

放射光を用いた燃料電池材料の評価

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

放射光を用いた燃料電池材料の評価

今井 英人

日本電気株式会社 ナノエレクトロニクス研究所

放射光を利用した燃料電池触媒の in situリアルタイム観測法について紹介する。高輝度の放射光を利用することにより燃料電池動作環境（水溶液系溶媒中）において、ナノスケールの触媒微粒子の表面構造・電子状態変化を1秒以下の時間分解能でリアルタイムでモニターすることが可能になった。現在、電極反応解析、劣化機構解析に利用され始めている。

1. はじめに：燃料電池について

燃料電池は、水素やメタノールなどの燃料と空気中の酸素の電気化学反応のエネルギーを直接電気エネルギーに変換するデバイスで、高いエネルギー密度を持つクリーンな電源として、次世代の車載用、携帯電子機器向け用として期待されている。現在開発が進んでいる燃料電池は、100℃以下の低温で動作するものが主流（水溶液系の電解質を使うため）で、燃料電池の出力は、燃料、酸素の電気化学反応を促進する電極触媒の性能に大きく左右される。ナノスケールの触媒の表面構造、電子状態を上手く制御して高い性能を持つ電極触媒を開発することが燃料電池の早期実用化に向けた課題である。しかしながら、燃料電池動作環境における触媒表面の状態は、有効な観測手法がないため、よく理解されていないという問題がある。

2. 放射光を利用した燃料電池触媒の評価：時分割 in situ XRD、XAFS

高輝度放射光は、（適当なエネルギーを選択すれば）水溶液系の溶媒に対して高い透過能力を持つので、溶媒を透過して、燃料電池触媒上での電極反応を直接 in situ 観測することが可能である。さらに高いフラックスの放射光を利用すれば、短時間での測定（時分割）測定も可能になる。Fig. 1 および Fig.2 は、水溶液中電位制御下での白金系電極触媒の時分割の XRD および XAFS の測定例である。燃料電池動作中に、水溶液中で水が分解して酸化物が形成される様子をリアルタイム見ていることに対応しており、放射光をうまく使うことによって、触媒の表面状態の直接観測が可能であることを示している。講演では、この話題を中心に、最新の結果についても紹介する。

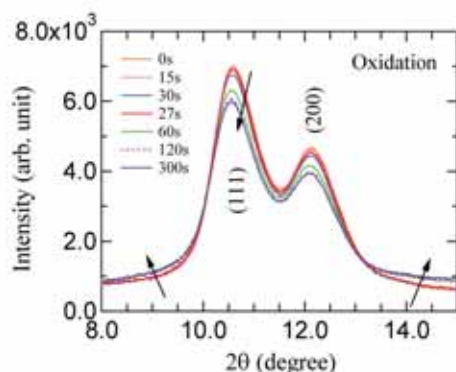


Fig.1 時分割 in situ XRD 測定例

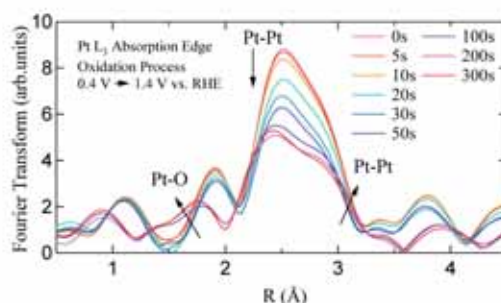


Fig.2 時分割 in situ XAFS 測定例

放射光を用いた燃料電池材料の評価

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

Outline

Introduction

- 携帯電子機器向け燃料電池の開発と課題
- 実用化を可能にする燃料電池触媒の開発には、実動作環境における触媒表面状態の情報が求められている
- “x-ray in” and “x-ray out” な構造解析手法が向いている

放射光を利用した燃料電池触媒の in situ リアルタイム観測手法

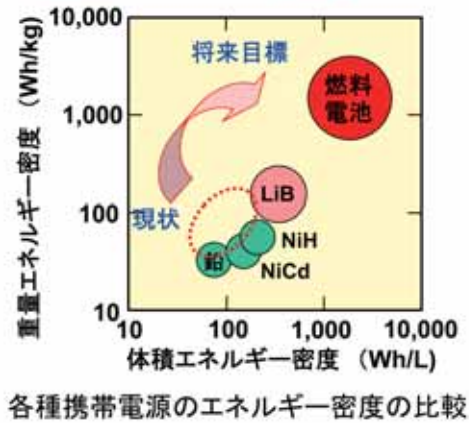
- Hard (high-energy) x-ray diffraction (in situ XRD)
 - Time-resolved XRD
- In situ x-ray absorption spectroscopy (XAS)
 - Time-resolved *dispersive* XAFS (DXAFS)
 - Fast quick-scanning XAFS (FQXAFS)

In situ リアルタイム観測の観測例

- Electrochemical oxidation/reduction behaviors at Pt nanoparticles' surface

携帯燃料電池の特長

- **ダイレクトメタノール型燃料電池(DMFC)で、リチウムイオン二次電池(LiB)の数倍~10倍の重量エネルギー密度**



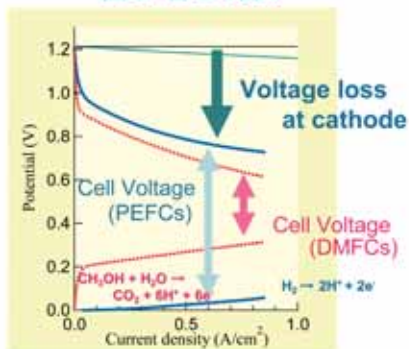
- **携帯燃料電池なら、10時間以上連続駆動！**
- **充電不要！カートリッジ交換で無限に使える！**

触媒に関する技術課題

- **触媒活性アップ (4倍以上)**

長時間、小型化、コスト削減

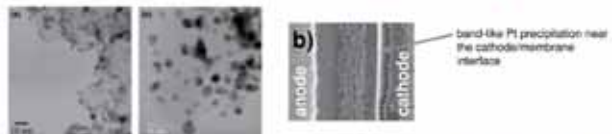
- **酸素還元反応の活性が著しく低い**



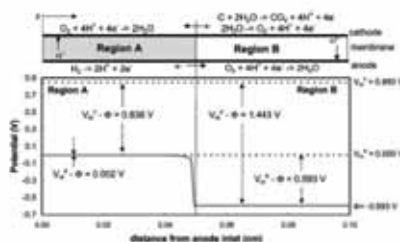
- **耐久性アップ(最低1年間は保証)**

- **Ptの溶出劣化による出力低下**

- **燃料切れ、燃料リークによる異常な電位上昇 (~1.4 V)**



P. J. Ferreira, et al., JES 152 A2256 (2005).



C. A. Reiser, et al., ECSSL 8 A273 (2005).

- **燃料電池動作中の触媒の状態をリアルタイムで観測したい**

In situ characterization methods

- “x-ray in” and “x-ray out” characterization methods are superior to electron- probe methods for in situ measurements in aqueous solutions

Methods	Probe “ in ”	Detection “ out “	experiments in aqueous solutions
XAFS	x-rays	x-rays	○
XRD	x-rays	x-rays	◎
TEM	electrons	electrons	×
SEM	electrons	electrons	×
AES	x-rays/electrons	electrons	×
XPS	x-rays	electrons	×

XRD と XAFSから得られる構造に関する情報

X-ray diffraction

- Long-range, periodic structure
 - Crystal structure
 - Atomic distance
- Fraction of atoms in a certain crystal structure

X-ray absorption spectroscopy

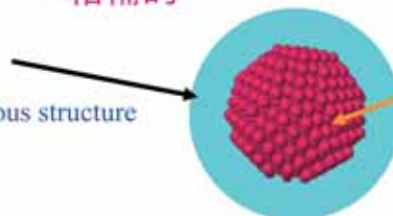
- Short range, local structure
 - Bond length
 - Coordination number
- Atom selectivity
- Valence state
- Number of unoccupied states



“相補的”

Surface:

disordered, amorphous structure



Core:

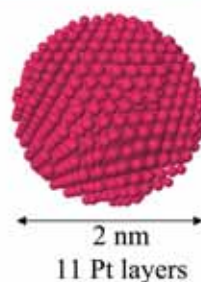
crystalline, periodic structure

- 触媒反応プロセス中の不均質な構造変化は、2種類の 相補的な構造解析手法を組み合わせることで、さらに詳しく決めることが可能

白金触媒と電気化学セル

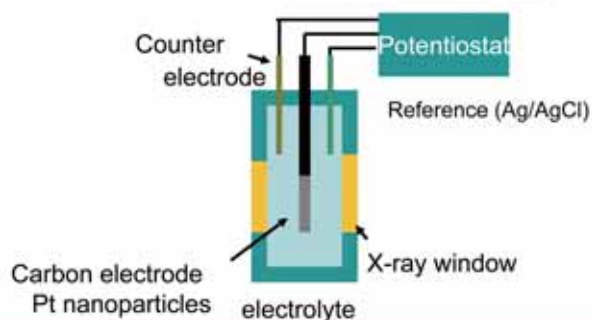
カーボン担持白金触媒

- 平均粒子径 ca. 2 nm
- Pt 担持量 50 wt%
- カーボン薄膜電極上に分散
(thickness: 120 μ m, Area: ca. 1cm²)



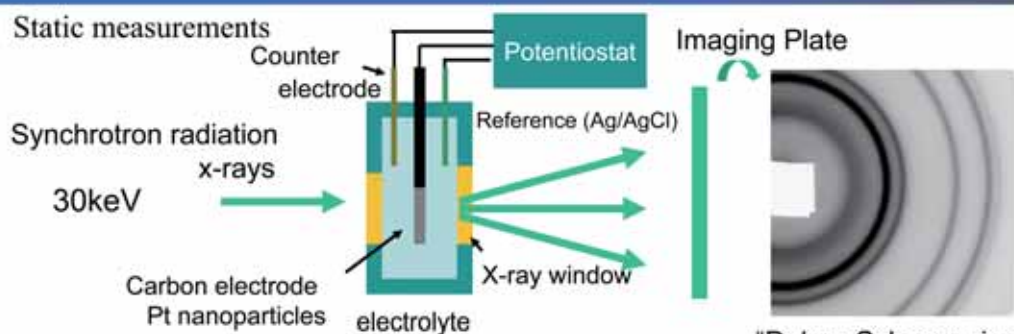
電気化学セル

- 3端子電気化学セル
(CE: Pt wire, RE: Ag/AgCl)
- 0.5M H₂SO₄ 電解液

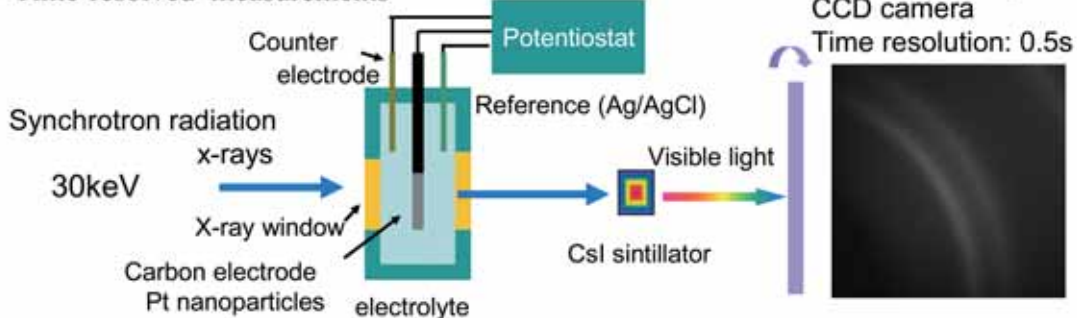


Hard x-ray diffraction measurements ; Experimental setup

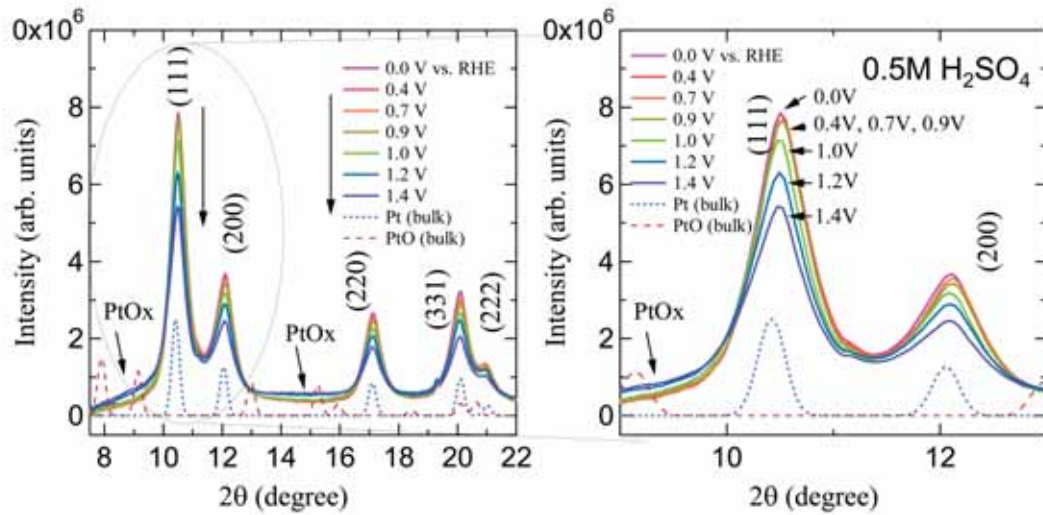
Static measurements



Time-resolved measurements

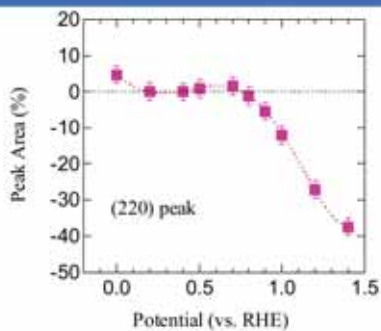


XRD プロファイルの電位依存性 (in situ XRD)

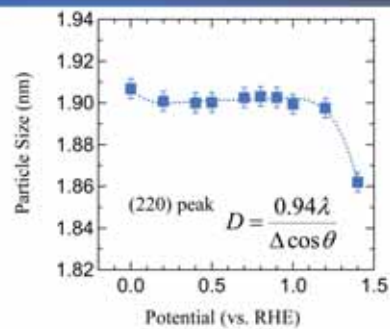


The potential variation of x-ray diffraction profiles for carbon-supported platinum nanoparticles in 0.5 M H₂SO₄

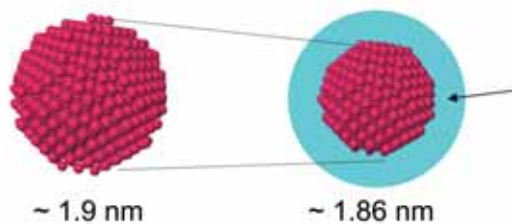
ピーク強度減少, 平均粒径



The integrated peak area of (220) peak

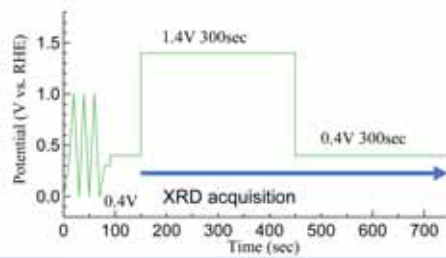
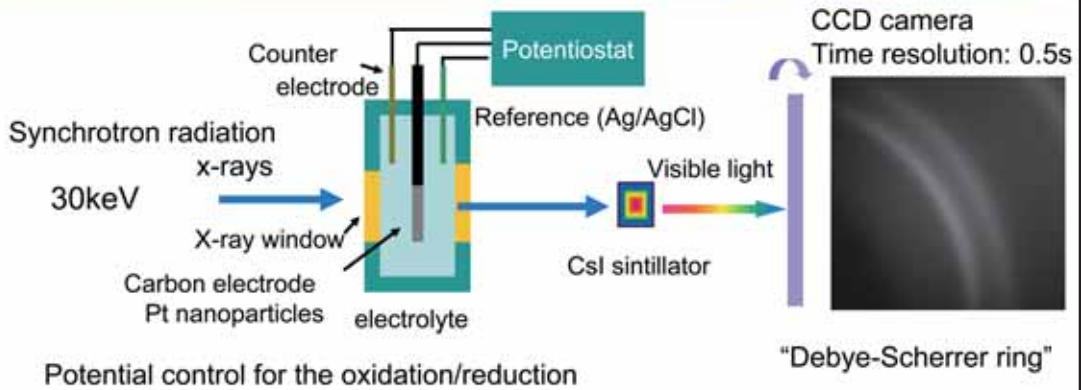


Average particle size estimated via line-broadening analysis of the (220) peak (Scherrer's formula)



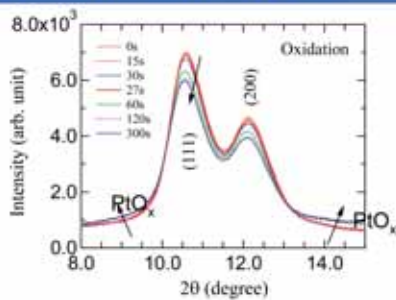
アモルファス PtO_x
(構造の詳細は、DXAFSにより決定)

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



Empowered by Innovation **NEC**

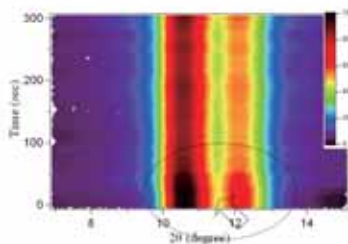
電気化学的酸化過程 (at 1.4 V vs. RHE)



- 0 ~ 30s
XRDプロファイルは、ほとんど変化しない
- 30s ~
XRD 強度減少 Pt (111)、(200)
低角へピークシフト
バックグラウンド強度増加

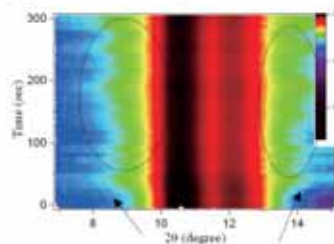
■ XRD 強度マップ (vs. 回折角、時間)

Linear scale (Pt ピーク強調)



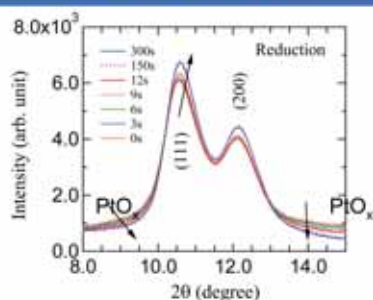
Intensity decrease for Pt (111), (200) peaks
Plus, peak shift to lower diffraction angle

Log scale (PtO_x ピーク強調)



Increase in background intensity
(amorphous PtO_x)

電気化学的還元過程 (after oxidation at 1.4 V)



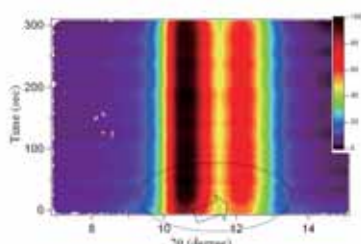
ほぼ可逆的な還元過程

- 0~30s
XRD 強度増加 Pt (111)、(200)ピーク
高角側へピークシフト
バックグラウンド強度減少

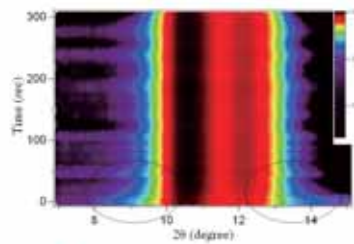
■ XRD 強度マップ (vs. 回折角、時間)

Linear scale (Pt ピーク強調)

Log scale (PtO_x ピーク強調)



Intensity **increase** for Pt (111), (200) peaks
Plus, peak shift to **higher** diffraction angle



decrease in background intensity
(amorphous PtO_x)

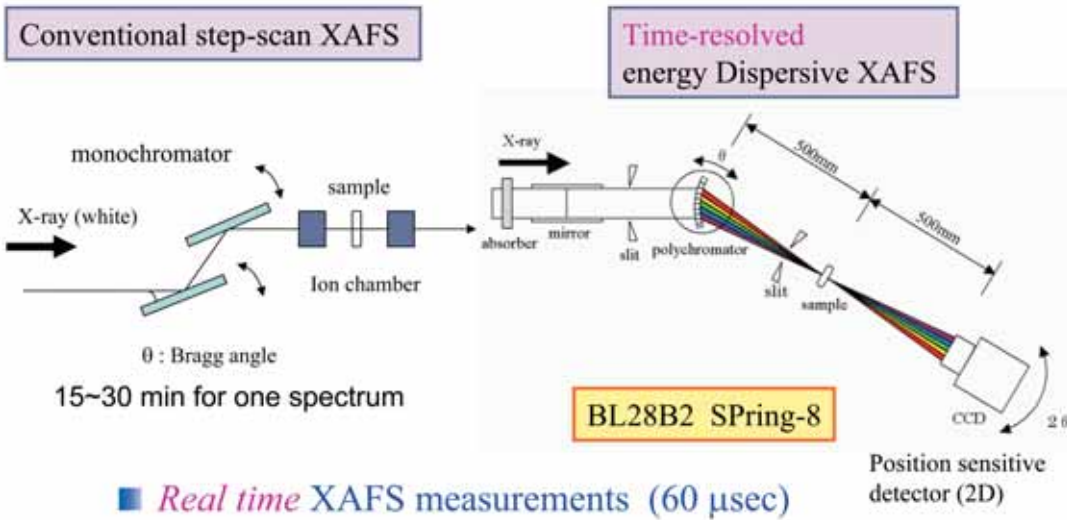
Summary of in situ and time-resolved XRD measurements

静的および動的酸化還元過程において (up to 1.4 V)

- おおよそ表面1層分のPtが酸化物に変化
- 表面酸化物は、アモルファス構造
- コア部分は、変化しないが、わずかに緩和した構造
- 表面酸化は、表面のラフニングを伴う、伴わない、二つの過程で進行する。
- 還元過程は、ほぼ可逆的に起こる

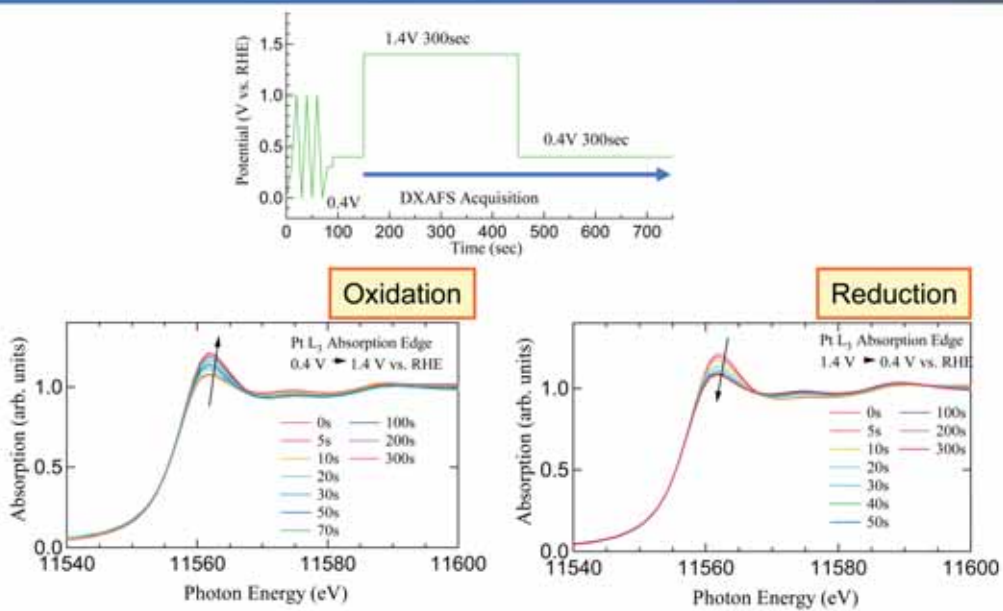
しかしながら、表面吸着種および表面酸化物の構造は、長周期構造を反映するXRDのみでは決定することができない。

Step-scan XAFS and energy-dispersive XAFS

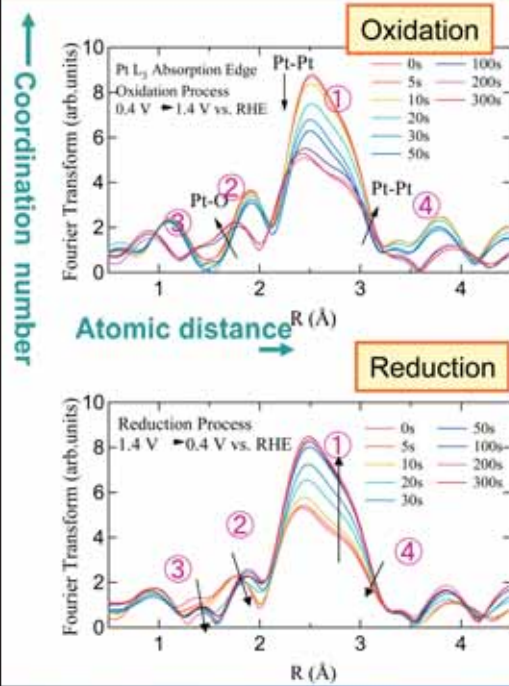


Empowered by Innovation **NEC**

DXAFS & FQXAFS: potential step oxidation at 1.4 V / reduction at 0.4V



Dispersive XAFS : potential step oxidation at 1.4 V



Fundamental Features:

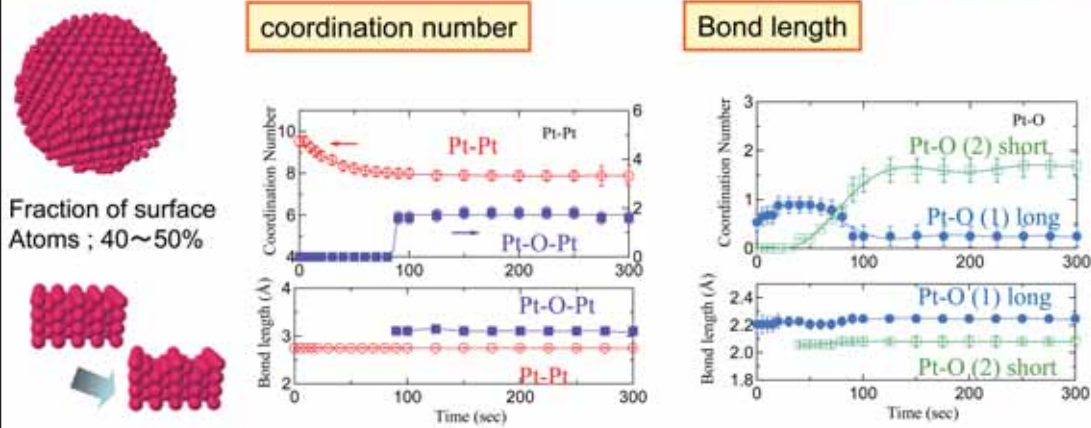
- ① Pt-Pt bonds (the first nearest neighbor)
- ② Pt-O bonds (ca. 2Å)
plus, ① Pt-Pt satellite peak
- ③ Shorter Pt-O bonds (after 50 sec)
- ④ longer Pt-Pt bonds (ca. 3.1 Å)

Curve fitting

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i F_i(k)}{k r_i^2} \exp(-2k^2 \sigma_i^2) \sin(2k r_i + \phi_i(k))$$

Coordination number
Atomic distance

Oxidation process : Time variation of surface structure



- ① Pt-Pt (1st shell): 配位数は減少(表面1層分)
- ② Pt-O (1) ~2.2 Å : 被覆率は一旦上昇して(~30s)、減少
- ③ Pt-O (2) ~2.01 Å : 逆に、30 sec以降、被覆率増大
- ④ longer Pt-Pt ~ 3.1 Å : おおよそ、80 sec以降

Structure models

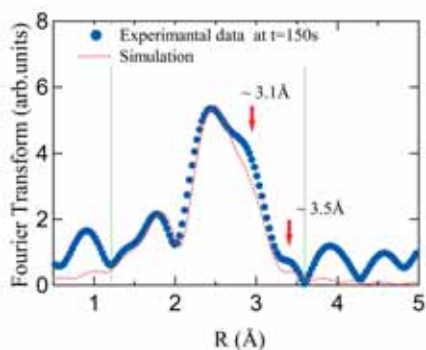
Bond length for Pt to oxygen-containing species

species	plane	sites	Pt-O (Å)	Ref.
OHH	Pt (111)	on-top	2.2~2.3	¹ DFT
OH	Pt (111)	on-top	2.20	² LEED(UHV)
O	Pt (111)	bridge	1.89	3 DFT
O	Pt (111)	hollow	2.04	3 DFT
PtO		bulk	2.02	
PtO ₂		bulk	1.99	

1. T. Jacob, et. al., J. Am. Chem. Soc. 126, 9360 (2004).
2. A. P. Seitsonen, et. al., J. Am. Chem. Soc. 123, 7347 (2001)
3. T. Li, et. al., J. Phys. Chem. B105, 9943 (2001).



Structure of the surface oxide

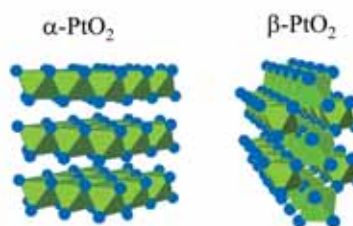


The radial distribution function measured at 150s after oxidation, and simulated assuming a Pt-Pt bond (2.74Å), Pt-O bonds (2.0Å, 2.2Å)

- Clear discrepancy around 3.1 and 3.5 Å
 - Pt-Pt bonds in surface oxides
 - β-PtO₂ like amorphous oxides

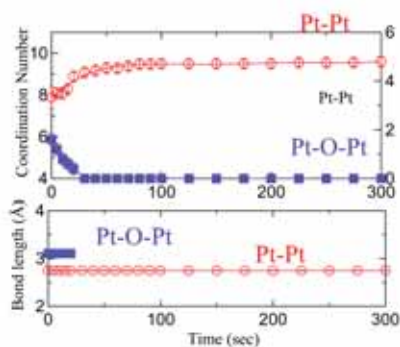
Phase	1st NN Pt-Pt	2nd NN Pt-Pt	1st NN Pt-O	2nd NN Pt-O
PtO	3.040	3.4278	2.023	
PtO	3.6423		2.576	
α-PtO ₂	3.100		2.155	
β-PtO ₂	3.136	3.5545	1.989	2.0034

Table. Bond lengths of Pt-Pt and Pt-O bonds in bulk platinum oxides

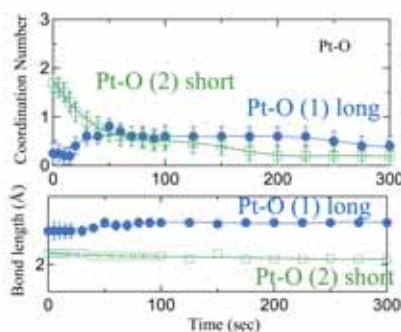


還元過程

Pt-Pt bonds



Pt-O bonds



- ① Pt-Pt (1st shell): 配位数は還元前のレベルに回復する
- ② Pt-O (1) $\sim 2.2 \text{ \AA}$: 被覆率増加 ($\sim 50\text{s}$)
- ③ Pt-O (2) $\sim 2.01 \text{ \AA}$: 100sec後に消失
- ④ longer Pt-Pt $\sim 3.1 \text{ \AA}$: 30 sec以内に消失

Summary of in situ and time-resolved measurements

静的および動的酸化還元過程において (up to 1.4 V)

- おおよそ表面1層分のPtが酸化物に変化
- 表面酸化物は、アモルファス構造
- コア部分は、変化しないが、わずかに緩和した構造
- 表面酸化は、表面のラフニングを伴う、伴わない、二つの過程で進行する。
- 表面酸化過程は、OHH/OH 吸着, 原子状 O 吸着, 原子状酸素の内部への拡散プロセスを経て進行する。
- 表面酸化物は、 $\beta\text{-PtO}_2$ に類似したアモルファス構造を持つ。

● 現在、燃料電池の運転パターン(電位・電流制御)に依存して、触媒劣化に差があることを確認。劣化モードの解析に利用。