

実験課題番号：2006B0166

実験課題名：XAFSによるサイクリックボルタンメトリー前後における燃料電池触媒の
局所構造変化解析

実験責任者所属機関及び氏名：キヤノン株式会社 先端融合研究所 向出大平

使用ビームライン：BL19B2

背景および目的

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において高性能の触媒を開発することは非常に重要な課題の一つである。現在、固体高分子形燃料電池の触媒はその殆どが白金をベースにしたものである。触媒の初期特性向上、使用量の低減など幾つかの課題があるが、それに加えて触媒の耐久性も十分に確保していかななくてはならない。触媒開発において触媒の局所構造から知見を得ることは極めて重要であり、その解析手段の一つにXAFS解析がある。我々は2006A(2006A0162)においてXAFS測定に関する条件出し及び触媒の局所構造解析を試みた。それらの結果を踏まえて今回は耐久性という観点から触媒の酸化還元反応が触媒の局所構造にどのような影響を与えるかということに着目した。そこで本課題ではサイクリックボルタンメトリー(CV)前後での固体高分子形燃料電池の電極触媒の局所構造変化を明らかにすることを目的としてXAFSの測定及び解析を行った。

実験

実験はBL19B2で実施し、XAFSの測定手法は透過法で行った。測定はPt-LのXANESとEXAFS、Pt-LのXANESについて行った。X線の単色化はSi(111)モノクロメータで行い、高調波カットはミラーを用いて行った。MEA(Membrane Electrode Assembly)は高分子電解質膜の片面に触媒層を形成したものをアノード用、カソード用の2種類を用意し、これらをホットプレスにより触媒のない面同士を接着させて作成した。高分子電解質膜はNafion112を用いた。CVの測定は上記の方法で作成したMEAを用いた燃料電池を作成し、アノード側に水素ガス、カソード側に窒素ガスを流した状態で行った。XAFSの測定試料は同一ロットのMEAについてC

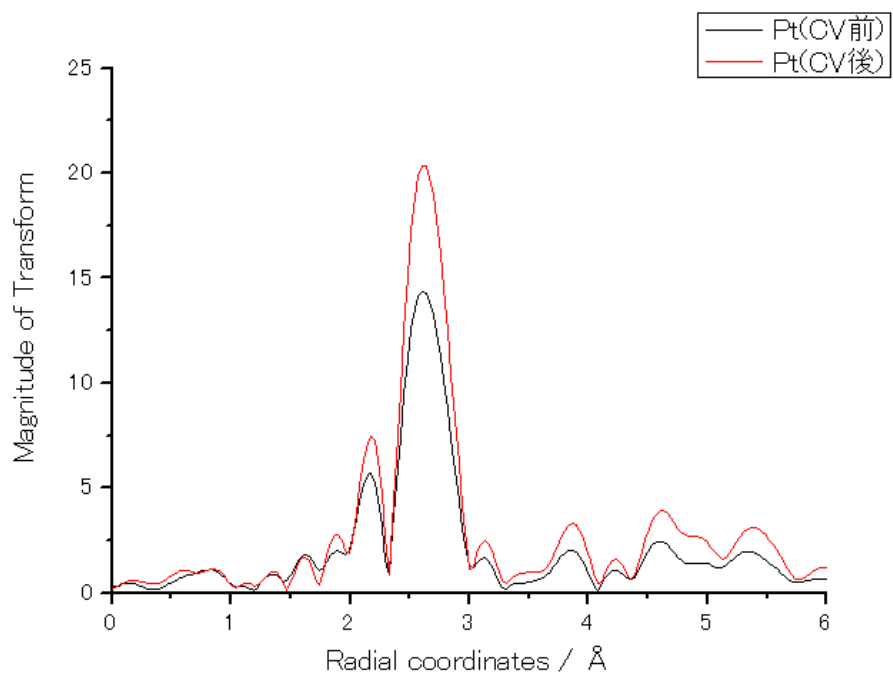
V測定を行わなかったものと、CV測定を500サイクル繰り返して行ったものを対象とした。CV測定の電位スイープ範囲は0.05~1.2Vでスイープ速度は50mV/secである。触媒は数種類のPtおよびPt-Co合金のナノ粒子を用いた。XAFS測定は同一ロットでCVを行わなかったものをレファレンス試料にし、CV測定後の試料は燃料電池内からMEAを回収しホットプレスで接着した張り合わせ面からカソード側を剥離して用いた。これらの試料をエッジジャンプが最適になるように数枚重ねてXAFSの測定を行った。更に標準試料として厚さ5μmの白金箔をレファレンス試料として測定を行った。

結果

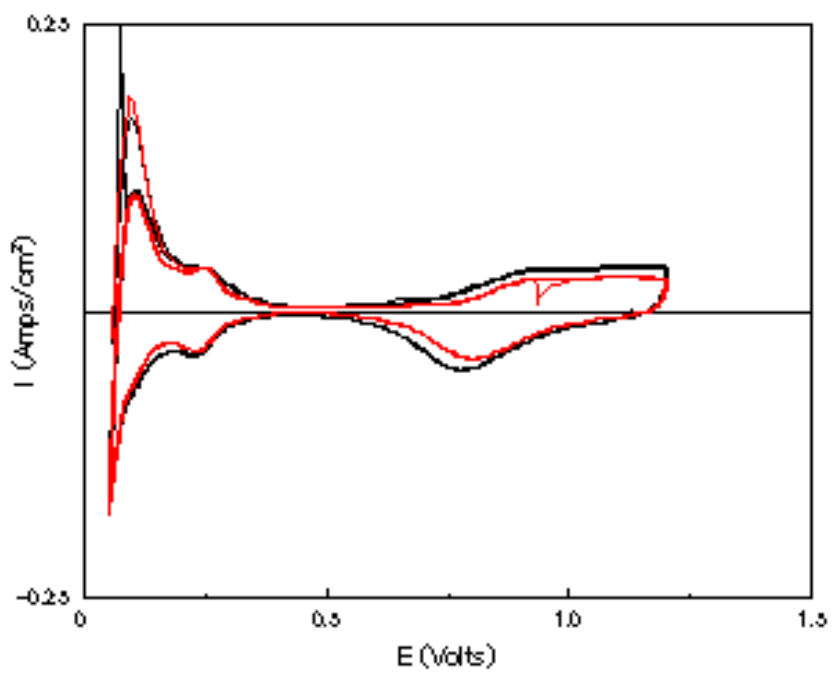
図1に代表的なPt触媒のCV前後での動径分布関数を示す。解析はREX2000で行った。図が示すようにCV測定後にPt-Ptの第一近接に由来するピークの増大を確認することが出来た。Pt-Pt距離に関しては殆ど差が見られないが、配位数が大きくなる傾向にあった(CV前9.0、CV後10.1)。この試料のサイクリックボルタモグラムを図2に示す。黒い曲線で示したのが1~10サイクルのデータで、赤い曲線で示したのが490~500サイクル目までのデータである。図が示すようにCVの繰り返しによって有効表面積の減少を確認することが出来た。XAFSの解析結果と別途測定したX線回折のデータからPt触媒がCVの繰り返しにより触媒表面の酸化還元反応が繰り返され、その結果、粒成長することによってこのような変化が見られたと考えられる。図3に代表的なPt-Co合金触媒のCV前後での動径分布関数を示す。Pt触媒と同様の変化を確認することが出来た。ただしPt触媒の場合と異なるのはPt-Ptの結合長が伸びる傾向にあった。またこの触媒のCVの結果からCV後にCoの溶出の形跡が見受けられ、この溶出が結合長を含む局所構造の変化に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

まとめ

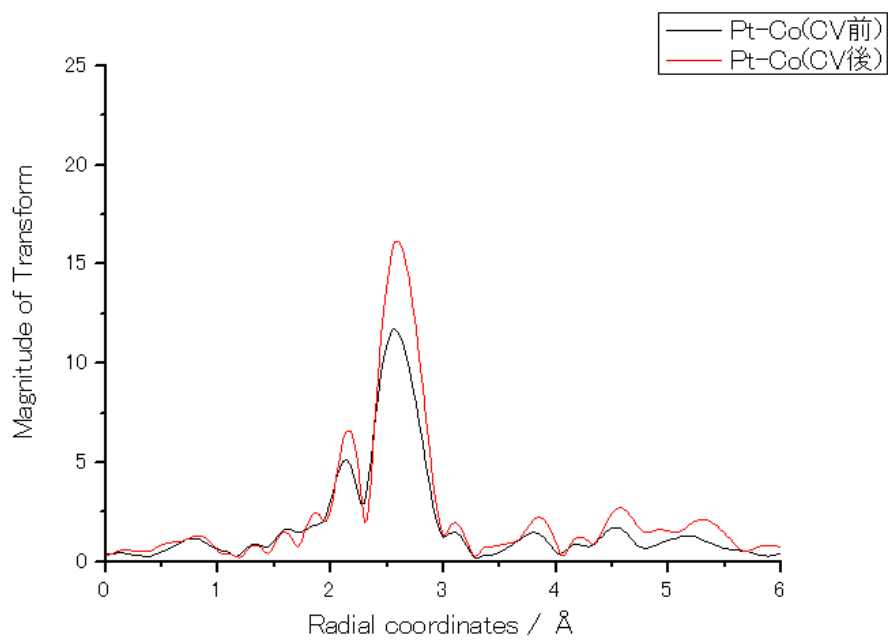
今回、Pt、Pt-Co電極触媒についてCV前後の局所構造変化を調べるためXAFSの測定及び解析を行った。PtおよびPt-Co共にCVの繰り返しによって配位数の上昇を確認することが出来た。CVの結果等を考慮することによって、この現象はPtの酸化還元の繰り返しによる粒成長であると考えられる。またPt-Coに関してはCoの溶出による局所構造の変化を確認することが出来た。今後、局所構造変化のCV回数依存性などについて更に知見を深めていきたいと考えている。



【図1】CV測定前後での白金触媒の動径分布関数



【図2】Pt触媒のCV



【図3】Pt-Co触媒のCV前後の動径分布関数