



燃料電池用触媒の電子構造解析（１）

内山 智貴，松永 利之，山本 健太郎，内本 喜晴
京都大学

キーワード：固体高分子形燃料電池，光電子分光法，Pt 触媒

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）のカソード触媒として用いられている Pt の使用量低減・高活性化・耐久性向上は、PEFC の社会的普及には必要不可欠である。PEFC の電極触媒として Pt ナノ粒子触媒が用いられているが、近年ではその使用量の低減が求められている。近年では、窒素ドーパ担体と Pt の相互作用が Pt の活性を高めることが報告されている。一般に、Pt 上で酸素還元反応を支配するのは、 O_2 の吸着、O-O 結合の解離であることが知られており、両方とも Pt から吸着質への電荷移動を必要とする。炭素担体上の Pt ナノ粒子の場合、Pt から炭素担体にも電荷を供与するため、 O_2 への移動電荷量は減少し、 O_2 の吸着エネルギーを減少させる。これに対し、窒素ドーパ炭素担体上の Pt ナノ粒子の場合、窒素種は Pt に電子を供与する。この場合、Pt の電子が O_2 により多く移動し、O-O 結合距離を伸長し、不安定化することで O-O 結合の解離が促進されると考えられている。

Pt の電子構造を解析する手法として X 線吸収分光法がオペランド解析を含めて様々に行われてきている。しかし、XAFS から得られる情報はフェルミ準位直上の非占有軌道の情報である。光電子分光法はフェルミ準位直下の占有軌道の情報をダイレクトに取得できる手法であり、XAFS と相補的に用いることで Pt の電子構造の解明が初めて可能になる。そこで本実験では、高分解能 XPS 測定により標準的なカーボン担体 Pt 触媒並びに窒素ドーパカーボン担体 Pt 触媒の電子状態を光電子分光により解析した。

2. 実験内容

BL7U において光電子分光測定を行った。測定用試料は、試料粉末を細かい溝を掘った In 箔に埋め込むことで作製した。スペクトルの測定は、主に C, O の 1s、Pt 4f、価電子帯近傍について行い、光電子の運動エネルギーが約 170 eV となるように入射 X 線のエネルギーを変えて測定を行った。

3. 結果および考察

Figure 1 にカーボン担体 Pt 触媒（Pt/Carbon）並びに窒素ドーパカーボン担体 Pt 触媒（Pt/N-doped Carbon）の Pt 4f XPS スペクトルを示す。標準触媒である Pt/Carbon に比べて Pt/N-doped Carbon は、高 Binding Energy 側にシフトしており、Pt が電子不足になっていること、すなわち N と Pt が相互作用していることがわかった。一方で、N は Pt への電子供与を行う役割であり、Pt 4f のシフト方向としては本結果と逆方向へのシフトが予想される。この矛盾は、Pt から N への逆供与によって説明できると考えられる。今後は、N の XPS ならびに XAFS 分析を詳細に行う予定である。

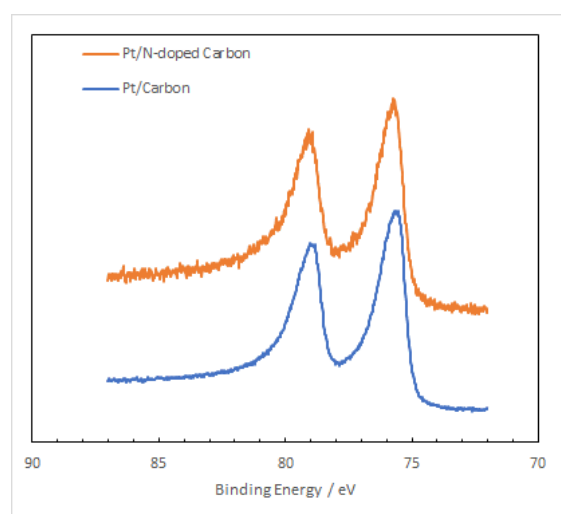


Figure 1 カーボン担体 Pt 触媒並びに窒素ドーパカーボン担体 Pt 触媒の Pt 4f XPS スペクトル