (Pt-PtCo/C) を調製し、カーボン担体に高分散して用いている [1-4]。特に、Pt-PtCo/C は、酸素還元反応の活性も耐久性も高い。

触媒劣化時には、コバルトの溶出に伴い合金組成が変化するとともに合金組成や結晶性、さらには粒径分布も変化するため、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定は直接的な情報を与える。そこで、電解質溶液中、温度や電位を制御した条件において、PtCo/C および Pt-PtCo/C の SAXS 測定を *in situ* で可能とする実験の構築を進めている。

in situ での測定を行う前に、本申請においては空気中で SAXS 測定条件の探索を行った。Pt 吸収端前後での SAXS 測定を行い、Pt の異常散乱を利用した測定が可能であることを確かめた。その後、電気化学用セル内に試料を位置させて、溶液中での測定にも取り組んだ。

2. 実験

試料には、カーボン (表面積 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) に担持された 2 種類の Pt-Co 合金微粒子触媒を用いた。

1. PtCo 触媒 (PtCo/C)

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

2. Pt 被覆 PtCo 触媒 (Pt-PtCo/C)

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

これらの触媒を用いて、1) 大気中において SAXS 測定を行った。また、2) セルに組み込んで大気中で、さらに 3) セル中に 0.1 M 過塩素酸水溶液をいれて測定を行った。カメラ長は 0.7 m で測定温度は室温とした。

3. 結果

(1) 測定条件設定

試料を BL19B の回折計に取り付け、上記 1)、2)、3) の条件下で SAXS シグナルの検出を行った。異常散乱効果を利用するのに適した X 線のエネルギーの絞り込み(11.50~11.56 keV)や、各 X 線エネルギーでの露光時間や積算回数の検証を行った。

(2) バックグラウンドデータの測定

バックグラウンド(触媒の無い条件)を、上記、それぞれの状態において測定した。本データは、試料を含めた測定データの解析に利用した。

(3) Pt 異常散乱による合金微粒子 SAXS 測定の確認

PtCo/C と、Pt-PtCo/C の 2 種の触媒を用いて SAXS 測定を行った。

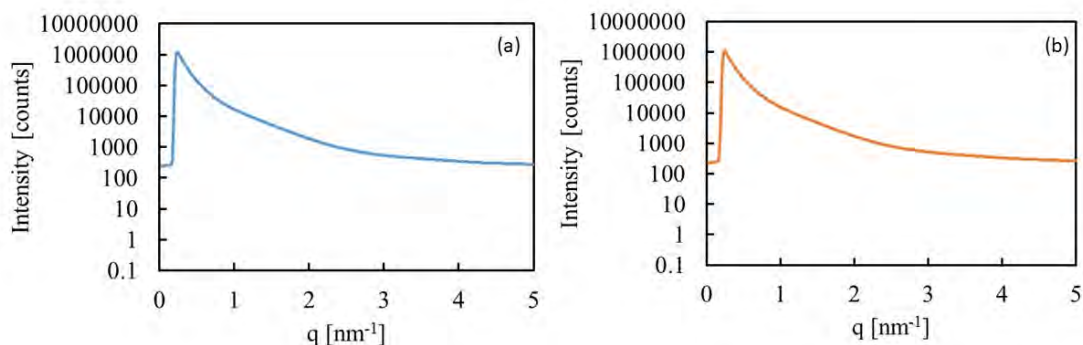


図 1. Pt-PtCo/C 触媒の SAXS シグナル(X 線エネルギー11.50 (a)および 11.55 keV (b))。

大気中で行われた Pt-PtCo/C 触媒の 11.50 keV での結果を図 1 (a)に、11.55 keV での結果を図 1 (b)に示す。測定は良好に行われているが、ピークが必ずしも明瞭でない。

Pt の異常散乱効果の発現を調べるために、図 1 (a)および 1 (b)のスペクトルの差分を取った(図 2)。この手法により、Pt に起因する情報を $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ 付近に抽出することに成功した。

(4) 電気化学セル内部における空気中および溶液中の測定

溶液を入れず、電気化学セル内部に同量の白金触媒を取り入れて、SAXS 測定を行った。その後、電気化学セル内部に水溶液を入れて測定を行った。シグナルに対して、特にカーボン材からのバックグラウンドが大きく、実際の in situ 測定においては、特にこのバックグラウンドを考慮に入れることが必要であると分かった。

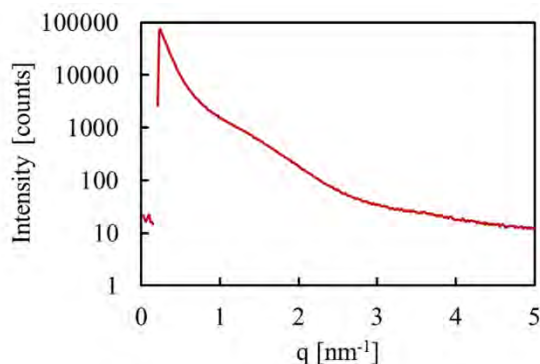


図 2. Pt-PtCo/C 触媒の Pt 異常散乱 SAXS シグナル(図 1 (a)と 1 (b)の差分を取った)。

4. 今後の課題

Pt の異常分散を利用した Pt-Co 合金微粒子の SAXS 測定が可能であることが明らかになった。今後は、これを in situ 測定につなげる計画である。

参考文献

- [1] M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D. A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Electrochem. Commun.*, 67, 47-50 (2016).
- [2] M. Chiwata, H. Yano, S. Ogawa, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Electrochemistry*, 84, 133-137 (2016).
- [3] M. Chiwata, H. Yano, S. Ogawa, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Electrochemistry*, 84, 133-137 (2016).
- [4] M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 163, F455-F463 (2016).