

実験課題番号：2006A0162

実験課題名：XAFSによる燃料電池用触媒の構造解析

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排出の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型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。固体高分子型燃料電池開発での重要なテーマの一つとして触媒の開発がある。現在、固体高分子型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。しかしながら触媒の能力、白金のコストなどまだ課題が残されている。Liイオン2次電池に対してコスト及び電池としての特性を向上させるには少量で触媒能が高い新規触媒開発が重要であり、それを目指して研究開発が積極的に行われている。

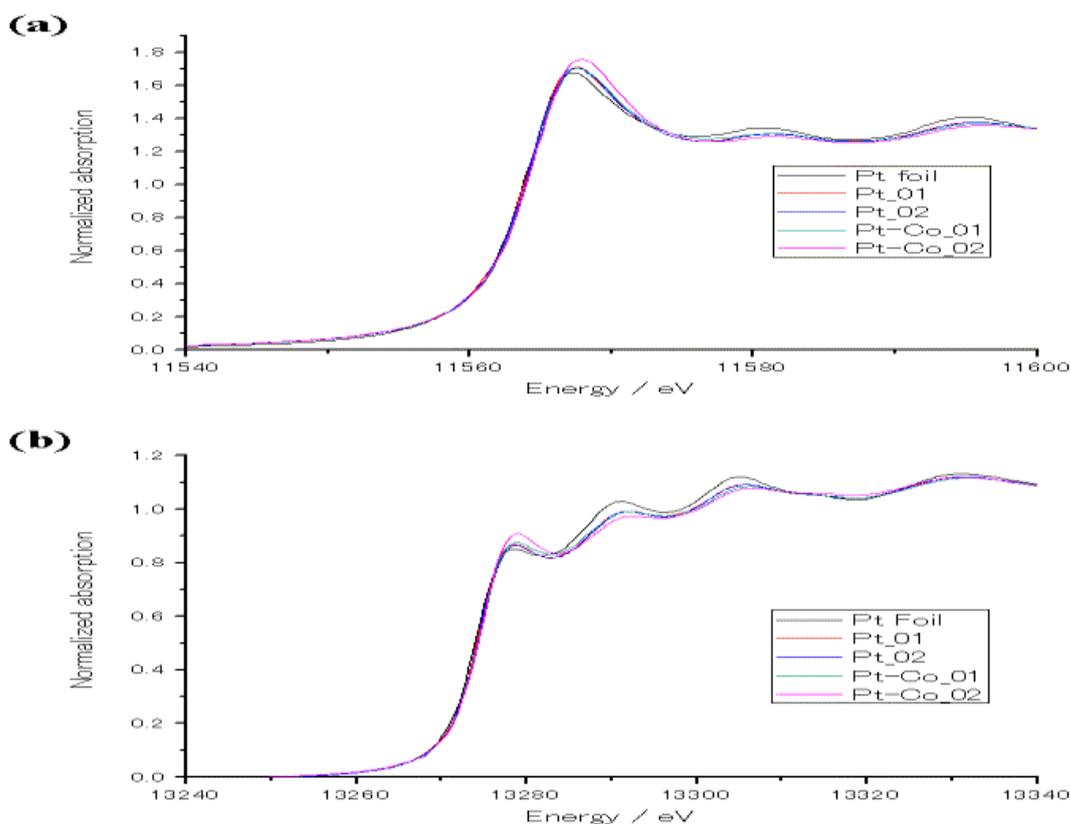
触媒開発において触媒の局所構造を知ることは極めて重要であり、その解析手段の一つにXAFS解析を挙げることができる。そこで今回、我々が開発を行っている各種白金系の触媒の局所構造を明らかにすること、そして我々の触媒に対して最適な測定方法を選定することを目的としてXAFSの測定を行った。

実験

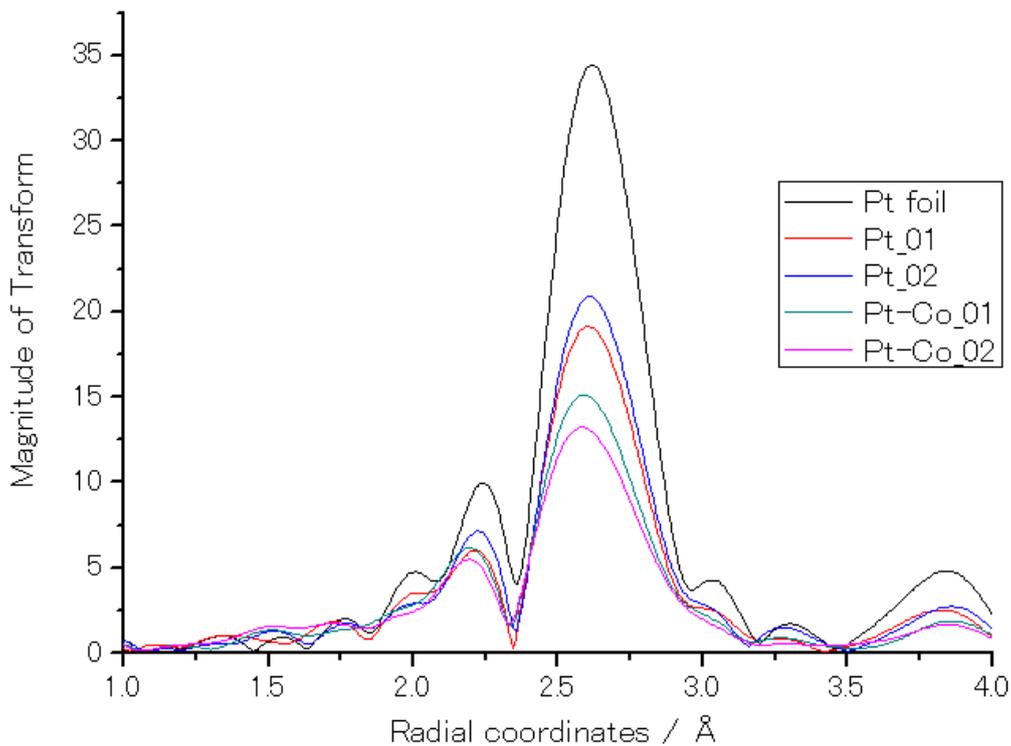
実験はBL19B2にて行った。測定手法は基本的に透過法で行い、一部Lytle検出器を使った蛍光法で行った。試料は数種類のPt、PtCo触媒をカーボン繊維シート上に形成したものをを用い、透過法の場合これを数枚重ねて測定をした。また標準試料としては6 μ m厚のPt箔、Ptナノ粒子、PtCoナノ粒子を用いた。Pt、PtCoナノ粒子は適量をBNにまぜてタブレット状に成型したものをを用いた。測定はPtのLおよびL吸収端について行った。

結果

図1に各試料のPt L およびL のXANESプロファイルを示す。図に示すように各試料におけるホワイトラインの強度に差があることがわかる。図2にEXAFSスペクトルをフーリエ変換した動径分布関数を示す。これらのデータからPt触媒における局所構造を解析した結果を表1に示す。Pt触媒の解析に用いた位相シフトと後方散乱振幅は標準試料であるPt箔のデータから導出した。これらの結果から各試料のPt-Pt距離とX線回折から見積もられる結晶子サイズとの相関を確認することができた。またPt L およびL のXANESプロファイルを用いてdバンド空孔数を解析した結果Pt_02 > PtCo_02 > PtCo_01 > Pt_01 > Pt箔といった結果になった。Pt_01についてはLytle型検出器を用いた蛍光法による測定も行ったが、バックグラウンド形状の処理等を考えると、今回の試料では透過法での測定が適していると判断した。



【図1】各試料のXANESスペクトル((a) Pt L、(b) Pt L)



【図 2】各試料の動径分布

| | 配位数 | Pt - Pt 距離 (Å) |
|----------------|-----|----------------|
| <i>Pt foil</i> | 12 | 2.774 |
| <i>Pt_01</i> | 9.2 | 2.76 |
| <i>Pt_02</i> | 9.6 | 2.77 |

【表 1】Pt 触媒の配位数および第一近接 Pt - Pt 距離

まとめ

今回、各種白金系触媒についてその局所構造を XAFS スペクトルの解析から求めた。また測定法に関する選定を行いその結果、透過法が適していることを判断した。今後より詳細な解析を続けていきさらに触媒の作成条件を変えたものに対してデータを蓄積し総合的に触媒特性との相関を明らかにしていきたいと考えている。また触媒には電池駆動による劣化といった大きな問題があり、今後劣化過程での局所構造変化の測定についても検討していきたいと考えている。