

時分割 in situ X線回折による燃料電池触媒の表面構造解析

日本電気(株) 今井 英人

h-imai@ce.jp.nec.com

水素やメタノールなどの燃料と空気中の酸素の化学反応のエネルギーを電力として取り出す燃料電池は、次世代の自動車向けあるいは、電子機器向けの電源として大きな注目を集めている。その実用化に向けては、触媒の性能向上や、耐腐食性を高めることによる安定性の向上などが課題とされている。燃料電池実動作環境(in situ かつリアルタイム)において触媒表面の構造を詳細に理解することにより、触媒の大幅な改善を目指している。

BL16XUにおいて放射光を利用した時分割 in situ X線回折により、触媒表面の構造変化を in situ および時分割で解析した例を紹介する。Fig. 1およびFig. 2は、ダイレクトメタノール、空気極用のPt触媒を、3端子電気化学セル内に硫酸水溶液とともに、配置し、ポテンシャルステップ(0.4 1.4V)に変化させた場合の、Pt表面構造の変化を示したものである。(この電位制御は、シャットダウン時の異常電位状態による劣化状態を模擬したものである。おおよそ 30 秒後から、Pt回折ピーク強度の減少とアモルファス状の酸化物形成によるピークが観測されている。

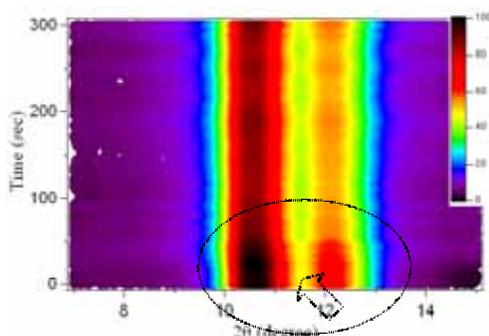


Fig. 1 1.4V 酸化時の X線回折強度マップ

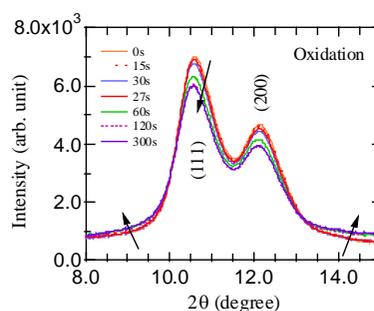


Fig. 2 1.4V 酸化時の X線回折パターンの時間依存性

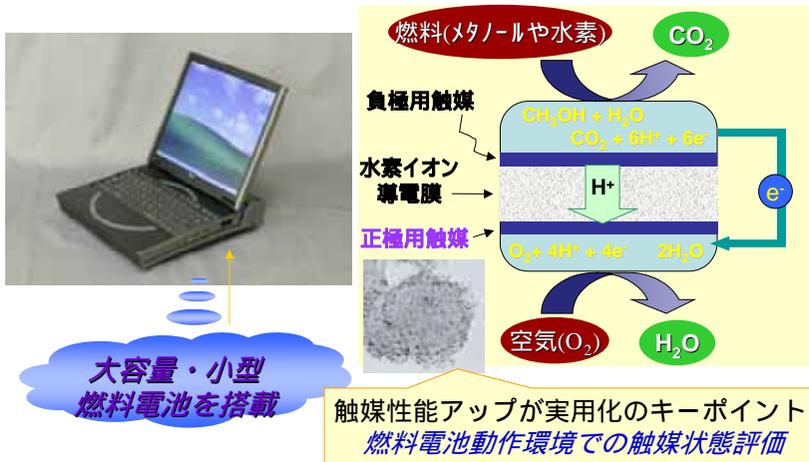
第4回 SPring-8産業利用報告会

時分割 in situ X線回折による 燃料電池触媒の表面構造解析

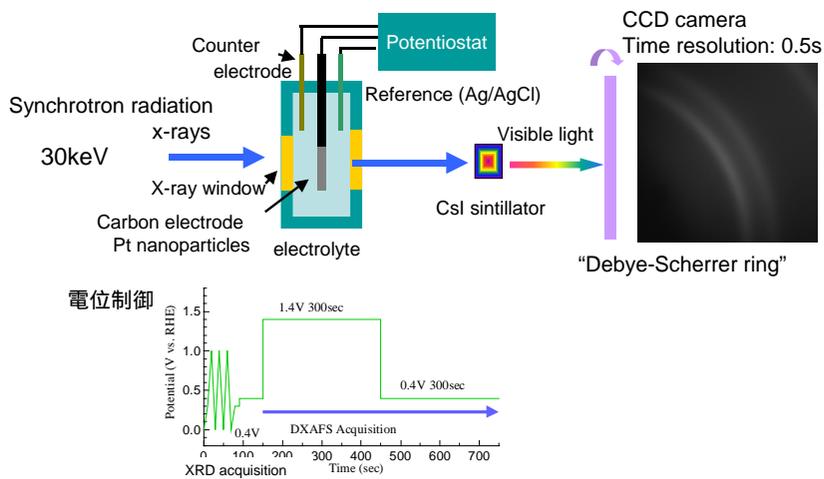
日本電気株式会社
ナノエレクトロニクス研究所

今井英人、泉弘一、松本匡史、久保佳実

携帯電子機器向けダイレクトメタノール燃料電池 - ユビキタス情報社会のモバイル電源 -

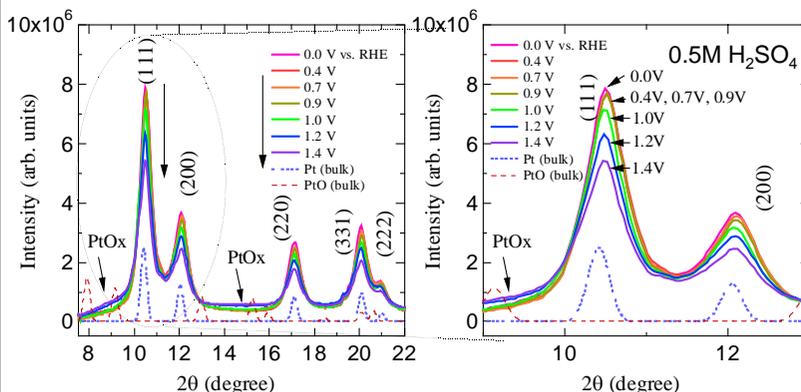


Time-resolved high-energy x-ray diffraction at BL16XU



Empowered by Innovation **NEC**

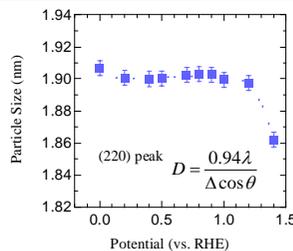
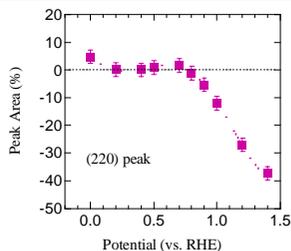
Potential variation of XRD profiles (in situ XRD)



The potential variation of x-ray diffraction profiles for carbon-supported platinum nanoparticles in 0.5 M H₂SO₄

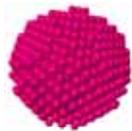
Empowered by Innovation **NEC**

Peak area, width and average particle size

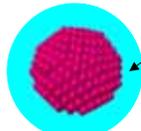


The potential variation of the peak area at (220) peak

Average particle size estimated the (220) peak width (Scherrer's formula)



~ 2.0 nm



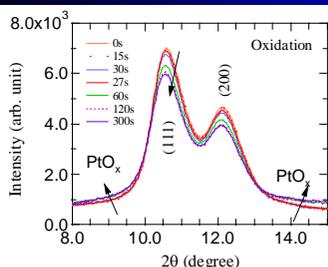
~ 1.6 nm

Amorphous PtO_x
(構造はDXAFSから情報が得られる)

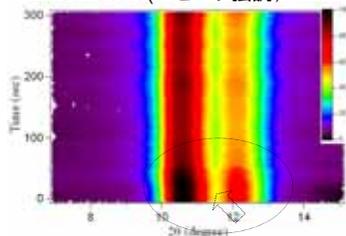
一原子層分の表面酸化物が形成される

Empowered by Innovation **NEC**

酸化過程



X線回折強度マップ (強度 vs. 2θ, time)
Linear scale (Ptピーク強調)

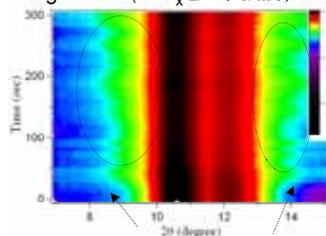


Pt (111), (200)強度の減少 + ピークシフト

まず、酸化直後30sほど変化なし。OH吸着、原子状O解離過程

その後、Ptのピークは徐々に減少、 PtO_x は徐々に増大

Log scale (PtO_x ピーク強調)



PtO_x の強度の増大

Summary

時分割高エネルギーXRDを用いて、Pt触媒の表面状態を電池動作環境下 (real-time & in-situ) 観測することに成功した

- 時間分解能: 0.5 ~ 1sec
- 溶液中、電位制御下において微粒子の構造、電子状態変化を観測できる。
- 電気化学的酸化過程の観測
 - 1.4V vs. RHEでは、おおよそ1層分の酸化物が形成される。
 - 酸化物はβ- PtO_2 に近い構造を持つ、アモルファス状である。
 - 30 ~ 100秒のタイムスケールで酸化が進行、最終的には飽和する。

今回の成果に基づいて、新規触媒の開発・評価を継続中である。