



燃料電池用電極触媒の異なる印加電圧の Pt 酸化数の変化

神野 凜, 根岸 真由, 才田 隆広
名城大学

キーワード：燃料電池, 電極触媒, In-situ XAFS

1. 背景と研究目的

近年, 固体高分子形燃料電池 (PEFC) の更なる普及に向けて, 高活性・高耐久性だけでなく高い Pt 利用率を有する電極触媒の研究開発が行われている. Pt 利用率を評価するうえで, 電気化学的活性表面積 (ECSA) が評価基準の一つとして挙げられる. しかし, 一般に ECSA は白金ナノ粒子の表面に吸着した水素の電荷量から算出するため, PEFC 作動時に酸素分子が吸着して還元反応を生じる活性表面積と必ずしも一致しない. そこで我々は, White line の高さが酸素分子の吸着に対して鋭敏に反応することに着目し, White line の高さから酸素還元反応に利用されている Pt 表面積を算出することを目的としている. これまでに触媒担持量が, 規定量, 規定量の半量および規定量の 10 倍量となる 3 種類の試験電極を作製し, in-situ XAFS 法により評価を行い, 酸素還元反応に使われている Pt 表面積の算出を行ってきた. その結果, Pt が酸化する電位における White line の高さから, 露出比 Pt 表面積を推測する手法を見出した. 一方で, 酸素還元反応が進行している状況での反応表面積の算出は行えていない. そこで本実験では, Pt 触媒における反応表面積の算出を目的とし, 反応律速が支配的な電位での in-situ XAFS 測定を実施した.

2. 実験内容

市販の電極触媒である Pt/C は, 田中貴金属工業製の触媒粉末 (TEC10E50E) を利用した. 本実験では, FCCJ プロトコルの規定量である $17.3 (\mu\text{g-Pt}) \text{ cm}^{-2}$ の試験電極を作製した. この作製した試験電極に対して, 三極式電解セルを用いて 600 mV, 800 mV, 900 mV, 950 mV, 1000 mV の電位を印加した. この電位印加時に XAFS 測定を行った. XAFS 測定は BL11S2 で行い, 検出器には 7 素子 SDD を用いた. また, 電解セル及び周辺からの散乱 X 線をできる限り除去するために, ソーラースリットを検出器直前に配置した. XANES 領域のみで約 30 min/スペクトルとした.

3. 結果および考察

図 1 に酸素流通下の印加電位を変化させた際の Pt L_3 端付近の XANES スペクトルを示す. Pt が還元される 600 mV では White line の高さが最も低く, 電位の上昇とともに White line 高さが増加する傾向にあった. これは, 最表面の Pt 原子が, 段階的に酸化されることに起因する. しかし, 950 mV 以上では, 900 mV を印加した際よりも White line 高さが減少した. 現状では, この要因として, 高電位保持により一部の Pt が溶出・凝集を起こしたことを考えている. 実際に, SEM 観察から, in-situ XAFS 実験後の触媒粒子が僅かに肥大化していることを確認している.

今後, 950 mV 以下の White line 高さを用いて反応律速から拡散律速へと変化する際の Pt 表面積変化を算出する予定である.

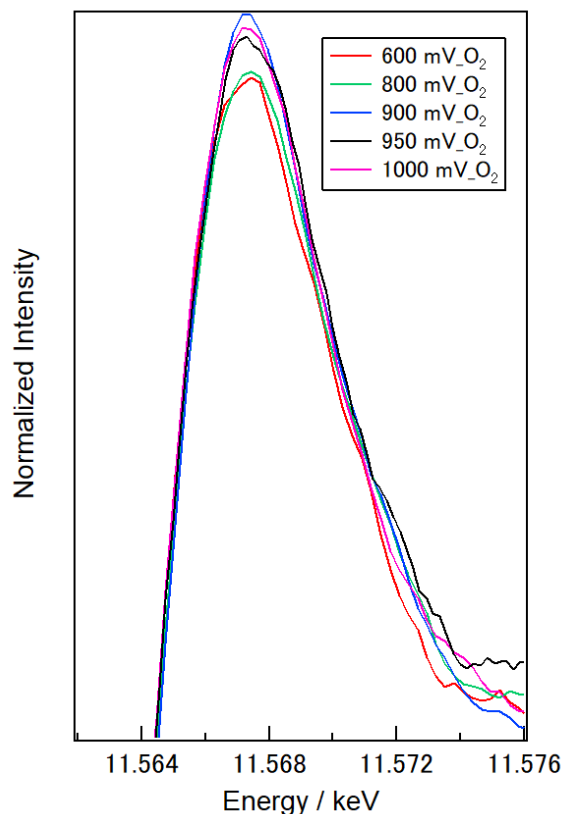


図 1 酸素流通下の印加電位を変化させた際の Pt L_3 端付近の XANES スペクトル.