

高活性と高耐久性を兼ね備えた固体高分子形燃料電池用触媒の HAXPES による電子状態解析 Electronic States of Highly-Active and Highly-Durable Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cell Analyzed by HAXPES

柿沼 克良^a, 松本 匡史^b, 与儀 千尋^b, 須田 耕平^a, Chauhan Shipra^b, 犬飼 潤治^a
Katsuyoshi Kakinuma^a, Masashi Matsumoto^b, Chihiro Yogi^b, Kohei Suda^a, Chauhan Shipra^b, Junji Inukai^a

^a山梨大学, ^b(株)日産アーク

^aUniversity of Yamanashi, ^bNissan ARC, Ltd.

申請者らのグループでは、連珠構造を有する導電性セラミック担体酸化物担体を開発して、燃料電池に用いている。新規開発酸化物担体を用いた場合、燃料電池は高い発電性能と高い耐久性を示した。白金ナノ粒子触媒と導電性セラミック担体酸化物担体との相互作用を解析するために、HAXPES 測定を行った。その結果、担体金属元素のみならず、ドーパント元素の電子状態に関しても、新たな知見が得られた。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、触媒、酸化物担体、ドーパント、HAXPES

1. 背景と研究目的

これまで申請者のグループは、固体高分子形燃料電池用触媒のカーボンに代わる新たな担体として、連珠構造を有する導電性セラミック担体を世界に先駆けて開発した [1-5]。セラミックス担体に担持した Pt 触媒は、市販 Pt カーボン触媒と同等以上の活性を示した。更に、起動停止モード(高電位での電位サイクル)にて、セラミックス担体に担持した Pt 触媒は市販 Pt カーボン触媒の数百倍の耐久性を示した。

導電性セラミックに担持された Pt 触媒では、その電子的な相互作用がカーボンに担持された Pt 触媒の場合と大きく異なると考察されている。これは、触媒と担体の電子状態、触媒-担体界面の電子状態が異なるため、活性や耐久性の向上要因と密接に関係していると考えられている。

HAXPES 測定は、固固界面の電子状態の情報を得るための大変特徴的な手法である。今回、申請者らは、ケミカルシフトから、電子状態の違いやドーパントの価数変化を測定し、導電性・触媒活性に与える影響を明らかにすることを目的として、加熱ガスで処理した Pt/Nb-SnO₂ 及び Pt-Ta-SnO₂ 触媒の HAXPES 測定を行った。

2. 実験

1. 触媒粉末ディスク試料の作製

測定用試料粉末ディスクは、火炎法にて事前に山梨大学で作製した[1-5]。合成した直径 20 nm 程度の導電性セラミックス担体に、コロイド法にて Pt ナノ粒子を担持(担持量 15wt%)した。測定用ディスクは、一軸加圧プレスにて加工した。ディスク直径は 10 mm とした。作製した触媒の組成並び分散性は ICP と TEM で確認した。

以下の触媒の各元素の HAXPES 測定を行った。

1. Pt 担持 Ta ドープ SnO₂ 触媒
2. Pt 担持 Nb ドープ SnO₂ 触媒
3. Pt 担持 CB 触媒
4. Ta ドープ SnO₂
5. Nb ドープ SnO₂

2. 触媒粉末ディスク試料の前処理

測定用試料粉末ディスクの前処理は、加熱炉内にて 4%水素雰囲気下、加熱冷却することで、山

梨大学で行った。前処理した触媒は大気に曝すことなく、移送用の専用セルに封入した。

SPring-8 においては、必要に応じて、前処理用電気炉にて熱処理 (150°C 4%水素中 2 時間) を実施した。

3. HAXPES 測定

移送用の専用セルに封入された各試料は、BL46XU の既存のグローボックス内にて開封され、HAXPES 測定装置へ移送された。入射光には 8 keV の硬 X 線を用い、光電子の検出は、感度並びにエネルギー分解能が高いビームライン既設の検出器 (Scienta Omicron 製 R-4000) を用いた。

3. 結果

図 1 に、Pt 担持量を増やした時の Pt/Nb-SnO₂ 中の Pt スペクトルを示す。Pt 担持量が増えるとピークは低エネルギー側にシフトした。一方、Sn スペクトルは、Pt の増加により 0 価の増大が観察された (図 2)。また、Nb および O スペクトルのピークシフトは観察されなかった。Ta-SnO₂ および C 担体触媒の結果とも合わせ、担体・ナノ Pt 粒子間の電子的相互作用を検討している。

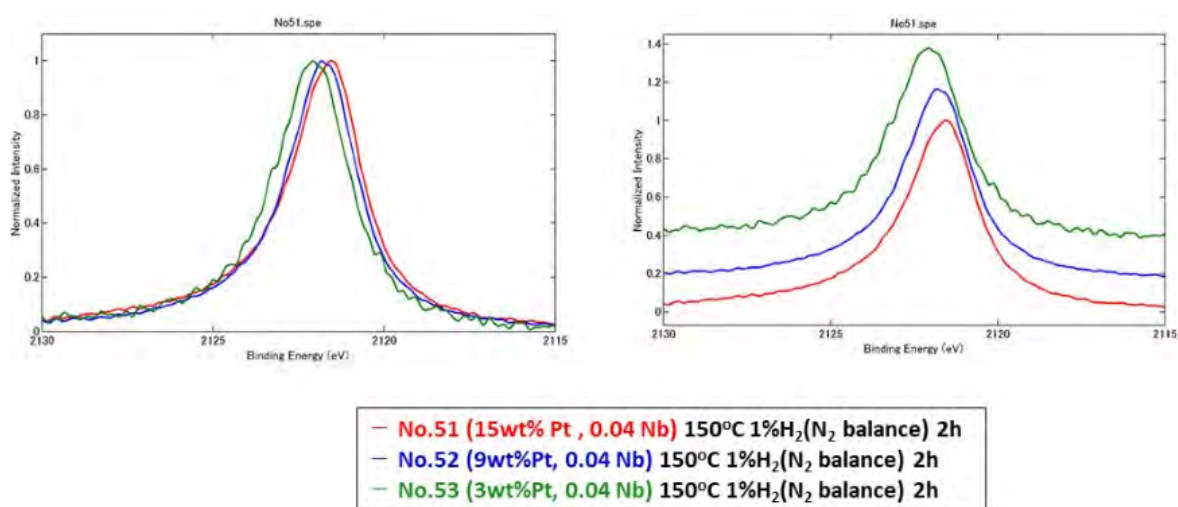


図 1. Pt 担持量を増やした時の Pt/Nb-SnO₂ 中の Pt スペクトル。

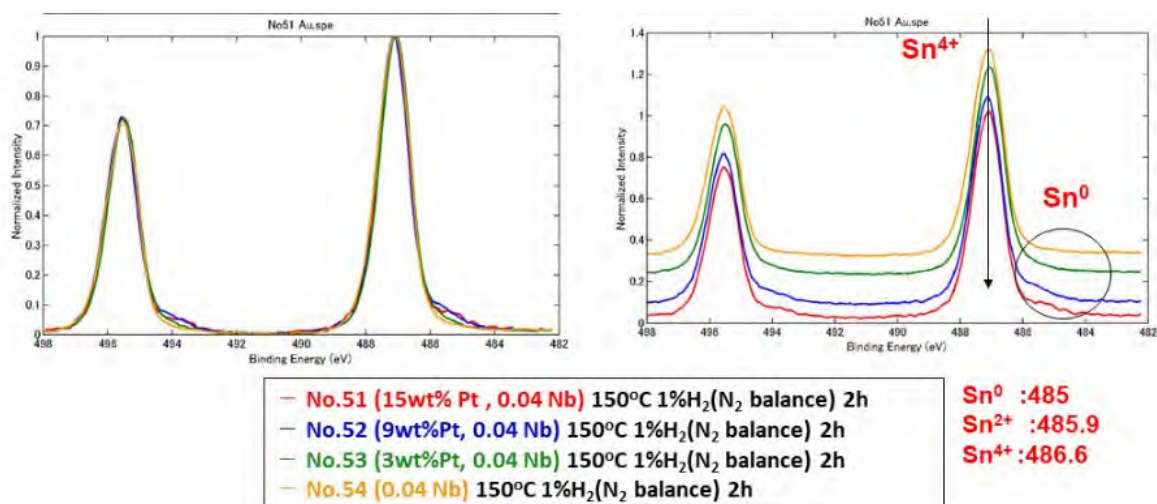


図 2. Pt 担持量を増やした時の Pt/Nb-SnO₂ 中の Sn スペクトル。

4. 今後の課題

導電性セラミックに担持された Pt 触媒とカーボンに担持された Pt 触媒の電子的な相互作用を比較することで、触媒活性の向上因子、耐久性の向上要因を明らかにすることを計画している。

参考文献

- [1] Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Hara, M. Watanabe, and M. Uchida, *J. Power Sources*, 280, 593-599 (2015).
- [2] H. Shintani, Y. Kojima, K. Kakinuma, M. Watanabe, and M. Uchida, *J. Power Sources*, 294, 292-298 (2015).
- [3] Y. Senoo, K. Taniguchi, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki, and M. Watanabe, *Electrochem. Commun.*, 51, 37-40 (2015).
- [4] K. Kakinuma, I. Kim, Y. Senoo, H. Yano, M. Watanabe, and M. Uchida, *ACS Appl. Mat. & Int.*, 6, 22138-22145 (2014).
- [5] Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki, and M. Watanabe, *RSC Adv.* 4, 32180-32188 (2014).