

すれすれ入射 X 線回折法による固体高分子形燃料電池用 Pt 系電極触媒における電解質/電極界面反応機構の解明

In-situ GIXD Study on Electrolyte/Pt-Based Electrode Interface of PEFC Cathode Electrodes

内山 智貴, 山本 健太郎, 内本 喜晴

Tomoki Uchiyama, Ryusei Yamaguchi, Kentaro Yamamoto, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本課題では Pt 上に形成する酸化物層の構造・厚みをすれすれ入射 X 線回折法により捉えることで、その結晶構造を決定することを試みた。

キーワード： すれすれ入射、固体高分子形燃料電池

背景と研究目的：

2025 年頃に投入される燃料電池自動車において、発電性能を現行比で 10 倍程度向上させる技術や触媒の貴金属使用量を 1 台あたり数 g 程度まで低減させる技術が求められている。これまで、燃料電池内部における反応及び物質移動現象の理解が進み、各種運転条件下における発電損失の要因分析技術は大幅に進歩してきている。しかしながら、低コスト化に繋がる燃料電池の性能向上、耐久性の向上といった、今後の燃料電池技術の大規模な普及に向けて、未だ大幅な技術向上が必要とされている。

質量活性の飛躍的向上と耐久性向上を両立できる手法として、コアシェル触媒技術が注目されている。これは触媒反応に必要な表面近傍に白金原子を配置して、質量活性を高める技術である。これまでのコアシェル触媒の研究においては、EXAFS、XANES による触媒の局所構造、電子構造が解明されつつあるが、高電位領域で生成する酸化物の構造がわかっていない。結晶構造の決定には X 線回折法が最も適していると考え、電解質と Pt の界面に生じる酸化物層をすれすれ入射 X 線回折法により捉えることで、その結晶構造を決定することを目的としている (Figure 1)。

実験：

界面を顕在化した試料を作製する必要があるため、単結晶基板上に Pt あるいは Pt-Ni をスパッタリング法により成膜し、モデル触媒電極を作製した。すでに偏向電磁石光源ビームラインでは、電解液の X 線吸収の影響により、計測に必要な X 線強度が得られないことが予備実験で判明しており (2018A1592 等)、アンジュレータービームラインでの計測が必要不可欠である。また斜入射配置のため、ビーム径の小さい X 線の利用が必要と考え、BL46XU を利用した。

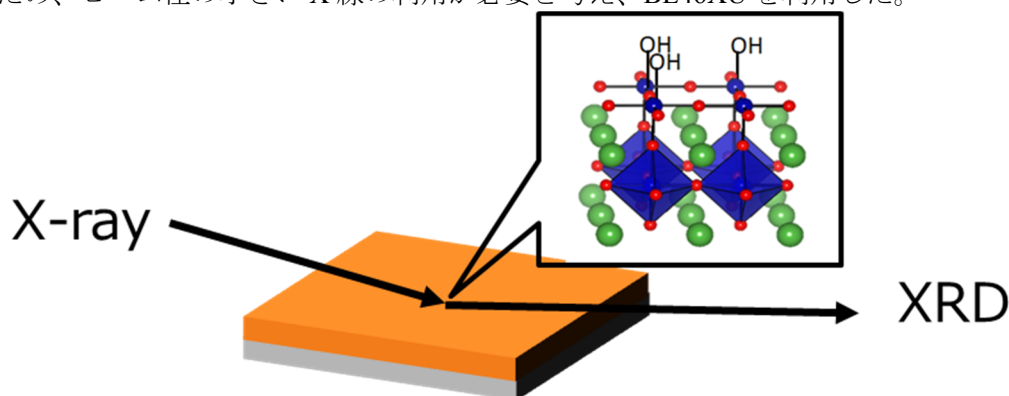


Figure 1 すれすれ入射 X 線回折法の模式図

結果および考察：

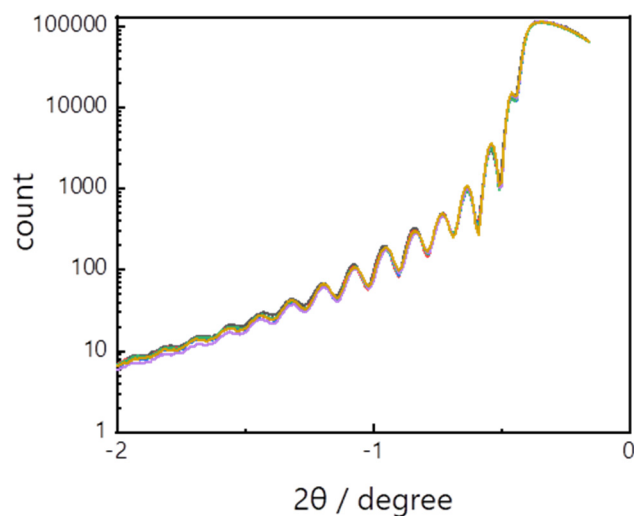


Figure 2 XRR 測定結果の一例

基板上に形成した Pt 薄膜を全反射条件で X 線回折を計測したところ、偏向電磁石の BL よりも X 線の強度が強いため、X 線の吸収の影響は緩和された。しかし、依然として溶液からの散乱が大きく、低角領域における試料由来の信号が埋もれてしまうことがわかった。一方、X 線反射率測定 (Figure 2) には成功し、この電位依存性から酸化物層の厚みについての情報が得られると考えられる。

今後の課題：

XRD や XRR と同時に XAFS スペクトルが計測できるような計測系を確立し、Pt の構造と電子状態を同視野で計測することを検討する。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 小金澤様に変にお世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。