

課題番号 : 2014B-E07
 利用課題名 (日本語) : 固体高分子形燃料電池カソード白金触媒と水酸基・酸素の結合エネルギーの解明
 Program Title (English) : Elucidation of binding energy of oxygen and hydroxyl group to Pt catalysts in a polymer electrolyte fuel cell
 利用者名(日本語) : 原田 慈久¹⁾, 崔 藝濤²⁾, 尾嶋 正治²⁾, 畑中 達也³⁾, 中村 直樹⁴⁾, 石井 賢司⁵⁾
 Username (English) : Y. Harada¹⁾, Y.-T. Cui²⁾, M. Oshima²⁾, T. Hatanaka³⁾, N. Nakamura⁴⁾, K. Ishii⁵⁾
 所属名(日本語) : 1)東京大学物性研究所, 2)東京大学放射光機構, 3)トヨタ中央研究所, 4)トヨタ自動車, 5)日本原子力機構
 Affiliation (English) : 1) ISSP, The University of Tokyo, 2) SRRO, The University of Tokyo, 3) Toyota Central R&D Labs., Inc., 4) Toyota Motor Corp., 5) Japan Atomic Energy Agency
 キーワード : 燃料電池触媒、白金、酸素吸着、水酸基、X線非弾性散乱

1. 概要 (Summary)

固体高分子形燃料電池(PEFC)の正極に用いられる白金ナノ粒子触媒が本来の水生成過程で期待される開放端電位(OCV)の値 1.23V より 0.2~0.3V 程度低い理由を解明するために、酸素・水蒸気雰囲気下におけるその場 X線吸収分光(XAS)及び X線共鳴発光分光(RIXS)で Pt 5d 軌道の変化を観測し、水の吸着特性が活性低下に寄与している可能性が示された。

2. 実験 (Experimental)

測定試料は、平均粒径の揃った Pt ナノ粒子粉末を 5 種類 (Pt 粒径 2-3nm, 4-5nm, Pt₃Co 粒径 3nm, 4-5nm, 7-8nm) 用意した。水素雰囲気中(10%H₂ + 90%He)の還元環境、および水・酸素(窒素)混合雰囲気(酸素で湿度 2 パターン、RH0%、100%;窒素で湿度 RH100%)にて室温で L 端 XAS・RIXS の測定を行った。実験は BL11XU の高分解能 X線非弾性散乱測定装置を用いた。Pt L α 蛍光を用いた lifetime-free の高分解能 X線吸収分光(HERFD-XAS)スペクトルを取得し、吸収端直下の励起で RIXS を測定し、ラマン散乱成分を抽出した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1(a,c)にそれぞれ Pt ナノ粒子(粒径 2-3nm)、図 1(b,d)に Pt₃Co ナノ粒子(粒径 2-3nm)の Pt L 端 RIXS(11560eV 励起)および HERFD-XAS の結果を示す。図1(c,d)に示すように、水素還元された状態から O₂、H₂O を吸着させると、Pt L₃ HERFD-XAS のホワイトラインの高さおよびピーク位置に違いがみられる。同じ粒径の Pt と Pt₃Co 粒子と比較すると、Pt の方がホワイトラインの高さが大きいことから、Pt₃Co よりガス吸着または酸化が起りやすいことがわかる。また、図1(a,b)に示すように、Pt の RIXS においては、H₂O (0.3 eV), O₂ (0.5 eV), H₂O + O₂ (0.7 eV) の順にラマン散乱ピークのエネルギー ΔE が大きくなり、XAS でも同様に H₂O + O₂ で H₂O と O₂ の足し算に近い変化がみられ

ることから、共吸着によって Pt の電子状態が累積的に変化することがわかる。一方 Pt₃Co の RIXS では、Pt よりも ΔE が小さく、分子種による変化も小さい。XAS も同様に、H₂O + O₂ 吸着が O₂ 吸着と全く同じ挙動を示すことから、H₂O 単独では弱く吸着するが、O₂ 雰囲気下で H₂O は Pt の電子状態に影響を及ぼさないと考えられる。Pt と Pt₃Co における水に対するこれらの挙動の違いが、燃料電池の OCV に対する影響の違いとなって表れている可能性が示唆された。

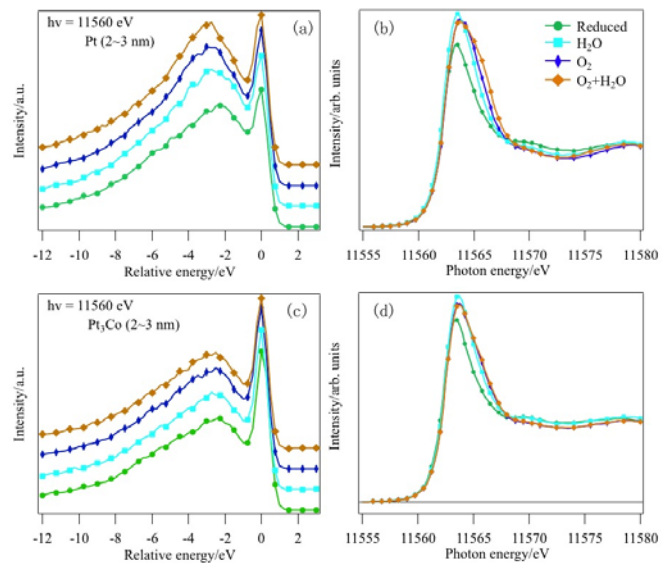


図 1. (a)Pt ナノ粒子触媒の Pt L 端 RIXS、(b)Pt₃Co ナノ粒子触媒の RIXS、(c)Pt ナノ粒子触媒の Pt L 端 HERFD-XAS、(d)Pt₃Co ナノ粒子触媒の Pt L 端 HERFD-XAS

4. その他・特記事項 (Others)

実験に際して日本原子力研究機構の松村大樹氏には大変お世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。