

固体高分子形燃料電池カソード触媒表面 Pt の電位印加時の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

Oxygen binding energy of Pt catalyst on the cathode surface of a polymer electrolyte fuel cell under the influence of an applied voltage

原田 慈久 ¹⁾	干鯛 将一 ²⁾	丹羽 秀治 ³⁾	尾嶋 正治 ³⁾
Yoshihisa HARADA	Shoichi HIDAI	Hideharu NIWA	Masaharu OSHIMA
石井 賢司 ⁴⁾	松村 大樹 ⁴⁾	吉田 雅洋 ⁴⁾	
Kenji ISHII	Daisju MATSUMURA	Masahiro YOSHIDA	

¹⁾ 東京大学物性研究所 ²⁾ 東芝燃料電池システム ³⁾ 東京大学 ⁴⁾ 日本原子力研究開発機構

(概要)

固体高分子形燃料電池 (PEFC) に用いられる白金系カソード触媒の性能を評価するために、従来の d バンドセンターを求める手法ではなく、酸素還元的第一ステップである酸素吸着により Pt 5d 軌道が変化する様子を直接観測する Pt L 端共鳴 X 線非弾性散乱 (RIXS) を用いた分析を行った。アノードに Pd 触媒を適用した水素を封入して水素標準電位とし、カソードに空気を導入した小型電池の状態、開回路電位状態での Pt 電子状態を測定することに成功した。測定された Pt-酸素間の結合エネルギーと触媒活性との相関を求めることによって、新規な高活性触媒の開発にフィードバックすることができる。特に今後、コア微粒子を 1 原子層の Pt で被覆したコアシェル触媒の研究・開発の指針を得ることが期待される。

キーワード : 固体高分子形燃料電池、白金合金、共鳴 X 線非弾性散乱 (RIXS)、酸素結合エネルギー

1. 目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) に用いられる白金系カソード触媒の性能を評価するために、通常は Pt 5d 軌道の電子状態密度の重心を表す d バンドセンターが指標として用いられている。しかし本来触媒性能に関わる電子状態は酸素と混成できる一部の軌道であり、重心よりも、酸素吸着した Pt の価電子状態密度分布を求めることでより直接的な情報が得られると期待される。測定された Pt-酸素間の結合状態を指標として、触媒活性との相関を求めることによって、新規な高活性触媒の開発にフィードバックすることができる。特に、コア微粒子を 1 原子層の Pt で被覆したコアシェル触媒の研究・開発の指針を得ることが期待されている。そこで本研究では、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、Pt の L 吸収端のエネルギー (11.56 keV) の硬 X 線による共鳴 X 線非弾性散乱 (RIXS) を測定し、元素選択的に Pt の電子状態密度を求める。In-situ 測定のために、電位を印加することで PEFC の発電状態での Pt の電子状態を求めることを目的とした。

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、カソードに空気導入し、開回路電位状態での Pt 電子状態を測定した。

触媒粉末への酸素吸着分析では、発電時における様々な要因が含まれておらず、分析結果をそ

のまま実触媒を用いた発電環境にあてはめることはできない。そこで MEA を用いた発電環境下で RIXS 測定が可能となる簡易の in situ セルを開発し、Pt/C (TEC10E50E) に対してテスト測定を行った。カソードには窒素や酸素、アノードには水素ガスを導入することができ、両極間に任意の電位をかけることができる。また透過力の高い硬 X 線に対して正極触媒への感度を高めるために、超斜入射での測定も可能な仕様となっている。

3. 結果及び考察

Fig. 1 は複数の環境下における Pt/C 触媒の Pt L-edge RIXS スペクトルの比較である。(a) は Pt/C 触媒粉末の水素雰囲気下の測定であり、表面 Pt は還元されてメタリックであることを示す強い蛍光成分を持つことがわかった。(b) は大気下の測定であり、表面酸化により局在化が起こって蛍光成分が減少し、代わりにラマン散乱成分（一定の Energy transfer を持つ成分）が現れた。(c) は正極を窒素雰囲気にした MEA の自然電位における測定であり、粉末測定における水素雰囲気と大気下の中間的なスペクトル形状となった。これは窒素雰囲気下であっても、ナフィオンと混合した触媒が周囲に多く存在する OH 基の吸着等により酸化されていることを示す。(d) は正極を大気に開放した MEA の自然電位における測定であり、粉末 (b) と同様なスペクトル形状となった。結果的に、アノードの基準電位を水素電位とした状態で、大気導入し開回路電位になった触媒の電子状態を捉えることができた。窒素雰囲気の自然電位でも OH との吸着により酸化されていることが示された。一方、大気中では、これまでの粉末触媒と同様に酸化されていることが明らかになった。

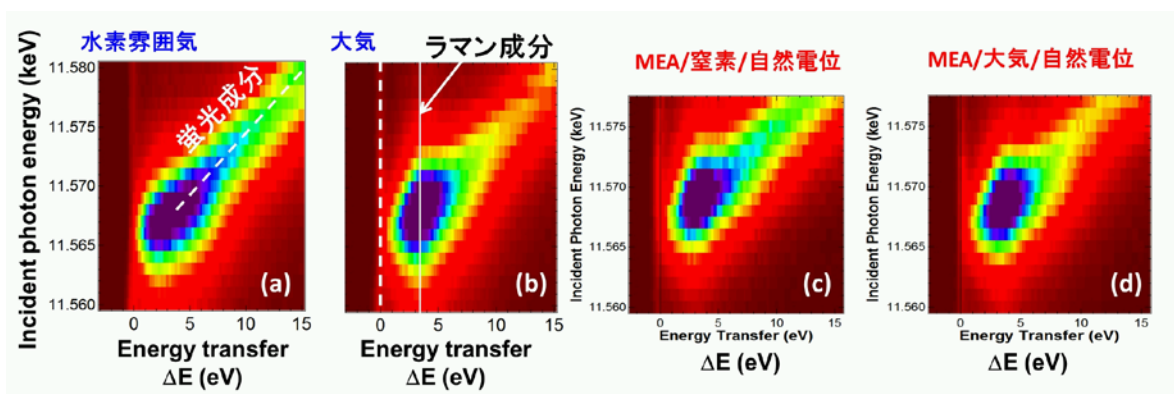


Fig. 1 Pt/C触媒Pt L-edge RIXSの結果 (a) 粉末/水素 (b) 粉末/大気 (c) MEA/窒素 (d) MEA/大気