

その場 X 線吸収微細構造による白金触媒と水和物の相互作用の解明 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ガス雰囲気下におけるその場 X 線吸収微細構造により、白金の電子状態・局所構造変化を調べた。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違いを捉え、さらに水 < 酸素 < 水+酸素の順にホワイトラインのピークエネルギーがシフトする様子も捉えられた。これらの結果から水吸着が酸素吸着に影響を及ぼすことを見出した。

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源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。トヨタ自動車は世界に先駆け、2014 年に燃料電池車の市販に乗り出した。しかし燃料電池システムを一般に広く普及させるためには、コスト削減、耐久性向上など、解決しなければならない課題が山積している。PEFC の正極には通常カーボン担持白金ナノ粒子触媒が使われているが、OCV が本来の水生成過程で期待される値 1.23 V より 0.2~0.3 V 程度低いという問題がある。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[1]、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。最近、Casalongue ら[2]は米国 SSRL で軽元素の分析に適した軟 X 線光電子分光を用い、酸素還元反応中に正極の白金触媒に結合した酸素種(酸素原子、水酸基、水分子)の挙動を観測することに成功した。彼らは白金触媒の表面原子に結合した酸素種を識別し、酸素還元反応の中間体は従来考えられていた通り水酸基であることを確かめた。さらに、白金表面原子のみに結合した非水和水酸基と、白金表面原子と水分子の両方に結合した水和水酸基の 2 種類が酸素還元反応中に共存しており、特に白金に結合した水分子の量が少ないと高起電力、高出力が得られることを報告した。これは逆に言えば、水分子の存在が活性化過電圧を生んでいることを表している。ただし、これらの実験は大気圧からは程遠い低圧環境下で行われている。白金表面上の水酸基は超高真空下 200 K 以上で全て脱離してしまう[3]ため、彼らの実験が燃料電池の実プロセスを模擬しているとは言い難い。また表面構造の安定性はガス圧力に依存し、活性化過電圧、濃度過電圧等に影響することが知られている[4]。そこで本課題では、各種ガス雰囲気下における X 線吸収端微細構造の観測により白金の電子状態・局所構造変化を捉え、活性低下の原因を探ることを目的とした。

実験：

図 1 に示す、BL14B2 において開発した XAFS 測定用 in situ cell を使用して、透過法で Pt L₃ XANES/EXAFS の測定を行った[5][6]。まず試料を in situ cell に装着し、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精密に制御しながら水・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 Pt L₃ XANES を測定した。測定試料は、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。粉末状試料と BN を混ぜ、pellet ではなく φ7 mm×L10 mm の石英製管中に約 3 mm の厚みで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。なお、Pt ナノ粒子は酸素、水等 が容易に吸着して Pt L₃ XANES が変化するため、測定 of 優先順位は反応性の高い小さい粒径の試料から順番に行った。

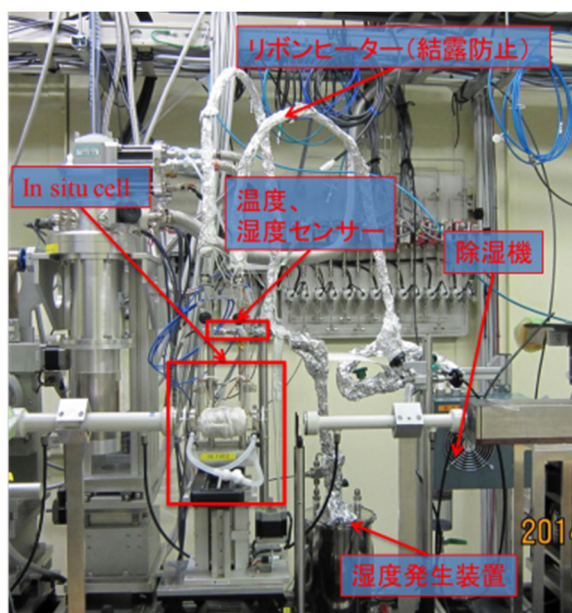


図 1. その場 XAFS 実験の様子

結果および考察：

In situ cell を使用して、水素雰囲気中(10% H_2 +90% He)で 200°C で還元した各試料の Pt L₃ XANES 測定結果を図 2(a)に示す。Pt foil 標準試料と比べてホワイトラインの高さはほぼ同じであることがわかる。また図 2(d)に大きな比表面積を持った Pt 2-3 nm の例で示すように、還元処理を行った緑線の EXAFS スペクトルは 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。図 2(b)は 酸素吸着条件下で測定した Pt L₃ XANES スペクトルである。同じ種類の試料で比較すると、粒径が小さい試料で ホワイトラインが高くなることから、粒径が小さい試料の方が酸素が吸着し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も矛盾しない。一方、同じ粒径で異なる種類の試料(Pt_3Co 、Pt)を比較すると、 Pt_3Co の方がホワイトラインが低くなるため、Pt 試料の方が酸素を吸着しやすいことがわかる。図 2(c), (d)に、最も大きい比表面積を持つ Pt 2-3 nm について、還元条件、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させた時の Pt L₃ XANES および EXAFS スペクトルの変化を示す。EXAFS スペクトルでは 酸素、水吸着による Pt-O ピークの増加や Pt-Pt ピークのシフト等は見られないが、Pt L₃ XANES のホワイトラインの高さに違いがみられる。水 < 酸素 < 水+酸素の順にホワイトラインのピークエネルギーがシフトする様子も捉えられている。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、さらに酸素と水を同時に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。一方で、酸素のみ、水のみ吸着による変化から予想される「酸素+水」の変化に比べて、酸素・水共吸着による XANES の変化が小さいことから、一部のサイトが水・酸素の両方を吸着できるサイトとして働いており、共吸着では一定比で酸素と水がついているものと考えられる。これらの結果は、発電の生成物である水が触媒性能に与える影響を考える上で直接的な情報を与えていると考えられる。

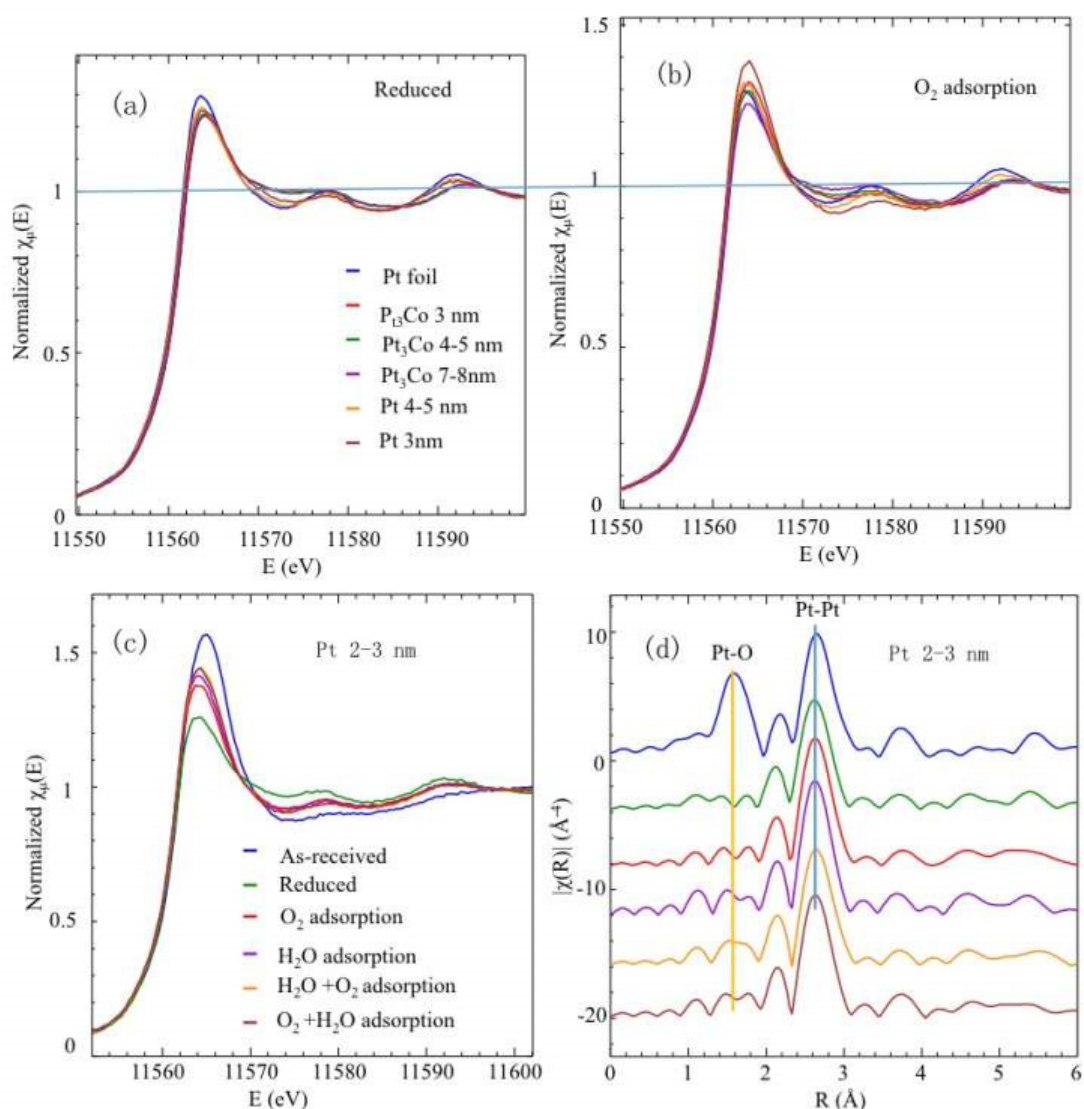


図 2. (a)全試料の還元された状態、(b)酸素吸着した状態の Pt L₃ XANES スペクトル、Pt ナノ粒子(Pt 2-3 nm)の還元条件、酸素吸着、水吸着、水+酸素(または酸素+水)吸着の(c)Pt L₃ XANES 及び(d)EXAFS スペクトル

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] G. Zimbitas et al., *J. Chem. Phys.* **128**, 074701 (2008).
- [4] M. Salmeron, R. Schlögl, *Surf. Sci. Reports* **63**, 169 (2008).
- [5] T. Honma, et al., *AIP conf. Proc.* **1234**, 13 (2010).
- [6] 平山明香 他、利用報告書, 2007B1950.