

加速劣化試験中白金合金ナノ粒子燃料電池用触媒の白金異常分散を用いた *in situ* SAXS による粒子径分布測定
Particle-size Distributions of Fuel-cell Nanoparticle Catalysts Analyzed by *in situ* SAXS using Anomalous Dispersion of Pt during Accelerated Degradation Tests

川本 鉄平^a, ポンチャノック シナパン^a, 秋山 朋弘^b, 渡辺 剛^c, 廣沢 一郎^c, 犬飼 潤治^a
Teppei Kawamoto^a, Chinapang Pondchanok^a, Tomohiro Akiyama^b, Tsuyoshi Watanabe^c, Ichiro Hirose^c,
Junji Inukai^a

^a山梨大学, ^b田中貴金属工業(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aUniv. of Yamanashi, ^bTANAKA HOLDINGS Co., Ltd., ^cJASRI

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、触媒の高耐久化が必要とされている。カソード極における電位変化が Pt 触媒の粒径、電子状態に及ぼす影響を明らかにするため、市販触媒の電位を制御し 0.1 M 過塩素酸水溶液を 70 mL min⁻¹ で触媒に供給しながら *in situ* SAXS、XAS 同時測定を行った。電極電位 0.4 と 1.5 V (可逆水素電極基準) の SAXS profile において強度の変化が認められ、酸化による粒径変化が示唆された。また XAS では、1.5 V において XANES の white-line のピーク強度が増加し、酸化状態を示した。

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

背景と研究目的:

固体高分子型燃料電池(PEFC)の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。今後は、高活性・高耐久性を保持したまま Pt 触媒の使用量を削減することが、PEFC の幅広い商用化に向けた課題である。現在、カソードに使用されている PtCo 合金触媒において、劣化時には、コバルト溶出に伴って合金組成が変化するとともに、結晶性も変化する[1-5]。白金も溶解し、白金イオンが白金粒子上に再析出を行うとともに微小粒子は合体すると考えられているが、劣化進行中の触媒粒子の組成、粒径や結晶性について検討された例はほとんどない。

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、触媒の劣化挙動の検討に着目した。触媒電極電位制御下において SAXS、XAS 同時測定を実施し、触媒の粒径、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:

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 104 μg cm² の試料 (TEC10E50E, 田中貴金属工業) を担持し、厚さ約 100 nm のナフィオンで被覆した。BL19B2 に設置されている小角散乱装置を用いて、電解質中における *in situ* 測定を実施するとともに、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った。カメラ長 1 m とし、エネルギー 11.55 および 11.56 keV での小角散乱パターンを測定した。さらに、白金の蛍光 XANES 測定も行った。

結果および考察:

Fig. 1 に 11.55 keV、電極電位 0.4 と 1.5 V (可逆水素電極基準) の *in situ* SAXS の profile を示す。1.5 V において $q = 3 \text{ nm}^{-1}$ 付近の散乱強度の低下が認められた。酸化電位における Pt ナノ粒子触媒の粒径増加を示唆していると考えられ、現在、詳細な解析を行っている。

Fig. 2 に Pt L_{III} 吸収端近傍における *in situ* XANES を示す。X 線照射領域は、散乱測定と同位置とした。Pt 触媒の酸化電位である 1.5 V においては、XANES の white-line のピーク強度が増加し標準試料である PtO₂ 粉末のスペクトルと同様の傾向を示した。これは、Pt 触媒が電極電位により酸化したこと

を表している。

SAXS および XANES 測定により、電極電位 1.5 V において、Pt 触媒の酸化反応とそれによる粒径の増大を示唆する結果を得た。このことは、既存の電気化学反応における Pt 電極の酸化と一致する。これより、燃料電池触媒に対する in situ SAXS および XAS の新たな同時測定手法の確立を達成したと考えられる。

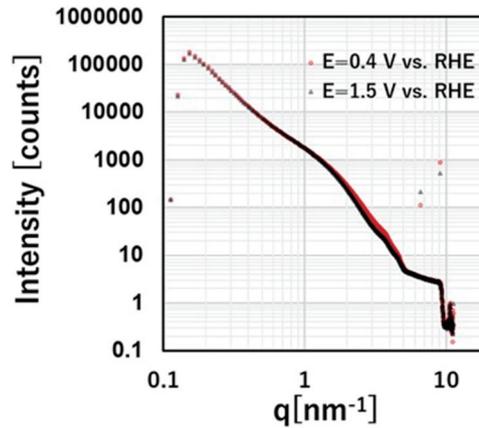


Fig. 1 電極電位 0.4 V, 1.5 V vs.RHE における Pt 市販触媒の SAXS

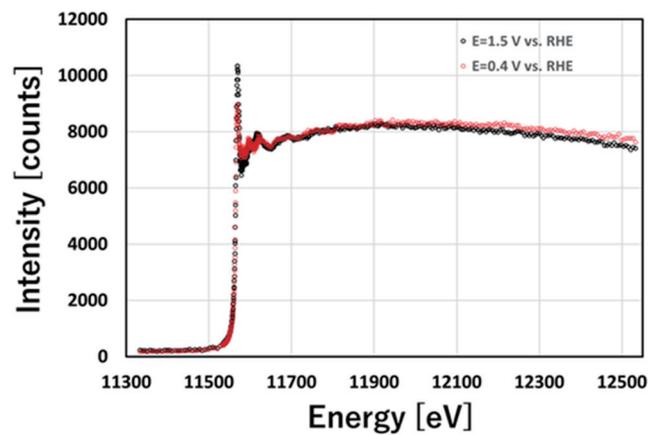


Fig. 2 電極電位 0.4 V, 1.5 V vs.RHE における Pt-L_{III} 吸収端の XAS

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).