

非白金燃料電池電極触媒のHAXPES HAXPES Measurements of Precious Metal-free Electrode for Fuel Cell

山本 和矢^a, 朝澤 浩一郎^a, 坂本 友和^a, 田中 裕久^a, 西畑 保雄^b, 田村 和久^b, 松村 大樹^b
Kazuya Yamamoto^a, Koichiro Asazawa^a, Tomokazu Sakamoto^a, Hirohisa Tanaka^a, Yasuo Nishihata^b,
 Kazuhisa Tamura^b, Daiju Matsumura^b

^a ダイハツ工業(株), ^b(独)日本原子力研究開発機構
^aDaihatsu Motor. CO., LTD., ^bJAEA,

アニオン交換形燃料電池で使用しているカソード触媒 CoPPyC のバルク組成を明確にするために、硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定を行った。実験室光源を用いた光電子分光(XPS)測定と比較することによって、バルク・表面の組成の違いが得られた。

キーワード： 燃料電池、非白金カソード触媒、HAXPES

背景と研究目的：

ダイハツでは、電極触媒に貴金属を使用する必要がなく、エネルギー効率が水素よりも高い液体燃料である水加ヒドラジンを使用する燃料電池の開発に取り組んでいる[1]。現在、空気側のカソード触媒には Co キレート触媒を採用している。キレートとは Co metal に対してポリピロール(PPy)などの配位子を結合している錯体のことである。配位子が存在することで Co metal 単独よりも触媒活性が飛躍的に向上した。そこで Co に対する PPy のバルク結合状態を明確にするために HAXPES 測定を行った。

実験：

サンプル：Co 濃度の異なるコバルトポリピロールカーボン(CoPPyC)

測定条件：励起エネルギー～8keV、室温、真空度 5.0×10^{-6} Pa

エネルギーキャリブレーション：Au E_f

測定範囲：Co1s、O1s、N1s、C1s

HAXPES はバルク敏感であるといわれているが検出深さは約 20nm 程度であるため、サンプルをカーボンテープ上に塗布することで測定可能だと考えた。しかし、サンプルはカーบอนを担体とするパウダーであるため試料の密度が小さく、全くシグナル強度が得られなかった。そこで図 1 のようにプレートに試料を厚く構成することで信号強度が増加し測定ができるレベルになった。銀テープを 2 重で貼り付け、上の銀テープを図のように切り取り、その内側に試料を固定した。

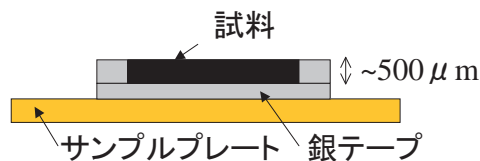


図 1. HAXPES で採用した試料セットアップの断面図

結果および考察：

図2に10wt%のCoを含むCoPPyCおよびCoメタルのCo 2p HAXPES スペクトルと実験室光源を使用したXPS測定によって得られたCoPPyCのスペクトルを示す。HAXPESはAu E_f によるキャリブレーションを行った。

XPSとHAXPESの比較から782.5eV付近の構造においてCo2pのバルクと表面に違いがあったが、O1s、N1s、C1sには違いが見られなかった。これは表面ではバルクに比べて電気陰性度が高いOとの結合が減ることによりCo価数が低下したためと考えている。

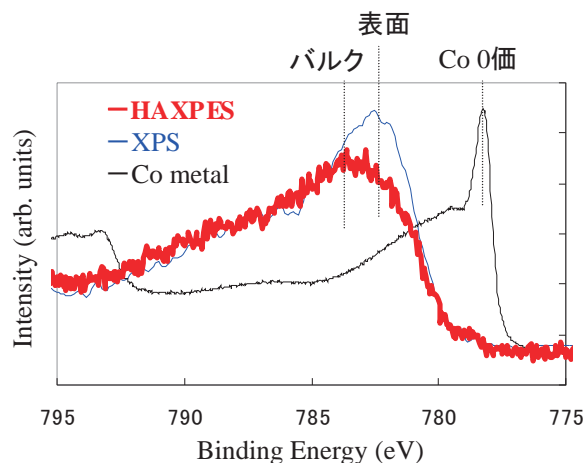


図2. CoPPyC の HAXPES と XPS スペクトルの比較

今後の課題：

増量したサンプルにおいても、S/N比が低く1サンプルの測定には5時間程度かかった。またCo量の少ないサンプルは測定できなかった。そこで試料表面を整え光電子の散乱を抑え、またX線の入射角度を変更できるようなマニピレータを使ってシグナル強度を向上させる必要がある。

参考文献：

- [1] K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8024–8027.