

電気化学的加速劣化試験中の、白金ナノ粒子燃料電池用触媒の in situ SAXS および XAFS 同時測定

西山 博通^a, 犬飼 潤治^a, 川本 鉄平^a, 石原 史佳^a, 脇坂 暢^b, Prakoso Andy^b, 秋山 朋弘^c
Hiromichi Nishiyama^a, Junji Inukai^a, Teppei Kawamoto^a, Fumika Ishihara^a, Mitsuru Wakisaka^b,
Prakoso Andy^b, Tomohiro Akiyama^c

^a 山梨大学, ^b 富山県立大学, ^c 田中貴金属工業株式会社

^aUniversity of Yamanashi, ^bToyama Prefectural University, ^cTanaka Kikinzoku Kogyo K.K.

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進んでいる。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。発電性能の向上とともに、PtおよびPt合金触媒の高耐久性化が不可欠である。今回は、触媒の劣化挙動に着目し、加速劣化試験中の触媒粒子構造の変化をin-situ SAXSとXAFSの同時測定により追跡することを試みた。

キーワード： Pt 触媒, 劣化挙動, A-SAXS, XAFS

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、クリーンかつ高効率な次世代のエネルギーデバイスとして注目を集めており、自動車、定置用コージェネレーションシステムの利用が進められている。更なる普及にむけ、触媒であるPtの使用量を削減することが最も重要な課題である。そのためには、発電性能の向上はもちろん、Ptあるいは、Pt合金触媒の高耐久性化が不可欠であり、劣化機構を原子レベルからの触媒設計にフィードバックすることがカギとなる。高耐久性化が特に必要なカソード極(空気極)における触媒の原子レベルでの構造がin situで測定されることになれば、触媒設計指針に対し、大きな寄与となる。今回は、触媒の劣化挙動に着目し、加速劣化試験中の触媒粒子構造の変化をin situ SAXSとXAFSの同時測定を行うことを試みた。

実験：

試料はカーボン(表面積 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)に担持されたPt微粒子触媒である。BL19B2に設置されているSAXS測定装置を用いて、電解質中における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った。カメラ長は0.7–1 mとし、11、11.4、11.55、および16 keVで小角散乱パターンを得た。さらに、白金のXANES測定も行った。

上記触媒を、in situチャンネルフローSAXSセル内の $10 \times 1 \text{ mm}^2$ のカーボン電極上に微量(白金ローディング量 $10\text{--}100 \mu\text{g cm}^{-2}$)担持した。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。この試料に、60°Cの窒素飽和0.1 M HClO₄を流通し続けながら、加速劣化試験を行った。

カーボン担持Pt触媒の測定手順は以下の通りである。

1. (初期状態の)SAXS および XANES 測定
2. サイクリックボルタモグラム測定(電気化学表面積測定)
3. FCCJ劣化サイクル(0.6–1.0 V、各電位3 s保持、1サイクル6 s)を所定サイクル
4. 1.へ戻り、繰り返し

結果および考察：

今回の実験では、電気化学測定とSAXS、XAFS測定を両立することのできる触媒担持量を検討した。触媒担持量が多いと、溶液と接していない触媒が多量に存在し、その結果、サイクリックボルタモグラムから算出される電気化学的活性表面積が著しく小さい値を示してしまう。これは、SAXS、XAFS測定で検出される白金触媒の変化が、加速劣化試験の影響を受けていないもののデ

ータを多分に含むこととなる。一方、触媒担持量が少ないと、SAXS, XAFS 測定について、データを解析するために必要な S/N 比を得ることが困難になる。

触媒塗布量を $10\text{--}100\ \mu\text{g Pt cm}^{-2}$ の範囲で種々変化させ、電気化学測定と SAXS、XAFS 測定を行い、SAXS, XAFS 測定において十分な S/N 比がえられ、かつ理論値と比較して十分な電気化学的活性表面積を得られる触媒担持量を検討した。その結果、触媒担持量を $10\ \mu\text{g Pt cm}^{-2}$ とした際に、両者を達成することができた。

この結果を受け、触媒担持量を $10\ \mu\text{g Pt cm}^{-2}$ とし、加速劣化試験($1.0\ \text{V} \Leftrightarrow 0.6\ \text{V vs SHE}$ の電位サイクル)を、1000、5000、10000 サイクル行い、試験後に電気化学測定と SAXS、XAFS 測定を行った。結果については、目下解析中である。

今後の課題：

より実際の燃料電池運転に近い条件 ($80\ ^\circ\text{C}$ 、酸素飽和溶液中) での測定が望まれる。