

In-situ XAFS を用いた固体高分子形燃料電池カソード触媒の電子・局所構造解析

(京大院人・環) ○青木潤珠、浦田翔、上城貴嗣、吉田博明、
福塚友和、内本喜晴

1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の本格実用化には、電極材料の低コスト化と耐久性の向上が必須課題となる。そのうち低コスト化対策としては、現在、白金のナノ粒子化が行われている。しかし、触媒活性に対する粒径の影響^{1,2)}と同様に、白金の粒径が耐久性に与える影響が懸念されている。これまで発表者らは、X線吸収分光法 (XAS) を用いた白金の電子・局所構造解析を行い、PEFC の電極触媒である白金担持カーボン (Pt/C) 触媒の劣化機構が溶解-再析出により進行し、粒径の減少が耐久性の低下を引き起こすことを報告してきた³⁾。

そこで、本研究ではこの要因を明らかにするために、平均白金粒径の異なる Pt/C 触媒の種々の電位における電子・局所構造を *in-situ* XAS により調べ、粒径による白金の構造変化を調べた。

2. 実験方法

平均粒径 1.4 nm、2.1 nm および 4.1 nm の Pt/C 触媒を用いた。In-situ XAFS 測定は Photon Factory の BL7C にて行った。三極式セルを用いた。作用極には触媒と Nafion® の混合溶液をカーボンペーパーに含浸、乾燥させたものを、対極と参照極は白金メッシュと Ag/AgCl 電極とした。Ar 飽和の 0.5 mol dm⁻³ 硫酸中で、0.6 – 1.2 V vs. RHE の種々の電位における触媒の Pt *L_{III}*-edge と Pt *L_{II}*-edge の XAFS を透過法で測定し、電子・局所構造パラメータをスペクトル解析から求めた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各触媒の 5d 軌道空孔数と電位の関係を示す。挿入図は粒径の異なる白金触媒のサイクリックボルタモグラムを示す。いずれの粒径の触媒についても、電位の上昇につれて 5d 軌道空孔数が増大することがわかる。これは電位の上昇にともなう白金酸化物の形成によると考えられる。また、白金粒子は粒径に依存した電子構造を有しており、粒径の減少につれて 5d 軌道空孔数が大きいことが明らかとなった。

また EXAFS 解析から求めた Pt-Pt および Pt-O 結合の局所構造パラメータは粒径によって異なっていることから、白金酸化物の構造が粒径によって異なることが示唆された。

4. 謝辞

本研究は NEDO の委託により実施された。

参考文献

- 1) K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 845 (1990).
- 2) Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto, Y. Murakami, *Electrochem. Commun.*, **2**, 671 (2000).
- 3) H. Yoshida, T. Kinumoto, Y. Iriyama, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, *ECS Transaction*, **11**, 1321 (2007).

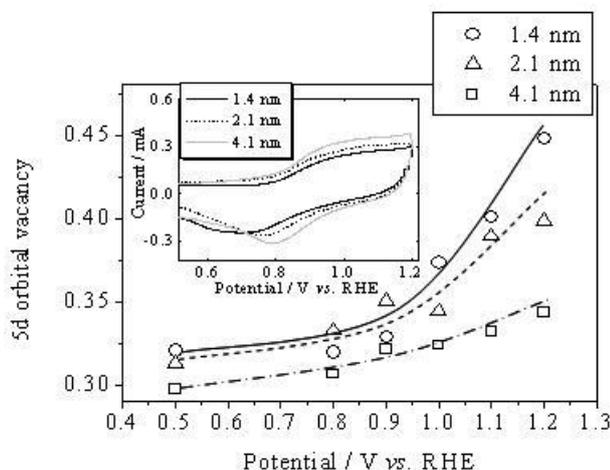


Fig. 1 5d-orbital vacancy of Pt/C catalysts at various potential in Ar-sat. 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄.