

**In-situ XAFS による環境制御された固体高分子型燃料電池内部での
白金触媒表面上へのナフィオン分子の吸着解析**
**In-situ XAFS Analysis of Adsorption of Nafion Molecules on Surface of
Platinum Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cell under Controlled
Environments**

犬飼 潤治^a, 高尾 直樹^b, 与儀 千尋^b, 谷田 肇^b, 矢野 啓^a, 青木 誠^a, 木村 太郎^a, 西川 穂奈美^a
Junji Inukai^a, Naoki Takao^b, Chihiro Yogi^b, Hajime Tanida^b, Hiroshi Yano^a, Makoto Aoki^a, Taro Kimura^a,
Honami Nishikawa^a

^a山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター, ^b日産アーク

^aFuel Cell Nanomaterials Center University of Yamanashi, ^bNISSAN ARC

固体高分子形燃料電池膜電極接合体(MEA)中の白金触媒表面とバインダーとの相互作用は、発電性能に大きな影響を与えていると考えられているが、その詳細は明らかになっていない。燃料電池中に MEA を組み込み、透過型の XAFS 測定を行うことで、電位を変化させたときの白金表面の様子を in situ で観察した。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、白金触媒、ナフィオンバインダー、XAFS

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池は、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、材料としては、1)発電性能と耐久性の高い Pt 合金触媒、2)電子導電性と耐久性の高い触媒担体、3)安価でプロトン導電率と耐久性の高い電解質膜、4)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、などの開発が必要である。このうち、1)から3)までは、市販品と同等あるいはそれより性能の高い材料が、実験室レベルでは開発されている。しかしながら、4)の高分子バインダーについては Nafion を超える材料は合成されていない。具体的な理由のひとつとして、ナフィオン以外のバインダーは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が、想像の域を出ない。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なれば、新たなバインダー合成への大きな寄与となる。

そこで、粒径が 2 nm と非常に小さい白金粒子(n-Pt/GCB^[1])の XAFS 測定により、電位変化による Pt 表面へのスルホン酸基を含むバインダー分子の吸着に関する情報を得ることを目的に実験を行った。今回は、バインダーとしてもっともよく用いられているナフィオン分子の吸着を検討した。

2. 実験

試料

- 1)カソードには、n-Pt/GCB (5 mg_{Pt} cm⁻²) + ナフィオンバインダー
 - 2)電解質膜にはナフィオン
 - 3)アノードには、Pd (1 mg cm⁻²) + バインダー(ナフィオン)
 - 4)両極のガス拡散層には、カーボンペーパー
- 1)~4)までをホットプレスして、膜電極接合体を形成した。

測定および解析

上記のようにして形成した膜電極接合体を窓付燃料電池に取り付け、カソードには加湿窒素、アノードには加湿水素を導入した。放射光を膜電極接合体に垂直に照射し、透過型で XAFS スペクトルを測定した。

- 1) 測定吸収端 Pt-L3
- 2) 測定電位 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 V vs. アノード
- 3) 測定温度 50、65、80 °C
- 4) 測定湿度 40、60、80%RH
- 5) 解析条件 フーリエ変換範囲 $k = 3 \sim 14 \text{ \AA}^{-1}$

3. 結果

図1に50 °C 40%RH および 50 °C 80%RH の Pt 吸収端の XAFS データを示す。燃料電池内部において、十分に精度の高いデータが得られた。高電位になるにつれて、フーリエ変換した白金近傍のピークの形が両者で異なって変化しているのがわかる。これは、白金へのバインダーの吸着と表面酸化物の形成が、相対湿度を変えたことで異なっていることを示している。高電位における吸着は、バインダーとともに酸素種である可能性があり、明らかにする必要がある。

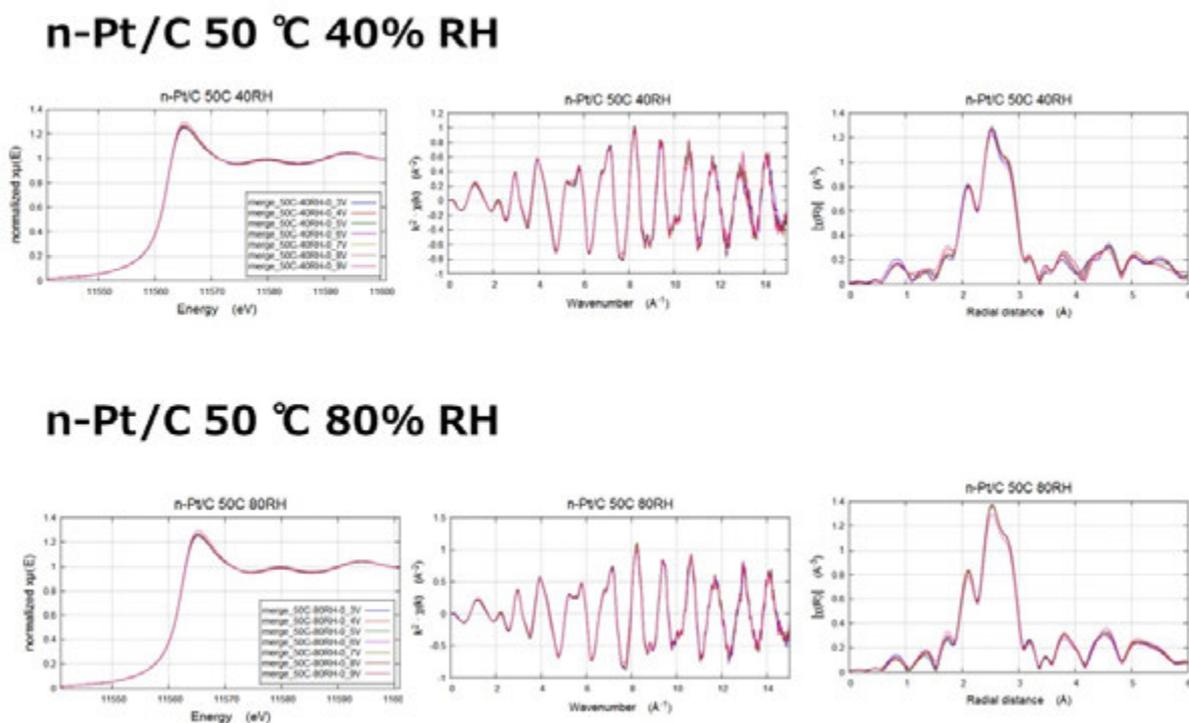


図1. 燃料電池内の Pt 触媒の XAFS スペクトル。

4. 今後の課題

今回は、ナフィオンバインダーの白金上への吸着を測定した。同様な実験を、山梨大学で合成した炭化水素系バインダーでも行い、ナフィオンバインダーとの違いを考察する。さらには、軟 X 線を用いたイオウの XAFS 測定を行い、スルホン酸基の Pt 表面への吸着を解析する計画である。

参考文献

- [1] H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, M. Watanabe, P. K. Babu, T. Kobayashi, J. H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 4932–4939 (2006).