



非白金燃料電池触媒の活性点分布の解明

著者	丹羽 秀治
発行年	2018
URL	http://hdl.handle.net/2241/00158974

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K20940

研究課題名(和文) 非白金燃料電池触媒の活性点分布の解明

研究課題名(英文) Space-resolved active site analysis of non-Pt group oxygen reduction reaction catalysts

研究代表者

丹羽 秀治 (NIWA, Hideharu)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：50704566

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池の非白金正極触媒の活性点分布を局所解析により明らかにすることを目的とし、粒径が異なる非白金正極触媒の走査型透過X線顕微鏡測定を行い、粒径が小さい方が三相界面が良好に形成し、性能向上の一因となっていることが示された。また、燃料電池正極触媒に加えより粒子径の大きなナトリウムイオン電池正極活物質について調べた。正極活物質候補である層状酸化物及びプルシアンブルー類似体の電子状態を調べ、元素置換や酸化還元に伴う変化を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Active sites of non-Pt group oxygen reduction reaction catalysts for polymer electrolyte fuel cell were studied by space-resolved X-ray spectroscopy. Scanning transmission x-ray microscopy of the non-Pt cathode catalysts with different particle sizes showed that the non-Pt cathode catalyst with a smaller particle size formed a fine three-phase boundary. Cathode active materials for sodium-ion batteries, which have larger particle sizes were also studied. The effects of element substitution and redox reactions on electronic states of layered oxides and metal-hexacyanoferrates for sodium-ion battery cathodes were revealed by X-ray spectroscopy.

研究分野：物理化学

キーワード：燃料電池 二次電池 軟X線分光 正極触媒 放射光

1. 研究開始当初の背景

代表的な燃料電池である固体高分子形燃料電池は燃料電池自動車や定置型家庭用発電機として応用が期待されており、日本や欧米を始め世界中で研究開発が行われている。燃料電池は水素と酸素の化学エネルギーを直接電気エネルギーとして取り出す発電デバイスであるが、正極における酸素還元反応が律速過程となっており、現在は多量の白金触媒や白金合金触媒を必要とし、コストダウンのボトルネックとなっている。そこで高価な白金系触媒に代わる、非白金燃料電池触媒に注目が集まり、中でも炭素材料と鉄含有化合物を熱処理して得られる安価な炭素由来の非白金燃料電池触媒の研究開発が盛んである。白金系触媒はナノ粒子がカーボンブラックに担持されており、ナノ粒子表面の白金原子が触媒活性点である。合金化や粒径制御で活性点の質と量を調節し、高活性な触媒の開発が進められてきた。一方で、炭素由来の非白金燃料電池触媒は安価ではあるが触媒活性が白金系触媒よりも低いことが課題であり、活性点の密度を増やすなどの高活性化への触媒合成指針が求められている。しかし炭素由来触媒の化学状態や構造は不均質であり、活性点の理解は不十分であった。

炭素由来の非白金燃料電池触媒は黒鉛化温度(2700~3000℃)よりも遥かに低い1000℃付近で合成されるため、複数の化学状態を含む不均質な形態である。そのため、従来の空間平均的な手法ではなく、近年、発展してきた軟 X 線吸収分光と顕微分光を組み合わせた走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)という局所化学状態分析手法を用いて活性点分布を調べ、触媒合成プロセスに還元して白金系触媒を凌駕する触媒開発の指針を得る必要がある。

2. 研究の目的

次世代電池として注目を集める固体高分子形燃料電池の非白金正極触媒の活性点分布を STXM 等による局所化学状態分析により明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

1. 燃料電池触媒合成と STXM 測定

一次粒径が 100nm と 60nm のポリイミドとアセチルアセトン鉄(III)を多段焼成熱合成することで、粒径が異なる非白金正極触媒を合成した。

走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)測定は、Photon Factory の BL-13A で行った。アパチャースリットから 1 m の距離にある直径 150 μm、最外ゾーン幅が 30 nm のゾンプレートをを用いて、透過配置にて測定を行った。C 1s 吸収端においてエネルギー分解能は±0.1 eV 以下、空間分解能は約 50 nm 以下である。厚さ 50 nm の窒化シリコン薄膜上に、Nafion アイオノマーとエタノールに分散させた触媒試料をピペットで堆積させて、試料層の厚みは約 100 nm にした。

2. 層状酸化物薄膜合成とマイクロ XRD

ナトリウムイオン二次電池の正極触媒である層状酸化物の O3 型 Na_xCoO_2 をパルスレーザー堆積法で作成した。薄膜は MgO(100) 基板の上に 0.01 Pa の酸素雰囲気下で 823 K にて 20 分間 YAG レーザー(波長 532 nm)を照射して作成した。電気化学的に Na の組成 x を制御した薄膜を作成し(2.3V 膜及び 1.5V 膜)、SPring-8 BL13XU の X 線マイクロビーム装置を用いて単結晶ドメインの大きさを調べた。エネルギー 8 keV、エネルギー分解能(E/E) 約 10000 の X 線をゾンプレートで集光し、試料位置における鉛直方向の空間分解能は 260 nm であった。

3. 層状酸化物電極の SEM 測定

部分的に金集電極を蒸着させた Al_2O_3 基板の上に、O3 型 NaCoO_2 薄膜を成膜した。作成した O3 型 NaCoO_2 薄膜の Na 組成は、二電極式ピーカーセルで電気化学的に制御し、金集電極上の正極活物質の組成が $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ となるようにした。SEM-EDX により金集電極上の活物質と、金集電極から離れた位置の活物質の Na 及び Co 元素の強度分布測定を行った。

4. 層状酸化物の OK 端 XAS

固相反応法により O3 型及び P2 型 Na_xCoO_2 を作成した。O3 型は Na_2O_2 と Co_3O_4 を、P2 型は Na_2CO_3 と Co_3O_4 を原料とした。リートベルト解析により求めた Na 組成 x はそれぞれ、 $x=0.91$ (O3 型)、 $x=0.66$ (P2 型)である。OK 端及び Co L 端 XAS 測定を SAGA-LS の BL12 にて行った。測定は全電子収量法で行った。

5. PBA 固溶体の合成と XAFS 測定

プルシャンブルー類似体(PBA)について、3 つの純物質(M-PBA; M = Mn, Co, Ni)と 6 つの遷移金属置換物質(M_hM_g -PBA; $\text{M}_h, \text{M}_g = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)を NaCl 水溶液中で $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ 及び各金属塩(MCl_2)と混合させることにより合成した。組成は $\text{Na}_x(\text{M}_h, \text{M}_g)[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ($1.40 < x < 1.60, 0.85 < y < 0.90$)であり、遷移金属の置換量は約 20%である。

Mn, Fe, Co, Ni K 吸収端 XAFS 測定は KEK-PF BL-9C にて行った。粉末試料を BN で希釈し、Φ5mm に成形したペレットを透過法配置、室温、大気中で測定した。XAFS データの解析には Athena 及び Artemis を使用した。

6. Co-PBA 薄膜の軟 X 線発光分光測定

$\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ (Co-PBA)を電析析出法で ITO 基板の上に直接堆積させて Co-PBA 薄膜試料を作成した。セルを組み電気化学的に電位制御して Na 組成 x を変化させ、 Co^{2+} と Co^{3+} の割合が異なる試料を用意した。NSRRC(台湾)の TLS BL05A の高分解能 AGM-AGS ビームラインで共鳴軟 X 線発光分光(RXES)測定を行った。RXES スペクトルの

全エネルギー分解能は約 95 meV@780 eV であった。

4. 研究成果

1) 燃料電池触媒の TXM 測定

ポリイミドとアセチルアセトン鉄(III)を多段階焼成して合成した粒径の異なる非白金燃料電池触媒について STXM 測定を行い、Nafion アイオノマーと正極触媒の空間分布を調べた。C X 線吸収分光スペクトル(XAS)の π^* 領域と σ^* 領域の強度の相関から、触媒活性点とプロトン導電パスである Nafion アイオノマーが良好に接触しているかを調べた(図 1)。一次粒子径が小さい(60 nm)触媒は、10 μm 四方の視野に含まれる粒子において π^* と σ^* 強度に相関が見られたため、触媒と Nafion と均一に混ざっていると考えられた。一方で粒径が大きい(100 nm)触媒は Nafion 由来の σ^* 強度分布に偏りが見られ、触媒上でアイオノマーとの接触が濃い領域と薄い領域があることが分かった。粒径が小さい触媒の方が三相界面が良好に形成し、電流-電圧特性などの性能向上の一因となっていることが示唆された。

次に、触媒粒子内の活性点候補とされるエッジ炭素サイトと窒素に配位した Fe サイトの分布の測定を試みたが、これらの非白金燃料電池触媒に対しては現状の STXM の空間分解能及び検出感度では有意な差を見出すことができなかった。そこで、当初の計画であったその場観測測定を行う代わりに、サブ μm オーダーのより大きな粒子径を持つ、ナトリウムイオン電池正極材料に着目し、空間分布測定や電子状態測定を行った。

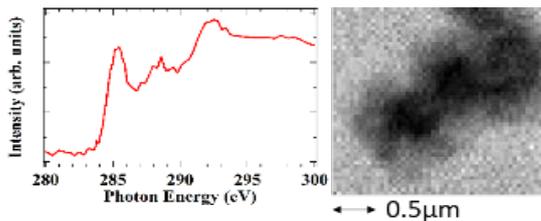


図 1. 非白金正極触媒(粒径 100 nm)の C 1s XAS 及び π^* ピーク(285.3 eV)の STXM 像。

2) 層状酸化物薄膜のマイクロ XRD

ナトリウムイオン電池正極材料の $\text{O}_3\text{-NaCoO}_2$ について、X 線マイクロビームを利用した結晶構造の空間分布観測を行った。 Na_xCoO_2 は、完全放電状態付近(2.3V ~ 1.5V)で O_3 と O'_3 相に相分離することが知られている。そこで、パルスレーザー堆積法により作成した Na_xCoO_2 活物質の薄膜を、X 線マイクロ回折装置を用いて測定した(図 2)。2.3V 膜 O'_3 相の鉛直方向のドメインサイズは約 360 nm、1.5V 膜 O'_3 相の鉛直方向のドメインサイズは 331 ~ 571 nm であり、SEM で測定した薄膜の粒子サイズ(331 \pm 87 nm)と同程度であることが明らかとなった。これは、充放電に伴う相分離が一粒子内ではなく粒子間で生じ

やすく、個々の粒子は単相で存在していることを示唆している。

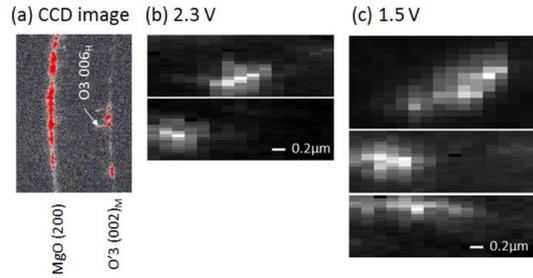


図 2. (a)2.3V 膜の $2\theta=33^\circ$ 付近の CCD 像. (b) 2.3V 膜及び(c)1.5V 膜の O'_3 ドメインマイクロ XRD 像。

3) 層状酸化物電極の SEM 測定

走査電子顕微鏡を用いて、SEM-EDX によるナトリウムイオン電池正極材料の O_3 型 NaCoO_2 薄膜の観察を行い、金属集電極近傍の Na 及び Co 元素の強度分布測定から調べた。金集電極上の活物質の Na/Co 強度比と、金集電極から離れた位置の活物質の Na/Co 強度比に有意な差はみられず、活物質間の電気伝導性により反応が一様に進行していることが示唆された。

4) 層状酸化物の O K 端 XAS

元素選択的な電子状態観測手法である軟 X 線吸収分光法(XAS)を用いて O_3 型及び P_2 型 NaCoO_2 の Co L 端及び O K 端 XAS を測定した(図 3)。Co L 端 XAS では、Na 組成 x の減少に伴い Co の価数が増大し、高エネルギー側にシフトしていた。O K 端 XAS ではプリエッジ領域(529-536 eV)に O 2p と Co 3d の混成軌道への吸収ピークが観測された。 O_3 型と P_2 型のプリエッジピークの強度比から、 Na_xCoO_2 の酸化(x の減少)に伴って電子が O 2p 軌道から引き抜かれることが示された。このことは、結晶構造から電子状態密度を求めた第一原理計算によっても支持された。

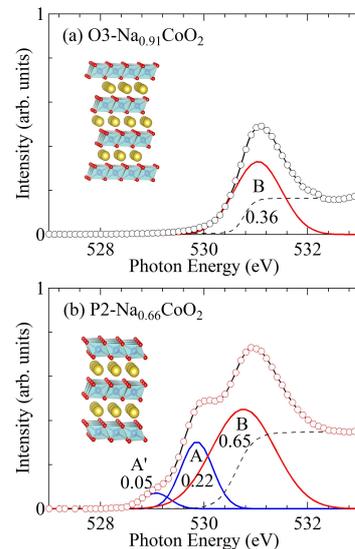


図 3. (a) O_3 型及び(b) P_2 型 Na_xCoO_2 の O K 端 XAS。

5) PBA 固溶体の合成と XAFS 測定

三次元ネットワーク構造を有する配位化合物である PBA はナトリウムイオン電池の正極材料として注目されており、 $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ の遷移金属 M を別の遷移金属で置換し固溶体となることで、充放電容量やサイクル特性の向上が報告されている。そこで XAFS 測定を用いて、置換による遷移金属の局所構造や電子状態への影響を詳細に調べた。第一近接と第二近接ピークのカーブフィッティングを行い、結合長等を算出した(図4)。ピークはそれぞれ遷移金属に配位したシアノ基の N、C に相当する。各試料の EXAFS 及び XANES 解析結果から、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の強いイオン性と、PBA の 3D 構造の柔軟性のため、ゲスト遷移金属まわりの電子状態と局所構造は純物質から変化しないことが明らかになった。

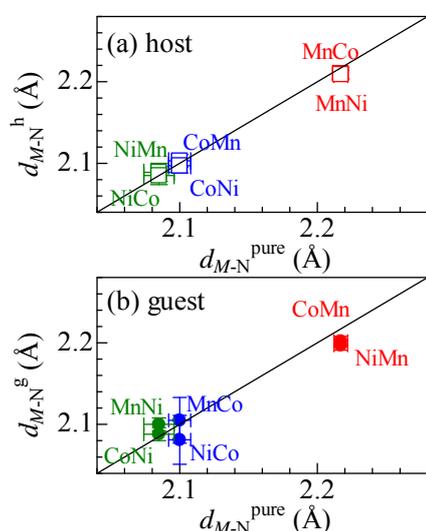


図 4. (a)ホスト元素、(b)ゲスト元素の第一近接 M-N 結合長の相関図。

6) Co-PBA 薄膜の軟 X 線発光分光測定

酸化還元反応に伴う遷移金属周りの局所電子状態変化を調べることを目的として、共鳴軟 X 線発光分光法(RXES)により一部充電(部分酸化)した形式価数の異なる Co-PBA 薄膜の測定を行った。Co²⁺と Co³⁺それぞれのサイト周りの局所電子状態を観察するため、Co²⁺:Co³⁺=1:1 薄膜(_{mixed})と Co²⁺エンド物質(₂₊)、Co³⁺エンド物質(₃₊)について、777-784 eV の範囲で励起エネルギーを変えて RXES 測定を行った(図5)。その結果、HS Co²⁺サイトはエネルギー分解能の範囲内(~100 meV)で一部充電しても変わらず、酸化された Co³⁺は LS 配置をとり、電子は局在化していることが明らかになった。

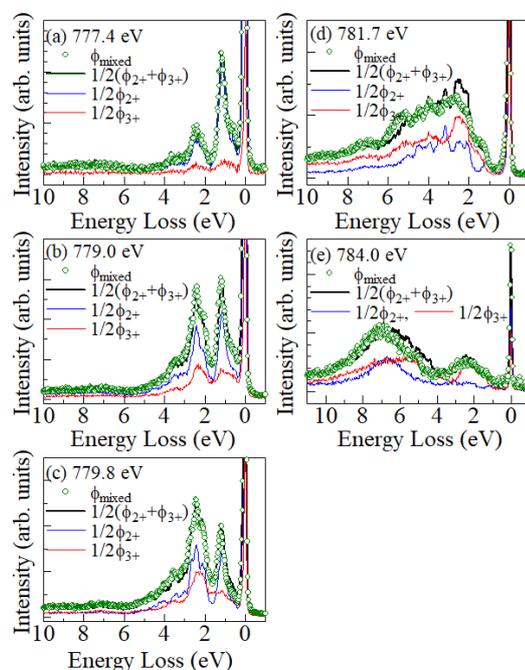


図 5. Co²⁺:Co³⁺=1:1 薄膜(_{mixed})と Co²⁺エンド物質(1/2₂₊)、Co³⁺エンド物質(1/2₃₊)及びエンド物質平均(1/2₂₊₊₃₊)の各励起エネルギーの Co L₃ 端 RXES スペクトル。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- Hideharu Niwa, Kazuyuki Higashiyama, Kaoru Amaha, Wataru Kobayashi, Yutaka Moritomo, “Electronic states in oxidized Na_xCoO_2 as revealed by X-ray absorption spectroscopy coupled with ab initio calculation”, *Journal of Power Sources* **384**, 156–159 (2018). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.075
- Hideharu Niwa, Masamitsu Takachi, Jun Okamoto, Wen-Bin Wu, Yen-Yi Chu, Amol Singh, Di-Jing Huang, and Yutaka Moritomo, “Strong localization of oxidized Co^{3+} state in cobalt-hexacyanoferrate”, *Scientific Reports* **7**, 16579 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-16808-1
- Hideharu Niwa, Wataru Kobayashi, Takayuki Shibata, Hiroaki Nitani, and Yutaka Moritomo, “Invariant nature of substituted element in metal-hexacyanoferrate”, *Scientific Reports* **7**, 13225 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-13719-z
- Shota Akama, Wataru Kobayashi, Hideharu Niwa, Tomoki Uchiyama, Yutaka Moritomo, “Local distortion around the guest ion in perovskite oxides”, *Applied Physics Express* **10**, 051101 (2017). DOI: 10.7567/APEX.10.051101
- Hideharu Niwa, Takayuki Shibata, Yasuhiko

Imai, Shigeru Kimura, Yutaka Moritomo, "Domain size of phase-separated Na_xCoO₂ as investigated by X-ray microdiffraction", Batteries 3, 5 (2017).

DOI: 10.3390/batteries3010005

Shota Akama, Wataru Kobayashi, Kaoru Amaha, Hideharu Niwa, Hiroaki Nitani, and Yutaka Moritomo, "Local structures around the substituted elements in mixed layered oxides", Scientific Reports 7, 43791 (2017). DOI: 10.1038/srep43791

〔学会発表〕(計 10 件)

丹羽秀治, 小林航, 柴田恭幸, 仁谷浩明, 守友浩「遷移金属置換したプルシャンブルー類似体の不変的な局所構造」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2018 年 3 月 19 日.

丹羽秀治「ナトリウム電池正極用プルシャンブルーの局所構造解析」, 平成 29 年度 CORE ラボ 研究成果報告会, 東北大学片平キャンパス, 2018 年 3 月 14 日.

丹羽秀治「ナトリウム電池正極用配位高分子錯体の局所構造解析」, TIA かけはし「温度変化で発電するモバイル発電器」研究会、ミニシンポジウム「量子ビームを用いた熱電変換素子の解析技術」, KEK 研究本館 1 階会議室 1, 2018 年 2 月 14 日.

丹羽秀治, 小林航, 柴田恭幸, 仁谷浩明, 守友浩「遷移金属置換したプルシャンブルー類似体の XAFS 解析」, 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, つくば国際会議場, 2018 年 1 月 9 日.

丹羽秀治「エネルギー材料の X 線分光」, 第一回プレ戦略研究会「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」, 筑波大学自然 D413 セミナー室, 2017 年 12 月 11 日.

Hideharu Niwa, Masamitsu Takachi, Jun Okamoto, Wen-Bin Wu, Di-Jing Huang, Yutaka Moritomo, "Local electronic states of Co-Fe Prussian blue analogues for Na-ion battery cathodes investigated by Co L-edge RIXS", 10th International Conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS2017), DESY, Hamburg, Germany, August 30, 2017.

丹羽秀治「ナトリウム電池正極材料の放射光解析」, 平成 28 年度 CORE ラボ 研究成果報告会「次世代エネルギーデバイスの放射光オペランドナノ顕微分光解析」, 東北大学多元研南総合研究棟 2, 1F 大会議室, 2017 年 3 月 24 日.

丹羽秀治, 高地雅光, 岡本淳, Wen-Bin Wu, Di-Jing Huang, 守友浩「ナトリウムイオン電池正極プルシャンブルー類似体の局所電子状態観測」第 64 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川県、2017 年 3 月 17 日.

丹羽秀治, 高地雅光, 岡本淳, Wen-Bin Wu,

Di-Jing Huang, 守友浩「共鳴軟 X 線発光分光によるナトリウムイオン電池正極活物質の局所電子状態測定」第 30 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、神戸芸術センター、2017 年 1 月 8 日.
丹羽秀治、天羽薫、小林航、守友 浩「軟 X 線分光によるナトリウムイオン電池用層状酸化物の電子状態観察」第 57 回電池討論会、幕張メッセ、2016 年 11 月 29 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丹羽 秀治 (NIWA, Hideharu)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：50704566