

全反射蛍光 XAFS による白金モデル触媒表面上への
高分子バインダー分子の *in situ* 吸着解析
Adsorption of Polymer Binder Molecules on the Surface of Model Platinum
Catalysts under Controlled Conditions Analyzed by *in situ* Total-reflection
Fluorescence XAFS

川本 鉄平^a, ポンチャノック シナパン^a, 今井 英人^b, 松本 匡史^b, 谷田 肇^c,
渡辺 剛^d, 本間 徹生^d, 廣沢 一郎^d, 犬飼 潤治^a
Teppei Kawamoto^a, Chinapang Pondchanok^a, Hideto Imai^b, Masashi Matsumoto^b, Hajime Tanida^c,
Tsuayoshi Watanabe^d, Tetsuo Honma^d, Ichiro Hirose^d, Junji Inukai^a

^a山梨大学, ^b(株)日産アーク, ^c日本原子力研究開発機構, ^d(公財)高輝度光科学研究センター
^aUniv. of Yamanashi, ^bNissan Arc, Ltd. ^cJAEA, ^dJASRI

固体高分子型燃料電池 (PEFC) の更なる高性能、高耐久化にむけて、触媒用高分子バインダーの Pt 表面への吸着が及ぼす影響を理解するため *in situ* XAS 測定を行った。直径 2 インチの Pt/Si(100)基板上に固体高分子を 100 nm 厚で成膜し、基板電位を制御しつつ測定を行った。XANES より、基板電位 1.2 V vs. Ag/AgCl においても金属 Pt の状態が維持されていることが明らかとなった。バインダーの吸着により Pt 表面の酸化が抑制されることが示唆された。

キーワード: XAFS, Fuel Cell, Binder,

背景と研究目的:

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は、エネルギー効率および出力密度が高く、汚染物質の排出が無いことから、燃料電池車や定置用コージェネレーションシステムへの利用が始まっている。コストや資源の観点から、触媒活性・耐久性を向上することが PEFC の幅広い商用化に向けた最も重要な課題であり、プロトン導電率と耐久性が高く触媒と相性の良い触媒層用高分子バインダー、などの開発が必要とされている。山梨大学において、高分子電解質膜として優れたプロトン導電率と耐久性を有する SPP-QP 炭化水素膜が開発されている[1]。しかしながら、高分子バインダーについては従来より使用されているナフィオンを超える材料は合成されていない。

バインダーとしては、ナフィオン、伝導性、化学的耐久性の高い SPP-QP を用いる。厚さは、100 nm に統一し、室温において電極電位を制御しながらその変化を追うことで、バインダーの違いを明らかにする。ナフィオン以外的高分子バインダーは粉体としてはプロトン導電性も耐久性も高いが、触媒層に利用されたときには高い性能をもたらさず、その理由のひとつとして、白金表面に強く吸着しすぎるために Pt 表面への物質供給を阻害していることがあげられている[2-4]。そこで、分子論的に、白金表面と高分子バインダーとの相互作用が明らかにすることで、新たなバインダー合成への設計指針を与えることを目的とした。

実験:

試料: Nafion/Pt/Si (100), SPP-QP/Pt/Si (100)

高分子電解質膜として DuPont 社製 Nafion[®]および山梨大学で合成を行った、炭化水素系高分子電解質 (SPP-QP) を使用した (図 1)。各試料をスピコート法を用いて 100 nm の薄膜を Pt/Si(100)基板上に形成した (図 2)。作製した Nafion, SPP-QP/Pt/Si (100) 基板を 0.1 M HCO₄ 水溶液中において基板の電位を制御しながら *in situ* XAS を行った。

XAS 測定条件

測定対象元素及び吸収端: Pt L_{III}、モノクロ結晶面方位 Si (111)、測定手法: 蛍光、検出器: 19SSD、
入射角: 0.38°

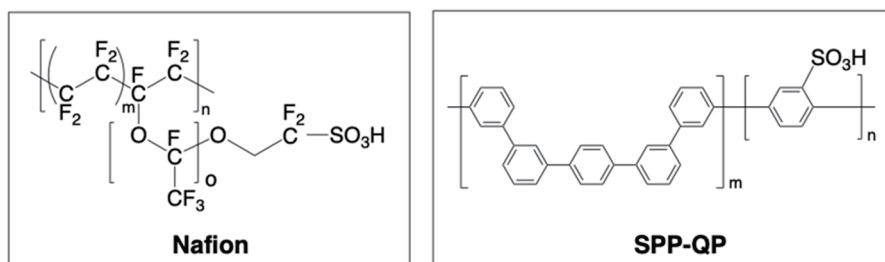


図 1. 高分子バインダー構造式

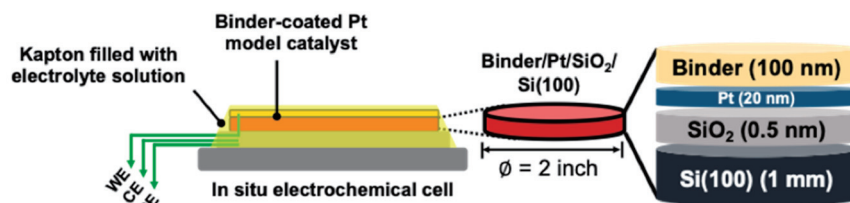
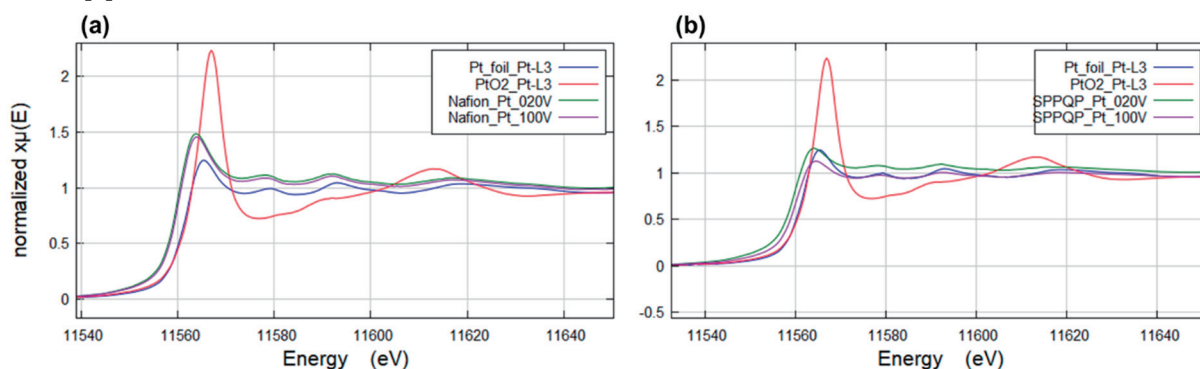


図 2. 測定セル模式図

結果および考察:

X線入射角 0.38° における Nafion/Pt/Si(100) (図 3. (a)), SPP-QP/Pt/Si(100) (図 3. (b)) の X線吸収スペクトルを示す。図中に参照用として Pt foil, PtO₂ の X線吸収スペクトルを記載する。バインダーとして Nafion を使用した場合、XANES 領域に注目すると、電気化学的に還元状態にある 0.20 V vs. Ag/AgCl のスペクトルと 1.0 V vs. Ag/AgCl とともに同じ波形が測定された。SPP-QP をバインダーとして使用した場合、全ての基板電位において参照用に測定した Pt 箔と同様の吸収スペクトルが測定された。特に基板電位 1.0 V vs. Ag/AgCl において、Pt の酸化電位にもかかわらず、金属 Pt と同様の波形を示している。このことから、Pt 表面が電気化学反応により酸化がされていないことが示唆された。このことは、室温、大気中において測定された Nafion/Pt/Si(100) の XANES と同様の結果であった[5]。一方で、中性子反射率測定の結果から、窒素雰囲気下 80°C、30–80% RH、自然電位の条件において Nafion/Pt 界面の解析結果から、Pt 表面が親水性を示すことから PtO に酸化されていることが示唆されている[5]。両者の結果を総合的に説明できるモデルを検討中である。



参考文献:

- [1] J. Miyake *et al.*, *Sci. Adv.*, **3**, eaao0476 (2017).
- [2] T. Omata *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, No.48, 16713–16718 (2012).
- [3] H. Yano *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **747**, 91–96 (2015).
- [4] Y.-C. Park *et al.*, *J. Power Sources*, **275**, 384–391 (2015).
- [5] T. Kawamoto *et al.*, *Electrochemistry*, **87**(5), 270–274 (2019).