

白金コバルト合金ナノ触媒の電気化学環境中における
in situ SAXS 測定
**In situ SAXS Measurements on PtCo Alloy Nanocatalysts under
Electrochemical Conditions**

犬飼 潤治^a, 高尾 直樹^b, 谷田 肇^b, 矢野 啓^a, 青木 誠^a, 西川 穂奈美^a
Junji Inukai^a, Naoki Takao^b, Hajime Tanida^b, Hiroshi Yano^a, Makoto Aoki^a, Honami Nishikawa^a

^a 山梨大学, ^b 日産アーク
^a University of Yamanashi, ^b NISSAN ARC

燃料電池用 PtCo 合金ナノ触媒の電気化学的劣化挙動を理解するために、過塩素酸水溶液中 65°C において、in situ SAXS 測定を行った。2 種の触媒において、劣化挙動の違いが明確に観察された。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、PtCo 合金ナノ粒子触媒、SAXS 測定

1. 背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池は、低温作動、小型、高出力密度といった特性から、家庭用コジェネレーションシステムや燃料電池車用電源として利用が開始されている。今後の本格普及のためには、さらなる高性能化と高耐久化が必須である。とりわけ、高価な Pt 触媒が用いられる空気極において酸素還元反応(ORR)の過電圧ロスが大きく、本格普及には空気極触媒の高活性化が必要不可欠である。

本研究では、放射光施設にて高エネルギーかつ高輝度な X 線源を利用して、溶液フロー装置を用いた ORR におけるカソード触媒のその場構造追跡を行うことを目的としている。当初は XRD 測定を計画していたが、シグナルが小さく解析が難しいと分かったため、SAXS 測定に切り替えた。

2. 実験：

常に電解質溶液をフローさせた状態でセル内に供給される電解質溶液の温度を保ち、電気化学的な劣化サイクルを行った後に、SAXS 測定を行った。

<電気化学測定条件>

- ・触媒：c-Pt₃Co(市販触媒), n-PtCo_N₂-HT,^[1] Pt_{2AL}-PtCo,^[2] 200 μgPt/cm²。それぞれの触媒については、文献を参照のこと。
- ・前処理：0.05 – 1.0 V, 500 mV/s で 50 cycles
- ・劣化サイクル：1 cycle = 1.0 V 3 s → 0.6 V 3 s
- ・電解質溶液：0.1 M HClO₄
- ・電解液温度：65 °C

<SAXS 測定条件>

- ・X 線のエネルギー：11.55 keV
- ・ビームサイズ：100 μm

・測定範囲： $2\theta=0.35^\circ\sim 5.35^\circ(17.6\sim 1.15\text{ nm})$
※粒子径 3 nm なら、 2.05°

3. 結果

図 1 は N_2 中で熱処理して作製した触媒(n-PtCo N_2 -HT, Pt スキン層なし^[1])と Pt スキン層を 2 層有する触媒(Pt_{2AL} -PtCo^[2])の SAXS 測定結果である。

Pt スキンのない n-PtCo N_2 -HT では、劣化サイクルを行う前(0 cycle)と比べ、1000 cycle 後の SAXS ピーク($2\theta = 2^\circ$ 付近)が変化しているが、 Pt_{2AL} -PtCo では n-PtCo N_2 -HT ほどの変化は見られなかった。このことは、Pt スキン層が存在すると劣化サイクルによる粒子径の変化が少ない、すなわち Co の溶出・触媒の劣化が穏やかであることを示唆している。しかしながら、5000 cycle 後では n-PtCo N_2 -HT の SAXS パターンは 0 cycle のものとほぼ同様のパターンを示した。これらの結果については、バックグラウンド補正などによる精密なピーク解析(現在進行中)、および触媒のモデル構造などを検討して議論する必要がある。今回と同様の条件で触媒を担持し、各触媒の各劣化サイクル後の ECA や ORR 活性のデータを取得し、SAXS 解析結果と合わせて論文にまとめる予定である。

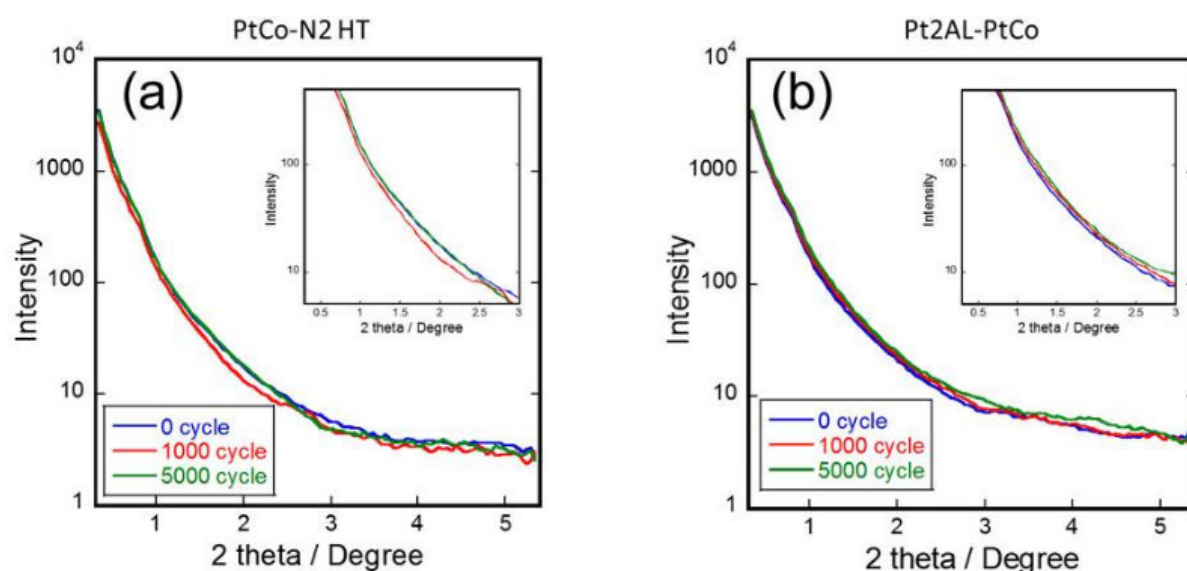


図 1. 劣化サイクル 0、1000、および 5000 サイクル後の PtCo- N_2 -HT および Pt_{2AL} -PtCo 触媒の SAXS。

今後の課題：

本測定では、もともと XRD 測定を行う予定であった。しかしながら、BL19B2 では、測定に時間がかかり、本実験で目的としている「劣化をさせながら構造を測定する」という目的には不向きのため、SAXS 測定に切り替えたという経緯がある。

SAXS においては粒子径がわかり、XRD においては結晶構造と結晶子系がわかるということで、相補的な情報を与える。今後、触媒劣化解析のために、XRD と SAXS の同時測定を計画する。

参考文献

[1] H. Yano, J. M. Song, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 112, 8372–8380 (2008).

[2] M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (6) F455-F463 (2016).