

硬 X 線光電子分光測定による酸化物系酸素還元触媒の電子状態解析 A hard x-ray photoelectron spectroscopy on electrocatalysts used for polymer electrolyte fuel cells

今井 英人, 松本 匡史, 宮崎 孝
Hideto Imai, Masashi Matsumoto, Takashi Miyazaki

日本電気株式会社 グリーンイノベーション研究所,
Green Innovation Res. Labs. NEC Corporation,

燃料電池触媒などの *in situ* 状態解析を実現するため、電気化学処理を行った電極を大気中に暴露することなく硬 X 線光電子分光の測定を試みた。予備的に行った白金系電極の測定では、深さ方向に異なる酸化数の酸化物が形成されていることが確認でき、触媒粒子内部の構造や電子状態の解析に有効であることが確認できた。

キーワード： 燃料電池触媒、白金代替触媒、硬 X 線光電子分光

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、白金使用量を低く抑えることが可能な構造制御した白金合金系触媒や、白金族を含まず、高活性・高耐久性を持つ酸素還元触媒の開発が求められている。

これらの触媒開発を効果的に行うには、触媒反応や劣化反応の詳細を知ることが必要であるが、電極材料は、酸素との反応性も高く、大気中に暴露した場合、正しい状態解析が可能でない場合も多い。本課題においては、特殊なプリパレーションチャンバーを準備することにより、電気化学処理を行った電極を大気中に暴露することなく硬 X 線光電子分光の測定[1]を試みた。

実験：

硬 X 線光電子分光(HAXPES)の測定は、SPring-8 BL46XU に設置されている X 線光電子分光装置を用いて実施した。測定原理確立のため、白金の平板状バルク電極(厚さ:1mm)を使用して、表面の酸化過程の詳細を調べた。白金電極は、研磨したのち、0.5 M H₂SO₄ 溶液中で活性化処理を行った。活性化処理を行ったのちは、可逆水素電極基準で、0.4 V に保持した。その後、1.4 V において、800 秒間酸化処理を行い、表面酸化物を形成した。処理電極は、大気中に暴露することなく、HAXPES 測定チャンバーに導入した。HAXPES の測定条件は次のとおりである。電極表面と分光器のなす角度(光電子の脱出角度 TOA)を変化させることで、最表面および内部の光電子を検出した。入射 X 線を 7.9499 keV、電極内部は TOA=80°、表面は TOA=8°として測定を行った。検出器のパスエネルギーは 200 eV、スリット幅は 0.5、Au 4f_{7/2} の結合エネルギーは 84 eV として校正を行い、光電子エネルギーを結合エネルギーに変換した。またスペクトルの解析を行うために、Shirley 法でバックグラウンド補正を行った。

結果および考察：

図 1 に 1.4 V で酸化処理を行った白金電極の HAXPES スペクトルを示す。Pt 4f コアレベル(TOA=80°)のスペクトルには、Pt、PtO、PtO₂ のスペクトルが観測された。TOA=80°から 20°に変化させて角度分解を実施すると、PtO₂ の割合が多くなることが確認され、内部から、Pt、PtO、PtO₂ の積層構造となっていると考えられる。これは、最表面の電解液/PtO₂ 界面での酸素拡散が酸化物形成の律速段階になっていることを示唆している。白金表面は、酸素や水の吸着、解離が容易に

起こりうるため、今回の大気非暴露の測定により初めて観測できたこと、また HAXPES を用いることにより電極内部の酸化過程の様子を観測することに成功した。

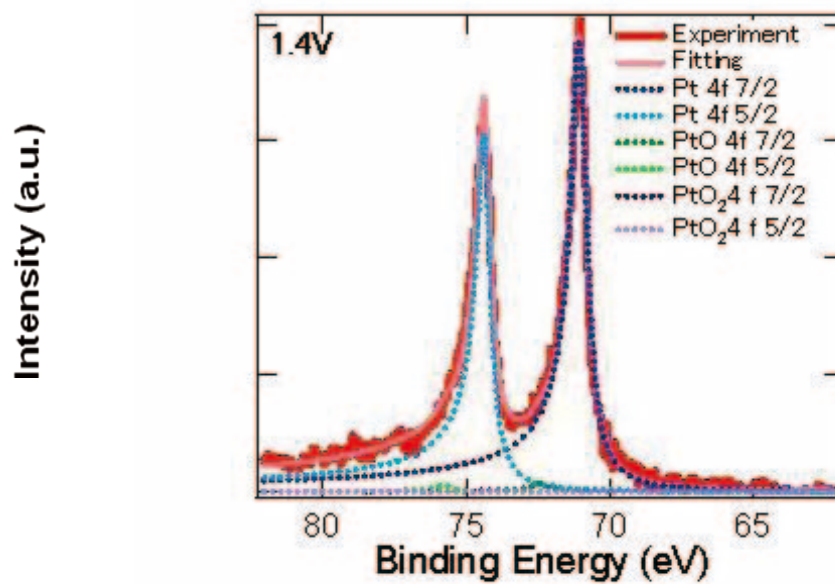


図1. 硫酸溶液中、1.4V で表面酸化を行った白金電極の Pt 4f スペクトル

今後の課題：

SPring-8 の高輝度放射光を用いた硬 X 線光電子分光測定装置と電気化学チャンバーを組み合わせることで、燃料電池の電極反応の状態を、大気非暴露で、また電極内部に至る構造変化を観測することに成功した。今後、構造制御した触媒や、酸化物系非白金触媒の解析に応用する予定である。

参考文献：

[1] <http://support.spring8.or.jp/haxpes.html>