

課題番号 :2015A-E33

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のオペランド条件における水酸基・酸素結合エネルギーの解明

Program Title (English) :Elucidation of bonding energy of oxygen and hydroxyl group under operando condition to Pt catalysts in polymer electrolyte fuel cells

利用者名(日本語) :原田 慈久¹⁾, 崔 藝涛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：

1. 概要(Summary)

PEFCの正極には通常カーボン担持白金ナノ粒子触媒が使われているが、OCVが本来の水生成過程で期待される値1.23Vより0.2~0.3V程度低いという問題がある。その原因として、酸化還元反応の各過程における活性化過電圧が存在する、あるいは生成する水が活性を阻害することなどが考えられているが、具体的に電子論的見地から水の影響を実験的に確かめた研究例はまだない。本課題では、各種ガス雰囲気下、及び電圧印加状態下におけるその場X線吸収分光及びX線共鳴発光分光でPt 5d軌道の変化を観測することにより白金の電子状態・局所構造変化を捉え、活性化過電圧が存在する原因を探ることを目的とする。

2. 実験(目的,方法)(Experimental)

測定試料は、Al₂O₃担持の平均粒径の揃ったPtナノ粒子粉末を3種類(8、4、2 Ptwt%)、及びカーボンブラック担持Pt粒径2-3 nm膜電極複合体を用意した。粉末試料を*in situ* cellに装着し、始めに水素雰囲気中(10%H₂+90%He)で還元した状態で測定し、次に水蒸気発生装置で精密に湿度を制御しながら水・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%)の条件下にて室温で測定した。測定は、BL11XU(真空封止アンジュレーター:6~70KeV)の高分解能X線非弾性散乱測定装置を用い、Pt 5d電子状態を調べるためにL吸収端を選択した。まず、Pt L α 蛍光を用いたlifetime-freeの高分解能X線吸収分光(HERFD-XAS)測定を行い、非占有準位の状態密度及びピーク位置を調べた。次に11560及び11561eVの硬X線を試料に入射し、試料からの発光スペクトルを0.25eV刻みで測定した。得られたスペクトルでピークの動かない成分を蛍光と切り離してラマン散乱と同定し、そのピーク位置からPt-O結合エネルギーを求めた。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.1(a,b)にそれぞれカーボンブラック及びAl₂O₃担持Ptナノ粒子のPt L-edge HERFD-XAS および RIXS (11560eV 励起)の結果を示す。Fig.1に示すように、カー

ボンブラック及びAl₂O₃担持Pt試料を水素還元された状態からO₂、H₂O、H₂O+O₂を吸着させることにより、Pt L₃ HERFD-XAS/RIXSスペクトルのピークエネルギー位置及び強度が吸着種によって変化する様子を捉えた。Al₂O₃担持Pt試料とカーボンブラック担持Ptナノ粒子で比較すると、Al₂O₃担持Pt試料の方が水吸着によるホワイトラインの高さの変化、及びピーク位置のシフトが大きい。これはX線照射によりPtと水の反応が促進されるため、と考えられる。またC担体試料においてO₂ガス環境において見られる変化はCO吸着のそれとは明らかに異なっており、X線照射がO₂とカーボン担体の反応を促進してCOを形成するという従来の説とは異なっていることがわかった。

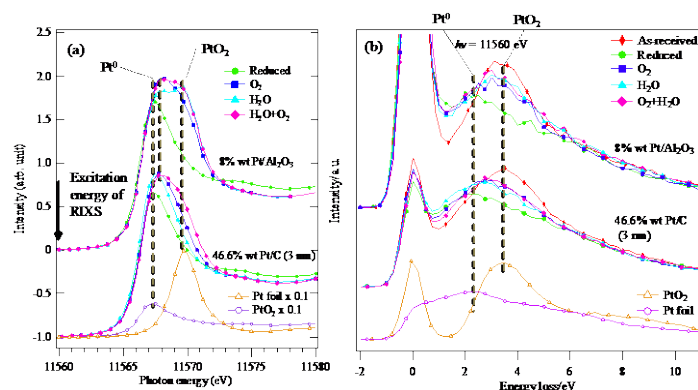


Fig.1 The HERFD-XAS (a) and RIXS (b) of Pt nano particles on different supporters. The references spectra of Pt foil and PtO₂ standard samples are also presented.

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。