

課題番号 :2016A-E15

利用課題名（日本語）：固体高分子形燃料電池カソード白金触媒のオペランド条件における時間分解 X 線吸収分光

Program Title (English) : Investigation of Pt catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells under operando conditions by time resolved x-ray absorption spectroscopy

利用者名（日本語）：崔 藝涛¹⁾, 原田 慈久²⁾, 畑中 達也³⁾, 中村 直樹⁴⁾, 松村 大樹⁵⁾, 尾嶋 正治¹⁾

Username (English) : Y.-T. Cui¹⁾, Y. Harada²⁾, T. Hatanaka³⁾, N. Nakamura⁴⁾, D. Matsumura⁵⁾, M. Oshima¹⁾

所属名（日本語）：1)東京大学放射光機構, 2)東京大学物性研究所, 3)トヨタ中央研究所, 4)トヨタ自動車, 5)日本原子力機構

Affiliation (English) : 1) SRRO, The University of Tokyo, 2) ISSP, The University of Tokyo, 3) Toyota Central R&D Labs., Inc., 4) Toyota Motor Corp., 5) Japan Atomic Energy Agency

キーワード：燃料電池、X 線吸収分光、時間分解、オペランド

1. 概要 (Summary)

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の正極には通常カーボン担持白金ナノ粒子触媒が使われているが、OCV が本来の水生成過程で期待される値 1.23V より 0.2~0.3V 程度低いという問題がある。その原因として、酸化還元反応の各過程において活性化過電圧が存在すること、あるいは生成する水が活性を阻害することなどが考えられているが、実験的に確かめた研究例はまだない。我々はこれまでの研究 (2014A1774, 2014B1657, 2015A1554, 2015A1681, 2015A1691) で行った1気圧下の Pt L3 XAFS 実験および理論計算により、水の存在で酸素-白金間の吸着が促進されることを見出した。一方で、2015B 期に行った in situ HAXPES の結果より、セル圧 1mbar (0.001 気圧) 以下では、水の存在により酸素-白金間の吸着が逆に阻害されるという結果を得た。これは水の影響が酸素の圧力に強く依存することを示しており、活性向上という出口目標にとってはもちろんのこと、白金の表面化学反応動力学の解明という基礎科学的な視点においても重要なテーマとなる。そこで本研究では、酸素還元活性に対する水の (負の) 役割を明らかにすることを目標に設定した。in situ HAXPES ではセル内圧が 0.01 気圧以上になると光電子検出が難しくなるため、本研究では in situ XAFS を用い、加湿環境を精密に制御しながら真の燃料電池動作環境における白金表面の酸素、水酸基、水分子等の結合を見分ける実験を行った。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

XAFS 測定は透過法を用い、Pt 粉末試料およびそれらをカソード触媒として用いた MEA の測定を行った。試料は平均粒径の揃った Pt ナノ粒子粉末 (Pt 粒径 2-3 nm、PtCo 粒径 3 nm) を用い、炭素粉末と混合して $\phi 7$ mm x L10 mm のステンレス管中に充填することによりガス吸着の効率を高め、均一性も担保した。測定は BL14B1 にて行い、付属の in situ cell を使用して室温で Pt L3 XAFS を取得した。始めに水素雰囲気中 (10%H₂ + 90%He) で還元した状態で測定し、次に水蒸気発生装置で湿度を制御しながら水・酸素 (窒素) 混合雰囲気 (酸素で湿度 2 パタ

ーン、RH0%、100%;窒素で湿度 RH100%、セル内部気圧 2 パターン、1mbar、1bar) の条件下にて測定した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1 に、Pt ナノ粒子に対する Pt L3 XAFS の結果と還元条件からの差分スペクトルを示す。1 mbar、1 bar のいずれの場合も、加湿によって酸化が促進されていることがわかる。これは 2015A 期までに行った Pt、Pt3Co 触媒粉末の in situ XAFS 実験と同じ結果である一方、2015B 期の in situ HAXPES の結果とは必ずしも一致していないように見える。白金の表面化学反応動力学の解明という基礎科学的な視点から、XAFS で捉えた非占有軌道と HAXPES で捉えた占有軌道の振舞いの違いを理論計算で裏付けることが求められる。これらの圧力依存性の解明は、発電の生成物である水が触媒性能に与える影響を考える上で直接的な情報を与えるものと考えられる。

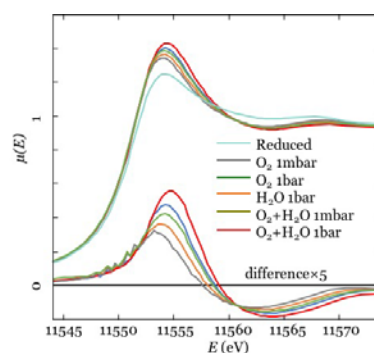


図 1 Pt ナノ粒子に対する Pt L3 XAFS の結果と還元条件よりの差分スペクトル

4. その他・特記事項 (Others)

無し