

In-situ 時間分解 XAFS 法による Pt/C 燃料電池触媒の起電過程の解明

(東京大*1・トヨタ自動車*2・豊田中研*3・鳥取大*4・高輝度光科学研究セ*5・高エネ研*6)
 ○唯美津木*1・村田成亮*2・朝岡賢彦*3・廣嶋一崇*3・奥村和*4・谷田肇*5・宇留賀朋哉*5・
 稲田康宏*6・野村昌治*6・中西治通*2・松本信一*2・岩澤康裕*1

環境問題，エネルギー問題への対応が早急に求められる今日，水素と酸素を原料としてクリーンな水のみを排出しかつ高エネルギー効率の燃料電池システムは，自動車をはじめとする様々な分野への実用化が切望されているが，陽極起電力の改善や活性金属溶出による触媒劣化などの諸問題を解決することが，燃料電池自動車の実用化には必要不可欠になっている．実際の燃料電池作動時における電極触媒表面の電気化学的反応，触媒種の構造変化過程は未だ詳細が解明できておらず，作動条件下での燃料電池触媒表面の反応機構の解明が望まれていた．本研究では，燃料電池作動条件下におけるカソード白金ナノ微粒子の酸化還元挙動を 1 s の時間分解能を持つ Time-gating QXAFS 法及び 4 ms の時間分解 DXAFS 法を用いて世界で初めて捕らえ，電池作動時の電圧変化によって引き起こされるカソード表面の反応メカニズムを明らかにすることに成功した．カソード表面の電子移動と Pt 触媒の帯電，構造変化間に時間差があることを初めて見出した．

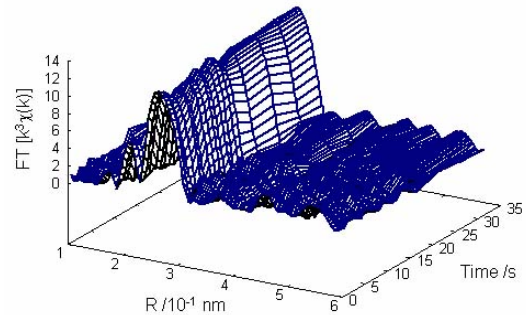


Fig. 1 N₂ 雰囲気下での 0.4 → 1.0 V の電位変化過程における Pt/C カソード触媒の Pt L_{III} 端 TG-QXAFS フーリエ変換．

自動車の車体制御時には，燃料電池の On/Off 過程（セル電圧を急激に変化させる過程）を繰り返すことが必要であるが，On/Off を複数回繰り返すとカソード表面において Pt 触媒が電解質層に溶出する現象が起り起電力の低下をもたらす．このため，電位操作時におけるカソード表面の Pt/C 触媒の構造変化を開発した Time-gating QXAFS (TG-QXAFS) 及びエネルギー分散型 XAFS (DXAFS) で追跡し，電位変化後のカソード表面の電子移動，Pt 触媒の帯電，Pt 触媒表面の化学反応の詳細を検討した．Fig. 1 に TG-QXAFS により測定した 0.4 V から 1.0 V の電位操作における Pt L_{III} 端の EXAFS フーリエ変換の時間変化を示す．XAFS 測定系とポテンショスタットを同期させ，各測定毎に燃料電池セルの電気量変化，Pt L_{III} 端の XANES 変化，EXAFS のカーブフィッティングから得られる化学結合の時間変化を求め，カソード表面における電子移動過程，Pt 微粒子の帯電過程，Pt-O, Pt-Pt 結合の形成/切断過程の 8 つの速度定数を求めることに成功した．0.4-1.0 V での電位変化過程におけるカソード表面の反応機構と速度定数 (Fig. 2) からわかる通り，On/Off 両過程において電気量の蓄積過程，Pt 触媒の構造変化と帯電過程には明確な時間差が存在した．これらの事実，カソード表面での電気化学的な反応には，Pt 微粒子が触媒となって働くが，実際の電気が流れているタイムスケールでは，Pt 触媒表面の Pt-O 結合を形成/切断することはないことを示している．

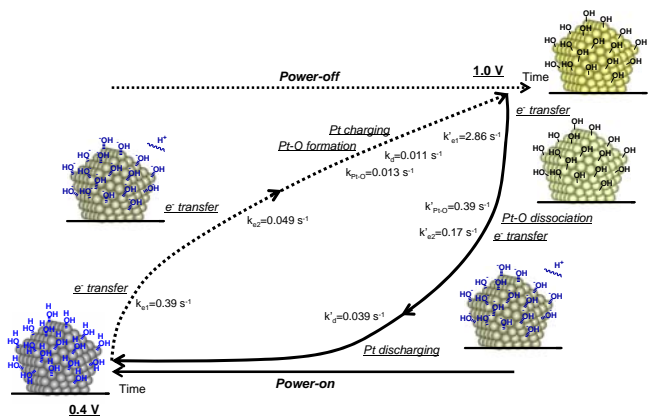


Fig. 2 N₂ 下での 0.4 - 1.0 V の電位変化過程における Pt/C カソードの反応機構と速度定数．

窒素雰囲気下において，セルの電圧を OCV(1.0 V)を超えた 1.4 V にすると，Pt-Pt 結合の配位数の減少が見られ，Pt-O 結合の配位数も表面第一層の量に相当する 0.5 を超えて 0.7 まで増加した．これは，OCV を越えた電圧では，Pt 微粒子の表面第二層目まで酸素が潜り込むことを意味する．0.4 V にセル電圧を戻すと，Pt-Pt 結合の配位数は可逆的に回復したことから，この Pt 微粒子内部への酸素の潜り込みは可逆的なものであり，Pt 微粒子は電解質層に溶出していないことがわかる．一方，実運転の雰囲気である空気中での運転では，セル電圧が OCV 以上に増加すると，不可逆な Pt-Pt 結合の切断が観察された．電位操作を繰り返すと顕著な Pt 微粒子の電解質層への溶出が観測されたことから，実運転条件下で燃料電池セル内部で局所的にでもセル電圧が増加すると Pt 触媒の電解質層への溶出が引き起こされ，触媒劣化につながることを示唆された．