



SWCNT 担持 PtPd 電極触媒の化学結合状態分析

渡部 孝, MIFTAKHUL HUDA, 松尾 豊
名古屋大学

キーワード：SWCNT, Palladium, 燃料電池, サブナノロッド, XAFS

1. 背景と研究目的

PEFC 燃料電池はガソリンの代わりに自動車のエネルギー源として普及しているが、触媒の耐久性が課題である。カーボン担持材は起動停止の電圧変動に対して劣化しやすく低い耐久性を示す。我々は、高い結晶性を持ち、表面が不活性で酸化しにくい e-DIPS SWCNT に注目し、ソルボサーマル法で合金 PtPd サブナノロッド(PtPd-snr/SWCNT)を形成した。PtPd-snr/SWCNT は市販の Pt/C と比べ高い活性を示した。これは、1次元の形を取り(111)結晶面を多く持つことによるものと考えられる。さらに、e-DIPS SWCNT を担持材としてソリューション・プラズマ法で合金コアセル PtPd/C/SWCNT を形成した。PtPd/C/SWCNT は燃料電池のカソード膜電極として、NEDO の FC-Cubic において高電位のパルス(1.0-1.5 V)に対し、市販触媒は 5,000 サイクル以下で劣化したが、10,000 サイクルまでの高い耐久性を示した。PtPd ナノ粒子やサブナノロッドはどのように SWCNT に担持されているか、即ち、物理的な担持の仕方、化学結合状態が SWCNT と金属粒子の間でどの様にできているのか、Pt と Pd が合金化されているのか等まだ殆ど知られていない。本実験を通して Pd の化学結合状態、周りの原子との相互作用などを明らかにする。

2. 実験内容

測定には上述した方法で作製し、メンブランフィルター上に堆積させものと、市販の Pd/C 粉末をシート状にしたものを用いた。Pd は L_{III} , L_{II} , L_I を測定した。2 結晶分光器には Si(111)を採用し、ビーム径は四象限スリットで 1x1mm 程度に調整。I0 測定には Cu メッシュを採用し、全電子収量法にて XAFS 測定した。

3. 結果および考察

Fig.1 にソルボサーマル法で形成した試料 PtPd-snr/SWCNT とそれを SWCNT に対して酸洗浄を前処理した試料の Pd L_{III} 端 (左) と Pd L_I 端 (右) の XAFS を示す。未処理の PtPd-snr/SWCNT では両吸収端共に Pd foil と同様ではあるが、やや酸化の影響が疑われるスペクトルを呈する。これに対して、酸洗浄で前処理した PtPd-snr/SWCNT と幅 1.5 nm の SWCNT を使用した PtPd-snr/SWCNT では、特に Pd L_{III} 端において、Pd foil に近い形状・エネルギー位置が認められたことから、Pd foil とほぼ同等の還元状態になっているものと考えられる。これは未処理 SWCNT よりも、酸処理を行うことによって SWCNT の不純物や酸化物が除去され、より還元状態の Pd を形成したことに起因するものと考えられる。このことから、市販の Pd/C と比べ、不活性の SWCNT を担持体として使用すると、これまで形成困難であった還元状態の Pd を形成できることが確認された。

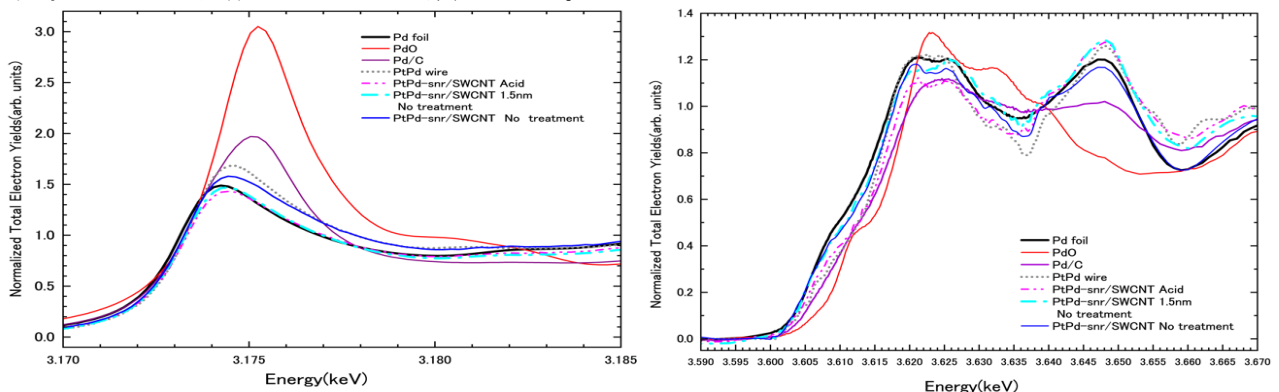


Fig. 1 ソルボサーマル法で形成した PtPd-snr/SWCNT とそれを酸処理した試料の Pd L_{III} 端 XAFS (左) と Pd L_I 端 (右) XAFS。(標準試料と市販の Pd/C も含む)