

XAFSによる白金を使用しない燃料電池のその場測定 In situ XAFS Measurements of Precious Metal-free Liquid-fed 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,
Kazuhiisa 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に用いられるカソード触媒の構造を明確にするために、X線吸収微細構造(XAFS)測定に取り組んでいる。Coキレート構造(Co-PPy)の電位依存性を観測するためにコバルトポリピロールカーボン(CoPPyC)を硫酸処理した試料に対してその場(in situ)測定を行い、酸素還元反応において電位に依存した構造変化の観測に成功した。

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：

日本において自動車から放出される二酸化炭素量は全体の約四分の一も占めており、2020年までに1990年比で25%削減するためには、早急な技術開発が必要である。そこで次世代クリーン技術として期待されているのが、走行時には全く温室効果ガスを全く排出しない燃料電池車である。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としてCoがポリピロール(PPy)などに配位されたCoキレート触媒を開発中である。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ている。そこで配位子の役割を明確にするためにin situ XAFS測定に取り組んだ。合成したCoPPyCを電極触媒として膜電極接合体(MEA)を作製してカソード電極上での酸素還元反応の電位依存性を測定したが、明確なスペクトル変化を観測できなかった。この原因は水酸化Coなどの共存物が触媒中に多く存在するのでCoキレート構造(Co-PPy)のシグナルが隠れたためと考えた。Coキレート構造を抽出するため硫酸処理によって共存物の除去を行い、ex-situ XAFSによりCoキレート構造を観測した[2]。さらにin situでの測定を試みたが、セルに含まれる鉄の干渉や試料量が少なく、エッジジャンプを観測することができなかった。そこで不純物であるFeを含まない材料を用いたセルを作製し、触媒量を増加できるように試料作製方法を改良した。

実験：

Coキレート構造の酸素還元反応中の電位変化を観測するために高感度な蛍光型XAFSを用いてin situ測定を行った。in situ測定時の写真、実験配置をそれぞれ図1、2に示した。

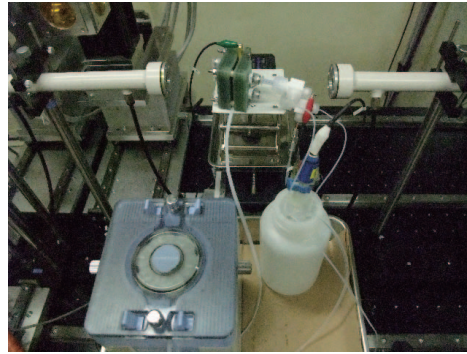


図 1. in situ 測定時の写真

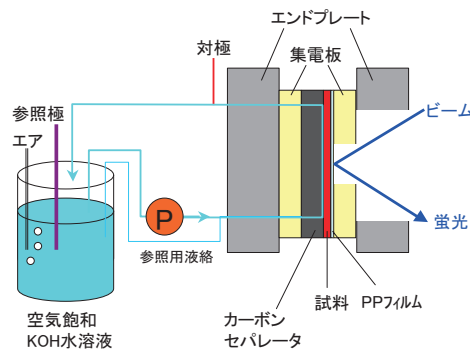


図 2. セル周りの実験配置

反応制御のために図 2 のような 3 電極型セルを用いた。リファレンス電極には Hg/HgO をカウンター電極にはグラッシーカーボンを用い、電位をポテンショスタットでコントロールした。電極をカーボンペーパー上に形成することで、触媒量を 15 倍(前回比)にすることができ、十分なシグナルが得られた。気泡によるノイズを避けるために試料には空気をバブリングした KOH 溶液を供給した。

結果および考察：

硫酸処理した CoPPyC の酸素還元反応における XAFS スペクトルの電位依存性を図 3 に示す。(a)に Co-K 吸収端の XANES スペクトル、(b)に EXAFS 振動のフーリエ変換によって得られた Co 周りの動径分布関数を示す。

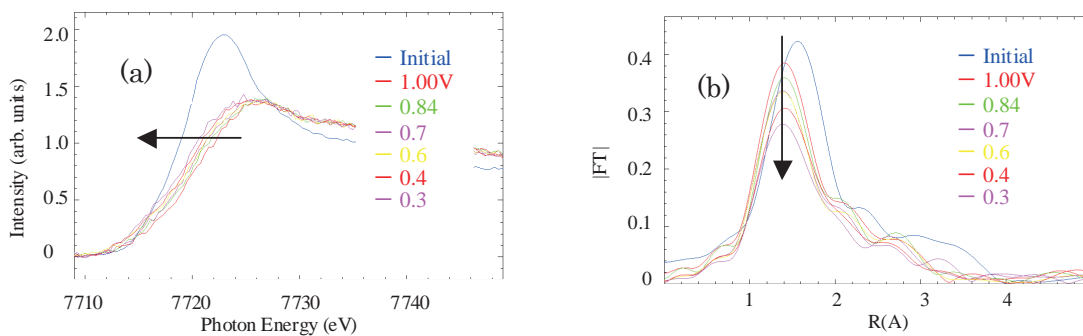


図 3. 硫酸処理した CoPPyC の酸素還元反応における XAFS スペクトルの電位依存性
(a) : Co-K 吸収端の XANES スペクトル、(b) : Co 周りの動径分布関数

設定電位が下がるにつれて図中矢印で示すように図 3(a)では価数の低下、(b)では吸着酸素の配位数の減少を観測した。これは試料の電位が下がるにつれて、酸素還元反応が促進された際の触媒周りの変化を捉えていると考えている。

今後の課題：

1. 詳細な解析を行い反応モデルの構築。
2. 酸素還元反応による変化であることを確認(不活性ガス中でのバックグラウンド測定)

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] 山本ほか、平成 21 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 2009B1874.