

X線吸収微細構造のオペランド測定によるPt触媒と水和物の相互作用の 解明

Operando Analysis of Interaction of Hydrates and Platinum Catalysts Investigated by in situ X-ray Absorption Fine Structures

原田 慈久^a, 崔 藝涛^a, 尾嶋 正治^a, 畑中 達也^b, 中村 直樹^c, 安藤 雅樹^c
Yoshihisa Harada^a, Yitao Cui^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、カーボン担持白金ナノ粒子触媒の粉末状態および膜・電極接合体(MEA)カソード環境下において種々のガス環境でその場 X線吸収微細構造を測定し、白金の電子状態・局所構造変化を調べた。MEAカソード環境下では酸化の程度が粉末状態よりも抑えられるが、基本的に水、酸素の吸着におけるPt L₃ XANESのホワイトラインの高さの変化とその影響の順番は粉末状態と変わらないことを見出した。これらの結果は電解質(ナフィオン)の存在によってある程度ガス吸着量が制限されるものの、触媒のガス吸着特性には大きな影響を及ぼさないことを示している。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、白金、in situ XAFS、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んでいる。しかし酸化還元反応の各過程において活性化過電圧が存在し[1][2][3]、生成する水が活性を阻害することなどが考えられる。そこで本研究では、各種ガス雰囲気下及びオペランド条件においてX線吸収端微細構造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、活性低下の原因を突き止めて触媒開発にフィードバックすることを目的とする。

実験：

XAFS測定はBL14B2にて透過法を用い、Pt粉末試料およびそれらをカソード触媒として用いたMEAの測定を行った。試料は平均粒径の揃ったPtナノ粒子粉末を5種類(Pt粒径2-3 nm、Pt粒径4-5 nm、PtCo粒径3 nm、PtCo粒径4-5 nm、PtCo粒径7-8 nm)用意した。試料はビームライン付属のin situ cellを使用し、φ7 mm x L10 mmの石英管中に充填することによりガス吸着の効率を高め、均一性も担保した。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、また分光結晶にSi(311)モノクロを用いてPt L₃ XAFSを測定した。

結果および考察：

粉末状態およびMEAカソード触媒として用いたPt/C(2-3 nm)試料の水素還元前後のPt L₃ XANESの測定結果をFig.1(a)に示す。水素還元前(As-received)はMEAの方が粉末試料よりホワイトラインの高さおよびピークエネルギーが低いことがわかる。これはMEAの酸性条件下でPtが部分還元されているためと思われる。実際MEAでは室温でPt触媒が簡単に水素還元されるのに対して、粉末試料は200°Cまで加熱しないと還元が起こらない[4]。最終的に還元された両試料のスペクトルはほぼ一致している。EXAFSスペクトルについても同様である。Fig.1(b)にEXAFSの比較を示す。As-receivedでは、Pt-O結合(~1.6 Å)が粉末試料で強く出ている。還元処理後はPt-Oピークが完全に消えていることから、このシステムを用いて試料は完全に還元されていることがわかる。Fig.2(a),(b)に還元、酸素吸着、水吸着、水+酸素(または酸素+水)吸着と段階的に変化した時のPt L₃ XANESスペクトルの変化を示す。ホワイトラインの高さが系統的に変化する様

子が捉えられている。また、湿度条件を同じに保ったまま、酸素吸着後に水吸着させた場合と、水吸着後に酸素吸着させた場合を比較すると、ホワイトラインの高さ、位置に変化が見られないことから、吸着の順番はPtの電子状態に影響を与えないことがわかる。またMEA環境下(ナフィオンに浸った状態)でも、Pt/Cの性能に大きな変化はないことがわかった。粒子径の異なる試料及びPt₃Co試料の還元、酸素吸着、水吸着、水+酸素(または酸素+水)吸着と段階的に変化についてもPt/C 2-3 nmと同様の結果を得た。

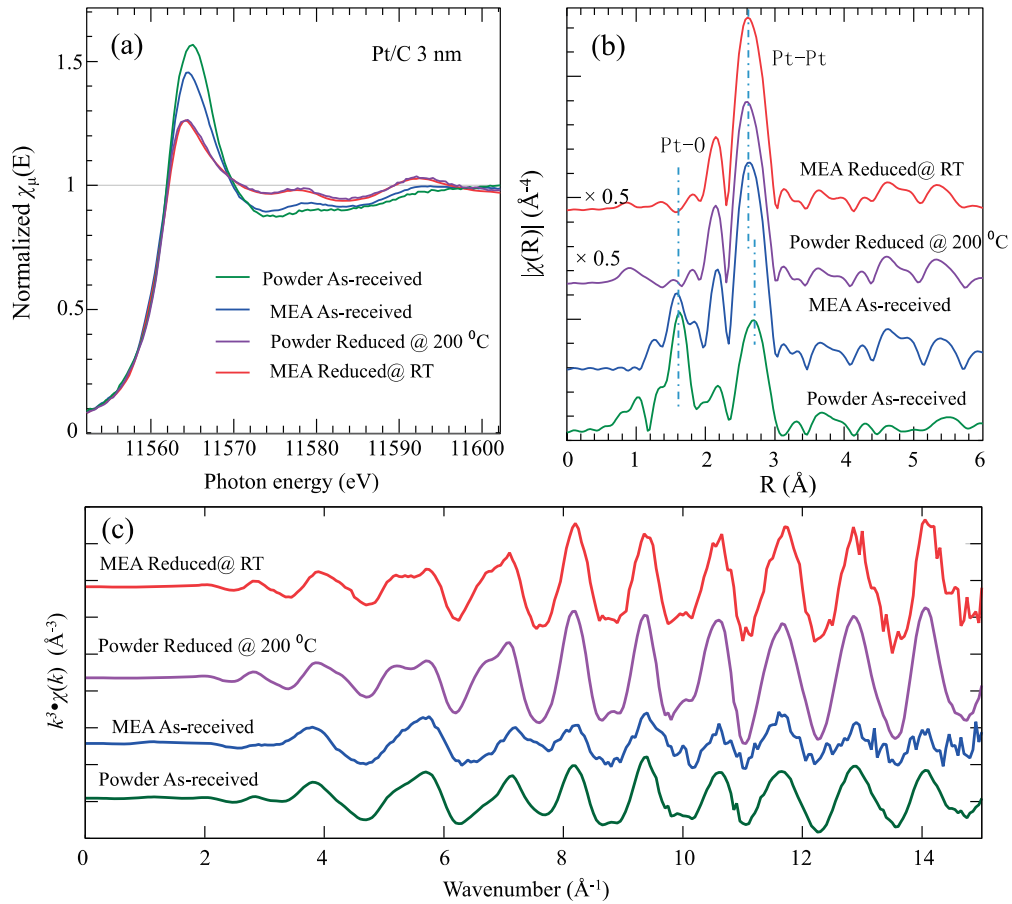


Fig.1. Pt/C 2-3 nm の粉末状態およびMEA カソード触媒として用いた状態における水素還元前後の(a)Pt L₃ XANES および Pt L₃ EXAFS の(b)実空間スペクトル(c) $k^3 \cdot \chi(k)$ スペクトル

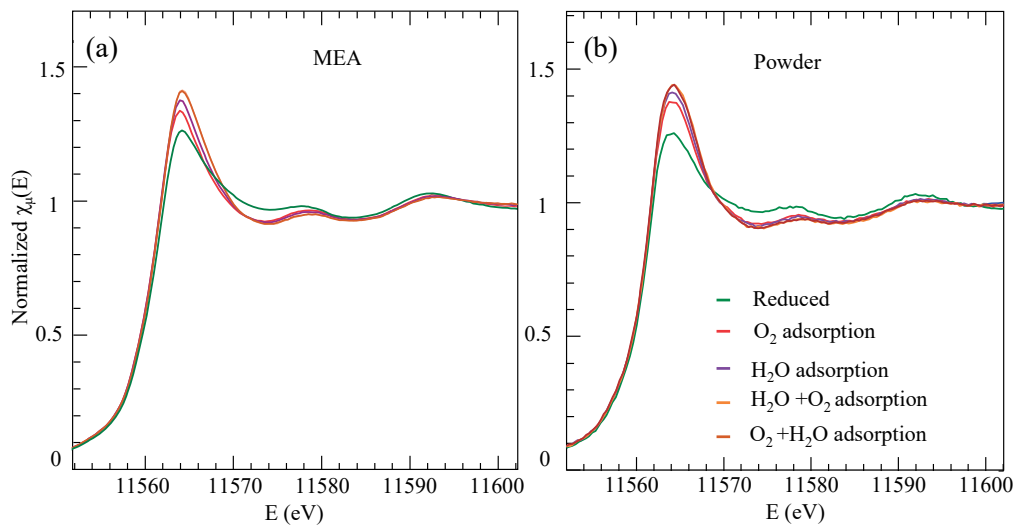


Fig.2. Pt ナノ粒子(Pt 2-3 nm)の還元条件、酸素吸着、水吸着、水+酸素(または酸素+水)吸着の(a)MEA カソード触媒 Pt L₃ XANES および(b)粉末状態における Pt L₃ XANES

今後の課題：

今回の結果を踏まえて、今後は電圧印加条件下におけるオペランド X 線吸収微細構造観察実験を行い、PEFC の正極に用いるカーボン担持白金ナノ粒子触媒の ORR 反応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).
- [4] 原田慈久 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014B), 2014B1657.