

in-situ XAFS測定による白金触媒の酸素還元反応

パナソニック株式会社 銭谷 勇磁

zenitani.yuji@jp.panasonic.com

触媒や電池反応における電子の授受およびイオンの移動など、材料の酸化・還元反応や電子状態のダイナミクスを直接観測する方法として、非破壊・非接触でその場観察が可能なXAFS法は非常に有効な手段である。そこでin-situ XAFS測定セルを試作し、BL16B2において燃料電池におけるカソードでの酸素還元反応について直接観察を試みた。

試作したin-situ XAFS測定セルの構成図と測定時の様子をFig.1とFig.2に示す。測定には $2\text{mg}/\text{cm}^2$ の白金担持カーボンが塗布されているカーボンペーパーを用いた。溶液には $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用い、大気より酸素供給を行った。開回路電圧ではPt-O結合が観測されたのに対し、電極電位を卑なる電位に変化させるに従って、酸素還元反応に伴うPt-OH等の結合が増加するとともに、白金の微細構造変化が観測された。

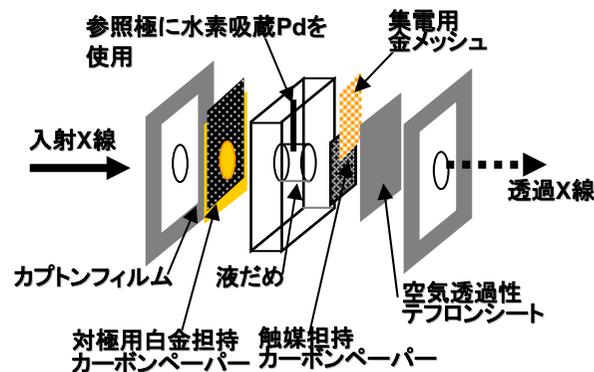


Fig.1 in-situ XAFS測定セル構成図

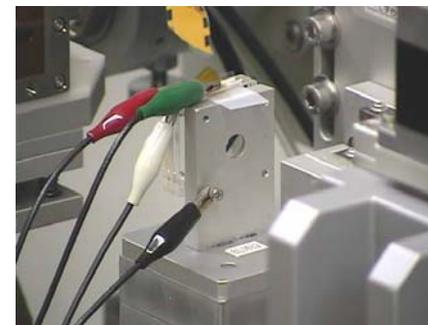


Fig.2 in-situ XAFS測定の様子

In-situ XAFS測定による 白金触媒の酸素還元反応

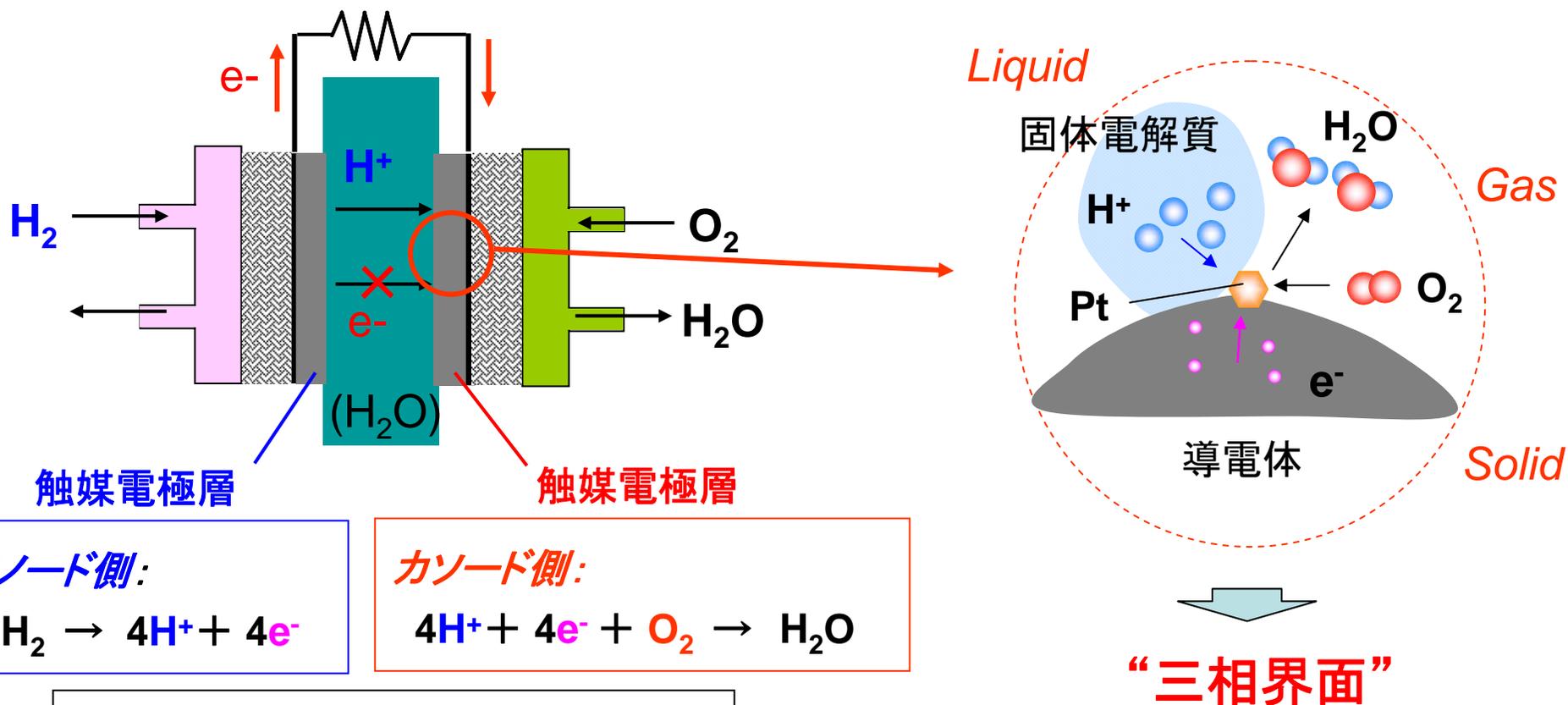
銭谷 勇磁、田尾本 昭、鈴木 信靖、尾崎 伸司*

パナソニック株式会社 先端技術研究所

*パナソニック株式会社 マテリアルサイエンス解析センター

第6回 SPring-8産業利用報告会 2009年9月3日
@東京ステーションコンファレンス

燃料電池の本格普及に向けて白金クライシスに対して、白金利用効率向上が急務



アノード側:



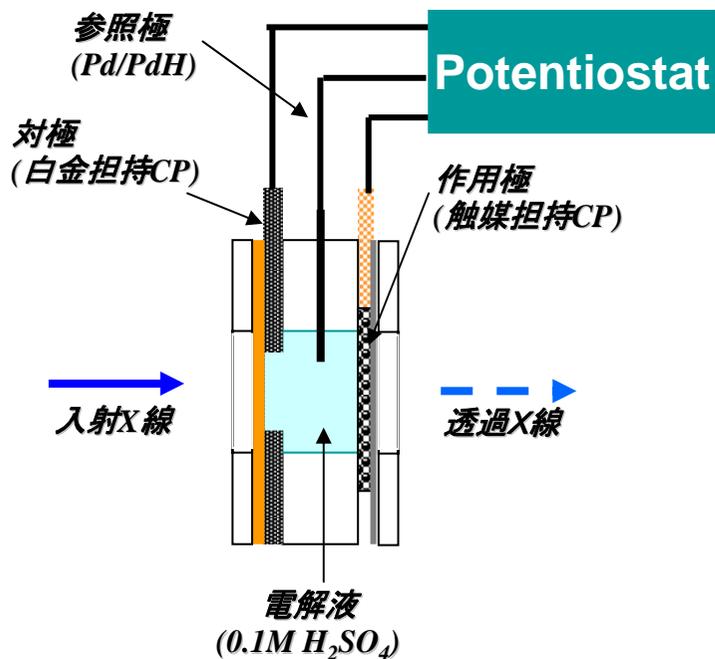
カソード側:



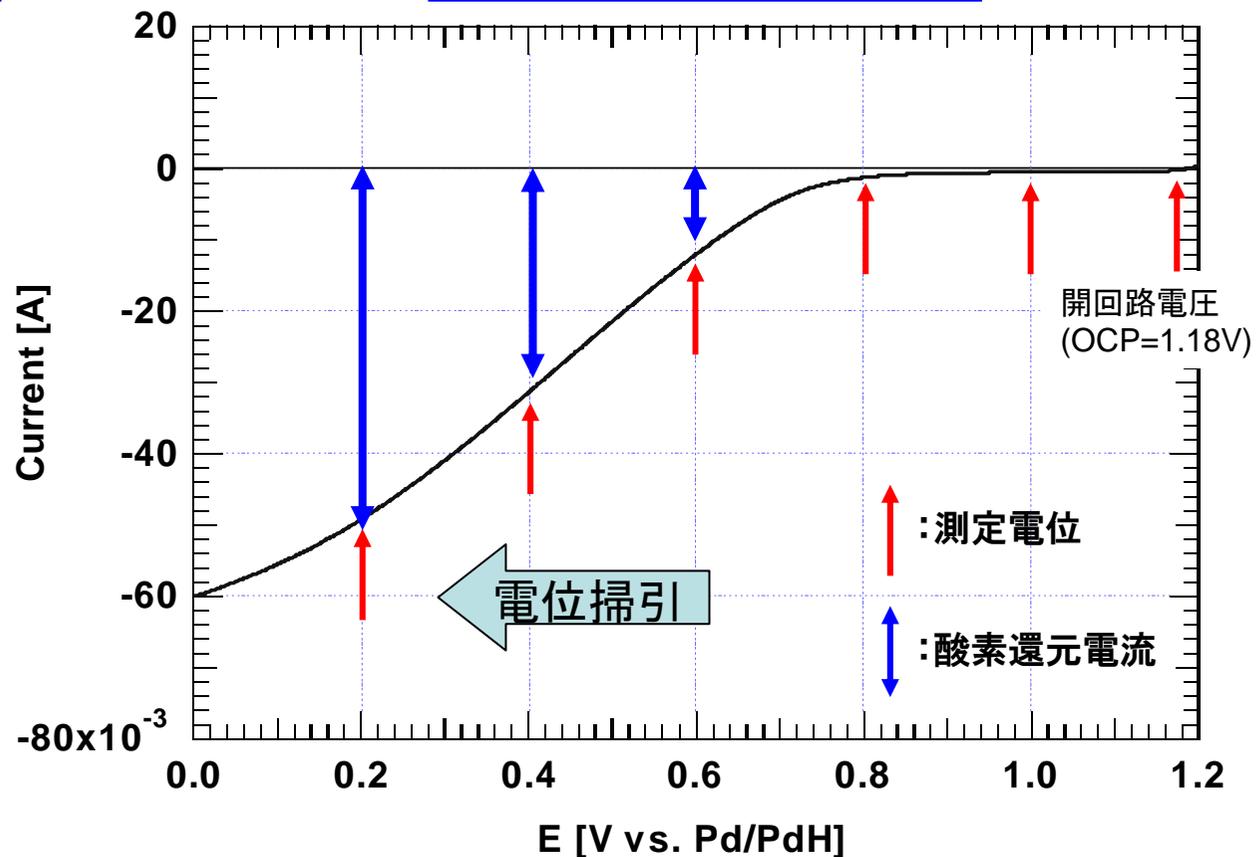
●燃料電池での酸素還元反応に伴うPt触媒反応ダイナミクスの直接相関を観測する

in-situ 測定セルの構成

in-situ 測定セル構成図

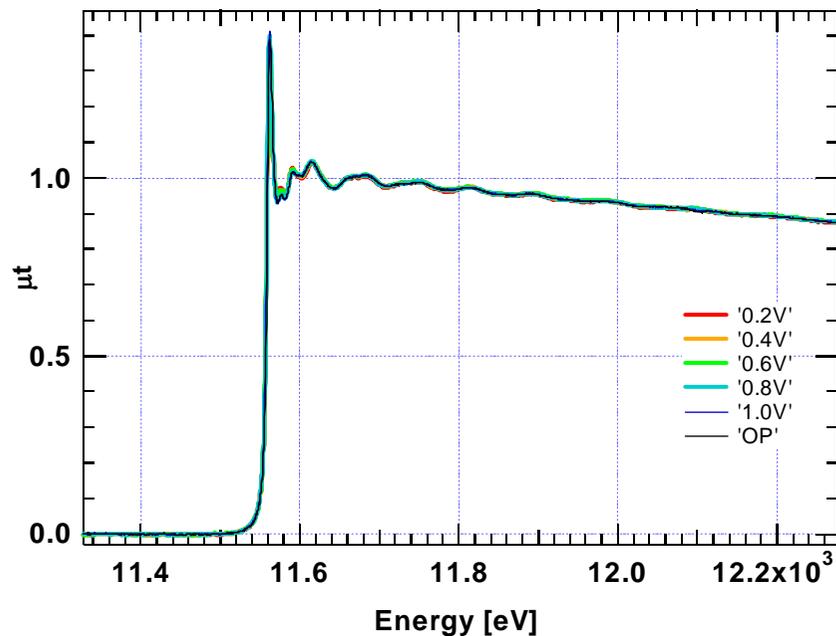


in-situ 測定セルCV測定



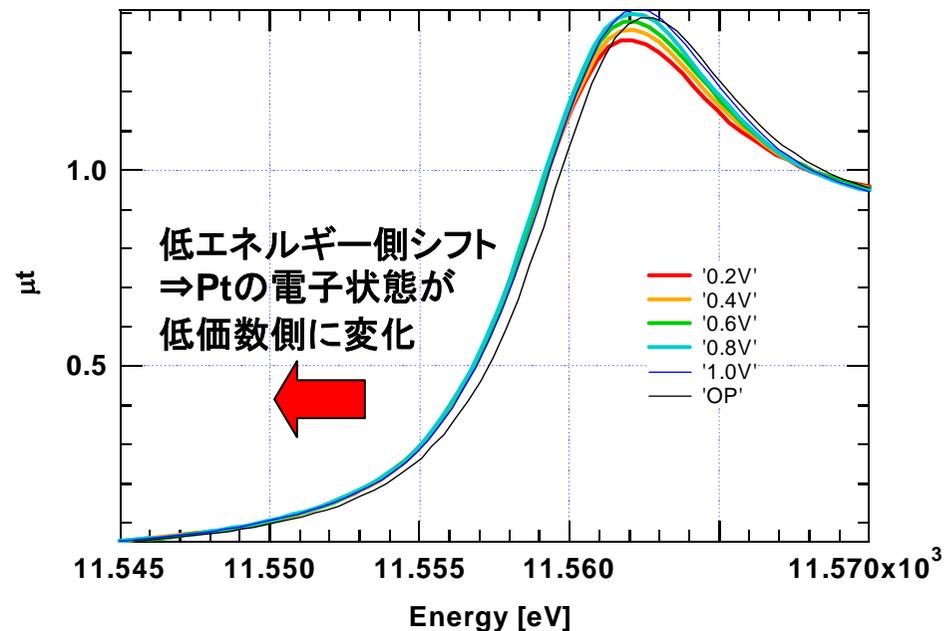
- Pt触媒電位を変化させ酸素還元反応状態を実現
- 開回路電圧(OP)と各測定電位でのin-situ XAFS測定を行い、酸素還元反応に伴うPt触媒上でのダイナミクスを直接観測する

XAFSスペクトル



in-situセルを用いた各電位でのXAFSスペクトルはEXAFS領域まで比較的良好に確認

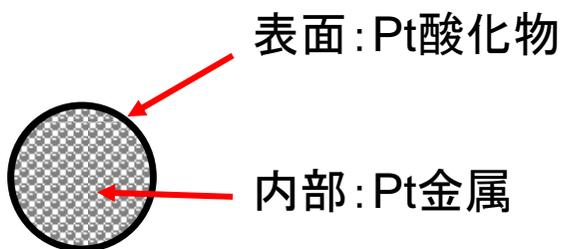
XANESスペクトル



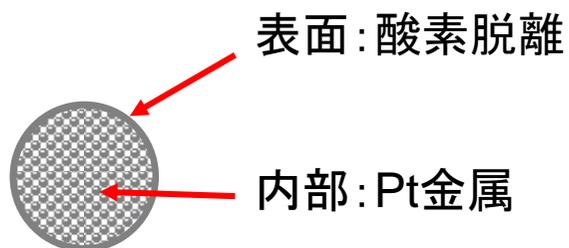
Pt吸収端は、電圧印加に対して低エネルギー側にシフト → 酸化されたPtの還元反応に対応

解析結果からのPt触媒粒子構造(電位掃引時)

Pt触媒粒子の電位掃引前の状態

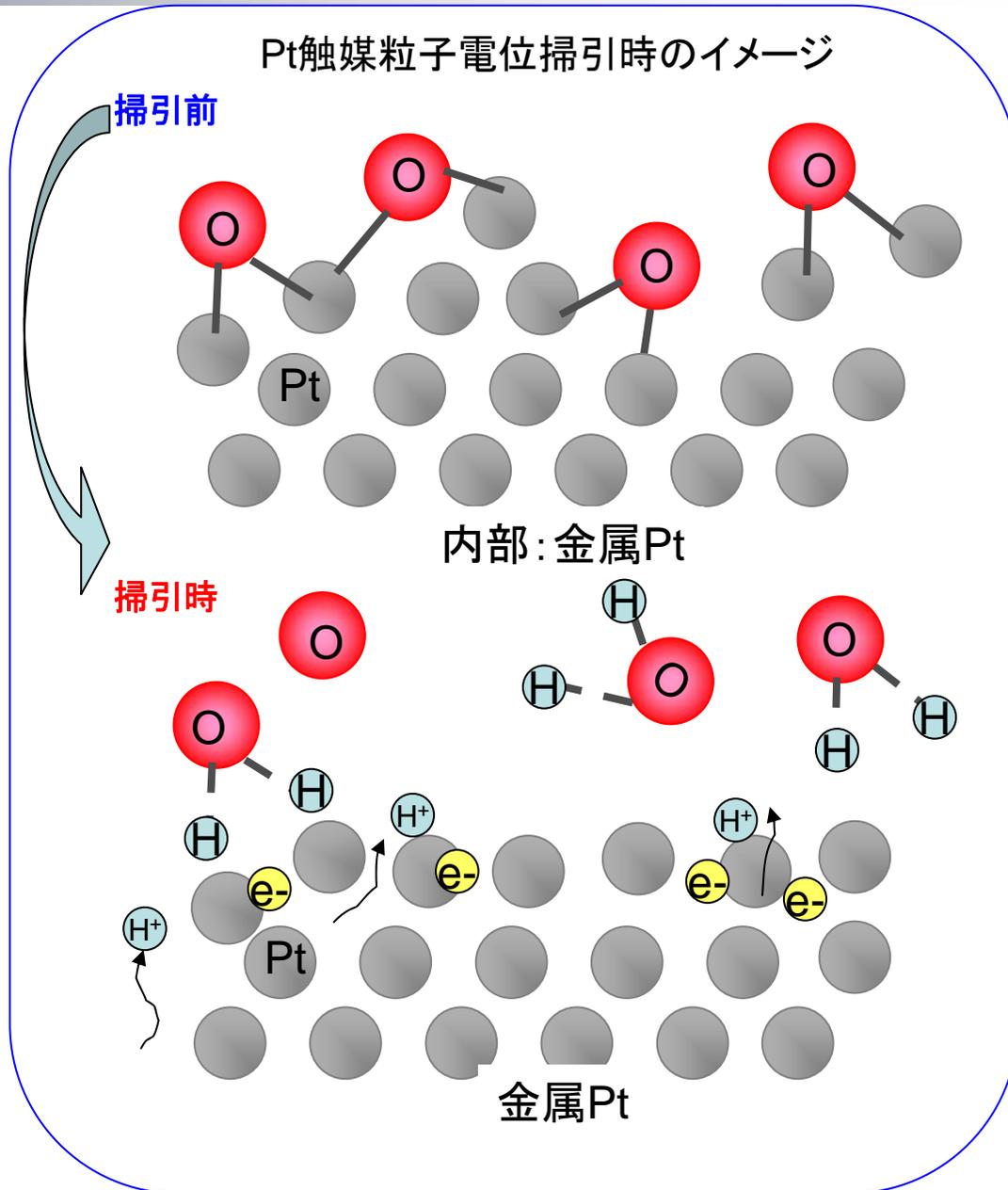


Pt触媒粒子の電位掃引開始時の状態



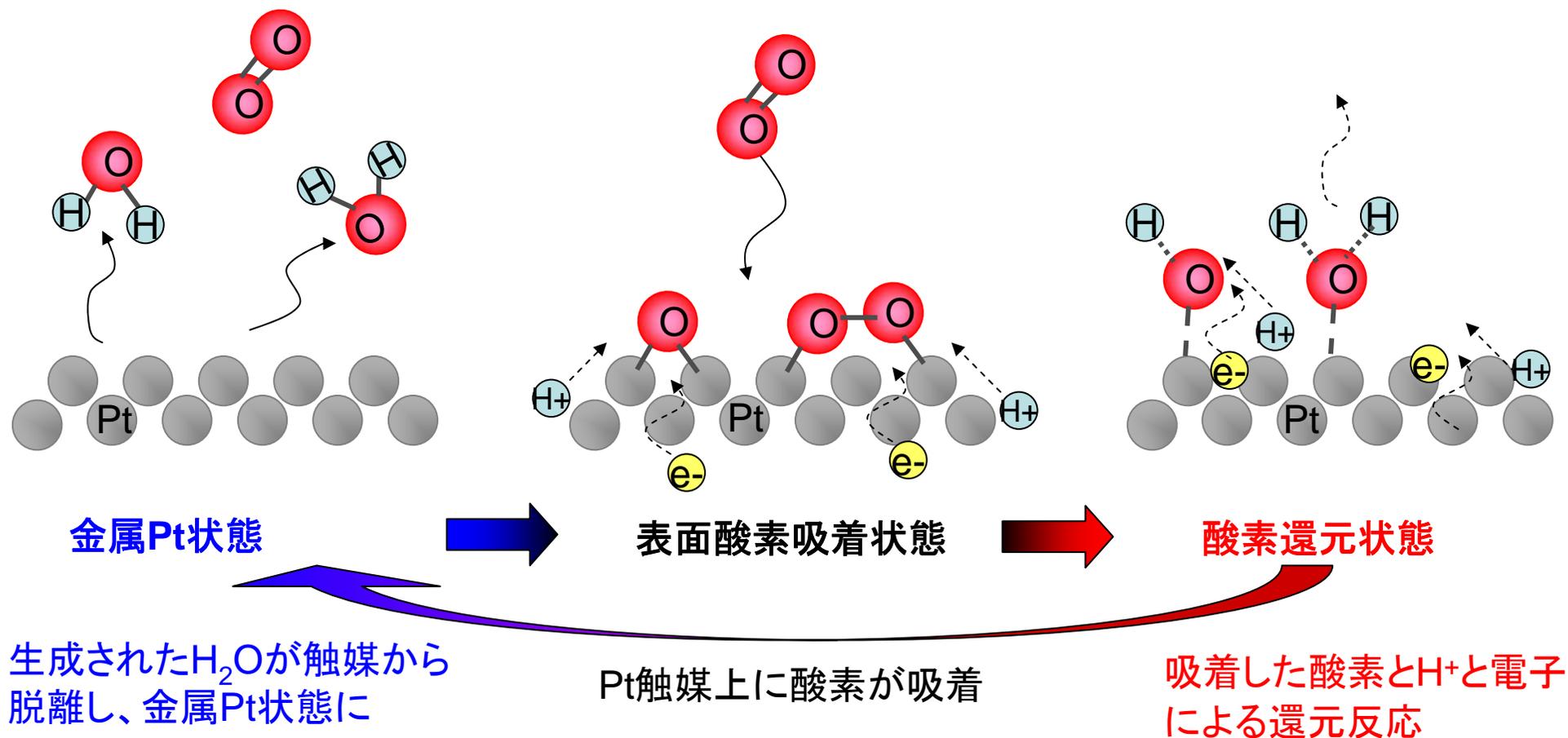
- 表面構造
電位印加と同時に酸素が脱離
- 内部構造
金属Pt
- 粒子構造
酸化物の酸素が脱離し、粒子全体が金属Pt

Pt触媒粒子電位掃引時のイメージ



解析結果からの酸素還元反応サイクル

Pt触媒粒子上の酸素還元反応サイクルのイメージ



- 反応サイクルを繰り返す
- 反応サイト数は変化しない、
- 反応回数が増減で、酸素還元電流値が決定する

in-situ 測定セルを用いた白金触媒の酸素還元反応測定

- ・ 簡易な触媒反応セルを用いて三相界面における白金触媒の酸素還元反応の XAFSスペクトルを得ることが可能

in-situ XAFS測定による酸素還元反応過程の観測

- ・ 酸素還元反応状態と触媒の表面状態での相関を示すXAFSスペクトルが得られた
- ・ 半定量的に触媒表面における酸素吸着・解離を観測していると考えられる

今後、三相界面における白金触媒の
酸素還元反応ダイナミクスをより定量的に議論していきたい