課題番号　:2018A-E04

利用課題名（日本語）　:白金触媒反応ガス吸着条件における時間分解 X 線吸収分光

Program Title (English)　:Investigation of Pt catalysts in different reaction gas adsorption conditions by time resolved x-ray absorption spectroscopy

利用者名（日本語）　:崔　藝涛 [1], 原田慈久 [1], 松村大樹 [2]

Username (English)　:Yi-Tao Cui [1],Yoshihisa Harada [1], Daiju Matsumura[2]

所属名（日本語）　:1）東京大学物性研究所, 2）日本原子力機構

Affiliation (English)　:1) ISSP, The University of Tokyo, 2) Japan Atomic Energy Agency

キーワード：燃料電池、D-XAFS、時間分解、オペランド

1. 概要（Summary ）

白金代替触媒の活性、耐久性向上のために、合金化やコアシェル化等によって白金使用量の削減と性能向上を目指した研究が盛んに行われているが、白金の電子状態をいかに制御するか、またどのような電子状態を形成すれば性能・耐久性が向上するかという本質的な問題に対しては、d バンドセンターを指標とした定性的な解釈が中心となっており、計算機シミュレーションとの比較による詳細な議論は難しいのが現状である。我々はこれまで純白金および白金合金（低白金）触媒を中心として Ex/In situ XPS 測定により触媒活性と劣化に寄与する化学種の評価を行ってきたが、本研究では酸素還元活性に対する水の（負の）役割を明らかにすることが目標であり、圧力依存性や水・酸素割合の測定が必須である。

2. 実験（目的,方法）（Experimental）

そこで本研究では、電子状態を知る手法として XPS ではなく Pt L3-edge x 線吸収により白金と酸素の相互作用を直接的に求めるというアプローチを選択する。この手法はここ数年、時間分解測定の適用が行われるようになってきている。電位を連続的に変化させた際の、水分子、水酸基の吸着構造の変化を連続的に追うことができれば、酸素還元活性のより深い理解につながる、燃料電池性能の向上を目指して、表面吸着構造をより詳細に調べるために、水と酸素の共吸着効果に対して、水・酸素の割合及び分圧を変化させた際の Pt 触媒表面に与える影響を、XAFS 法を用いて観測した。測定は、粉末試料を事前に押し固めてペレット状にする。ペレットは簡易ガスチャンバー内に設置し、窒素パージの後に水素封入する。水素を封入したまま、XAFS 測定を行う。その後、再度窒素でパージし、ゆっくりと精密に加湿環境を制御した酸素に開放する。酸素雰囲気（湿度 RH 0%, 50%, 100%）、及び RH100%（酸素濃度 0.01%、0.1%、1%、10%、100%、N2 ベース）の７条件で時間分解 XAFS 測定を行う。全圧に関して、1mbar、10mbar、20mbar の３圧力条件の DXAFS で Pt の電子状態を測定した。

3. 結果と考察（Results and Discussion）

酸素及び水が吸着した状態下、湿度、酸素濃度等変化条件下（1 mbar、1mbar、10mbar、20mbar、1 bar）のいずれの場合も、加湿によって酸化が促進されていることがわかった。これは 2015A 期までに行った Pt、Pt3Co 触媒粉末の in situ XAFS や高分解 XAS 実験と同じ結果である一方、2015B 期の in situ HAXPES の結果とは必ずしも一致していないように見えった。その原因はセルや試料形等変わると、加湿や気圧コントロール難しいことをわかりました。然し、白金の表面化学反応動力学の解明という基礎科学的な視点から、XAFS で捉えた非占有軌道と HAXPES で捉えた占有軌道の振る舞いの違いを理論計算で裏付けることが求められる。これらの圧力依存性の解明は、発電の生成物である水が触媒性能に与える影響を考える上で直接的な情報を与えるものと考えられる。

4. その他・特記事項（Others）

なし。