

燃料電池触媒の粒子形態・化学状態を同時評価可能とするその場 SAXS-XAS 計測手法の確立

Development of same-viewpoint and in situ small X-ray scattering and X-ray absorptopn spectroscopy measurement systems for characterizations of structural and chemical properties of polymer electrolyte fuel cell catalyst

公益財団法人高輝度光科学研究センター産業利用推進室 研究員 渡辺 剛
Industrial Application Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Takeshi Watanabe

要旨

固体高分子形燃料電池(PEFC)では、電極に用いる白金触媒の耐久性向上が求められている。触媒の耐久性は粒子形態・化学結合状態との間に強い相関を有することが知られている。しかし、実 PEFC セル中で不均一かつ広範に存在する触媒においては、粒子形態・化学結合状態と耐久性との動的関係を定量的に解明する手法が確立されていない。本研究では、電気化学反応速度制御下での同視野その場 X 線小角散乱, X 線吸収分光測定計測手法を開発することを目的とする。さらに開発した計測システムを用いて、実 PEFC セル動作環境下で動的に変化する粒子形態と化学結合状態を検討した。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、放射光、小角 X 線散乱測定、X 線吸収分光測定、同視野その場測定

1. はじめに：

固体高分子形燃料電池(PEFC)の本格的な普及への課題のひとつに、カソード電極へ用いる白金触媒の耐久性向上がある。白金触媒の耐久性は触媒粒子の平均粒径、粒径分布や表面積といった粒子形態や触媒原子に結合する、配位子や距離といった化学結合状態との間に強い相関を持つことが知られている。

一般に触媒の化学結合状態・粒子形態の評価には、X 線吸収分光(XAS)測定・透過電子顕微鏡(TEM)測定がそれぞれ用いられている。XAS 測定では、実 PEFC セルに組み込んだ触媒の化学結合状態を数分ほどで評価できる。このためにその場観察手法として広く利用されている。一方で、TEM 測定は極めて高い空間分解能を有する粒子形態評価手法として広く用いられている。ところが、一般的な TEM 測定は真空環境を必要とするためその場観察手法として用いることが難しい。さらに一般的な XAS 測定の観察領域は $\text{mm}^2\text{-}\mu\text{m}^2$ 程度であるのに対して、TEM 測定の観察領域は $\mu\text{m}^2\text{-nm}^2$ の局所領域に限られる。このため TEM, XAS 測定の組み合わせには、測定領域と測定試料環境に大きな乖離が存在する。実際

の PEFC セル内では、触媒粒子が mm^2 の広域に渡って不均一に存在する。そのため、各物性はその広域に存在する数万個以上の粒子が作用し平均化されて顕在化すると考えられる。したがって、触媒の耐久性と化学結合状態・粒子形態との関係を解明するためには、 mm^2 程度の広視野を有しつつその場観察ができる計測手法の提案が不可欠となる。

そこで申請者は放射光を用いた XAS 測定と小角 X 線散乱(SAX)測定の組み合わせに着目した。SAXS 測定は、XAS 測定と同じ観察視野を有しながら、粒子形態を評価することが可能である。また高輝度の放射光を用いることで、粒子形態をその場で検討することが可能となる。我々は大型放射光施設 SPring-8 BL19B2 において SAXS 測定を PEFC の白金触媒に適用したところ、平均粒径だけでなく、TEM 測定では解明できない粒径分布をも見積もることに成功した。[1]

これらの背景をふまえ本研究では、放射光と電気化学フローセルを組み合わせ、電気化学反応速度を精密に制御しながら同視野かつ広視野その場 SAXS, XAS 測定ができる計測システムを開発した。さらに、

開発した計測システムを用いて、実 PEFC セル動作環境下での触媒の粒子形態・化学結合状態の関係を動的かつ定量的に検討した。

2. 実験

2-1 電気化学フローセル

本研究では、電解液をフローしながら SAXS, XAS 測定ができる電気化学セルを開発した。セルを開発するにあたり重要となる点は、①SAXS, XAS 測定を実施するための X 線導入・取り出し部の装備と②電気化学反応測定に必要な装備を両立させることにある。Fig. 1 には、作製した電気化学フローセルの概略図を示す。

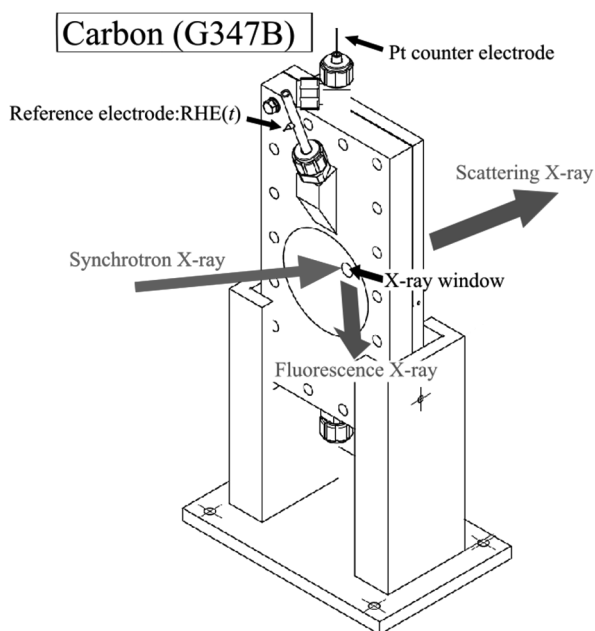


Fig. 1 Schematic illustrations of electrochemical flow-cell.

X 線の導入・取り出し窓部を含む電気化学フローセルの材質には、X 線照射の耐性を有するカーボン(G347B)を採用した。X 線の入・出射、蛍光 X 線の取り出しを十分可能とするため、 $\phi 10$ mm(厚さ 0.5 mm, テーパー有)の窓を有している。これにより X 線の透過率を 67 %程度確保しつつ、24 時間以上の X 線連続照射と電解液フローに耐え得る仕様を達成した。また部分以外はテフロンコーティングにより電気化学的に絶縁を施している。

一方、セルには電気化学測定に必要な参照電極、対極電極等が取り付けられている。参照電極を水素電極、対極を Pt 電極とした。

これら電極は、X 線の入出射および溶液の循環を妨げない。さらにポンプを用いることで、溶液をセル内に層流として導入することが可能である。これらの整備によって、電気化学測定室と同等の試環境を保持しながら放射光実験が可能となった。

2-2 実験条件

同視野でのその場 SAXS, XAS 測定は SPring-8 BL19B2 で実施した。本実験の概略を Fig. 2 に示す。測定試料には田中貴金属社製白金触媒である TEC10E50E を用いた。

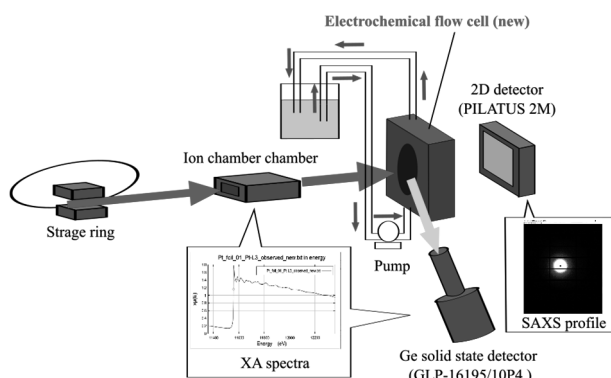


Fig. 2 Experimental set-up of in situ A-SAXS, XAS measurement.

実験では、ポテンショスタットを用いて電極電圧を定電圧に保持した後、蛍光 XAS, A-SAXS の測定を順次実施した。XAS 測定は Pt L_{III} 端の蛍光 XAS 測定を実施した。蛍光 XAS 測定には入射 X 線の強度を計測するイオンチャンバー S-1194B1 および、Ge 半導体検出器 GLP-16195/10P4 を用いた。このとき Ge 半導体検出器は入射 X 線に対し垂直に配置している。測定した波数領域は 12 \AA^{-1} とし、いわゆる step scan 方式を用いて X 線吸収(XA)スペクトルを取得した。

一方 SAXS 測定は、試料に対し X 線を垂直の入射させる透過型の実験配置で実施した。電気化学フローセルの X 線導入部を通じて入射し試料で散乱された X 線は、下流の二次元検出器によって取得される。二次元検出には PILATUS 2M を用いており、測定試料と検出器の距離(カメラ長)は 1050 mm であった。カメラ長は、標準的試料のベヘン酸銀粉末の回折パターンを用いて見積もった。また X 線のエネルギーは、Pt L_{III} 吸収端近傍の 11.5, 11.55 keV とした。

今回の SAXS 測定では、試料からの散乱

に加えて、カーボン製の電気化学フローセルからの散乱もバックグラウンドとして検出される。そのため試料からの散乱プロファイルの見積もりが困難となることが懸念された。そこで今回は、Pt L_{III}吸収端近傍での異常分散効果を利用した SAXS(A-SAXS)測定を実施した[2, 3]。

3. 結果および考察：

3-1. XAS 測定結果

Fig. 3 には、XA スペクトルの電圧依存性を示す。(＊Pt_foil および PtO₂_reference の XA スペクトルは SPring-8 産業利用推進室で公開している標準試料データベースから引用している。[4]) この結果、電圧の条件を問わず明瞭なスペクトルが観察された。In_{air} (電圧印可前) の状態では、Pt 箔 XA スペクトルと同等であったが、電圧を変化させるとピークが高エネルギー側にシフトし、ホワイトラインの高さが変化した。これらの結果と Pt, PtO₂ 参照試料の結果とを併せて考えると、電圧印可により Pt 試料が一部酸化したことが示唆された。

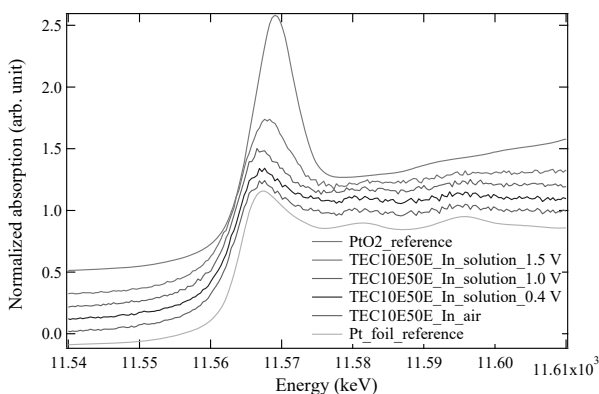


Fig. 3 XA spectra of TEC10E50E nano particle.

3-2. A-SAXS 測定結果

Fig. 4 には、11.5, 11.55 keV での SAXS 一次元プロファイルを示す。この一次元プロファイルは、取得した二次元プロファイルを円環平均することで作成している。Fig. 4 の挿入図には、11.55 keV で取得した SAXS 二次元プロファイルを示す。SAXS 測定の結果、いずれも 1.5 nm⁻¹ 近傍に凸部が観察された。さらに 2 つのプロファイルを比較すると、この凸部の強度が X 線のエネルギー増大に伴って減少していた。これは Pt の異常分散効果によるためと考えられる。

したがって、観察された凸部の極大は Pt 合金ナノ粒子に由来する信号と考えられる。さらに我々はこの 2 つのプロファイルの差分をとることで A-SAXS 一次元プロファイルを作成した。

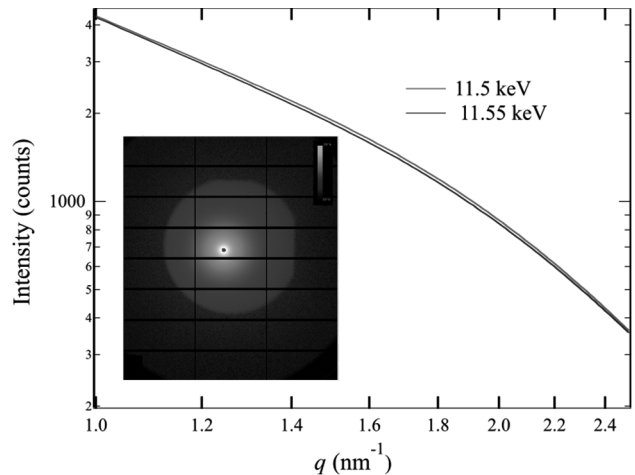


Fig. 4 Obtained SAXS profile of TEC10E50E nano particle.

Fig. 5 は、A-SAXS 一次元プロファイルの電圧依存性を示す。電圧が増加することで、1.5 nm⁻¹ 近傍に観察されていた極大が低波数側へシフトしていることが明らかとなった。これは、電圧値の変化によって平均粒径が増大していることを示している。

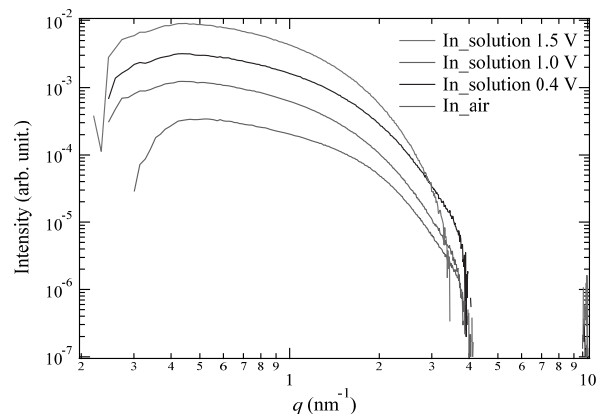


Fig. 5 A-SAXS profile of TEC10E50E nano particle.

さらに触媒粒子の粒子形態モデルを仮定し、実験データへのあてはめを実施することで平均粒径および粒径分布を検討した。一般に散乱強度 I は、原子散乱因子 F 、電子密度 ρ 、原子の位置ベクトル \mathbf{r} を用いることで、

$$I \propto |F(\mathbf{q})|^2 = \left| \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}) d\mathbf{r} \right|^2$$

と、記述される。このとき Pt 触媒粒子の形状を半径 R の球と仮定すると、 $F(\mathbf{q})$ は、

$$|F(\mathbf{q})| = 4\pi \frac{\sin(Rq) - (Rq)\cos(Rq)}{q^3}$$

となり、さらに多分散性かつ分布関数 P を考慮することで散乱強度は

$$|F(\mathbf{q})|^2 = \sum_{k=1}^n a_k \times \frac{16\pi^2}{q^6} \times \int_0^\infty P * (\sin(Rq) - (Rq)\cos(Rq))^2 dR$$

と記述することが可能となる。ここで n は成分の数、 a は各成分における定数である。また今回は分布関数 P として、

$$P = \frac{\alpha^\beta}{\Gamma(\beta)} R^{\beta-1} \exp(-\alpha R)$$

と記述されるシュルツ分布関数を用いた。ここで α , β は平均粒径: β/α , 分散: β/α^2 を満たす変数で、 Γ はガンマ関数である。

上記の関数で当てはめた結果、各電圧値で得られた粒径分布を Fig. 6 に示す。解析の結果、Pt ナノ粒子の平均粒径は電圧印可前である In air の状態で 2.2 nm と見積もられた。この解析で見積もられた平均粒径は、透過電子顕微鏡法 (TEM) で報告されている数値と比較しても同等であることが分かった。[5] さらに、電圧値を増加させると、0.4 V, 1.0 V では 2.2 nm と同じ平均粒径であったが、になると 2.6 nm に平均粒径が増大していることが明らかとなった。このとき、粒径分布に着目すると、1.36 倍増大していることが分かった。

得られた SAXS, XAS 測定結果を併せて考えると、印可電圧が 1.5 V に達すると酸化が起こると同時に、Pt 触媒粒子の凝集が起こり平均粒径と粒径分布の増加が発生したと考えることができる。

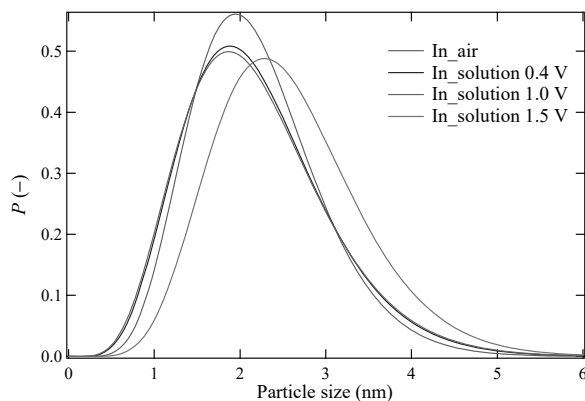


Fig. 6 Particle size distribution of TEC10E50E nano catalysts.

まとめ :

本研究では、放射光と電気化学フローセルを組み合わせ、電気化学反応速度を精密に制御しながら同視野かつ広視野その場 SAXS, XAS 測定ができる計測システムの開発を行った。この開発により、電気化学反応中における燃料電池触媒の粒子形態と化学状態をその場評価することに成功した。

謝辞 :

本研究は、公益財団法人高輝度光科学研究センターの廣沢 一郎室長、平岡 裕治博士、山梨大学の犬飼 潤治教授、川本 鉄平特任助教、須田 耕平特任助教 (現名古屋大) との共同研究である。また本研究は、NEDO の SPer-FC プロジェクト、池谷科学技術振興財団 (0311035-A) および公益財団法人京都技術科学センターの助成支援を受けて実施した。得られた結果は SPring-8 の利用課題番号 2016A1553, 2017A1843, 2017B1924, 2018A2065, 2018A1789, 2019A1819, 2019A1658 および 2019A1717 で得られたものである。

参考文献 :

- [1] 渡辺 剛, 川本 鉄平, Chinapong Pondchanok, 平岡 裕治, 廣沢 一郎, 犬飼 潤治 “異常分散効果を用いた小角 X 線散乱測定による PtCo ナノ粒子合金触媒の粒子形態評価”, 2019 年電気化学会第 86 回大会, S9-1-2B08, 京都, 2019 年 3 月
- [2] Tobias Binninger, Marios Garganourakis, Jun Han, Alexandra Patru, Emiliana Fabbri, Olha Sereda, Rüdiger Kötz, Andreas Menzel, Thomas J. Schmidt, “Particle-Support Interferences in Small-Angle X-Ray Scattering from Supported-Catalyst Materials”, *Physical Review Applied* **3**, 024012, (2015).
- [3] Tobias Binninger, Emiliana Fabbri, Alexandra Patru, Marios Garganourakis, Jun Han, Daniel F. Abbott, Olha Sereda, Rudiger Kotz, Andreas Menzel, Maarten Nachtegaal, and Thomas J. Schmidt, “Electrochemical Flow-Cell Setup for In Situ X-ray Investigations I. Cell for SAXS and XAS at Synchrotron Facilities”, *Journal of The Electrochemical Society* **163**, H906, (2016).

- [4] SPring-8 BENTEN system:
<https://benten.spring8.or.jp/static/benten-web/>
- [5] Hiroshi Yano, Masahiro Watanabe, Akihiro Iiyama, Hiroyuki Uchida, “Particle-size effect of Pt cathode catalysts on durability in fuel cells”, *Nano Energy* **29**, 323, (2016).

研究成果発表：

論文発表

- [1] Teppei Kawamoto, Makoto Aoki, Taro Kimura, Pondchanok Chinapang, Takako Mizusawa, Norifumi L. Yamada, Fumiya Nemoto, Takeshi Watanabe, Hajime Tanida, Masashi Matsumoto, Hideto Imai, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, Junji Inuka, “Sublayered structures of hydrated Nafion® thin film formed by casting on Pt substrate analyzed by X-ray absorption spectroscopy under ambient conditions and neutron reflectometry at temperature of 80°C and relative humidity of 30-80%”, *Electrochemistry* **87**, 270 (2019). (共著者)

国際会議

- [1] Takeshi Watanabe, Yuji Hiraoka, Kohei Suda, Teppei Kawamoto, Hiroshi Yano, Ichiro Hirosawa, and Junji Inukai, “Development of combined measurement systems of small-angle X-ray scattering and fluorescence yield X-ray absorption spectroscopy for characterization of structural and chemical information of Pt alloy nanoparticle catalyst”, ECS 236th I01D-1593, (2019) Atlanta, USA.

国内会議

- [1] 渡辺 剛, ”同一視野 SAXS-XAS 測定を用いた燃料電池触媒の評価”、第 8 回グリーンサステイナブルケミストリー研究会、東京、2019 年 12 月 (依頼公演)
- [2] 渡辺 剛, 川本 鉄平, Chinapong Pondchanok, 平岡 裕治, 廣沢 一郎, 犬飼 潤治 “同一視野 SAXS-XAS 測定を用いた白金合金触媒の粒子形態・化学状態評価手法の開発”、2020 年 電気化学会第 87 回大会、S9-1-1A11, 名古屋、2020 年 3 月
- [3] 渡辺 剛, ”同一視野 SAXS-XAS 測定による PtCo ナノ粒子触媒の評価”、第 16 回 SPring-8 産業利用報告会、東京、2019 年 9 月