

白金を使用しない燃料電池カソード触媒の XAFS によるその場測定 4 In-situ XAFS of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Non-platinum Fuel Cell Part 4

朝澤 浩一郎^a, 坂本 友和^a, 田中 裕久^a, 松村 大樹^b, 田村 和久^b, 西畑 保雄^b
Koichiro Asazawa^a, Tomokazu Sakamoto^a, Hirohisa Tanaka^a, Daiju Matsumura^b,
Kazuhisa Tamura^b, Yasuo Nishihata^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

アニオン交換膜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。現在注目しているキレート触媒は中心金属が配位に配位されており、その組み合わせにより性能を大幅に変化させる。今回はこれまで解析を行ってきたコバルト-ポリピロール触媒に代えて、鉄-フェナントロリン錯体からなる触媒の構造解析を行い、更なるその場(in-situ)測定を試みた。

キーワード： 燃料電池、アニオン交換膜形、非白金カソード触媒、In-situ 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。ダイハツでは現在、アルカリ性のアニオン交換膜を用いた「液体燃料形アニオン燃料電池」の早期実現に向けて、国内外の大学・研究機関と連携して研究開発を行っている。発電の心臓部分である電極触媒の開発では、燃料側のアノード触媒および空気側のカソード触媒において、非白金ながら白金の性能を超える出力性能が得られており、実用化に着実に近づいている[1]。カソード電極触媒としては金属を配位に配位させたキレート触媒の開発に注力しており、これまで、Coキレート触媒により燃料電池特性が飛躍的に向上することを報告した[2]。しかしながら酸素還元反応のメカニズムおよびその活性点については諸説があり未解明である。

我々はこれまでの試験結果からCoを活性点と考えCoキレート触媒のin-situ測定に取り組み、酸素還元反応における電位変化に伴う構造の変化を捉える事に成功した(2009B1874、2009B2083、2010A1872)[3]。さらに、Coキレート触媒より高い触媒活性を示す鉄(Fe)キレート触媒についてもin-situ測定を開始し(2010B1852)、Co同様に電位によってFe-k吸収端XANESスペクトルやEXAFSスペクトルのフーリエ変換によって得られた動径分布関数に変化が見られることを確認した。

今回の実験はFeキレート触媒系について、焼成前の触媒原料と比較する事により焼成温度を変化させたときの触媒初期構造の違いを把握した上でin-situ測定を行った。In-situ測定では酸素分圧を変化させることによって酸素分圧が触媒構造変化に及ぼす影響について詳細に調査した。

実験：

Feキレート触媒は既報[4]を参考にし、酢酸鉄由来のFeとフェナントロリンからなる錯体を800°Cから1000°Cで焼成する事により合成した。焼成温度を変えた触媒の初期状態を、酢酸鉄溶液や焼成前の触媒原料を参考に構造を把握した上でin-situ測定を行った。

In-situ測定の装置・セルは2010B1852と同様である。測定電極は触媒をナフィオン溶液とともにカーボンペーパー上に塗布し形成した。セルは3電極型でありリファレンス電極にはHg/HgO、カウンター電極には白金線を用い、ポテンシオスタットで電位を-400 mVから100 mVまで100 mV刻みに制御した。電解液の供給前の触媒状態を把握した後に、試料面に45°で放射光を入射させ、19素子SSD検出器を使用した蛍光法によるFe-k吸収端のin-situ XAFS測定を行なった。測定においては酸素還元における酸素分圧の構造への影響を比較するため、窒素、エア、酸素の3種の

ガスでバブリングした電解液を供給して Fe-k 吸収端 XANES スペクトルの違いを比較した。

結果および考察：

酢酸鉄(FeAc)およびフェナントロリンと錯形成した原料(FePhen)の Fe-k 吸収端 XANES スペクトルの違いを図 1 の①に示す。酢酸鉄(FeAc)構造がフェナントロリンと錯形成することによって構造を変えていることが分かる。図 1 の②に焼成前および焼成温度を 800°C から 1000°C に変化させた時の Fe-k 吸収端の違いを示す。焼成によって徐々に錯体構造が崩れ、焼成温度は 1000°C ではかなり金属が生成していることが分かる。

次に 900°C 焼成した触媒を用い in-situ 測定を行った。図 2 に酸素供給時の電位 -400 mV と 100 mV の比較を示す。吸収端構造に違いがあり、酸素還元反応に対する Fe の価数変化が確認できた。しかしながら -400 mV で酸素分圧の影響を比較したが大きな差異が見られなかった。その理由としては酸素吸着に対する酸素分圧の影響が少なかった、あるいは、酸素還元反応の中間体(過酸化水素イオン)吸着の影響が大きかったためと考える。今後は中間体の影響を確認するために中間体除去条件を設定し、清浄な触媒表面での酸素分圧の影響を調査する。

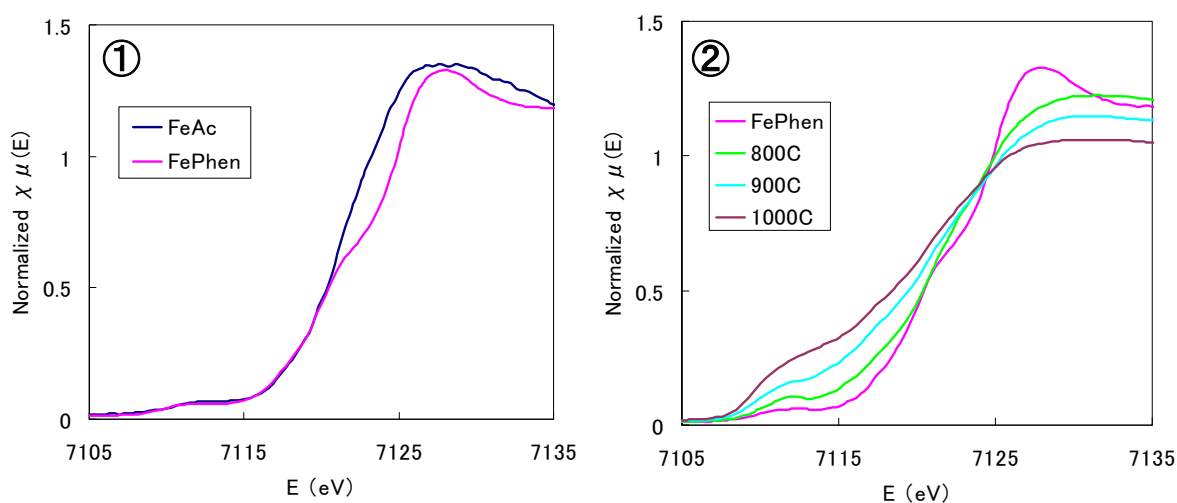


図 1. 酢酸鉄と触媒原料の Fe-k 吸収端 XANES スペクトル①と焼成温度によるスペクトルの変化②

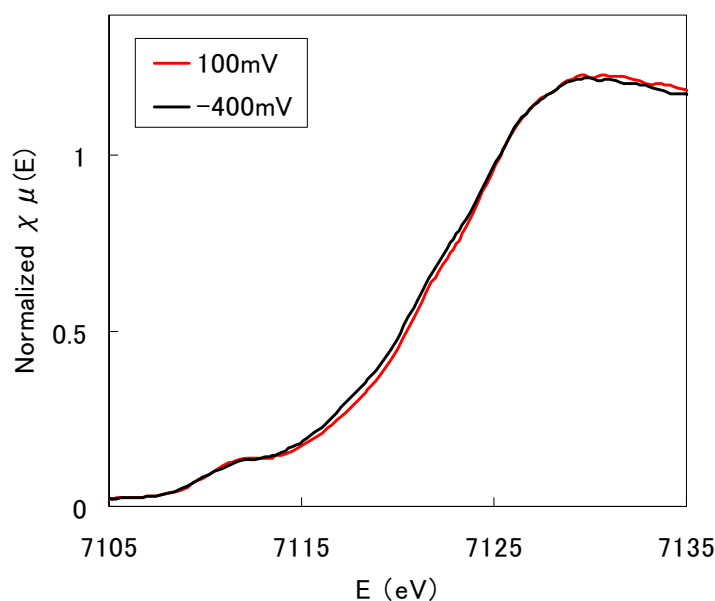


図 2. 酸素供給時電位の違いによる 900°C 焼成触媒の Fe-k 吸収端 XANES スペクトルの変化

今後の課題：

今回の結果だけでは反応モデルを立てる事が難しい。更なる実験によって反応モデルを立案し、計算化学による裏付けを取り、酸素還元反応時の触媒構造を明確にする。

参考文献：

- [1] H. Tanaka et al., *ECS Transactions*, **16**, 459, (2008).
- [2] K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8024, (2007).
- [3] K. Asazawa et al., *ECS Transactions*, **33**, 1751, (2010).
- [4] M. Lefèvre, J.P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. Sect. B*, **104**, 11238, (2000).