

X線吸収分光法を用いた燃料電池酸素還元触媒の構造解析 XAS analysis on oxygen reduction electrocatalysts used for fuel cells

今井 英人, 松本 匡史
Hideto Imai, Masashi Matsumoto

日本電気 (株) グリーンイノベーション研究所
Green Innovation Res. Labs. NEC Corporation

改良型の in situ XAFS 測定系を用いて、燃料電池に用いられるカソード触媒の触媒反応および劣化解析を行なう手法を開発し、白金系および非白金系触媒の解析に適用した。理想的なモデル電極系と現実的な電極系で、条件によって異なる反応・劣化挙動が観測された。

キーワード： In situ X線吸収分光法、燃料電池触媒、触媒反応解析、劣化機構解析

背景と研究目的：

燃料電池の本格的な普及には、トータルなシステムとしての低価格化に加え、さらなる安定性・信頼性向上が必要である。中でも酸素還元反応の促進に用いられる白金系触媒は、依然として活性・耐久性が不十分であるとともに、その資源量の少なさから安定供給に対するリスクも高く、全体のコストを押し上げる一つの要因となっている。そのため、白金触媒上での酸素還元反応や劣化機構の詳細を解明した上で、新たな高活性・高耐久性を持つ酸素還元触媒を開発することが求められている。

放射光を用いたX線吸収分光法を用いることによって、燃料電池触媒の動作環境に近い状態で触媒の表面構造解析が可能であることが示され、触媒の劣化機構解析などに用いられている[1]。ただし、燃料電池の反応解析を行なうためには、たとえば表面反応種の特定など、まだ、解析手法自体にも改良の余地がある。

本課題においては、より詳細な燃料電池触媒の劣化機構や電極反応を解析するため、電極周辺を改良した上で、白金系および非白金系触媒のin situ XAFS測定を実施した。

実験：

X線吸収分光法の測定は、SPring-8 BL14B2において、透過法、および蛍光法収量法を用いて行なった。触媒電極は、各種解析用途に合わせて対応できるよう、カーボンに担持された実用触媒に加えて、単結晶電極、薄膜電極、バルク多結晶電極等を用いた。白金系触媒については、Pt-L₃吸収端、非白金触媒については、Ta-L₃吸収端において測定を行なった。

結果および考察：

Fig.1 にカーボンに担持した白金系触媒の in situ XAFS 測定結果の一例を示す。電池動作状態としては、電流を引き、物質供給律速条件に近い状態である。燃料の供給状況の違いによって、EXAFS スペクトルに有意な差が認められ、形成される反応中間体が異なる、すなわち反応メカニズムが異なっていることが分かる。

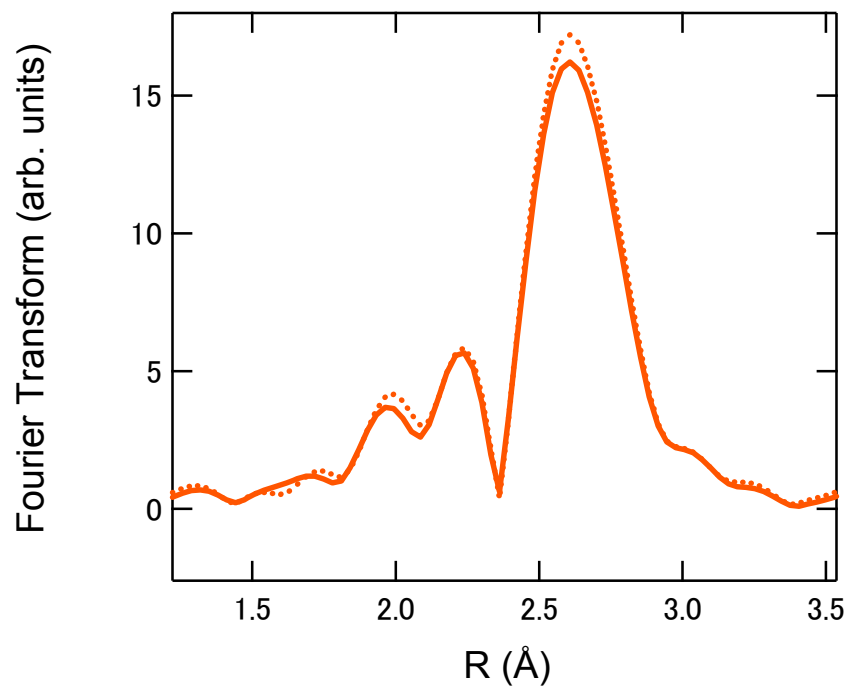


Fig.1 運転条件（燃料供給状態）の異なる Pt 系触媒の Pt-L₃ 吸収端 EXAFS のフーリエ変換

今後の課題：

In situ X 線吸収分光法を用いることにより、燃料電池触媒の反応中間体の特定可能な測定系の構築を進めている。今後表面感性を向上させるなどの改良を加えて、反応解析を進めていく計画である。

参考文献：

[1] H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato, Y. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6293, 2009.