

熊谷研究助成表彰報告書

(令和元年度 助成分)

令和 3 年 6 月 1 日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

公益財団法人高輝度光科学研究センター

所属学部学科・所属部課室・役職

産業利用・産学連携推進室・研究員

氏名 渡辺 剛



貴財団より助成を受けました件につき下記の通り（中間・最終）報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

「同視野・その場 SAXS, XAS 測定による燃料電池触媒の耐久性と粒子形態・化学結合状態の動的関係の解明」

研究期間: 令和 2 年 4 月～令和 3 年 3 月

2. 共同研究者名

氏名	所属機関・職名
犬飼 潤治	山梨大学 教授
川本 鉄平	山梨大学 助教
西山 博通	山梨大学 研究員

3. 成果の概要

本研究は放射光と専用の電気化学フローセルを駆使して、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確立する。これにより、電気化学反応速度を制御した実 PEFC セル動作環境下での触媒の耐久性と粒子形態・化学結合状態の関係を動的かつ定量的に解明することを目的とする。

(1) SAXS, XAS 測定可能な電気化学フローセル開発

本研究では、その場 SAXS, XAS 測定を可能とするチャンネルフローセルを開発した。このセルを開発するにあたり重要となる点は、①SAXS, XAS 測定を実施可能とするための X 線入射・出射部の装備と②電気化学測定に必要な装備を両立させる点にある。①を達成するため X 線の出射窓を含むセルの母材には、カーボン(G347B)を採用した。X 線の入出射窓周辺は蛍光、散乱 X 線を効率よく取得するため、 $\phi 10$ mm(厚さ 0.5 mm, テーパー有)を形成した。さらに実験室レベルの試料濃度で放射光実験を実施可能とするため、入射部の窓材には X 線の透過率が高いカプトンを採用した。また②を達成するため、セルには電気化学測定に必要な電極等を取り付けた。作用電極はカーボン電極(セル母材)、参照電極を水素電極、対極電極に Pt 電極を用いた。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仕様となっている。電気化学測定を行う際は、層流条件の溶液を導入することが可能となっている。さらに X 線照射窓部以外は、テフロンをコーティングすることにより電氣的な絶縁を施した。このセル開発によって我々は、実験室レベルの試料濃度($\sim 10 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$)で SAXS, XAS、電気化学測定が可能となった。

2-2 同視野その場 SAXS, XAS 測定技術の開発

同視野その場 SAXS, XAS 測定技術の開発は SPring-8 BL19B2 で実施した。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および、シリコンドリフト検出器 (テクノエーピー社製: XSD50-07BE, 7-SDD) を用いた。このとき 7-SDD は入射 X 線に対し垂直に配置した。XAS 測定では Pt L_{III} 端での蛍光 XAS 測定を実施した。測定した波数領域は $\sim 16 \text{ \AA}^{-1}$ とした。また SAXS 測定は透過型の実験配置で実施した。測定は X 線窓を通じて X 線を入射し、試料で散乱された X 線を下流に設置されている二次元検出器によって取得した。X 線のエネルギーは、Pt L_{III} 吸収端近傍の 11.50 keV, 11.55 keV とした。今回は試料からの散乱に加えてカーボン製の電気化学セルからの散乱もバックグラウンドとして検出する。こ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^[1]。

固体高分子形燃料電池用触媒の劣化挙動を調査するために、加速劣化試験と電気化学 (サイクリックボルタモグラム) 測定を SAXS, XAS 測定前に実施した。加速劣化試験では FCCJ プロトコル (0.6-1.0 V、各電位 3 s 保持、1 サイクル 6 s) に従って、0, 1000, 5000 サイクル試験を実施した。試料には市販触媒である TEC10E50E (Pt 担持率: 50wt%/田中貴金属工業) を用いた。

2-3 結果

A-SAXS 一次元プロファイルのサイクル依存性を Fig. 1(a) に示す。サイクルの増加に伴って、 1.5 nm^{-1} 近傍に観察されていた極大が低波数側へわずかにシフトすることが明らかとなった。この結果は、サイクル数の増加に伴って触媒の平均粒径が増大化していることを示唆している。また Fig. 1(b) には、XA スペクトルのサイクル数依存性を示す。サイクル条件を問わず明瞭な XA スペクトルが観察された。今後は触媒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、粒径分布や局所構造の解析を行っていく。

2-4 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を開発に成功した。今後の計画として、燃料電池触媒の触媒耐久性と粒子形態、化学状態との関係について電気化学測定の結果と照らし合わせながら検討を進めていく。

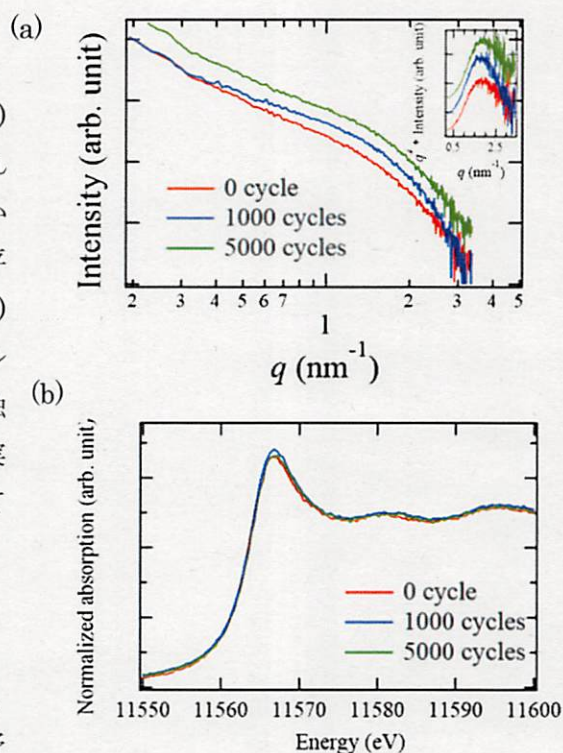


Fig. 1 (a) A-SAX プロファイル、
(b) XA スペクトルのサイクル数依存性。

[1] T. Binninger, M. Garganourakis, J. Han, A. Patru, E. Fabbri, O. Sereda, R. Kötz, A. Menzel, T. J. Schmidt, *Physical Review Applied* 3, 024012 (2015).

4. 研究成果の発表状況

投稿論文

(1) T. Watanabe, T. Kawamoto, K. Suda, C. Pondchanok, Y. Hiraoka, I. Hirose, and J. Inukai, "Development of In Situ A-SAXS and XAS Measurements of Pt Catalyst under Controlled Electrochemical Condition using Channel Flow Electrode Cell", *ECS Transactions* 2020, 98, 477-486 (2020).

(2) K. Suda, T. Kawamoto, S. Yasuno, T. Watanabe, T. Koganezawa, M. Matsumoto, H. Imai, I. Hirose, and J. Inukai, "Analytical System for Simultaneous Operando Measurements of Electrochemical Reaction Rate and Hard X-ray Photoemission Spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.*, 168, 054506 (2021).

学会発表

(1) T. Watanabe, T. Kawamoto, K. Suda, C. Pondchanok, Y. Hiraoka, I. Hirose, and J. Inukai, "In situ SAXS and FYXAS measurement system for characterizations of Pt nano particle catalysts", *ECS PRiME2020*, (2020).