

貴金属を使用しない燃料電池カソード触媒の HAXPES による解析 HAXPES Analysis on Non-platinum Cathode Catalysts for Fuel Cell

朝澤 浩一郎^a, 岸 浩史^a, 山本 和矢^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, Kazuya Yamamoto^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、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) を用いた解析に取り組んでいる。現在着目している二元金属キレート触媒は中心金属の組み合わせによって性能が大きく変化する。今回は FeCo キレート触媒、Fe キレート触媒、Co キレート触媒の構造解析を行い、中心金属の二元化と出力性能の相関性の解明を試みた。

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、HAXPES

背景と研究目的：

次世代動力源として期待されている燃料電池車は 2015 年に市場投入される予定であるが、依然、水素貯蔵や白金の使用による資源問題がある。ダイハツでは、アルカリ性のイ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 や Fe を活性種とする金属キレート触媒をアニオン燃料電池に適用し、燃料電池特性が飛躍的に向上することを報告した[2, 3]。

上記金属キレート触媒で起こる酸素還元反応には、金属と配位子の結合状態が重要な役割を果たす。我々は、研究課題番号：2010A1869『非貴金属燃料電池電極触媒の硬 X 線光電子分光』、2011B1802『白金を使用しない燃料電池カソード触媒の HAXPES による解析』、2012A1775『白金を使用しない燃料電池カソード触媒の HAXPES による解析 3』で、Co キレート触媒と Fe キレート触媒について組成分析を行い、出力性能との相関性について知見を得た。

これらの知見を活かし、さらに出力性能の向上を目指して我々が取り組んでいるのが、二元金属キレート触媒の研究開発である。二種類の金属錯体から合成された二元金属キレート触媒は、性質の異なる二種類の反応場をもち、酸素還元反応を段階的に促進させることで、一元金属キレート触媒よりさらに出力性能を向上させることが分かり始めている[4, 5]。しかし、提唱されている二元金属キレート触媒の構造は、モデルの推察に留まり、完全解明には至っていない。そこで、本課題では、これまで電極触媒の HAXPES 解析で得られたノウハウを活かし、新たな二元金属キレート触媒における HAXPES 解析を行い、二元金属キレート触媒構造と出力性能の相関性の解明を試みた。

二元金属キレート触媒の活性を左右する金属と N の相互作用を制御するために、アミノアンチピリン(C₁₁H₁₃N₃O)を前駆体とし、Fe 酢酸塩、Co 酢酸塩で合成した二元／一元金属キレート触媒(FeCo キレート触媒、Fe キレート触媒、Co キレート触媒)の解析を行った。事前に各触媒の活性については、Rotating Ring-Disk Electrode (RRDE)測定により評価しており、HAXPES 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を議論した。

実験：

BL46XU において、硬 X 線光電子分光測定 (HAXPES) を行った。光電子分光アナライザーには VG-SCIENTA 社製 R-4000 を用いた。Pass Energy は 200 eV、スリットサイズは 0.5 mm とした。光源は SPring-8 の標準型真空封止アンジュレータ、モノクロメータは Si111 結晶を用いた傾斜配置

直接水冷型二結晶モノクロメータが採用されている。モノクロメータとミラーの間にチャンネルカットモノクロメーター(Si111 結晶の 444 反射)を用いている。ビームサイズは 0.5 mm(H)×0.5 mm(V)で、サンプルの固定には、銅板に直径 3 mm の穴を開けてそこに触媒粉末を押し込むことでサンプルを形成した。入射エネルギーは 7940 eV、光電子出射角度は 80°で、触媒中の主要素である Fe, Co, N, C, O について光電子スペクトルを測定した。

結果および考察：

まず FeCo キレート触媒、Fe キレート触媒、Co キレート触媒について、N1s の光電子スペクトルの測定結果を Fig.1 に示す。ピリジニック結合、ピロリック結合が顕著に現れ、3 触媒の N 成分に大きな違いが無いことが分かった。

次に FeCo キレート触媒と Fe キレート触媒について、Fe2p の光電子スペクトルの測定結果を Fig.2(a)に示す。FeCo キレート触媒では、Fe キレート触媒が有する Mono cluster 成分の割合が少ないことが分かった。また Fe のメタル成分については、両者ともにほとんど見られないことが分かった。

さらに、FeCo キレート触媒と Co キレート触媒について、Co2p の光電子スペクトルの測定結果を Fig.2(b)に示す。FeCo キレート触媒、Co キレート触媒ともに Co のメタル成分が顕著に現れ、Co キレート触媒が有する Mono cluster 成分はほぼ見られないことが分かった。Fig.1 及び Fig.2 の結果を各触媒別にまとめると以下のように推察できる。

Fe キレート触媒は、メタル成分はほとんど見られず、Fe キレート構造を多く維持している。FeCo キレート触媒は Fe キレート構造が見られるものの、Co のキレート構造が崩れ、メタル成分が成長している。Co のみのキレート触媒も同様にキレート構造が崩れ、メタル成分が成長している。

これまでの結果から、メタル成分が成長している触媒はキレート構造を形成している触媒に比べて触媒活性を得にくい傾向があり、事前に行った RRDE 測定による触媒活性の評価結果で Fe キレート触媒、FeCo キレート触媒、Co キレート触媒の順に活性が高いという結果を得ている。これらを併せて評価することで、Fe と Co を核とするキレート触媒の構造設計において、Co を含むキレート触媒に関してはメタル成長を抑制することが重要であることが明らかになった。2012A1775『白金を使用しない燃料電池カソード触媒の HAXPES による解析 3』において、窒素成分はピロリックよりもピリジニックの方が活性を向上させるといった知見を得ており、今回の結果と併せることで、触媒活性向上のための金属および窒素成分の設計指針を見出すことができた。

今後の課題：

今後は、さらに原料や合成法を変えることによって、メタル成分を除去あるいは生成を抑えた上で、キレート触媒成分のみの働きを調べるとともに、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。理論解析から得られたデータと今回得られた測定結果とを照合し、二元金属キレート触媒の活性向上指針を見出し触媒設計に反映することで、より高活性なカソード触媒の早期実現を目指す。

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).
- [4] X. Li, et al., *Journal of Power Sources*, **196**, 1717 (2011).
- [5] Q. Hea, et al., *Journal of Power Sources*, **196**, 7404 (2011).

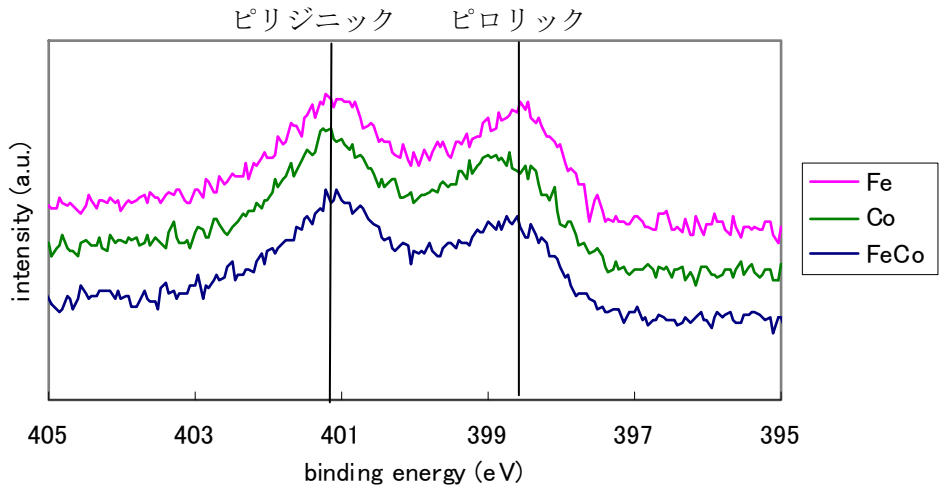


Fig. 1. キレート触媒(Fe, Co, FeCo)の N1s 光電子スペクトル

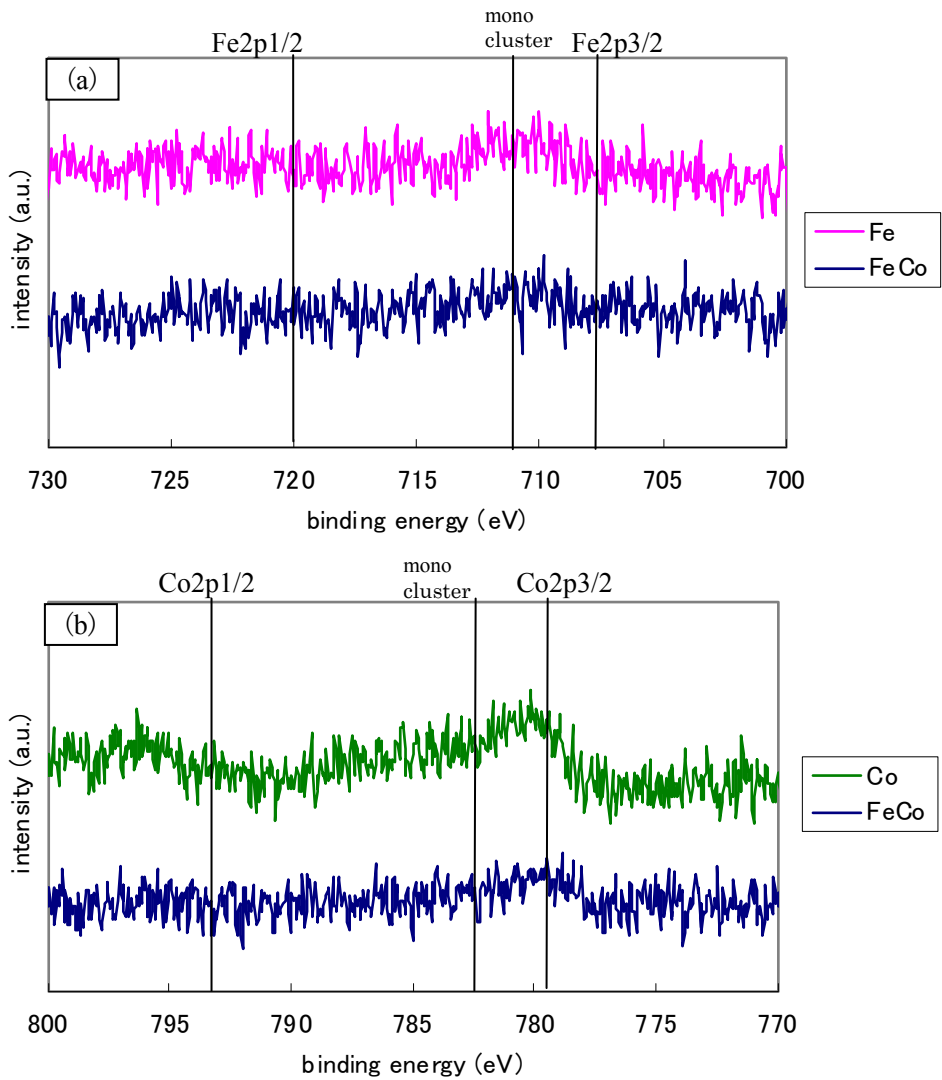


Fig. 2. キレート触媒(Fe, Co, FeCo)の(a)Fe2p, (b)Co2p 光電子スペクトル