

固体高分子形燃料電池内部の白金触媒表面への 新規炭化水素系高分子バインダー吸着の in-situ XAFS による解析 Adsorption of New Hydrocarbon-Polymer Binders on Surfaces of Platinum Catalysts inside Polymer Electrolyte Fuel Cell Analyzed by in-situ XAFS

犬飼 潤治^a, 谷田 肇^b, 須田 耕平^a, 川本 鉄平^a, 木村 太郎^a, 茂木 昌都^b, 今井 英人^b
Junji Inukai^a, Hajime Tanida^a, Kohei Suda^a, Teppei Kawamoto^a, Taro Kimura^a,
Masato Mogi^b, Hideto Imai^b

^a山梨大学, ^b(株)日産アーク

^aUniversity of Yamanashi, ^bNissan ARC, Ltd.

申請者らのグループは、燃料電池触媒層用のバインダー(触媒層中で触媒を被覆する高分子材料)を原子レベルで精密合成し、燃料電池に用いている。代表的な触媒である白金へのバインダーの吸着解析を目的として、燃料電池をビームラインに持ち込み、発電を模擬した状況での XAFS 測定を行った。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、白金ナノ粒子触媒、バインダー、XAFS

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池において、触媒と混合した場合に、触媒層用高分子バインダーは、高いプロトン導電率、ガス透過性、耐久性を示さなければならない。現在までに、市販 Nafion を超えるバインダーは合成されていない。炭化水素系高分子は白金表面との「相性」が悪いとされているが、良い性能を示さない理由の一つとして、白金表面に強く吸着しすぎるために白金表面への物質供給を阻害していると考察されている[1]。しかしながら、それを裏付ける直接的実験結果は乏しい。分子論的に、白金表面と高分子バインダーとの相互作用が明らかになれば、新たなバインダー合成への大なる寄与となる。

われわれは、2016B1606 において、燃料電池を含む測定装置一式を BL14B2 に搬入し、バインダーに Nafion を用いた場合の粒径が 2 nm と非常に小さい白金粒子触媒の Pt XAFS を測定した。白金へのバインダーの吸着と表面酸化物の形成は、温度や相対湿度を変えても大きく変化しなかった。今回は、炭化水素系電解質である SPK [2-5]をバインダーとして用いて、2016B1606 で行った実験と同様の条件下で Pt の XAFS を測定した。

2. 実験

膜電極接合体を X 線用窓付き燃料電池に入れて、温度・湿度・電位を制御し、膜電極接合体に垂直に、放射光を透過させた。

<試料>

燃料電池用膜電極接合体

- 1)カソードには、Pt (5 mg cm⁻²) + バインダー(炭化水素系バインダー-SPK)
 - 2)電解質膜には、ナフィオン
 - 3)アノードには、Pd (0.5 mg cm⁻²) + バインダー(ナフィオン)
 - 4)両極のガス拡散層には、カーボンペーパー
- 1)~4)までをホットプレスして、膜電極接合体を形成した。

<測定条件>

上記のようにして形成した膜電極接合体を、XAFS 用の窓付き燃料電池に取り付け、カソードには加湿窒素、アノードには加湿水素を導入した。

アノードの電位を基準として、カソード電位を、可逆水素電極基準で 0.3、0.5、0.7、0.8、0.9 V とした。測定温度は 50、65、80 °C、測定湿度は 40、60、80%RH である。

それぞれの条件において、Pt L_{III} 吸収端の XAFS 測定を透過法で行った。

3. 結果

図 1 に、50°C におけるフーリエ変換後の EXAFS データを示す。それぞれの湿度における違いは見られるものの、電位において明確な変化は見られない。これは、低温において SPK バインダーが白金表面上に強く吸着していることを示唆している。一方、図 2 に示すように 80°C において

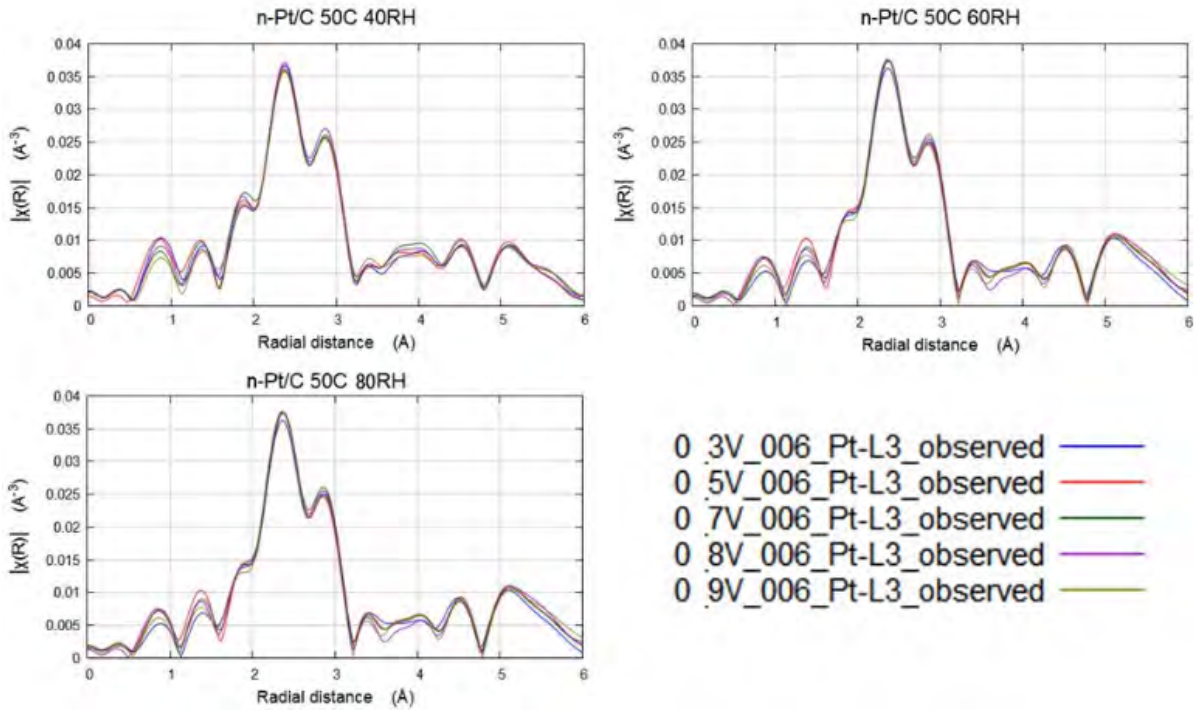


図 1. 50 °C におけるフーリエ変換後の Pt の EXAFS。

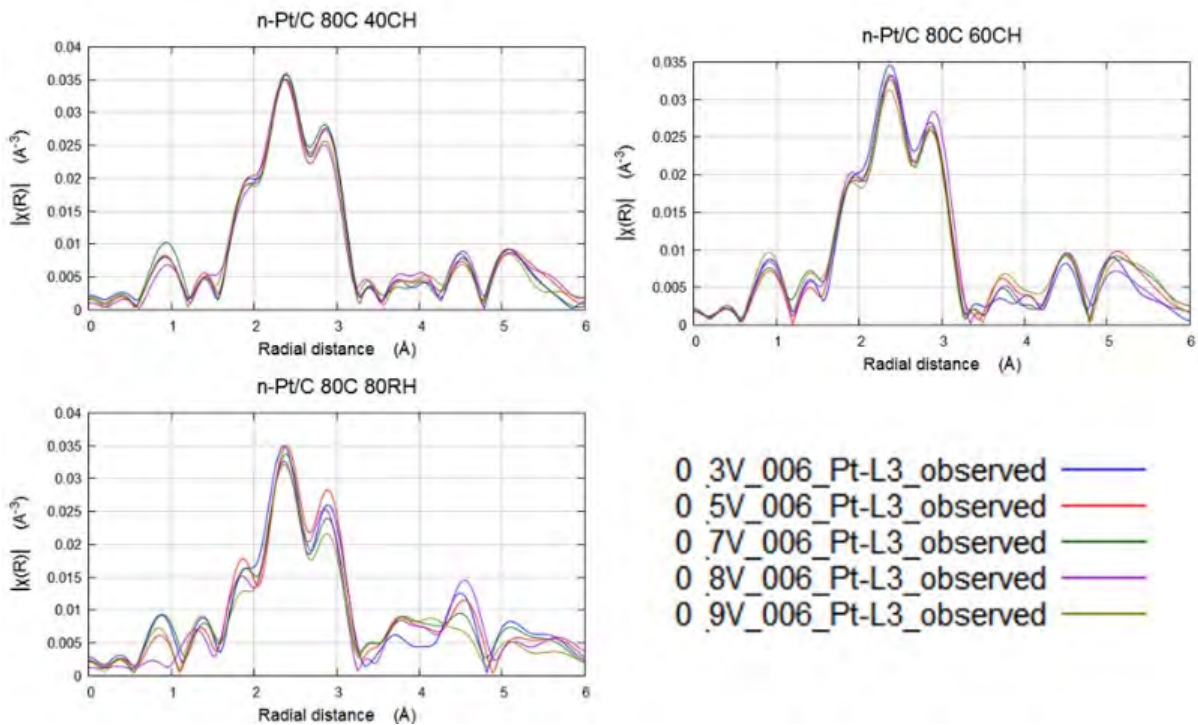


図 2. 80°C におけるフーリエ変換後の Pt の EXAFS。

は、電位を変化したときの違いが大きい。これは、高加湿条件においては、バインダーが弱く吸着していることを示唆している。これは、Nafion とは大きな違いである。

4. 今後の課題

Pt とナフィオン、Pt と SPK の XAFS の測定が完了した。解析し、両者の相違点を解析する計画である。

参考文献

- [1] H. Yano, T. Uematsu, J. Omura, M. Watanabe, H. Uchida, *J. Electroanal. Chem.*, **747**, 91-96 (2015).
- [2] J. Miyake, I. Hosaka, K. Miyatake, *Chem. Lett.*, **45**, 33-35 (2016).
- [3] Y. Zhang, J. Miyake, R. Akiyama, K. Miyatake, *Polymer*, **77**, 152 -155 (2015).
- [4] J. Miyake, M. Saito, R. Akiyama, M. Watanabe, K. Miyatake, *Chem. Lett.*, **44**, 964-966 (2015).
- [5] T. Miyahara, J. Miyake, S. Matsuno, M. Watanabe, K. Miyatake, *RSC Adv.*, **5**, 50082-50086 (2015).