

(様式第4号)

光電子分光法および軟 X 線吸収分光法による 燃料電池用電極触媒の表面状態分析

Surface Studies of Electrocatalyst for Fuel Cell with Valence-band Photoemission Spectroscopy and Soft X-ray Absorption Spectroscopy

畑中達也、高橋直子、荒木暢

Tatsuya Hatanaka, Naoko Takahashi, Tohru Araki

(株)豊田中央研究所

Toyota Central Research and Development Labs. INC.

1. 概要

軟 X 線 PES および NEXAFS を用いて、標記電極触媒の表面状態の解析を試みた。 $h\nu = 90\text{eV}$ の軟 X 線を用い、清浄化処理した Pt 板で文献値とほぼ同様の電子状態を検出することができた。他方、白金担持カーボンや未清浄化処理の Pt 板では有意なシグナルを検出できなかった。

(English)

The surface structure of PEFC electrocatalyst was evaluated by soft X-ray PES and NEXAFS. The observed electronic structure was consistent with literature when Ar-sputtered platinum plate with 90eV soft X-ray incident beam was used. Meaningful results were not obtained from platinum supported carbon and as received platinum plate.

2. 背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池は、電極触媒に高価な Pt を用いるため、その使用量を低減することが普及のカギと考えられている。Pt 使用量を軽減する高活性な電極触媒の探索のためには、その反応機構の解明が重要であることから、実験的および理論的アプローチが盛んに行なわれている。

現在、最も受け入れられている Pt 電極触媒の活性指標は、d バンドセンターと呼ばれる、フェルミレベル近傍の電子密度の代表値である。これまでに、モデル系であるバルクの Pt および Pt 合金に関して、実験的および理論的にこの値が触媒活性とよい相関を示すことが報告されている 1)2)。

本研究は、実触媒である Pt/C について実験的にフェルミレベル近傍の電子状態密度およびそれから計算される d バンドセンターを求めることを最終目的とするものであり、今回は first try として、a) Pt バルク試料の追試、b) Pt/C 試料と C 試料 (触媒なし) との比較実験を行った。

なお、b) に関しては PES の測定に加え、C の表面状態の比較を目的として、吸収分光法による NEXAFS 測定も行った。

3. 実験内容：

試料には、Pt 板 ($t=0.1\text{mm}$, 99.98%; ニラコ)、カーボンブラック (Ketjen EC)、Pt/C (Pt 重量比 20wt%, Ketjen EC 担体) を用いた。

BL12 において、文献 2) と同じく、 $h\nu=90\text{eV}$ を入射光として、各試料の PES 測定を行った。試料表面の清浄化を目的として Ar スパッタ処理も行った。アナライザーには ULVAC-Phi 社製 Model-1600C を用いた。エネルギーステップは 0.1eV とした。

また、カーボンブラックおよび Pt/C に関して、C1s 吸収端の NEXAFS 測定を行った。検出方法は試料電流測定による全電子収量法 (TEY) を用いた。入射 X 線が試料表面に対し垂直となる直入射条件を用いた。C1s の吸収端である 270 - 340 eV のエネルギー範囲の測定を行った (エネルギー分解能：約 0.1eV)。

4. 結果、および、考察：

図 1 に、Ar スパッタ前後で得られた Pt 板の PES 測定結果を示す。Ar スパッタ後のプロファイルは、文献 2) の多結晶 Pt 試料から得られたプロファイルと類似したものであり、測定が良

好に行えられたことを示唆している。他方、Arスパッタ前のプロファイルは、フェルミレベル近傍の電子密度が減少していることを示している。原因について確定的なことは言えないが、このPt板を、過塩素酸中のサイクリックポルタンメトリで電気化学的応答を調べると、Pt表面でのPt酸化物の形成や有機コンタミの付着を示唆するプロファイルが得られることから、これらのPt表面への異元素の吸着現象と関連していると推察される。

図2に、Arスパッタ前のカーボンブラック(破線)およびPt/C(実線)のPES測定結果を示す。両者はエネルギー位置が違うもののよく似たプロファイルであった。また、Arスパッタ後のPt/C(太線)は、低エネルギー側にプロファイルがシフトする点で、図1のArスパッタ後のPt板と類似の傾向にあるものの、フェルミレベル近傍の鋭い立ち上がりが見出できなかった。

さらに、平行して行ったラボレベルのXPS測定($AlK\alpha=1560\text{eV}$)では、Arスパッタ前のカーボンブラックとPt/Cとの差異は明確であり、その差分はPtのプロファイルと類似のものであった。

今回行なった実験で、カーボンブラックとPt/Cとの差分としてPtの情報を抽出することが困難であったのは、表面敏感な軟X線をを用いたために、Pt表面への異元素の吸着が強調されて検出されたためである可能性が高い。従って、本実験の目的達成には、Pt/Cの表面浄化手法の開発が必要であることがわかった。

なお、NEXAFS測定に関しては、測定時間の不足から再現性の確認が取れなかったため、報告を割愛する。

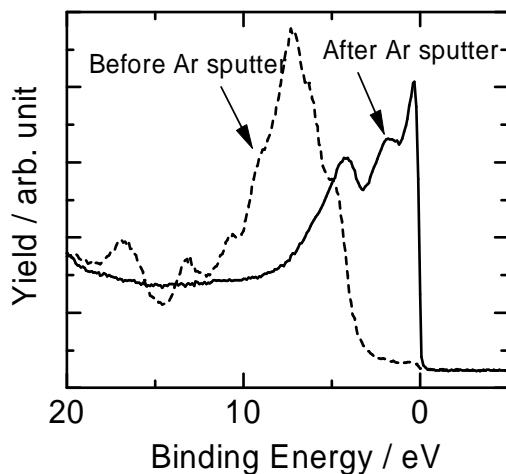


図1 Pt板のPES測定結果

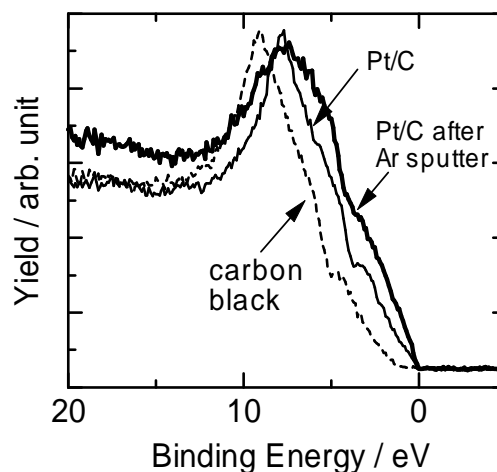


図2 カーボンブラックとPt/CのPES測定結果

5. 今後の課題:

Arスパッタ処理に代わるPt/C表面の適切な浄化手法の開発が必要と考えられる。また、表面に敏感な軟X線PESの結果を検証するための手法として、電子状態計算とタイアップした取り組みが必要と考えられる。上記の課題に対して、今後継続して取り組む予定である。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- 1) Norskov et. al.; Angew. Chem. Int. Ed. 45, 2897 (2006)
- 2) Mun et.al.; J. Chem. Phys. 123, 204717 (2005)

8. キーワード

・PES (Photoemission Spectroscopy または、Photoelectron Spectroscopy)
物質に光を照射したときに電子が放出される光電子効果を利用して、物質中の電子の拘束エネルギーを計測する手法。光源種により、XPS、UPS、EUPSなどの区別がなされる。本報では光源を明示する意味で軟X線PESと記述した。

