

固体高分子形燃料電池カソード触媒表面 Pt の燃料電池環境下における価電子帯電子状態観察による酸素結合エネルギーの解明

Study on the oxygen binding energy of Pt on the surface of PEFC cathode under fuel cell operation by the observation of Pt valence band.

原田 慈久¹⁾ 尾嶋 正治¹⁾ 丹羽 秀治¹⁾ 干鯛 将一²⁾

Yoshihisa HARADA, Masaharu OSHIMA, Hideharu NIWA, Shoichi HIDAI

¹⁾ 東京大学 ²⁾ 東芝燃料電池システム株式会社

(概要)

固体高分子形燃料電池の発電環境におけるカソード触媒の化学状態変化を調べるために、MEA そのものに窒素/水素ガスを流し、電位制御可能な X 線非弾性散乱用小型電池を開発し、Pt ナノ粒子カソード触媒を用いて Pt L 端共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) スペクトルを取得した。自然電位と 1.0V 電圧印加時の RIXS スペクトルと比較すると、MEA 下ではいずれの電位でも Pt が完全には還元されていないことがわかった。またラマン散乱のエネルギーは同じものの、ラマン散乱強度に顕著な違いが見られた。これは電圧印加によって Pt ナノ粒子触媒の電子の局在性が変化したことを示唆する。この手法により、今後電圧印加下および発電環境下における Pt 触媒表面の化学状態分析が可能となり、XAFS 測定と相補的に吸着分子との結合エネルギーや電荷移動量の定量的な議論が可能となることが期待される。

キーワード : 固体高分子形燃料電池、共鳴非弾性 X 線散乱、Pt 触媒

1. 目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、電気化学反応によって水素と酸素から水と電気と熱を生成する発電装置であり、CO₂ の排出量を低減し、NO_x などの有害ガスを排出しない次世代のクリーンエネルギーとして開発が進められている。家庭用コージェネレーションシステム、自動車用、携帯機器用途として実用化されているが、広く普及させるためにはコスト削減、耐久性向上などの課題を解決しなければならない。触媒反応は電気化学反応であり、吸着酸素種との間に電荷のやり取りが行われる。触媒活性を決める要因には、酸素吸着種の吸着エネルギー、反応生成物の脱離エネルギー、および Pt の価電子帯の電子数が関与していることが考えられる。一般に、価電子帯の電子数は、d 軌道の電子状態密度の重心を表す d バンドセンターを指標として評価されている。我々は、これまで Pt ナノ粒子と高活性な PtCo 合金触媒の XAFS 測定を行い、d バンドセンターがシフトしている様子を確認した。しかし、d バンドセンターは電子状態密度の 1 つの指標に過ぎず、詳細なメカニズムの検討のために電子状態密度分布を調べる必要がある。光電子分光によって、電子状態密度分布を測定された報告もなされているが、担体であるカーボンの状態密度との切り分けが難しい。本研究の目的は、高活性な Pt 遷移金属合金触媒およびコアシェル触媒について、活性に関与する Pt の価電子帯の電子状態密度分布を求めることである。更に、仕様の異なる Pt 遷移金属合金触媒およびコアシェル触媒について、電気化学的手法によって予め評価した触媒活性と、電子状態密度分布との相関を調べることによって、活性を向上する電子状態密度分布を明らかにする。

2. 方法

元素選択的に Pt の電子状態密度を求める手法として、共鳴 X 線非弾性散乱 (RIXS) 測定を行った。本手法は、Pt の L 吸収端のエネルギー (11.56 keV) の硬 X 線によって内殻の電子を共鳴励起した際に起こる非弾性散乱光のエネルギーを測定することで、フェルミ準位近傍の電子状態密度を求める手法である。測定対象である Pt の吸収端に合わせた入射光で励起するため、元素選択的に Pt のみの電子状態密度分布を測定できることが特徴である。更に、XAFS 測定と組み合わせることによって、伝導帯と価電子帯の情

報を分離して求めることができる。

燃料電池のカソード環境を模擬し、in-situ 測定を行うために、触媒サンプルを適用した小型電池を作成した。アノードにPd触媒を適用し水素を封入することで、水素標準電位とし、ポテンシostatを用いてカソードに電位を印加した。

3. 研究成果

実験の対象として、一般的なPtナノ粒子触媒を測定した。測定は自然電位 (Rest potential) と 1.0V 印加時に行った。測定の結果得られたRIXS マップを Fig 1 に示す。縦軸 (y 軸) は励起エネルギー、横軸 (x 軸) は損失エネルギー (ラマン散乱表示) でプロットしている。測定は窒素中で行っており、触媒表面は酸化あるいは酸素吸着した状態にある。いずれの触媒においても、 $\Delta E=3\text{eV}$ 付近に y 軸方向に伸びるラマン散乱が観察された。すなわち、触媒表面のPtと酸素の結合-反結合軌道のエネルギー差が約 3eV となっていることが明らかになった。

図では 1.0V において自然電位でのスペクトルに比べて、ラマン散乱が強くなっている様子がわかる。ラマン散乱の強度を解析するために、発光強度の 2 階微分を Fig2 にプロットした。ラマン散乱が強くなっていることが明らかになった。ただし、自然電位においてもラマン散乱が見えることは、わずかに酸素が吸着している可能性を示唆している。

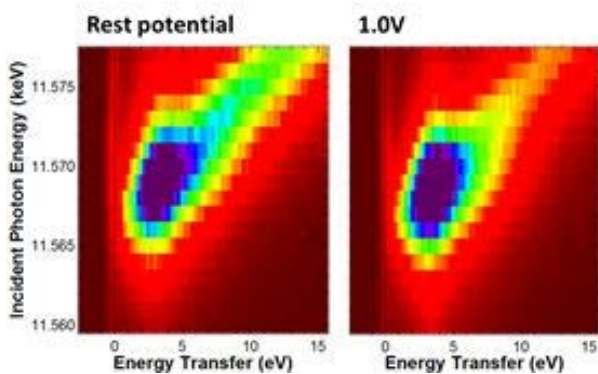


Fig1

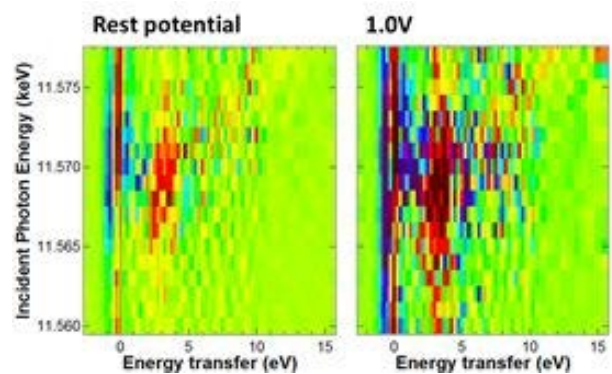


Fig2

4. 結論・考察

電位を印加した際のPtの酸化状態を捉えることができた。酸素吸着は無いものの、Ptが酸化している様子が示された。一方、自然電位でもわずかな酸素吸着が確認された。還元電位であっても、完全に還元されている訳ではないことが明らかになった。