

## 環境制御下でのモデル白金触媒界面上高分子バインダーの全反射蛍光 XAS によるその場構造・電子状態解析

### Synchrotron-based In Situ Characterization of Polymer Binders on the Model Platinum Catalyst Interfaces under Controlled Electrolysis Conditions by Total-reflected Fluorescence X-ray Absorption Spectroscopy

川本 鉄平<sup>a</sup>, 柿澤 優<sup>a</sup>, ポンチャノック シナパン<sup>a</sup>, 今井 英人<sup>b</sup>, 松本 匡史<sup>b</sup>, 谷田 肇<sup>c</sup>,  
渡辺 剛<sup>d</sup>, 本間 徹生<sup>d</sup>, 廣沢 一郎<sup>d</sup>, 犬飼 潤治<sup>a</sup>

Tepei Kawamoto<sup>a</sup>, Yu Kakizawa<sup>a</sup>, Chinapang Pondchanok<sup>a</sup>, Hideto Imai<sup>b</sup>, Masashi Matsumoto<sup>b</sup>, Hajime Tanida<sup>c</sup>, Tsuyoshi Watanabe<sup>d</sup>, Tetsuo Honma<sup>d</sup>, Ichiro Hirotsawa<sup>d</sup>, Junji Inukai<sup>a</sup>

<sup>a</sup>山梨大学, <sup>b</sup>(株)日産アーク, <sup>c</sup>日本原子力研究開発機構, <sup>d</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Univ. of Yamanashi, <sup>b</sup>Nissan Arc, Ltd. <sup>c</sup>JAEA, <sup>d</sup>JASRI

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、Pt 触媒表面への高分子および活物質の吸着が及ぼす影響を理解するため、Pt 触媒のモデル電極である直径 2 インチの蒸着 Pt/Si(100) 基板を 0.1 M 過塩素酸水溶液中で電位を制御し *in situ* 蛍光 XAS 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示唆され、電気化学測定とは異なる結果が得られた。

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。

課題番号 2019B1716 においてナフィオンおよび、SPP-QP[1] 薄膜を Pt モデル電極上に作製、XAS 測定を実施した結果、Pt 表面の電気化学的酸化反応を阻害していることを示唆する結果が得られた。その理由のひとつとして、白金表面にナフィオンおよび SPP-QP が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]。そこで本実験においては、その比較参照として実際の Pt モデル電極が電解質水溶液中、電位に応じてどのような酸化数をとるかを明らかにし、高分子バインダーが及ぼす影響を検討した。

#### 実験:

試料: 蒸着 Pt/Si(100)

蒸着 Pt/Si(100) 基板を電気化学セルに取り付け Pt の電位を制御しつつ XAS 測定を行った (図 1)。

XAS 測定条件

測定対象元素及び吸収端: Pt L<sub>III</sub>、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°

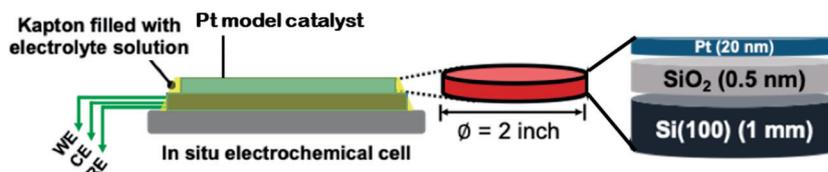


図 1 測定試料模式図

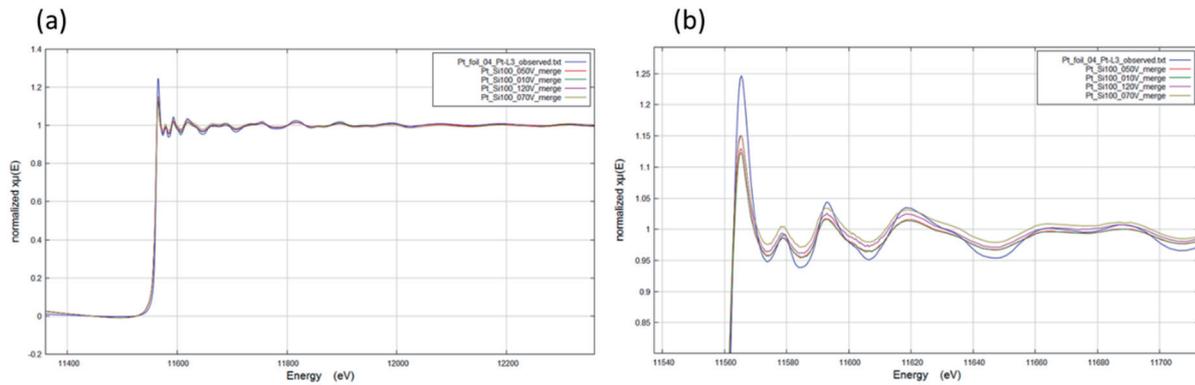


図2 入射角 0.38° における Pt/Si(100)の XAS(a)および拡大図(b)

### 結果および考察:

X線入射角 0.38° における Pt/Si (100) の XAS を図 1(a) に、1(b) に XANES 領域を拡大した図を示す。XANES の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 1.20 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。このことは、Pt 表面が電気化学反応により酸化が観察されていないことを示している。電気化学反応により基板電位 1.20 V vs. Ag/AgCl で表面酸化を行った後、電気化学セルから基板を取り出し、大気中で測定した XAS を図 3 に示す。より詳細に Pt 表面近傍の電子状態を測定するために、全反射条件を X 線入射角 0.20° に変更した。Pt/Si(100)基板の表面は X 線入射角 0.20° においても金属 Pt と同様の波形を示した。現在、電気化学測定の結果と XAS 測定の差異について XPS 等、ほかの測定手法を用いて検討を行う予定である。

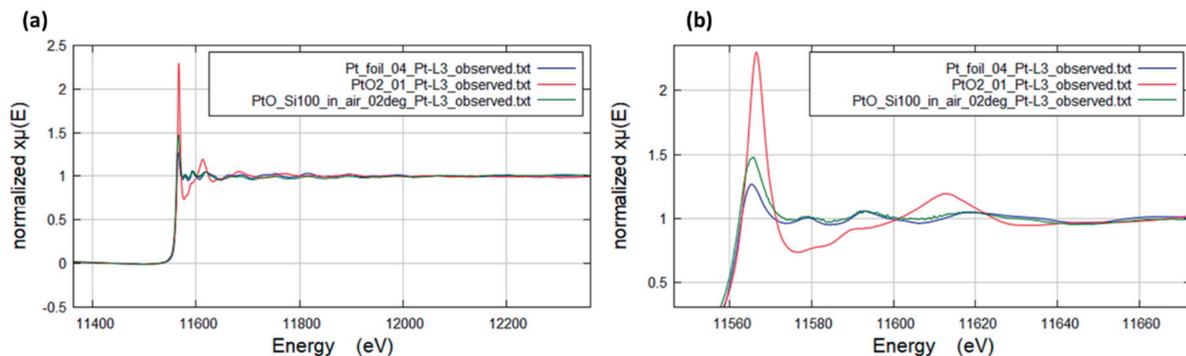


図3 入射角 0.20° における Pt/Si(100)の XAS(a)および拡大図(b)

### 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).