

実施課題番号：2007B1938

実施課題名：駆動固体高分子形燃料電池における触媒局所構造変化のXAFSその場観察による検討

実験責任者所属機関及び氏名：キヤノン株式会社 向出大平

共同研究者：キヤノン株式会社 高田一広、福田一徳、森田暁

使用ビームライン：BL14B2

1. 背景

燃料電池は高発電効率かつ窒素酸化物などの有害物質の排出がない、環境にやさしい新エネルギー源として注目され、研究開発が行われている。各種燃料電池の中で固体高分子形燃料電池はサイズが小さく、反応温度が低温なために家庭用電源として実用化が進められている。

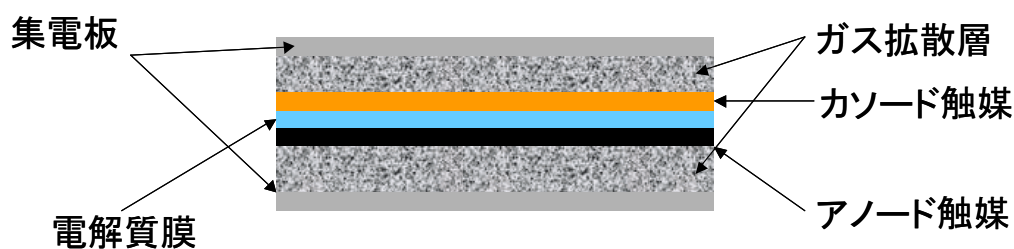
固体高分子形燃料電池開発での大きな課題の一つは燃料電池触媒の触媒能およびその劣化である。特に劣化の抑制に関しては、製品の能力を持続させる上で非常に重要な課題である。我々はこれまで独自に開発した燃料電池用白金系触媒について、製造初期状態とそれを用いた電池の駆動後の状態、またサイクリックボルタムメトリー繰り返し後の状態についてカソード側触媒のXAFSの測定を行い、触媒の局所構造の解析、比較を行ってきた。

これらの結果から、より詳細に触媒の劣化メカニズムを明らかにするためには、電池を発電させ、その状態での触媒の局所構造がどのようになっているのかを知ることが重要である。

そこで本課題では、開発した燃料電池用白金系触媒について発電中の燃料電池におけるXAFSのその場観察手法の確立および実際の測定を試みた。

2. 実験

実験はBL14B2で実施した。X線の単色化にはSi(311)のモノクロメータを用いた。測定は透過法を選択し、Pt L_{III}のXANES、EXAFSおよびL_{II}のXANESについて行った。測定に用いた燃料電池内部構造の模式図を図1に示す。



【図1】その場観察用、燃料電池断面模式図

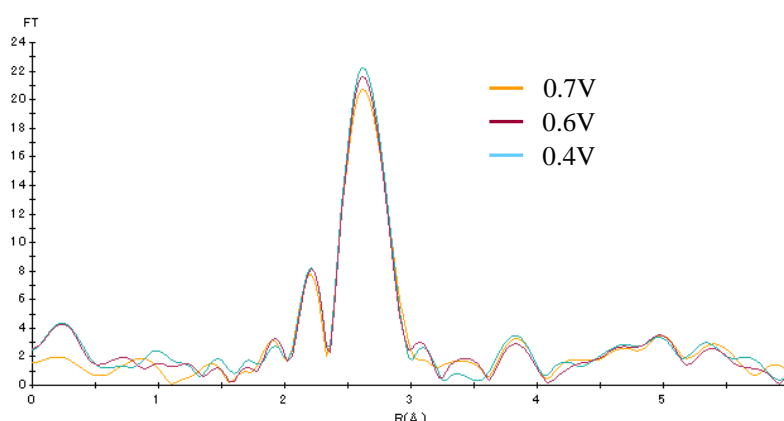
高分子電解質膜はN a f i o n 2 1 2を用いた。通常アノード触媒も白金系触媒を用いるが、透過法を選択したことにより、カソード触媒だけの情報を得るには、アノード触媒は白金を含まないものに変更しなくてはならない。そのため今回はP dをアノード触媒として用いた。カソード触媒は開発した白金系触媒を用いた。

触媒、高分子電解質膜で構成された膜電極接合体（M E A）をガス拡散層で挟み、更に、その外側を厚さ50 μ mのA l製の集電板を設置し燃料電池とした。ガス拡散層にはアノード側、カソード側ともにカーボンペーパーを用いた。燃料電池の発電はアノード側ガス拡散層へ水素ガスを供給し、カソード側ガス拡散層に空気を導入することによって行った。水素ガスの発生には水素発生装置を用いた。

測定は発電前の状態で測定を行い、次に開回路電圧（O C V）での測定を行い、その後、高電位側から低電位側へ、更に高電位側へ、幾つかの定電位状態での発電を行い、その都度Q X A F S測定を実施した。

3. 結果

測定結果の解析はリガク製X A F S解析ソフトのR E X 2 0 0 0で行った。図2にP t触媒のP t L_{III}のE X A F Sから得た動径分布を示す。図が示す様に、燃料電池発電時の電位が低くなるに連れて2.7 Å付近のP t - P tの第一近接に由来するピーク強度の増大を十分に確認することができた。これらの動径分布データの解析から発電中の電位の増大によりP tの配位数の減少を確認することができた。同様にP t - P t距離は電位の増大により、変化は小さいが長くなる方向に変化していることを確認した。また測定した範囲内では、これらの変化は電位に対して可逆的な変化であることを確認した。今後、L_{III}、L_{II}のX A N E Sの比較から、5 d電子空孔数を求めていく予定である。



【図2】各電位での動径分布