

酸素雰囲気下における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 with Oxygen Reduction Reaction

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

Teppei 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、酸素置換した 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。負荷応答耐久試験サイクル (0.6–1.0 V)、0 サイクルおよび 1000 サイクルの *in situ* SAXS の profile より $q=1 \text{ nm}^{-1}$ 付近の SAXS profile 強度の low- q 側へのシフトが認められ、負荷応答耐久サイクルが粒径変化に及ぼす影響が観察され、また XAS では、XANES のホワイトラインのピーク強度が増加し Pt 触媒の酸化数がサイクルに対応して装荷する傾向を示した。

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。

2021A1684 において、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使用して、市販の Pt 単味触媒の電気化学反応を制御しながら ASAXS、XAS を実施した。窒素ガス置換した過塩素酸水溶液中において、負荷耐久サイクルを実施したところ、Pt 触媒粒子の Ostwald 熟成による粒径増大が観察された。そこで本研究において、酸素ガス置換した過塩素酸水溶液中において Pt 触媒の負荷応答耐久試験を実施し、各サイクル毎に SAXS、XAS 測定を実施し、触媒粒子の粒形、電子状態の変化を得ることで、触媒粒子の劣化挙動を解明することを目的とした

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。カメラ長を 1 m とし、11.50 keV と 11.56 keV で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。電気化学測定条件として、燃料電池の起動・停止を模擬した、燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) セル評価解析プロトコルである、電位サイクル (0.6 V、3 秒 → 1.0 V、3 秒) の負荷耐久試験を 0.200、500、1000、3000、5000 サイクルで実施した。

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 11.50 keV と 11.56 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

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。SAXS profile 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。SAXS 測定において、電極電位は 0.4 V vs. RHE としているため、実験に使用した Pt ナノ粒子はすべて還元状態にあると考えられる。このことから、負荷応答耐久サイクルによる Pt ナノ粒子の凝集を測定したと考えられる。Ostwald 熟成により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。

Fig. 2 に Pt L_3 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 スペクトルの変化が測定された。負荷応答耐久サイクルの試行回数に応じて、ホワイトラインのピーク強度が増加した。このことから、サイクルによる Pt ナノ粒子の酸化状態が、僅かではあるが酸化的な表面を構築していることが示唆された。

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、PtCo 合金触媒を用いた測定を実施する予定である。

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).

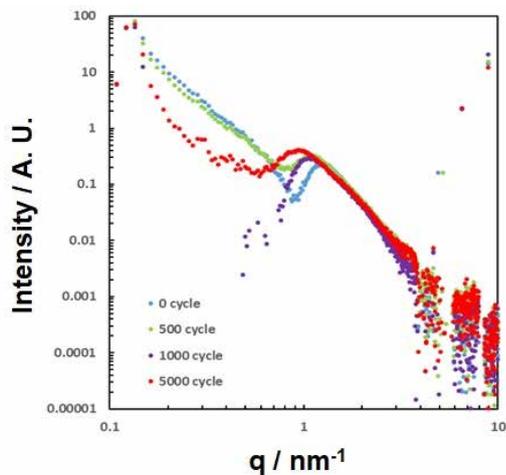


Fig. 1 An accelerated durability test (ADT) cycle dependence of SAXS profiles of Pt/CB catalysts. Pt/CB (TEC10E50E) were ADT comprising standard potential step cycles between 0.6 V and 1.0 V vs. RHE in O_2 -purged 0.1M HClO_4 solution at 75 °C. The curves are vertically offset for clarity.

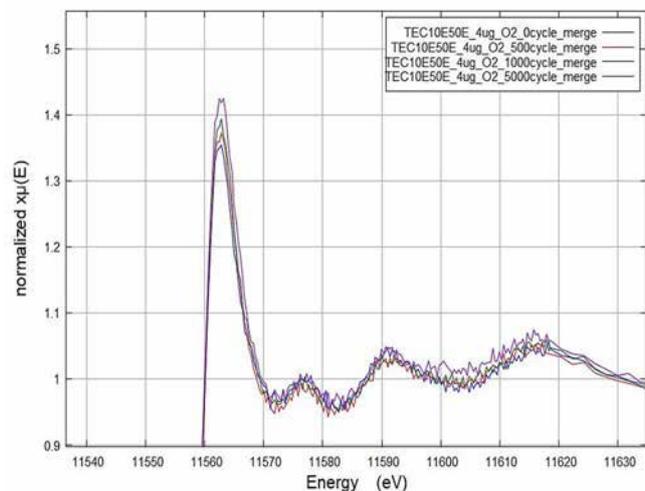


Fig. 2 An accelerated durability test (ADT) cycle dependence of XAS spectra of Pt/CB catalysts, 0, 500, 1000 and 5000 cycles. Pt/CB (TEC10E50E) were ADT comprising standard potential step cycles between 0.6 V and 1.0 V vs. RHE in O_2 -purged 0.1M HClO_4 solution at 75 °C.