

## 白金を使用しない燃料電池のXAFSのその場測定 In-situ XAFS Measurements of Precious Metal-Free Liquid-Feed Fuel Cell

西畑 保雄<sup>a</sup>, 田村 和久<sup>a</sup>, 松村 大樹<sup>a</sup>, 山本 和矢<sup>b</sup>, 朝澤 浩一郎<sup>b</sup>, 田中 裕久<sup>b</sup>  
Yasuo Nishihata<sup>a</sup>, Kazuhisa Tamura<sup>a</sup>, Daiju Matsumura<sup>a</sup>, Kazuya Yamamoto<sup>b</sup>,  
Koichiro Asazawa<sup>b</sup>, Hirohisa Tanaka<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(独)日本原子力研究開発機構, <sup>b</sup>ダイハツ工業(株)  
<sup>a</sup>JAEA, <sup>b</sup>Daihatsu Motor. CO., LTD.

アニオン交換膜形燃料電池の稼動状態においてコバルト(Co)錯体系のカソード触媒の Co-K 吸収端で X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。燃料電池が稼動する前後で、エッジシフトや Co 原子の周りの動径構造関数の変化を観測した。

キーワード： 燃料電池、非白金カソード触媒、XAFS

### 背景と研究目的：

近年、温暖化による地球環境の変化が指摘され、温室効果ガスの削減は人類にとって大きな課題である。走行時に温室効果ガスを全く排出しない燃料電池車は次世代クリーンカーとして期待されている。しかしながら、水素を燃料とする固体高分子形燃料電池では、電解質膜が強酸性であるので、電極触媒に耐蝕性に優れた高価な白金を使用しなければならない。また水素補給時の安全性の課題も市販化に向けた大きな障壁となっている。

これらの問題解決に大きく貢献できるのが、「液体燃料供給形アニオン燃料電池」[1]である。電解質膜はアルカリ性であり、電極触媒には高い耐蝕性を有する白金を使用する必要がないため、大幅なコストダウンが可能となる。そこで白金を超える触媒開発を目的としてコバルト(Co)錯体触媒に対して XAFS のその場測定を行う。

### 実験：

燃料電池を稼動状態にするために、燃料電池セル(MEA: Membrane Electrode Assembly)、ヒドラジン・酸素輸送システムを設計した。図 1 に XAFS 測定用燃料電池セルの概略図を示す。測定時の写真を図 2 に示す。

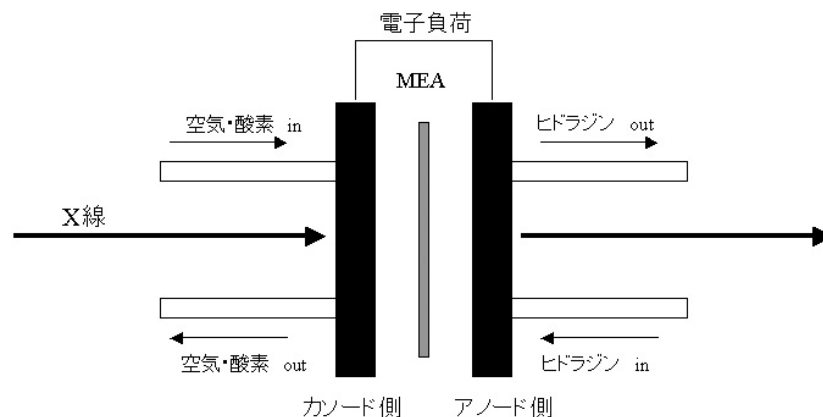


図 1. XAFS 測定用燃料電池セル

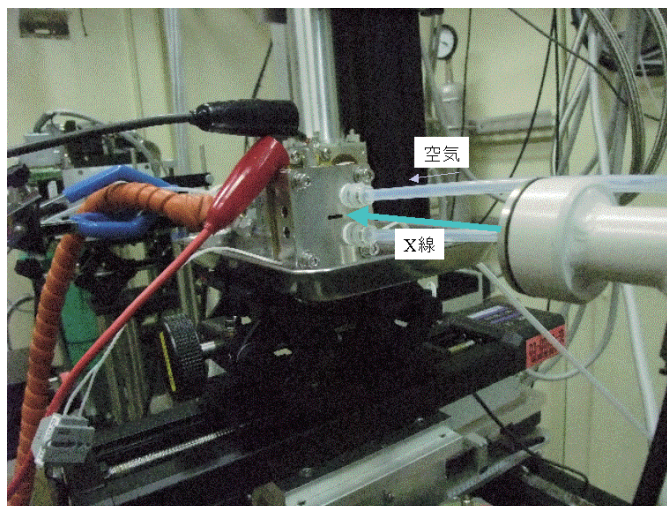


図2. XAFS 測定時の燃料電池セル周辺写真

燃料電池セルには、ヒドラジンと空気輸送用のチューブ、ヒータや電子負荷装置等のケーブルが接続されている。燃料であるヒドラジンと空気中の酸素による発電時の触媒の変化を観測した。測定試料は非白金カソード触媒として注目されているコバルトポリピロールカーボン (CoPPyC)[2]を使用した。

#### 結果および考察：

燃料電池稼動状態において CoPPyC の測定を行った。図 3(a)に Co-K 吸収端の XANES スペクトル、図 3(b)に EXAFS 振動のフーリエ変換によって得られた Co 原子の周りの動径構造関数を示す。燃料を供給する前に測定したデータを赤で示している。リファレンスと比較すると Co は 2 価であることが分かる。次に燃料を流すことによって、高エネルギー側へのエッジシフトを観測した。動径構造数にも変化が現れており、Co の周りの局所構造が変化していることを示す。この結果は、ロスアラモス国立研究所で報告されたプロトン形における結果[3]とは異なっており、興味深い現象である。

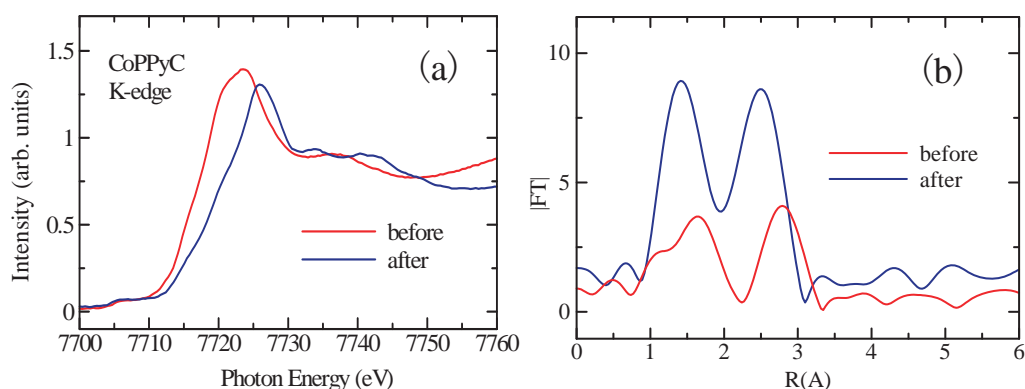


図3. CoPPyC の Co-K 吸収端の XANES スペクトル(a)および Co 原子周りの動径構造関数(b)

また図 4 には CoPPyC と Co/C の比較を示す。カソード触媒性能が CoPPyC に対して大きく劣る Co/C と比較すると、エッジ位置には差異は見られず、共に Co は +2 価であると判断されるが、ホワイトラインの強度が異なるため、触媒性能にかかわる情報が含まれていると考えられる。

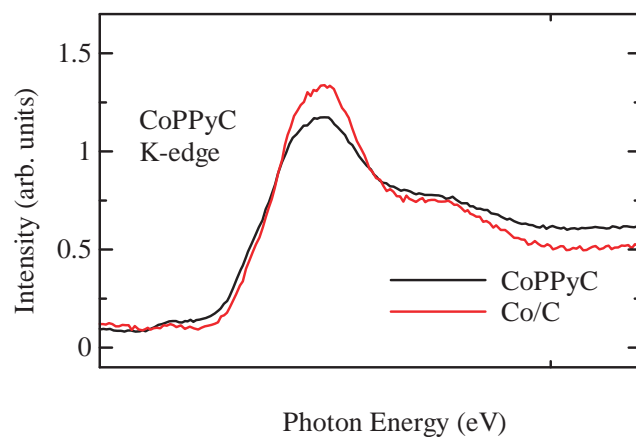


図4. CoPPyC と Co/C の XANES スペクトルの比較

今後の課題：

運転開始前後の Co の原子価や動径構造関数の変化について、触媒構造モデルを構築して詳細に比較することにより、活性点の構造を明確にする。また、リファレンスである Co/C との比較を行い、CoPPyC での高活性の原因を探る。

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.
- [2] R. Bashyam, P. Zelenay, *Nature* **443** (2006) 63-66.
- [3] R. Bashyam *et al.*, *DOE annual report* 2006.