

## エネルギー分散 XAFS を用いた燃料電池触媒の酸化・還元機構解析

今井 英人、泉 弘一

日本電気(株) 基礎・環境研究所

加藤 和夫、今井 康彦

(財)高輝度光科学研究センター

### 【はじめに】

環境意識の高まりとともに、次世代エネルギー源の最有力候補として燃料電池が注目されている。燃料となる水素やメタノールと空気中の酸素の化学反応のエネルギーを直接取り出すもので、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するためエネルギー効率が大きいことが大きな特徴である。電解質、動作温度の違いでいくつかのタイプがあるが、1990年代以降、急速に開発が進んでいるのは“固体高分子型燃料電池”である。固体高分子型燃料電池は、小型化、さらに積層による高出力化が容易で、自動車用、定置式はすでに一部実用化されている。さらに、メタノールを燃料とした場合には、電池のエネルギー容量は、Li イオン電池のおおよそ 10 倍にも達し、携帯電子機器向け用など新しい応用分野で実用化、商業化に向けた開発が行われている。

本格的な実用化に向けては、技術課題もいくつか残されている。カソード触媒の高性能化や、燃料電池運転時の触媒の耐腐食性向上は、燃料電池の高性能化には欠かせない問題である。しかしながら、燃料電池触媒のカソード反応（酸素還元反応）や腐食現象は、原子レベルでの現象そのものの理解が不足しており、その対策が遅れている。

これらの問題への最初の取り組みとして、水溶液中でかつ電位制御を行った状態での XAFS（およびエネルギー分散型 XAFS）測定手段の開発を行った。これによって、燃料電池の酸素還元反応、および溶出が起こりうる電位領域（0.8～1.4V）における白金微粒子の表面構造や電子状態、およびそれらダイナミクスを原子・分子レベルでの理解することを目指している。

### 【実験方法】

Pt 触媒は平均粒径 2nm の Pt 微粒子をカーボンブラック上に分散させた DMFC 用の担持触媒を用いた。これをカーボン上に塗布して燃料電池の模擬電極を作製した。通常の電気化学測定と同様に 3 端子電気化学系（電解質は 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1M HClO<sub>4</sub>、Pt のカウンター電極、Ag/AgCl 参照電極および電極触媒を配置）を構成し、触媒電極の電位制御を行った。高速 CV で触媒表面のクリーニングを行った後、電気二重層電位に保持する。その後、たとえば 1.4V で酸化を行い、0.4V で還元を行う。その酸化・還元過程の間、おおよそ 60 ミリ秒の時間間隔で XAFS スペクトルを連続測定した。

時分割 DAFS 測定は、透過法を用いて Pt の L<sub>3</sub> および L<sub>2</sub> 吸収端について行った。使用したビームラインは、BL28B2 である。

## 【実験結果】

図 1 および図 2 は、酸化過程における  $L_3$  吸収端の XANES スペクトル、および、EXAFS のフーリエ変換の時間依存性である。XANES スペクトルは、酸化にともない吸収強度が徐々に増大し、ピークは高エネルギー側にシフトしている。Pt  $L_3$  吸収端の吸収強度は、Pt の 5d 軌道内の空孔数が大きくなると大きくなる。徐々に表面酸化が進行し、表面の酸素を含む吸着種に白金表面 (5d 軌道) から電子が移動していることを示唆している。この状況は、EXAFS のフーリエ変換の時間依存性を見ればより明らかになる。酸化過程にともない、 $1.7 \text{ \AA}$  を中心にした Pt-O 結合に由来するピークが出現し、その強度は時間の経過とともに増大していく。表面に酸素を含む吸着種が形成され徐々に被覆率が大きくなることに対応している。 $2.0$ 、 $2.5 \text{ \AA}$  付近にあるピークは、Pt-Pt の第一近接の結合に由来するピークである。徐々に減少を始めていることがわかる。これは、Pt 微粒子の表面酸化過程で徐々に配位数の小さな表面原子の割合が大きくなる (凸凹になるイメージ) ことを意味している。

図 3 は、酸化過程での構造パラメータの時間変化である。酸化直後から、Pt-Pt 結合の配位数が減少し始め、酸化直後には、一つ目の Pt-O 結合が形成される。Pt-O 結合の結合距離は、 $2.2 \sim 2.3 \text{ \AA}$  で Pt-OH 種と考えられる。時間経過とともに、Pt-O の配位数が増加、結合距離は若干短くなる。O の被覆率が上昇し、Pt-O 結合へ変化していることを示している。50 秒後からは、この Pt-O 結合の配位数が減少、それと入れ替わるように短い Pt-O 結合が出現し、表面一層

分の酸化物が形成されていることがわかる。定電位のもとで観測された表面状態変化が明確に捉えられている。

還元過程はおおよそ逆過程である。 $0.4 \text{ V}$  に電位を下げた直後から、まず、表面酸化物の短い Pt-O 結合が減少、それと入れ替わるように Pt-O が形成される。Pt-O は結合長がその後、若干長くなり Pt-OH となる。Pt-Pt の配位数はおおよそ酸化前の値にまで回復する。これが時間軸でみた白金微粒子の表面酸化・還元過程である。CV サイクル、およびさまざまな運転モードに対応する電位制御下でのデータは現在解析中であるが、明確な溶出挙動が見出されている。

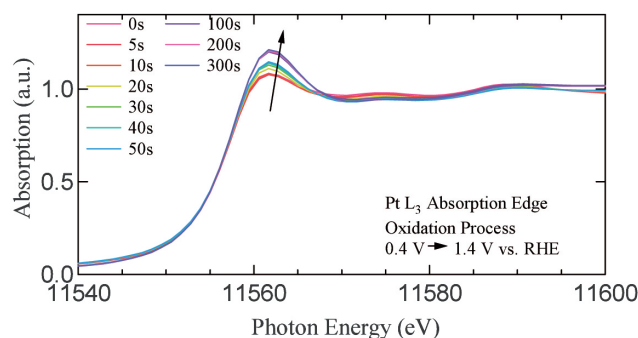


Fig. 1. Time variation of XANES spectra at Pt  $L_3$  absorption edge upon oxidation at  $1.4 \text{ V vs. RHE}$ .

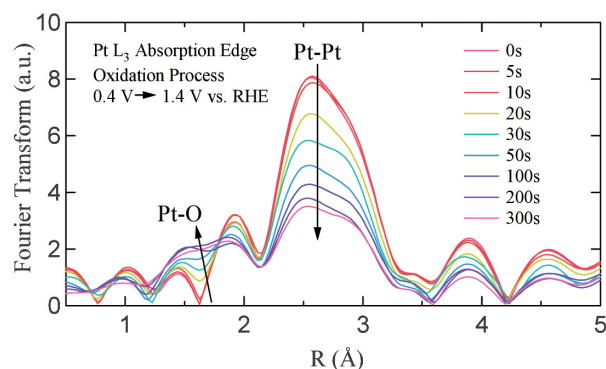
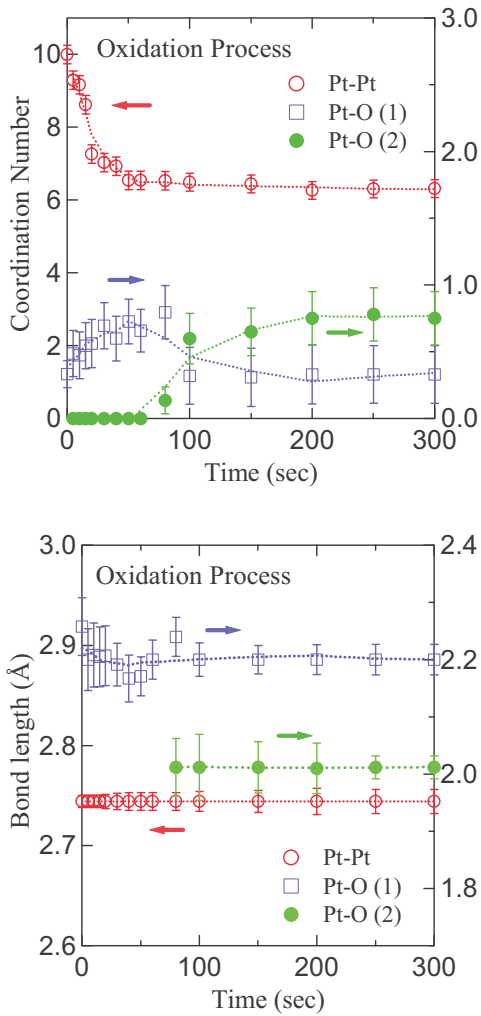


Fig. 2. Time variation of Fourier transforms of Pt  $L_3$  EXAFS

定により、技術課題の解決に向けた情報が得られるものと期待している。



**Fig. 3. Time dependence of the coordination numbers and bond lengths for Pt-Pt and two kinds of Pt-O bonds.**

**【まとめ】**

溶液中、電位制御下での DXAFS を用いて、水溶液中での白金触媒の表面構造、電子状態の電位依存性を原子・分子レベルで明らかにすることができた。さらに表面構造変化の時間依存性を直接観測できることも明らかとなった。これらの情報は、燃料電池の触媒開発に関する基礎的なデータである。これに基づいて今後、他の合金系触媒や、燃料電池用触媒の実動作環境での測