

劣化白金合金ナノ粒子燃料電池用触媒の SAXS による粒子径分布測定 Distribution of Degraded Platinum Alloy Nanoparticles for Fuel-Cell Catalyst Measured by SAXS

須田 耕平^a, 川本 鉄平^a, 矢野 啓^a, 犬飼 潤治^a, 渡辺 剛^b, 秋山 朋弘^c
Kohei Suda^a, Tepei Kawamoto^a, Hiroshi Yano^a, Junji Inukai^a, Takeshi Watanabe^b, Tomohiro Akiyama^c

^a山梨大学, ^bJASRI, ^c田中貴金属工業株式会社
^aUniversity of Yamanashi, ^bJASRI, ^cTanaka Kikinzoku Kogyo K.K.

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 の異常分散も利用して、触媒劣化前後の粒径分布変化の測定を試みた。

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、触媒劣化、SAXS、異常分散

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池 (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た。コストや資源の観点から、高活性・高耐久性を保持したまま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。今回は、特に触媒の劣化挙動に着目し、耐劣化性の指針を得ることを目的として測定を行った。

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。白金も溶解することがわかっており、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移動して合体するとも考えられているが、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かった。

X 線小角散乱は、微粒子の粒径分布を与える。触媒粒子からの小角散乱を精度よく測定 (グラフィットのバックグラウンドを精度よく評価) するため Pt L_{III} 吸収端での異常分散効果を利用した小角散乱測定を行った。

2. 実験

BL19B2 に設置されている小角散乱装置を用いて、燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) の負荷変動プロトコルに従って、電気化学的に劣化を行った。劣化サイクルは 5000 回とした。カメラ長は 0.7-3 m とし、11.50 および 11.55 keV において、SAXS パターンを得た。

試料としては、カーボン (表面積 800 m² g⁻¹) に担持された Pt 合金 (PtCo) 微粒子触媒 2 種類 [1-4] を用いた。

<PtCo 触媒>

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

<Pt 被覆 PtCo 触媒>

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

3. 結果

(1) カメラ長の選定

SAXS シグナルへの影響を確認し、最適なカメラ長を選定した。サンプルとしては加速劣化試験後の Pt 被覆 PtCo/GCB 触媒を使用した。図 1 は、カメラ長 3 m (a) および 1 m (b) で測定した SAXS シグナルである。X 線エネルギーは 11.50 keV、露光時間は 10 秒とした。カメラ長を 3 m にしたことにより、低 q 側のシグナルまで測定できている

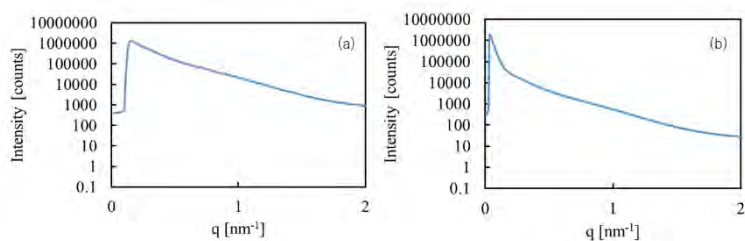


図 1. カメラ長 1 m (a) および 3 m (b) で測定した加速劣化試験後の Pt 被覆 PtCo/GCB 触媒の SAXS。

(2) 加速試験前後における触媒粒径の変化

図 2 (a) および (b) は、加速劣化試験の前後における PtCo/C 触媒の SAXS シグナルである。すべて X 線エネルギーは 11.50 keV、カメラ長は 3 m とした。劣化後にはピーク強度が小さくなりピーク幅が増大しており、粒径の増大が明らかに見て取れる。

現在、白金の異常散乱が起こった 11.55 keV データの解析を進めており、粒径分布に注目した解析データを得る予定である。

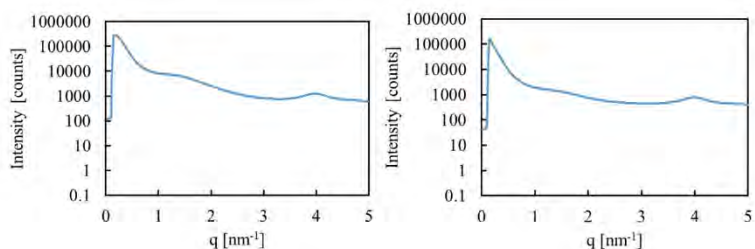


図 2. PtCo/C 触媒の劣化前 (a) および劣化後 (b) の SAXS。

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 測定により、劣化による粒径分布の変化を追跡することが可能であることが明らかになった。得られたデータを解析するとともに、今後は、今回の結果を 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).