

HAXPES による Pt 触媒と水和物の相互作用の解明 Interaction of Hydrates and Pt Catalysts Investigated by HAXPES

崔 藝涛^a, 原田 慈久^a, 尾嶋 正治^a, 畑中 達也^b, 中村 直樹^c, 安藤 雅樹^c
Yitao Cui^a, Yoshihisa Harada^a, Masaharu Oshima^a, Tatsuya Hatanaka^b, Naoki Nakamura^c, Masaki Ando^c

^a東京大学, ^b(株)豊田中央研究所, ^cトヨタ自動車(株)

^aThe University of Tokyo, ^bToyota Central R&D Labs., Inc., ^cToyota Motor Corp.

固体高分子形燃料電池の活性低下の原因の一つと考えられている水和の影響を調べるために、水素ガス環境下での還元処理前後のカーボン担持 Pt ナノ粒子触媒粉末を硬 X 線光電子分光 (HAXPES)により測定し、Pt の内殻準位及び価電子帯の電子状態変化を調べた。Pt 同士、Pt₃Co 同士で比較すると粒径が小さい試料の方が酸化されやすく、同じ粒径の Pt と Pt₃Co を比較すると Pt の方が酸化されやすいことがわかった。またナノ粒子はバルク試料に比べて d バンドセンターシフトが小さいことがわかった。これらの結果は、d バンドセンター理論で想定される酸素や水などの吸着種と Pt との相互作用の強さが、価電子状態の直接観測により矛盾なく説明できることを表している。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、Pt ナノ粒子、HAXPES、活性化過電圧

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、高効率で CO₂ 排出量の少ない次世代クリーンエネルギーとして開発が進められており、家庭用コージェネレーションシステム、自動車用、携帯機器用として実現されている。PEFC の正極には通常カーボン担持 Pt ナノ粒子触媒が使われているが、開放電圧(OCV)が水生成過程で期待される本来の値 1.23 V より 0.2~0.3 V 程度低いという問題がある [1][2][3]。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ため、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、実験的に確かめた研究例はまだない。そこで本研究では、酸素還元活性に対する水の(負の)役割を考察するため、酸素、水酸基、水分子等の結合に伴う Pt 表面の電子状態変化を調べ、活性化過電圧の原因究明を通じて Pt 触媒の活性を格段に向上させる手がかりを得ることを目的とする。この目的を達成するために、触媒の還元処理及び酸素、水吸着状態下における内殻準位の化学シフト及び 価電子帯の変化を硬 X 線光電子分光により詳細に観測する。

実験：

Pt単結晶試料、水素還元された(Reduced)平均粒径の揃ったC担持Ptナノ粒子粉末試料5種類(Pt : 粒径2-3 nm、4-5 nm、PtCo : 粒径3 nm、4-5 nm、7-8 nm)及び膜・電極接合体(MEA)試料の4種類(アノードはPdナノ粒子、カソードがC担持Pt粒径2-3 nm、C担持Pt粒径4-5 nm、C担持PtCo粒径4-5 nm、C担持PtCo粒径3 nm)を、大気中でカーボンテープ上に粉末試料を塗布し、トランスファーベッセルを用いて水素ガス雰囲気下、室温で3時間以上還元を行ったものを大気非暴露で測定槽に導入した。酸化状態確認の為に、5種類Ptナノ粒子粉末試料については、入手後大気中でカーボンテープ上に粉末試料を塗布し、還元処理なしで(As-received)測定槽に導入した。HAXPES測定はBL46XUにおいて8 keVの励起エネルギーで、VGシエンタ製R4000を用いて室温にて行った。アナライザ条件はパスエネルギー：200 eV、スリットサイズ：curved 0.5 mmとした。TOA(take-off angle)は80度を使用した。標準試料として、Pt(211)、(110)とPt₃Co(111)単結晶の測定も行った。

結果および考察：

Pt₃Co 及び Pt のナノ粒子及び MEA 試料の価電子帯スペクトルを Fig.1 に示す。水素還元前後の Pt 同士、Pt₃Co 同士で比較すると、粒径が小さい試料の方がスペクトル変化が大きい。特に Pt は 3 nm 試料の方が 5 nm 試料より還元前後のスペクトル変化が大きく、3 nm の方が酸化されやすい

ことがわかる。これは粒径が小さい試料の方が表面積比が大きいことと矛盾しない。同じ粒径の Pt と Pt₃Co を比較すると、Pt の方が還元に対してスペクトル変化が大きいことから Pt の方が酸化されやすいことがわかる。また Pt のバルク試料とナノ粒子試料を比較すると、ナノ粒子試料の方が還元状態においてフェルミ準位近傍の光電子強度が弱く、バンド幅も狭くなることが分かった。これはナノ粒子において d バンドセンターが高結合エネルギー側にシフトするためと考えられる。一方 Pt₃Co では、バルクに比べてナノ粒子が Pt ほど d バンドセンターシフトを起こさないことがわかった。これらの結果は d バンドセンター理論から得られた結論と矛盾しない。還元された MEA 状態試料と還元された粉末試料の価電子帯スペクトルの結果を比較するとほぼ同じであり、電解質(Nafion)が Pt 電子状態に影響しないことがわかる。以上により、d バンドセンター理論で想定される酸素や水などの吸着種と Pt との相互作用の強さが、価電子状態の直接観測により矛盾なく説明できるという結果となった。

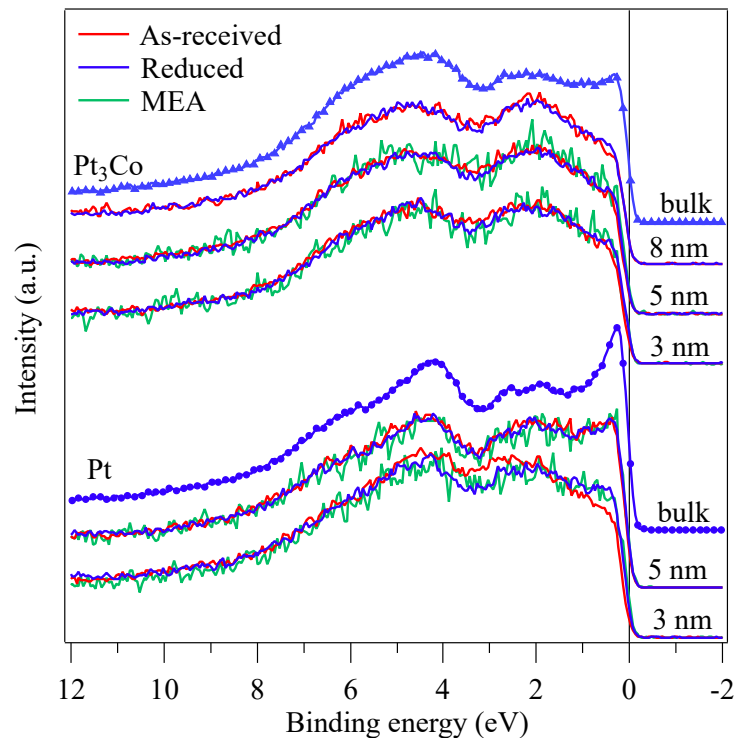


Fig.1. Pt 及び Pt₃Co の単結晶、C 担持のナノ粒子粉末及び MEA 状態の価電子帯スペクトル

今後の課題：

今回の課題で得られた結果は、発電の生成物である水が触媒性能に与える影響を考察する上で重要な知見を与えるものと考えている。今後は燃料電池を電圧印加条件下におけるオペランド HAXPES 観察実験を行い、PEFC の正極に用いるカーボン担持 Pt ナノ粒子触媒の酸素還元反応 (ORR) の各過程におけるメカニズムの解明とそれによる固体高分子形燃料電池の劇的な活性向上を目指す。

参考文献：

- [1] F. Tian, A. B. Anderson, *J. Phys. Chem., C* **115**, 4076 (2011).
- [2] H. S. Casalongue et al., *Nat. Commun.*, **4**, 2817 (2013).
- [3] M. Salmeron, R. Schlögl, *Surf. Sci. Reports*, **63**, 169 (2008).