

燃料電池カソード白金触媒のオペランド条件における X 線吸収分光 Investigation of Pt catalysts in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells under Operando Conditions by X-ray Absorption Spectroscopy

原田 慈久^{a,b}, 崔 藝涛^b, 尾嶋 正治^b, 畑中 達也^c, 中村 直樹^d, 安藤 雅樹^d
Yoshihisa Harada^{a,b}, Yitao Cui^b, Masaharu Oshima^b, Tatsuya Hatanaka^c, Naoki Nakamura^d, Masaki Ando^d

^a 東京大学物性研究所, ^b 東京大学放射光連携研究機構, ^c (株) 豊田中央研究所, ^d トヨタ自動車(株)
^aISSP, The University of Tokyo, ^bSRRO, The University of Tokyo,
^cToyota Central R&D Labs., Inc., ^dToyota Motor Corp.

非水環境であるイオン液体の存在下における白金の触媒作用について調べるために、オペランド条件における X 線吸収分光実験を行った。オペランド 3 電極電池セルを用いて酸素および窒素をバブリングしたイオン液体を試料に供給し、種々の印加電圧でオペランド X 線吸収微細構造を測定することにより、白金の電子状態・局所構造変化を調べた。その結果、窒素バブリングでは電位を下げることによってわずかに還元が生じることが白金 X 線吸収微細構造からわかったが、十分なメタル状態にはならず、また、酸素バブリングでは、電位を変えても白金の酸化状態に変化が生じなかった。窒素バブリング下で電圧を下げた場合の水素発生が電気化学的に観測できないことから、バインダーとして使用したナフィオンがプロトン伝導を阻害したため、十分な電位制御ができていないと推測された。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、白金、オペランド XAFS、活性化過電圧、イオン液体

背景と研究目的：

CO₂ 排出量の少ない次世代クリーンエネルギーである水素を用いた固体高分子形燃料電池 (PFFC) の開発が進んでいるが、酸化還元反応の各過程において活性化過電圧が存在し、生成する水が活性を阻害する可能性が指摘されている[1-3]。我々のグループは各種ガス雰囲気下及びオペランド条件において X 線吸収端微細構造を観測することにより白金の電子状態・局所構造変化を捉え、活性低下の原因は、水が存在することによって白金の酸化が促進されるためであることを突き止めた[4, 5]。一方、非水環境であるイオン液体を用いれば、水の影響がなくなり燃料電池の性能が向上すると期待される[6]。そこで本研究ではオペランド条件における X 線吸収分光を利用してイオン液体環境下の白金の電子状態を解析し、触媒開発にフィードバックすることを目的とした。

実験：

試料として、ナフィオンをバインダーとして使用して C 担持 Pt 粉末試料 (粒径 2-3 nm) をカーボンペーパー上に塗布して形成した φ3 mm のディスクを電極とした。試料の電位はオペランド 3 電極電池セル (Fig.1) およびポテンシオスタットにて -0.2~0.9 V (vs. Ag/AgCl) に制御した。酸素還元反応に伴う構造変化を捉えるため、酸素および酸素脱気用の窒素をバブリングしたイオン液体を試料に供給し、透過 XAFS 法 (Pt L₃ 吸収端) にて X 線吸収スペクトルを比較した。

結果：

Fig. 2 に白金触媒の初期および電位印加時 (-0.2 V~0.9 V) の窒素及び酸素条件下における Pt L₃ 吸収端の電子状態の変化を示す。窒素条件下で電圧を下げた場合 (Fig. 2 (a)) は、試料が少し還元されるが金属状態にはならなかった。同様に、酸素条件下で電圧を上げた場合 (Fig. 2 (b)) にはシグナルの変化が認められなかった。ナフィオン：白金量を 3:1 から 0.3:1 まで調整して測定しても、電圧印加による変化は小さいままであった。次に 1 ml の水を加えたイオン液体 (20 ml) に窒素および酸素ガスをバブリングさせて同様の測定を行った。その結果、やはり XAFS スペクトルに変化は見られなかった。いずれの条件でも変化が見られない理由として、窒素バブリング下

で電圧を下げた場合の水素発生が電気化学的に観測できないことから、バインダーとして使用したナフィオンがプロトン伝導を阻害したため、十分な電位制御ができていないためと推測された。

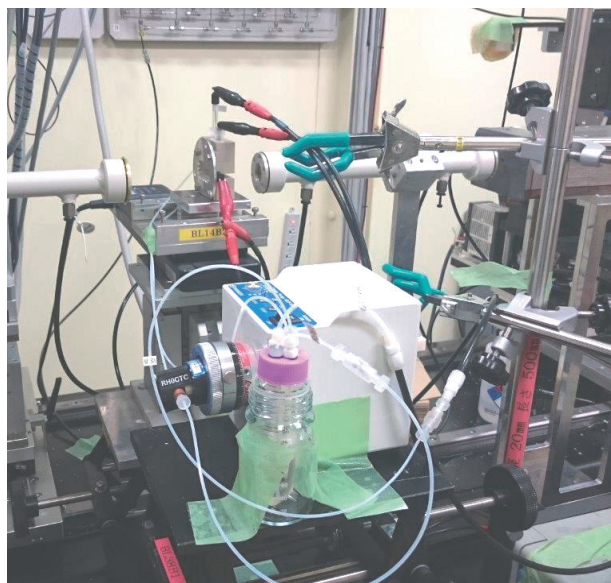


Fig.1 Set-up for the operando half-cell XAFS experiment.

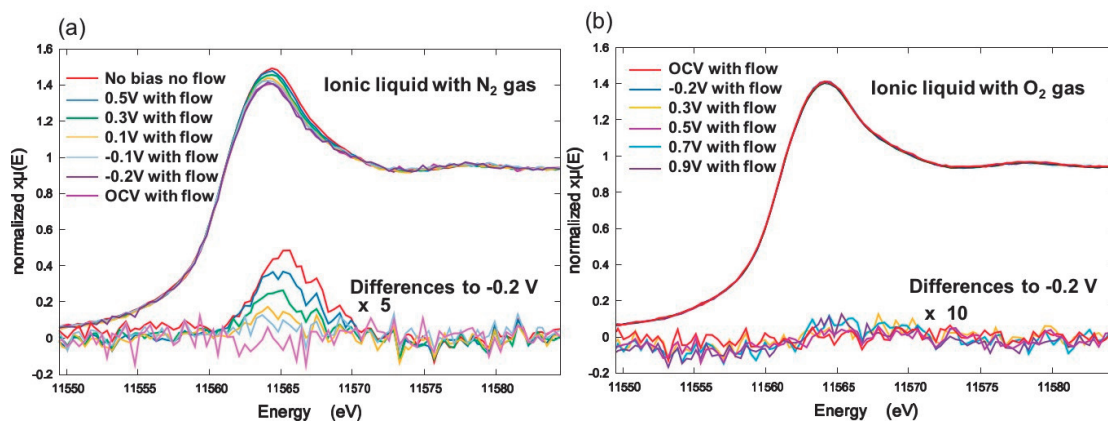


Fig.2 The Pt L_3 XANES of Pt nano particles in ionic liquid under different bias (a) N_2 purged ionic liquid (b) ionic liquid with solvated O_2 .

今後の課題：

今回の白金触媒ではイオン液体の効果が見られなかったため、バインダーの種類を変更して再度放射光実験を行うことを検討している。

参考文献：

- [1] F. Tian, A. B. Anderson, *J. Phys. Chem. C* **115**, 4076 (2011).
- [2] H. S. Casalongue *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 2817 (2013).
- [3] M. Salmeron, R. Schlögl, *Surf. Sci. Reports* **63**, 169 (2008).
- [4] 原田慈久 他、平成 26 年度 産業利用課題報告書(2014B), pp.115, 2014B1657.
- [5] 原田慈久 他、平成 27 年度 産業利用課題報告書(2015A), 2015A1691.
- [6] J. Snyder, *et al.*, *Nat. Mater.* **9**, 904 (2010).