

課題番号 : 2015B-E03
 利用課題名 (日本語) : 単結晶 Pt 表面の酸素還元反応下における水酸基・酸素結合状態の解明
 Program Title (English) : Synchrotron analyses for the adsorption state of hydroxide and oxygen species on the single crystal Pt surface upon oxygen reduction reaction
 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⁾
 Username (English) : Y. Harada¹⁾, Y.-T. Cui²⁾, M. Oshima²⁾, T. Hatanaka³⁾, N. Nakamura⁴⁾
 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)豊田中央研究所, 4)トヨタ自動車
 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.
 キーワード : Pt 単結晶、水和、吸収分光、発光分光

1. 概要 (Summary)

固体高分子形燃料電池システムの普及に向けて、カソードに用いられる酸素還元触媒が、コスト削減、耐久性向上など多くの解決しなければならない課題を抱えている。活性の上限は水生成過程で期待される開放端電位 (OCV) である 1.23 V であるが、白金触媒でも上限からは 0.2~0.3 V 程度低いという問題がある。この原因は酸化還元反応の各過程における活性化過電圧の存在によると考えられている。そこで本研究では、白金触媒表面における反応の素過程をより詳細に捉えるために、面の規定された白金単結晶と白金ナノ粒子を作用極として、対極、参照極を有する電池を組んだ状態で作用極に電圧を印加し、電池動作環境下で Pt L 端高分解能 (HERFD-) XAS および RIXS 測定を行い、活性化過電圧に対する水の寄与を Pt 5d 電子状態の変化から明らかにすることを目的とした。

2. 実験 (目的,方法) (Experimental)

測定試料は、白金単結晶の(111)面と白金ナノ粒子粉末 (Pt 平均粒径 2-3nm)とそのナノ粒子粉末で作った MEA (膜電極接合体) を用意した。試料をマウントできる 3 極式の簡易の電池セルを作成し、電圧印加時の還元電流・酸化電流の変化をモニターした。その結果、放射光測定時にも明確な還元電流 (@-0.8V) および酸化電流 (@+0.8V) を観察した。オペランド測定は、±0.8V 印加状態で行った。実験には 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 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)

Fig.1 に単結晶で得られた (a)HERFD-XAS および (b)RIXS の結果を示す。いずれも還元・酸化環境下での変化は捉えることができなかった。この原因としては、酸化電流・還元電流が、対極に近い Pt 単結晶の一部で生じた反応に起因しており「測定部位に」有効な電位が印加されていない可能性と、バルク敏感な手法のために表面の変化をうまく捉えられなかった可能性が考えられる。今後電圧印加部の改良と超斜入射対応のセルの開発によりこの問題を克服してゆく。

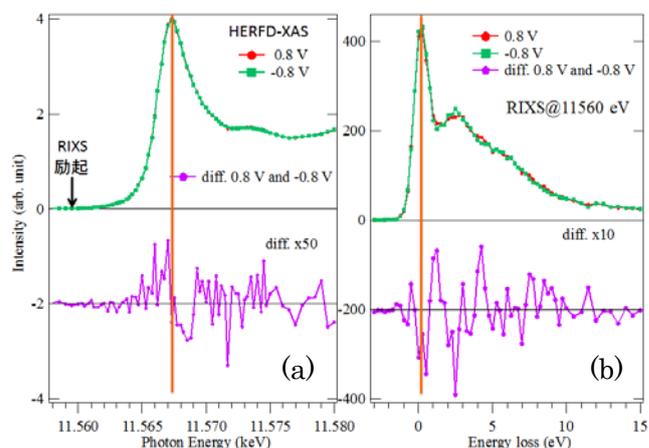


Fig.1. Operando HERFD-XAS and RIXS spectra of Pt(111) surface at ±0.8 V.

白金ナノ粒子粉末の MEA 測定も実施したが、高強度の X 線照射により MEA 膜でダメージが確認された。Fig.2 に得られた結果を示す。HERFD-XAS の経時変化 (約 3 時間) を見ると、ホワイトラインの強度が徐々に弱くなり、測定場所を 0.2mm シフトさせると強度が復活する様子が捉えられた。測定した試料を取り出し光学顕微鏡で観察した結果 (Fig. 2(b)) と重ね合わせ検討した結果、ダメージの原因は X 線照射で発生した熱電子が作

る局所的な熱による MEA の破壊と断定した。一方、その経時変化スペクトルの形状自体は経時変化が見られないことから、触媒自体のダメージはないものと考えられる。今後の課題として、X線照射によるダメージを回避する仕組みを検討・開発する。

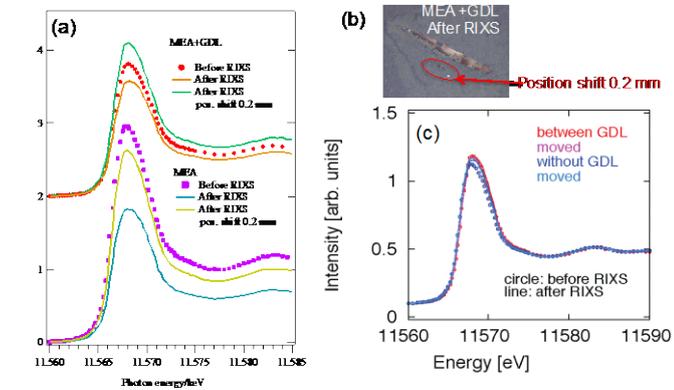


Fig.2. Beam induced damages on MEA. (a) raw data of HERFD-XAS before and after RIXS measurements as well as after the position shift after RIXS measurements. (b) micrograph image of the beam damage on the MEA after RIXS. (c) the whiteline-intensity normalized HERFD-XAS spectra of (a).

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石井賢司氏、松村大樹氏には大変お世話になりました。この場を借りて深く御礼申し上げます。