

電気化学的負荷耐久試験中の、燃料電池用白金ナノ粒子触媒の *in situ* SAXS および XAS 同時測定

Simultaneous *in situ* SAXS and XAS Measurements of Platinum Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cell during Electrochemical Accelerated Degradation Tests

川本 鉄平^a、西山 博通^a、脇坂 暢^b、渡辺 剛^c、犬飼 潤治^{a,d}

Tepei Kawamoto^a, Hiromichi Nishiyama^a, Mitsuru Wakisaka^b, Tsuyoshi Watanabe^c, Junji Inukaia^{a,d}

^a 山梨大学、^b 富山県立大学、^c 高輝度光科学研究センター、^d マレーシア国民大学

^a Univ. of Yamanashi, ^b Toyama Pref. Univ., ^c JASRI, ^d SELFUEL UKM.

固体高分子型燃料電池(PEFC)の更なる高性能、高耐久化にむけて、カソード極における電位変化が Pt 触媒の粒形、電子状態に及ぼす影響を明らかにするため *in situ* SAXS、XAS 同時測定を行った。市販触媒の電位を制御し 0.1 M 過塩素酸水溶液を 70 mLmin⁻¹ で触媒に供給しながら測定を行った。負荷耐久試験サイクル (0.6 V–1.0 V)、0 サイクルおよび 1000 サイクルの *in situ* SAXS の profile より $q = 3 \text{ nm}^{-1}$ 付近の SAXS profile の強度の低下が認められ、酸化による粒径変化が観察され、また XAS では 1.5 V においては、XANES の white-line のピーク強度が増加し酸化状態の傾向を示した。

キーワード: SAXS, XAS, Fuel Cell, Catalyst, Electrochemistry,

背景と研究目的:

Pt の使用量を削減しながら触媒の高活性・高耐久性を維持・向上させていくことが、固体高分子形燃料電池の幅広い利用に向けた重要な課題である。そのためには、原子レベルからの触媒設計が重要な鍵である[1–5]。燃料電池のカソード極(空気極)での電気化学特性を溶液中で測定しながら触媒の構造が *in situ* で測定できれば、触媒設計指針に対し、大きな指針となる。

そこで本研究において、SAXS、XAS の同時測定が可能かつ電気化学条件下で活物質の供給量を厳密に制御可能なフローセルを新たに開発し、市販の Pt 単味触媒の電気化学反応を制御しながら、触媒の劣化挙動に着目した。触媒電極電位制御下において SAXS、XAS 測定を実施し、触媒粒子の粒形、電子状態の変化を耐劣化性の指針を得ることで今後の Pt 合金系触媒測定にむけての測定、解析手法の確立を目的とした。

実験:

試料: TEC10E50E (Pt 担持率: 50 wt%/田中貴金属工業) *in situ* チャンネルフローセル内の 10 mm × 4 mm のカーボン電極上に微量 4 μg/cm² の試料を担持。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。BL19B2 に設置されている小角散乱装置を用いて、75°C に加温した 0.1 M 過塩素酸水溶液中における *in situ* 測定を実施した。また、試料近傍にフラットパネルセンサーを設置して広角散乱測定も同時に行う。カメラ長 1 m とし、11.5 keV, 11.555 keV 小角散乱パターンを測定した。さらに、白金の XANES 測定も行った。電気化学測定の条件として、燃料電池の起動・停止を模擬した電位サイクル (0.6 V:3 秒→1.0 V:3 秒) の負荷耐久試験を 0, 1000, 3000, 5000 サイクル実施した。

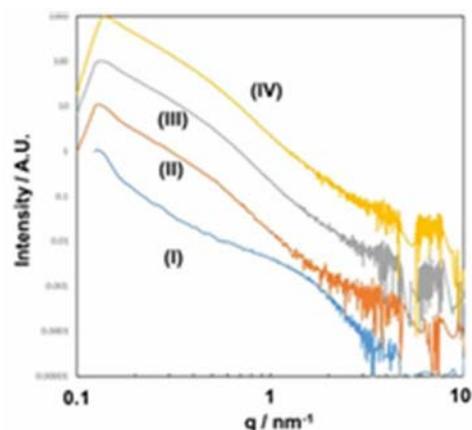


Fig. 1 An accelerated durability test(ADT) cycle dependence of SAXS profiles of Pt/CB catalysts, (I) 0 cycle, (II) 1000 cycle, (III) 3000 cycle, (IV) 5000 cycle. Pt/CB (TEC10E50E) were ADT comprising standard potential step cycles between 0.6 V and 1.0 V vs. RHE in N₂-purged 0.1M HClO₄ solution at 75 °C. The curves are vertically offset for clarity.

結果および考察：75°C、0.1 M HClO₄ 水溶液をチャンネルフロー装置で供給し、SPring-8, BL19B2 に設置されている小角散乱装置を用いて、*in situ* 測定を実施した。測定試料-二次元検出器間のカメラ長 1 m とし、また X 線エネルギーとして Pt L₃ 吸収端の前後のエネルギー帯である 11.5 keV, 11.555 keV の小角散乱パターンを測定することでカーボンセル、C 担体の影響を除去した Pt ナノ粒子の SAXS パターンを測定した。*In situ* SAXS 測定における電極電位は 0.4 V vs. RHE で固定した。*in situ* SAXS の profile を Fig. 1 に示す。(II), (III), (IV) のデータは各データを区別するため、(II)×10, (III)×10³, (IV)×10⁴ の倍率で乗算した。SAXS を比較すると 0 cycle(I)における $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ 付近の SAXS profile に認められる Pt ナノ粒子由来の SAXS 強度の増加が 1000 cycle 以降の SAXS (II, III, IV) では $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近へ移行している。

負荷変動サイクルによる Pt ナノ粒子の凝集を測定したと考えられる。

Fig. 2 に Pt L₃ 吸収端の XAS スペクトルを示す。XANES 領域において負荷変動サイクルによる XAS スペクトルの変化は測定されなかった。このことから、サイクルによる Pt ナノ粒子の酸化状態には変化がないものと考えられる。これらのことから Fig. 1 で観察された粒径の増大は、PtO 層の形成ではなく、Ostwald 熟成によるカーボン担体に担持されたナノ粒子の移動凝集が原因と考えられる。

今後、燃料電池実作動条件におけるカソード極を模擬するべく酸素雰囲気下における負荷変動サイクル試験を実施し、粒径変化を *in situ* SAXS で測定する予定である。

参考文献：

- [1] M. Wakisaka *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **67**, 47–50 (2016).
- [2] M. Chiwata *et al.*, *Electrochemistry*, **84**, 133–137 (2016).
- [3] M. Watanabe *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, F455–F463 (2016).
- [4] S. Lankiang *et al.*, *Electrochim. Acta*, **182**, 131–142 (2015).
- [5] H. Yano *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **688**, 137–142 (2013).

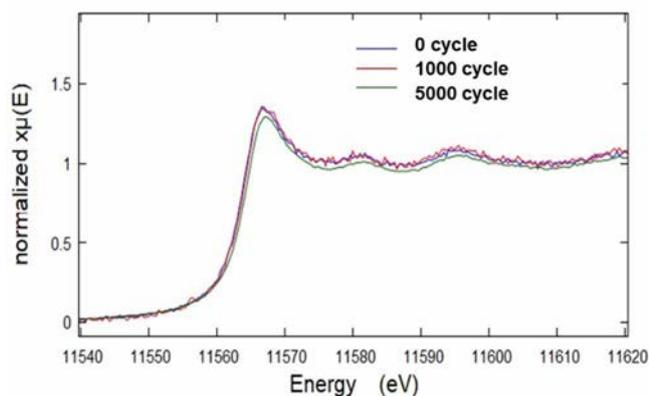


Fig. 2 An accelerated durability test(ADT) cycle dependence of XAS spectra of Pt/CB catalysts, 0 cycle, 1000 cycle and 5000 cycle. Pt/CB (TEC10E50E) were ADT comprising standard potential step cycles between 0.6 V and 1.0 V vs. RHE in N₂-purged 0.1M HClO₄ solution at 75°C.