

論文内容の要旨

論文題目

Advanced Characterization of Practical Heterogeneous Catalysts
Using Time-Resolved/Space-Resolved XAFS
(時間・空間分解 XAFS 法を用いた不均一系実触媒の構造解析)

氏名 石黒 志

本論文は、in situ 時間分解 XAFS 法を用いた燃料電池カソード触媒の構造速度論解析と、空間分解 μ -XAFS 法を用いた触媒粒子一粒の触媒金属種の局所配位構造解析を通じて、不均一系固体触媒の構造速度論やマイクロ空間構造情報の解明を行ったものであり、以下の 4 章からなる。

【第 1 章：緒言】 不均一系触媒は現代の私達の生活の中にある多様な化学プロセスに使われており、大変重要な役割を担っている。しかし、不均一系触媒は一般に、金属・酸化物・有機物等の混合物である場合も多く、多様な形状 (粉体・膜・ペレット等) を有する複雑系であり、触媒反応系も触媒に加えて、反応物・生成物・溶媒・ガス・添加物等が混在し、更にその組成・構造が時々刻々と変化する系である。そのため、今日においても不均一系触媒のダイナミックな構造変化やマイクロ構造を理解することは依然として難しい。X 線吸収微細構造 (XAFS) は、硬 X 線の高い透過性と元素選択性を利用して、触媒反応が進行している条件 (in situ) で、測定対象原子の電子状態および局所配位構造を明らかにできる手法である。しかしながら、一般的な測定手法では、mm サイズのビームを用いて 10 min - 1 h 程度の測定時間を要するため、時間・空間の分解能に制限があった。このため、触媒の構造変化を追跡する上で必要な μ s - ms の時間スケールでの計測や、固体触媒のマイクロ構造を明らかにするために必要な nm - μ m スケールの空間分解計測は、これまで殆ど行われてこなかった。

本研究では、時間・空間分解 XAFS 法を不均一系実触媒に展開し、これまで明らかにすることが困難であった不均一系触媒の構造速度論や触媒粒子一粒のマイクロ構造を明らかにした。第 2 章では、in situ 時間分解 XAFS 法を固体高分子形燃料電池の Pt 系カソード触媒に用い、燃料電池運転条件での電圧サイクル過程の触媒構造速度論の解析を議論した。第 3 章では、空間分解 μ -XAFS 法を $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒一粒子の局所配位構造解析に展開し、不均一系触媒粒子のマイクロ構造の解析を議論した。

【第2章：In situ 時間分解 XAFS 法による固体高分子形燃料電池 Pt 系カソード触媒の構造速度論解析】 固体高分子形燃料電池では、カソード触媒の性能・耐久性向上が求められているが、触媒劣化のメカニズムは明らかになっていない。本章では、in situ 時間分解 XAFS 法を用いて、燃料電池作動条件下における膜電極接合体 (MEA) 内の Pt 系カソード触媒の構造速度論を検討した。

[Pt₃Co/C と Pt/C カソード触媒の構造速度論]

Pt/C よりも性能・耐久性に優れたカソード触媒として知られている Pt₃Co/C カソード触媒の燃料電池電圧サイクル過程における構造速度論を検討した。MEA には、Pt₃Co/C (TKK TEC36E56E; 6 mg_{-Pt3Co} cm⁻²) と Pt/C (TEC10E50E; 6 mg_{-Pt} cm⁻²) を使用した。SPring-8 BL40XU にて自作した in situ XAFS 用燃料電池セルを用いて、353 K でアノード側に H₂、カソード側に N₂ を加湿してフローさせ、0.4 V → 1.0 V 及び 1.0 V → 0.4 V にセル電圧を変化させた際の Pt L_{III} 端 in situ 時間分解 XAFS を 500 ms 毎に連続測定した (図 1)。ポテンショスタットを用いて、セルを流れる電流の時間変化も同時計測し、得られた一連の時間分解 XANES/EXAFS の解析 (図 2) から、それぞれの電圧サイクル過程における電気化学反応、Pt の帯電、Pt-O、Pt-Pt、Pt-Co 結合形成/解裂の速度定数を決定した (図 3)。0.4 V → 1.0 V 過程では、Pt-Pt 結合解裂 ($k_{Pt-Pt} = 0.13 \text{ s}^{-1}$)、Pt 帯電 ($k_{Pt} = 0.12 \text{ s}^{-1}$)、Pt-O 結合形成 ($k_{Pt-O} = 0.10 \text{ s}^{-1}$) であり、1.0 V → 0.4 V 過程では、Pt-O 結合解裂 ($k'_{Pt-O} = 0.4 \text{ s}^{-1}$)、Pt-Pt 結合再形成 ($k'_{Pt-Pt} = 0.3 \text{ s}^{-1}$)、Pt 還元 ($k'_{Pt} = 0.24 \text{ s}^{-1}$) と求まった。また、得られた速度定数は、同条件で測定した Pt/C における対応する速度定数より大きかった。一方、Co K 端 XAFS では、電位による明確な変化が見られなかった。Pt₃Co/C 触媒は Pt-Co 合金コア-Pt スキン表面を有した構造をとっており、Pt₃Co/C カソード触媒粒子の表面は主に Pt で構成されているため、電圧サイクルにおいて Pt のみ構造変化が観測されたものと考えられる。一連の in situ 時間分解 XAFS による構造速度論解析から、Co の合金化によって、Pt 上で起こる結合形成・解裂・酸化還元反応の反応速度がいずれも向上していることが明らかになった。特に、Pt₃Co/C カソード

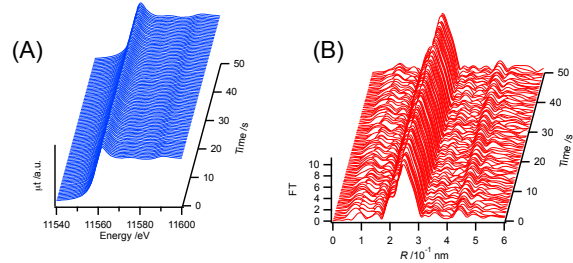


図 1 Pt₃Co/C の (A) 0.4 V → 1.0 V 過程における時間分解 Pt L_{III} 端 XANES, (B) 1.0 V → 0.4 V 過程における時間分解 Pt L_{III} 端 EXAFS ($k = 30 - 130 \text{ nm}^{-1}$).

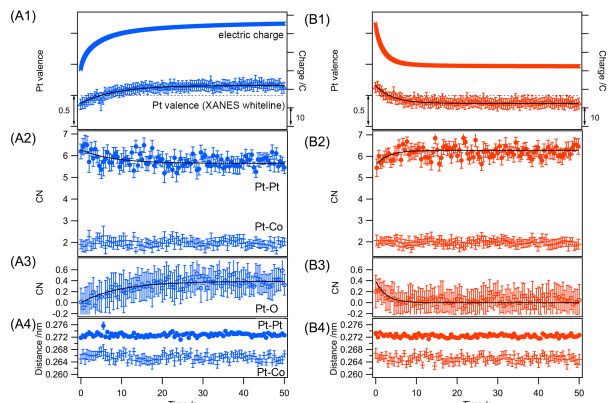


図 2. (A) 0.4 V → 1.0 V 過程, (B) 1.0 V → 0.4 V 過程における Pt₃Co/C の構造パラメータの経時変化. (1)燃料電池に流れる電荷量と Pt 価数, (2) Pt-Pt, Pt-Co の配位数, (3) Pt-O の配位数, (4) Pt-Pt, Pt-Co の結合長.

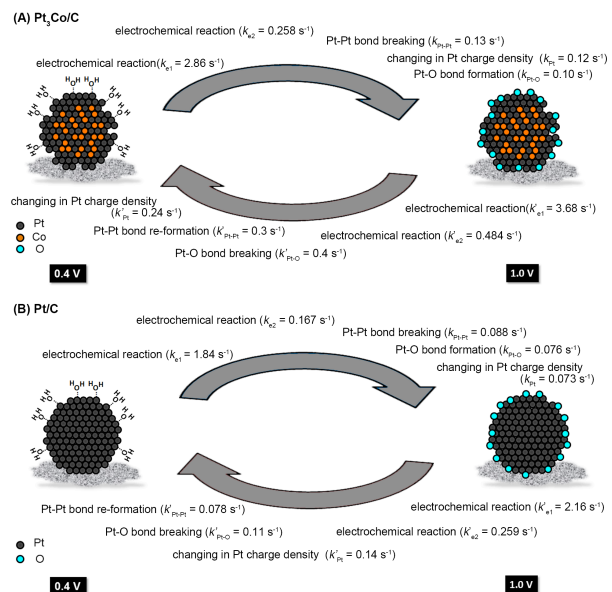


図 3. 燃料電池電圧サイクルにおける (A) Pt₃Co/C と (B) Pt/C カソード触媒の構造速度論.

触媒では、Pt-O 結合の解離と Pt-Pt 結合の再結合過程の速度が速くなっており、これらの過程は、Pt 系触媒の溶出の抑制につながると考えられ、Pt₃Co/C 触媒の高耐久性と関連していることも示唆された。

【実用(低)触媒担持量の MEA における Pt/C カソード触媒の構造速度論】 前節では、EXAFS 測定・

解析のために触媒塗布量を増やした(6 mg_{Pt} cm⁻²) MEA を使用したが、触媒担持量の増加によりガスの拡散等が遅くなり反応速度が低下することが知られている。本節では、実用(低)触媒担持量の MEA (0.5 mg_{Pt} cm⁻²) における Pt/C カソード触媒について、燃料電池電圧サイクルにおける Pt/C 触媒の構造速度論を in situ 時間分解 XAFS 法を用いて検討した。Pt/C (TKK TEC10E50E; 0.5 mg_{Pt} cm⁻²) を

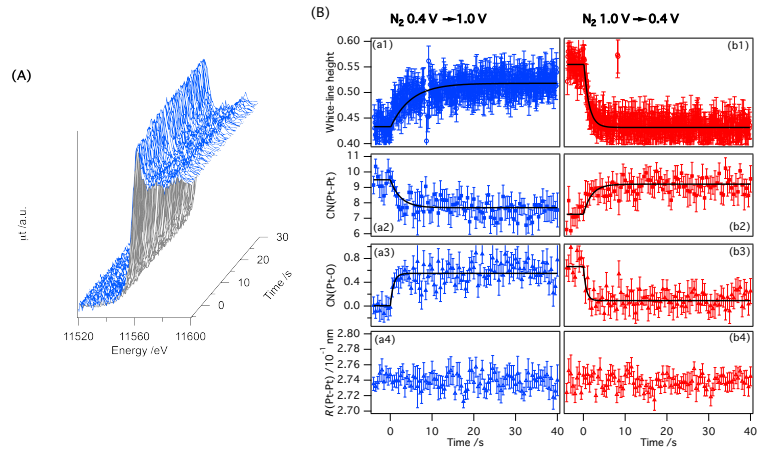


図 4. (A) 0.4 V → 1.0 V 過程における実用触媒担持量 (0.5 mg_{Pt} cm⁻²) の MEA における Pt/C 触媒の Pt L_{III} 端時間分解 XANES. (B) 電圧サイクルにおける構造パラメータの経時変化. (a) N₂, 0.4 V → 1.0 V 過程, (b) N₂, 1.0 V → 0.4 V 過程. (1) XANES ホワイトライン強度 (Pt 価数), (2) Pt-Pt 配位数, (3) Pt-O 配位数, (4) Pt-Pt 結合長.

カソードに塗布した MEA を用い、353 K でアノードに H₂ を、カソードに N₂ 又は空気をフローさせて、0.4 V-1.0 V の電圧サイクルにおける Pt L_{III} 端 in situ 時間分解 XAFS を SPring-8 BL40XU にて測定した。XANES の解析には 100 ms 毎に測定したデータ (図 4(A)) を用い、EXAFS は 500 ms 毎に測定したデータを用いた。測定した一連の時間分解 XANES および EXAFS の解析から、Pt/C 触媒の Pt 価数、Pt-O、Pt-Pt 結合の配位数、結合長の時間変化を算出し (図 4(B))、電圧サイクル過程における電気化学的反応、Pt の帯電、Pt-O、Pt-Pt 結合形成/解裂の速度定数を算出した。N₂ 下で電圧を 0.4 V → 1.0 V の過程では、Pt-O 結合形成 ($k_{\text{Pt-O}} = 1.3 \text{ s}^{-1}$)、Pt-Pt 結合解裂 ($k_{\text{Pt-Pt}} = 0.4 \text{ s}^{-1}$) と Pt 帯電 ($k_{\text{Pt}} = 0.20 \text{ s}^{-1}$) と求まり、1.0 V → 0.4 V の過程では、Pt-O 結合解裂 ($k'_{\text{Pt-O}} = 1.5 \text{ s}^{-1}$)、Pt の還元 ($k'_{\text{Pt}} = 0.8 \text{ s}^{-1}$)、Pt-Pt 結合再形成 ($k'_{\text{Pt-Pt}} = 0.5 \text{ s}^{-1}$) と求まった (図 5)。図 3(B) の 6.0 mg_{Pt} cm⁻² の Pt/C

を塗布した MEA と比較すると、一連の過程の速度定数が大きいことがわかった。一方で、いずれの場合でも、電気化学反応と Pt 触媒の構造変化速度には時間的なギャップが存在した。また、空気雰囲気下での電圧サイクルにおける Pt/C 触媒の構造速度論も明らかにした。

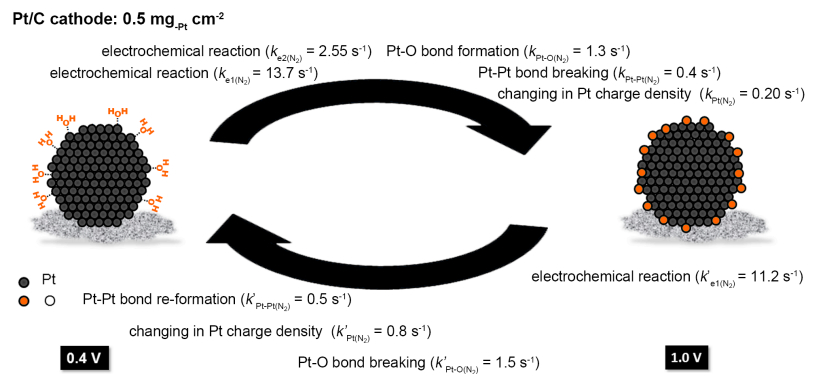


図 5. 燃料電池電圧サイクルにおける実用触媒担持量 (0.5 mg_{Pt} cm⁻²) の MEA における Pt/C カソード触媒の構造速度論.

【第 3 章:空間分解μ-XAFS 法による Ni 担持セリアージルコニア固溶体触媒一粒子の構造解析】 本章では、メタンと水から水素を作り出すメタンスチームリフォーミング反応において優れた触媒特性を示す NiO_x/Ce₂Zr₂O_y 酸化物固溶体(x = 0-1, y = 7-8) 触媒について、SPring-8 BL37XU の 1000 (h) × 800 (v) nm

の X 線マイクロビームを用いた空間分解 μ -XAFS 法を用いて、触媒となる Ni 種の電子状態及び局所配位構造を検討した。担体である $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 酸化物固溶体は、平均粒子径 750 nm の単結晶粒子であり、バルク内部の酸素貯蔵量 y に応じてメタンスチームリフォーミング特性が大きく変化する特徴を有する。触媒活性を示す $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と不活性な $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 粒子に対して、Ni K 端 μ -XAFS 測定を行い、触媒粒子一粒における Ni の局所配位構造の違いを検討した。

30 μm 厚の SiO_2 基板の上に、 $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_y$ 粒子を粒子が重なり合う割合が 2%以下になるよう高分散担持し、673 K で O_2 又は H_2 と反応させ、 $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

と $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 粒子を基板の上に高分散した試料を作成した。測定試料は自作した μ -XAFS セルに封入し、 N_2 雰囲気下で μ -XAFS 測定を行った。ピエゾステージを用いて試料セルを掃引しながら、Ni- $K\alpha$ 及び Ce- $L\alpha$, β 蛍光 X 線を検出して 2 次元 μ -XRF マッピングを得た(図 6(A))。いずれの蛍光 X 線でも、同位置に明確なコントラストが観測され、基板における $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_y$ 触媒粒子位置を決定することができた。

次に、得られた 2 次元 μ -XRF マッピングの重心位置 (粒子位置) に X 線マイクロビームを照射し、Ni K 端 μ -XAFS の計測を行った。酸素貯蔵量(y)の異なる $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_y$ 触媒粒子では、図 6(B)のように Ni K 端 μ -XANES の差異が見られ、不活性な $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 触媒粒子では NiO と同等な XANES が観測された。一方、触媒活性を有する $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 触媒粒子の μ -XANES は、金属 Ni に近い形状を示し、還元された Ni 種が形成されていることが示唆された。また、不活性な $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 触媒粒子について、カーブフィッティング解析が可能な S/N を有する Ni K 端 μ -EXAFS を測定することにも成功した (図 7)。 μ -EXAFS 振動とフーリエ変換をカーブフィッティング解析し、 0.208 ± 0.003 nm の Ni-O 結合 (配位数 = 5.4 ± 1.2) と 0.292 ± 0.001 nm の Ni-Ni 結合 (配位数 = 11.7 ± 0.9) の構造パラメータを得た。これは NiO の局所配位構造と一致したことから、不活性な触媒粒子は $\text{NiO}/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ であり、実触媒粒子一粒における触媒種の局所配位構造を初めて決定した。

【第 4 章：結論】本研究では、in situ 時間分解 XAFS 法によって、電圧サイクルにおける実燃料電池 Pt 系カソード触媒の構造速度論を明らかにし、活性・耐久性向上に関連する触媒のダイナミック構造変化を捉えることに成功した。また、空間分解 μ -XAFS 法を用いて、 $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_y$ 粒子一粒における Ni 触媒活性種のマイクロ構造を明らかにし、メタンスチームリフォーミング反応の触媒活性/不活性構造の違いを捉えることに成功した。

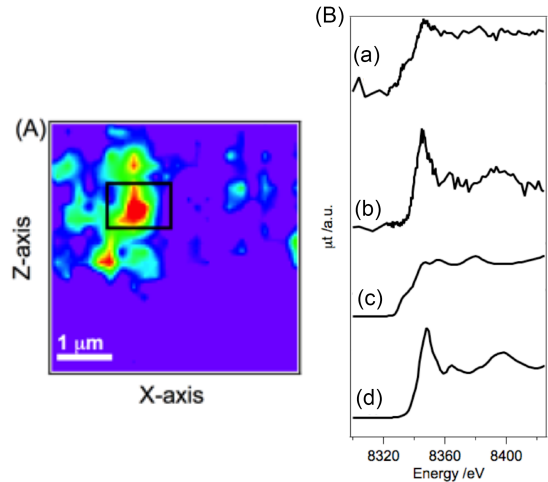


図 6. (A) $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 触媒粒子の 8428 eV 入射 X 線における Ni $K\alpha$ 線 2 次元 μ -XRF マッピング. (B) Ni K 端 XANES. (a) $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 一粒子の μ -XANES, (b) $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 一粒子の μ -XANES, (c) Ni foil, (d) NiO.

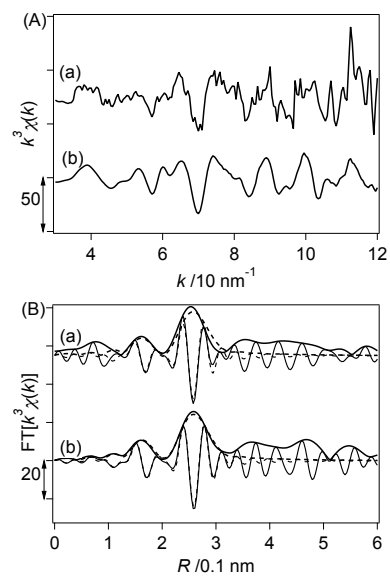


図 7. $\text{NiO}_x/\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 触媒 1 粒子の μ -EXAFS. (A) k^3 -EXAFS 振動. (B) $k=30$ - 110 nm^{-1} フーリエ変換. 実線:測定データ, 破線:カーブフィッティング.