



In-situ XAFS による貴金属酸化物における酸素還元反応サイト

才田隆広, 平野晶子, 丹羽悦子, 佐藤史彬
名城大学 理工学部

キーワード：金属酸化物, 酸素還元反応, 非白金系カソード触媒, 固体高分子形燃料電池

1. 背景と研究目的

近年, 固体高分子形燃料電池(PEFC)が低環境負荷のエネルギー源の1つとして注目を集めている。しかしながら, PEFC 用電極触媒には, 白金系触媒が使われており, 高コスト化の要因の1つとなっている。このため PEFC の広範な普及に向けて, 低コストかつ高耐久な電極触媒が望まれている。白金系触媒の代替材料として, 酸化物系非白金触媒が着目されている。我々は, 従来より食塩電解や擬似二重層キャパシタなどで実績のある貴金属酸化物に着目し, IrO_2 , RuO_2 および Rh_2O_3 の酸素還元反応(ORR)を調査した。その結果, 電位走引中に価数が増加する酸化物が高い ORR 活性を示した。そこで本研究では, 貴金属酸化物における ORR 活性サイトの特定を目指し, ORR 進行時における in-situ XAFS 測定を行なった。

2. 実験内容

測定対象となる酸化物は, Rh_2O_3 および RuO_2 の2種類とした。どちらの酸化物もアダムス法にて調製し, XRD および XPS により結晶構造と表面組成を決定した。両酸化物とも $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ となるように集電体に担持し, 対極にカーボンファイバー, 参照極に可逆水素電極を有する三極式セルに設置した。この時, 電解液は 0.1 M HClO_4 とした。In-situ XAFS 測定は, BL11S2 にて行い, Si(111)にて単色化した X 線を測定サンプルに斜入射し, 蛍光 X 線を 7 素子 SDD にて検出した。また, 約 25 min / スペクトルとなるような測定条件にて XANES スペクトルを得た。In-situ 測定は, ORR が進行している電位(0.4 V), ORR 開始電位付近(0.7 V), および ORR が進行しない電位(1.0 V)にてそれぞれ行った。

3. 結果および考察

RuO_2 を用いた in-situ XAFS 測定は, S/N が悪く議論に耐えるスペクトルを得ることが出来なかった。スペクトルが得られなかった要因として, X 線照射位置および検出器とサンプルの位置関係が挙げられる。

RuO_2 での反省を踏まえて, ハード面での改善を行い, in-situ 測定を行なった Rh_2O_3 の XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。窒素中では 0.4 V のときに透過法にて測定したペレットの Rh_2O_3 よりもホワイトライン強度が下がっていることが観察され, 価数が少し低下していることが推測される。一方で, 酸素流通下 0.4 V における XANES スペクトルは, ペレットの Rh_2O_3 とほぼ一致した。このため, ORR 進行時には価数が低下した Rh 原子に酸素分子が吸着していると考えられる。したがって, Rh_2O_3 では, 低価数状態の Rh 原子が ORR 活性サイトである可能性が高い。

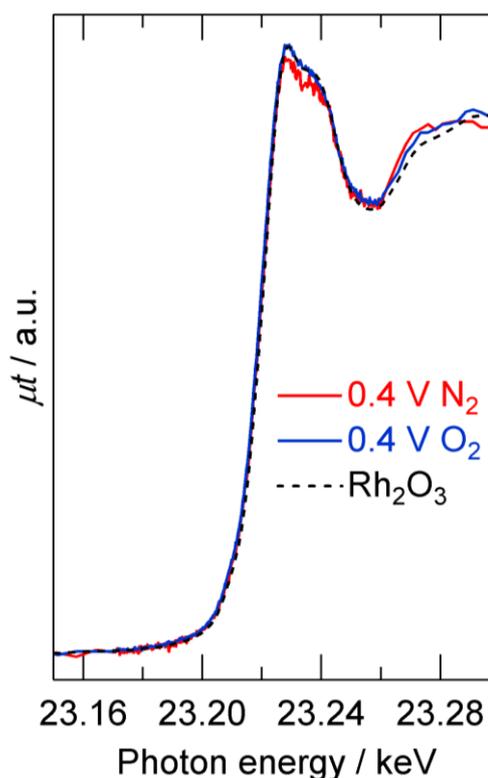


Fig.1 Rh K 端付近の XANES スペクトル