

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 6 In-situ XAFS of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Non-platinum Fuel Cell part 6

朝澤 浩一郎^a, 岸 浩史^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, Hirofumi Kishi^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子に配位されており、その組み合わせにより性能を大幅に変化させる。今回は異なる前駆体から作成した2種類のFeキレート触媒の構造解析を行い、更にその場(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子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な部分が多い。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]。

その後さらに、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開発を行い、そのin-situ XAFS測定を開始している(2010B1852、2011A1722)。FeキレートもCoキレート同様に電位によってK吸収端におけるXANESやEXAFSスペクトルのフーリエ変換によって得られた動径構造関数に変化が見られることを確認した。また、異なる性質のアイオノマを用いた触媒中のFeの状態変化について測定を行った(2011B1800)。その結果、アイオノマの含水性と入射光/蛍光の吸収性に強い相関性があることが分かり、蛍光強度の低下が少ない測定に適したアイオノマを見出すことに成功した。

これまでの研究開発により、金属キレート触媒の性能向上には、金属原子と配位子の結合状態が重要な役割を果たすことが分かっている。そこで、今回の実験は、これまで電極触媒のin-situ XAFS測定に対して得られたノウハウを活かし、異なる前駆体から作成した2種類のFeキレート触媒におけるFeの状態変化の違いについて調べた。事前に2種類のFeキレート触媒の触媒活性についてRotating Ring-Disk Electrode (RRDE)測定により評価しており、in-situ XAFS測定と性能評価の結果を照合することで、液体燃料形アニオン燃料電池のカソード極における触媒活性の支配要因の解明を試みた。

実験：

測定対象のカソード触媒には、フェナントロリンを前駆体とするFeキレート触媒(A)とアミノアンチピリンを前駆体とするFeキレート触媒(B)を用いた。触媒の初期状態は、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 測定の装置構成・セルは 2010B1852、2011A1722、および 2011B1800 で使用したものと同様である。Fe キレート触媒 A および B は前回の試験結果により選定したアイオノマと混合したインクを作製し、それをカーボンペーパー上に塗布し電極を形成した。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 -600 mV、-500 mV、-400 mV、-300 mV、-200 mV、-100 mV、0 mV、100 mV、250 mV と段階的に制御した。触媒の初期状態を電解液供給前に把握した後に酸素を電解液中にバブリングし、溶存酸素とさせて供給した。放射光は試料面に 45° で入射させ、19 素子 SSD 検出器を使用した蛍光法により Fe-K 端の in-situ XAFS 測定を行った。

結果および考察：

XAFS 解析により、電位変化に伴う触媒活性種である Fe の価数変化や Fe キレート触媒 A と B の反応初期状態の違いを確認することができた。Fe キレート触媒 A および B について、電位別の XANES の解析結果を Fig.1 および Fig.2 に示す。Fe キレート触媒 A では、Fe の価数は 250 mV から -600 mV の電位変化に対して一様に変化していることが分かった。一方、Fe キレート触媒 B では、Fe の価数は 250 mV から -300 mV の電位変化で変化し、-300 mV 以下では変化が収束することが分かった。Fe の価数変化が吸着子である酸素分子の解離反応に対応することを考えると、Fe キレート触媒 A は -600 mV までの電位変化でも酸素分子の解離反応が収束しないことに対して Fe キレート触媒 B は -300 mV 近傍で酸素分子の解離反応が収束することを意味する。つまり Fe キレート触媒 A に比べ Fe キレート触媒 B は触媒活性が高いことが推察される。この結果は事前に行った RRDE 測定による触媒活性の評価結果を反映している。

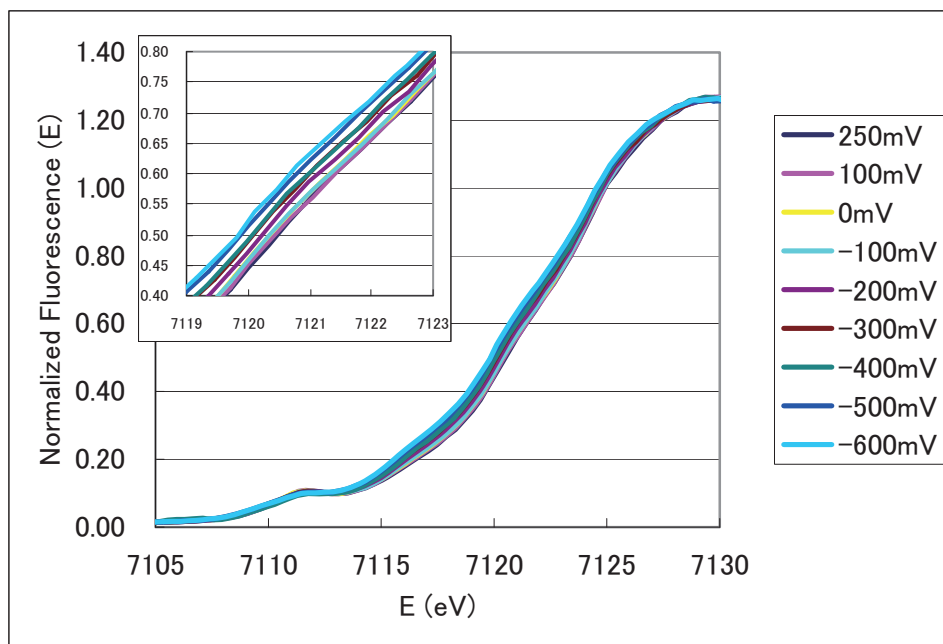


Fig. 1. XANES 解析結果(Fe キレート触媒 A)

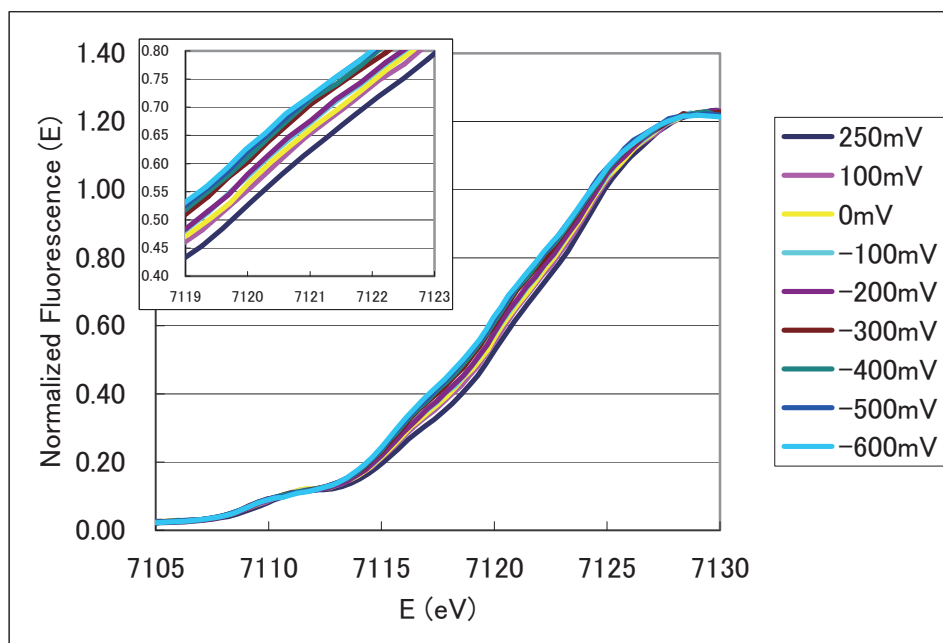


Fig. 2. XANES 解析結果(Fe キレート触媒 B)

今後の課題：

上記解析結果に基づいた酸素還元反応中の触媒構造変化のモデルを検証するために、量子力学に立脚した理論解析を行う。具体的には、酸素還元反応中の触媒構造変化を、密度汎関数理論に基づく第一原理計算によって解析し、導出された電子状態から XAFS 解析のデータへと変換する。今回得られた測定結果と理論計算から得られたデータを照合することで、Fe キレート触媒における酸素還元の活性要因の解明を目指す。

参考文献：

- [1] H. Tanaka et al., *ECS Transactions*, **16**, 459 (2008).
- [2] K. Asazawa et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8024 (2007).
- [3] K. Asazawa et al., *ECS Transactions*, **33**, 1751 (2010).