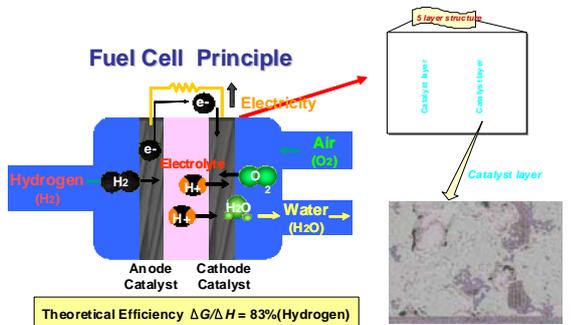
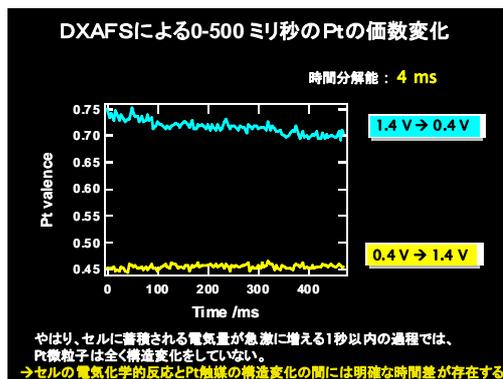
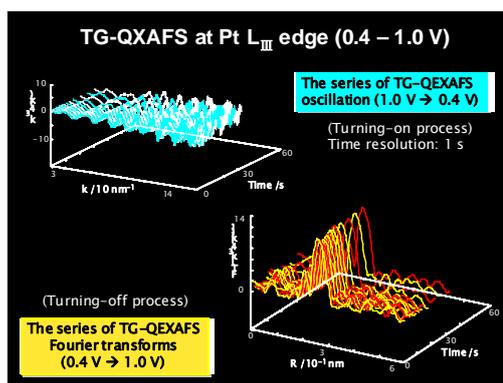


燃料電池触媒の in situ 及び real time XAFS 研究の現状

東京大学大学院理学系研究科 岩澤 康裕

環境, 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. しかしながら, その実現にはブレークスルーが求められる課題も依然として多く, 特に陽極起電力の改善 (活性) 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となっている. これは Pt/C 代替触媒の開発も含めて高性能燃料電池触媒の開発とも関連する問題でもある. しかしながら, 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の詳細は未だ殆ど解明されていない. 本講演では, 燃料電池 voltage operating 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 を用いて初めて捕らえ, 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電気化学過程, Pt 触媒の構造変化, 反応メカニズムを明らかにした研究成果について, XAFS を用いた燃料電池系研究の現状もあわせて話題提供したい.¹⁾

池を ON にする操作は, 0CV (開回路電圧) である 1.0 V から 0.4 V に電位を変化させ, OFF 操作は 0.4 V から 1.0 V に変化させることに相当する. 燃料電池作動条件下で電気化学的測定と同時に in-situ 時間分解 XAFS 測定の初めての結果を下図に示す.¹⁾



燃料電池の原理: 燃料電池は触媒反応である。水素 (アノード触媒側) と空気 (カソード触媒側) から電気を生む。そのエネルギー効率は 83% と非常に高く、自動車エンジンの約 3 倍にもなる。

XAFS 測定は, SPring-8 BL01 にて新しい Time-gating Quick XAFS (TG-QXAFS) の測定を行い, 高エネ研 NW2A にてエネルギー分散型 XAFS (DXAFS) の測定を行った. 電位一定モードで電位ジャンプを行い, 1 s または 4 ms の時間分解能で電荷量を実測した.

発電を伴う実作動条件下では, カソードは空気を流通するが, 水素と酸素が反応する物質量的変化を伴う過程であるため, Pt 微粒子の帯電に伴う電荷量変化を実測することができない. このため, まず H₂-N₂ を流通させた反応系で, 電池の ON/OFF に相当する電位ジャンプ時の in-situ 測定を行った. 通電時の電圧は 0.4 V に設定した. 即ち, 電

Time-gating の手法を QXAFS に適応することで, 1 s の時間分解能での EXAFS 測定を行い, 同時計測したセルの電荷量変化, Pt 微粒子の d 電子密度の変化から, 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 つの速度定数を算出した. 酸化還元両過程において, 電荷量の蓄積過程, Pt 触媒の構造変化と帯電過程には明確な時間差があることが分かった. セルの電圧が 0CV を超えると, 特に実運転の雰囲気である空気中での運転では, Pt 微粒子の電解層への溶出が促進されたことから, セル内部において局部的に電圧が増加すると Pt 触媒の溶出が引き起こされ, 触媒劣化につながる可能性が高いことが分かる.

1) M. Tada, S. Murara, T. Asaoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, and Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4310-4315 (2007).