

課題番号 :2016B-E04

利用課題名 (日本語) :オペランド X 線吸収分光による固体高分子形燃料電池の酸素還元活性機能向上の機構解明
 Program Title (English) :Study on the mechanism of improved oxygen reduction reaction activity in polymer electrolyte fuel cells under operando conditions by 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、D-XAFS、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 OCV は、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。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、実験的にその原因を突き止めた研究例はまだない。我々はこれまで白金及び白金合金(低白金)触媒を中心として In situ/Ex situ XPS、XAS により触媒活性と触媒劣化及びガス吸着時の価電子の電子状態変化の評価を行ってきた。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ために、電位が印加された状態で CV と XAFS の連動測定を行って、Pt、Pt₃Ni における Pt 5d 電子状態を観測した。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

試料は C 担持 Pt ナノ粒子及び Pt₃Ni ナノポーラス粒子を PTFE ディスパーションインクで調製して撥水層付き GDL 上に形成し作用極とした。イオン液体の影響を確認するため、試料の一部が真空中にイオン液体を付いた。実験は、HClO₄ 溶液を電解質に用いた 3 極型オペランドハーフセルを使用し、試料(作用極)の電位をポテンシオスタットにて -0.2~1.0V (vs. Ag/AgCl)に制御して、D-XAFS モードにて測定を行った。酸素還元反応による Pt の局所構造変化を調べるため、酸素および酸素脱気用の窒素をバブリングした HClO₄ 溶液を用いて比較を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1 Pt (A2) 及び Pt₃Ni (B1) を用いた電極に-0.2V から 1.0V までの電圧を印加した際の、窒素バブリング中、および酸素バブリング中の試料電流の時間変化 (a)およびそれに伴う Pt L3 吸収端の面積の時間変化

(b)を示す。いずれの触媒も、1.0V 電圧印加直後にホワイトライン面積が最も増大すること、つまり最も酸化されることを見出した。200℃窒素ガス雰囲気乾燥させる (A2-HT) ことにより表面活性剤を除去すると、Pt は酸化されにくくなることが分かった。表面活性剤は水分子の吸着や酸化反応を促進している可能性がある。次にイオン液体 (A2-HT-IL) による酸化抑制効果調べたところ、酸化がさらに抑制されることを見出した。一方で、Pt₃Ni では Pt に比べてイオン液体によって酸化を抑制する効果が小さい。Pt₃Ni の dバンドは Pt より深いため本来酸化されにくいにもかかわらず、Pt より酸化されていることから、Pt₃Ni ではイオン液体が触媒表面を十分覆っていない可能性がある。以上の結果は、イオン液体含浸 Pt₃Ni を調整することの難しさを示唆している。

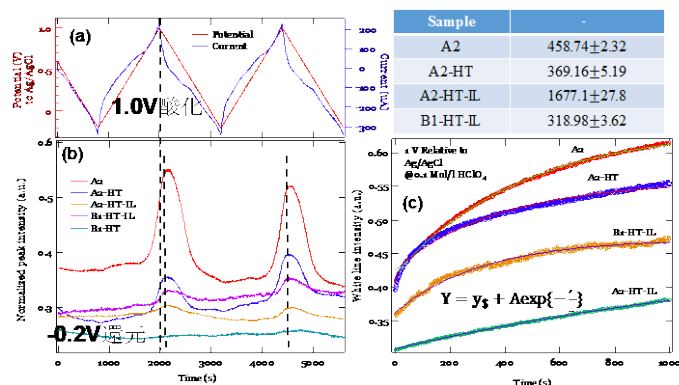


Fig. 1 (a) Pt 試料の電圧印加及び電流の時間変化、(b) 触媒試料の電位変化に伴う Pt L3 吸収端のホワイトライン面積の時間変化、(c) 1.0V に電位を保持した状態における Pt L3 吸収端のホワイトライン面積の時間変化

4. その他・特記事項 (Others)

無し