

## 貴金属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 7 In-situ XAFS Analysis on Non-PGM Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst for Fuel Cells Part 7

岸 浩史<sup>a</sup>, 坂本 友和<sup>a</sup>, 朝澤 浩一郎<sup>a</sup>, 田中 裕久<sup>a</sup>,  
松村 大樹<sup>b</sup>, 田村 和久<sup>b</sup>, 西畑 保雄<sup>b</sup>

Hirofumi Kishi<sup>a</sup>, Tomokazu Sakamoto<sup>a</sup>, Koichiro Asazawa<sup>a</sup>, Hirohisa Tanaka<sup>a</sup>,  
Daiju Matsumura<sup>b</sup>, Kazuhisa Tamura<sup>b</sup>, Yasuo Nishihata<sup>b</sup>

<sup>a</sup>ダイハツ工業(株), <sup>b</sup>日本原子力研究開発機構

<sup>a</sup>Daihatsu Motor Co., Ltd., <sup>b</sup>JAEA

貴金属を使用しない燃料電池カソード触媒の反応機構を明確にするために、X線吸収微細構造(XAFS)のその場測定に取り組んでいる。今回、Feキレート触媒の発電反応における過酸化水素(HO<sub>2</sub><sup>-</sup>)の低減要因を検証するため、in-situ XAFS測定により電位変化に対するFeの配位数・価数の差異を比較調査した。HO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成率が増加する電位でFeキレート構造の配位数の低減がみられた。Feキレート構造の吸着物脱離がHO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成率の上昇に影響することが示唆されたと考える。

**キーワード：** 燃料電池、アニオン交換膜形、非貴金属カソード触媒、In-situ XAFS

### 背景と研究目的：

ダイハツでは、アルカリ性のイオン交換膜を用いた「アニオン交換膜形燃料電池」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、実用化の可能性がみえてきている[1-4]。

カソード触媒としては金属原子に軽元素を配位させたキレート触媒の開発に注力しており、これまでにCoやFeを活性種とするキレート触媒をアニオン交換膜形燃料電池用のカソード触媒に適用し、燃料電池特性が飛躍的に向上することを報告した。

放射光解析で得られた反応メカニズムの知見を生かし、さらに電池の耐久性能を向上させる開発に取り組んでいる。耐久性向上には触媒反応で生成される過酸化水素(HO<sub>2</sub><sup>-</sup>)の低減が重要であり、HO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成メカニズムの把握のために行った回転リングディスク電極(Rotating Ring Disk Electrode: RRDE)の結果からHO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成率は電位依存性があり、特に-200 mVから-400 mV(vs Hg/HgO)において増加することが分かった(Fig.1)。当該知見からHO<sub>2</sub><sup>-</sup>低減指針を得るには、電位変化に対する触媒反応スキームや局所構造の変化を把握する必要がある。しかし、動的な変化をとらえる測定は十分な検討が行われておらず、HO<sub>2</sub><sup>-</sup>低減指針の確立には至っていない。そこで今回は、HO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成率の電位依存性に着目し、Feキレート触媒のin-situ XAFS測定を行い、発電中のFeの配位数・価数の変化から触媒反応スキームや局所構造の変化を比較評価した。

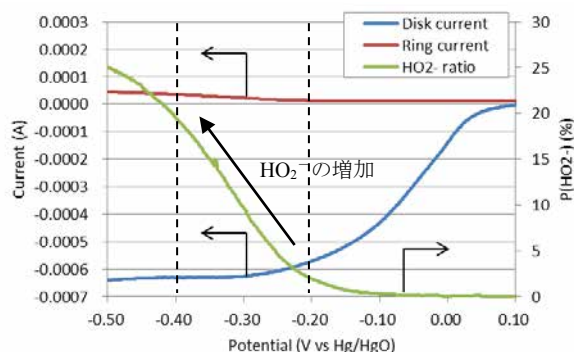


Fig.1. Rotating Ring Disk Electrode evaluation for Fe-N-C catalyst.

## 実験：

測定対象には、ナイカルバジンを前駆体とする Fe キレート触媒(NPC-2000 : Pajarito 社製)を用いた。In-situ XAFS 測定手法は 2014A1793、2014B1881、2015A1953 と同様で、測定対象をアルカリ電解液中に浸漬させ、ポテンシオスタットにより電位をかけることによって酸素還元反応を起こし、in-situ 測定を実施した。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コイルを用いた。Fe キレート触媒はアニオン形アイオノマを加えて触媒インクを作製し、それをカーボンペーパー上に塗布し電極を形成し、作用極とした。ポテンシオスタットで外部から作用極の電位を制御した。設定電位については、①-400 mV、②-200 mV、③0 mV、④ OCP の 4 水準とした。

触媒の初期状態を電解液供給前に把握した後、酸素もしくは窒素を電解液中にバブリングし、溶存酸素の有無を制御した。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：

Fig.2 に電位印加状態における in-situ XAFS 解析の結果(Fe K 端の(a)EXAFS の動径構造関数および(b)XANES スペクトル)を示す。当該結果の各電位における Fe の配位数および価数変化を議論するため、Fig.3 に(a)EXAFS の動径構造関数における原子間距離が 1.42 Å のフーリエ変換強度および(b)XANES スペクトルにおける標準強度が 0.7 のエネルギー値をプロットした。

Fig.3 から、Fe の配位数変化を表す動径分布関数のフーリエ変換強度は  $\text{HO}_2^-$  の生成率が増加する電位変化(-200 mV から -400 mV vs Hg/HgO、Fig.1 参照)において著しく低下することが分かった。一方、Fe の価数変化を表す XANES スペクトルのエッジポジションシフトは特定の電位範囲に局在せず電位変化に線形比例することが分かった。この結果は、 $\text{HO}_2^-$  の増加には Fe 原子の配位数変化つまり吸着物の脱離が支配的であることを示唆すると推察する。

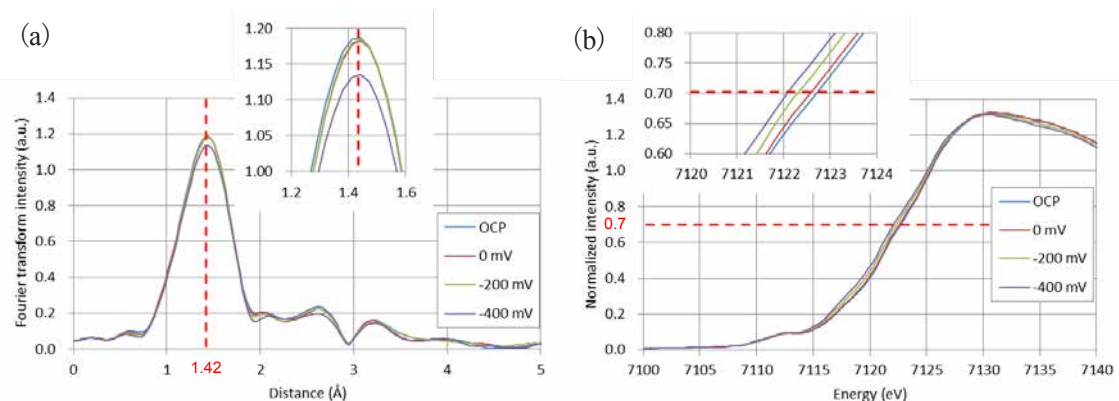


Fig.2. (a) Fourier transforms of EXAFS and (b) XANES spectra of Fe-K edge in prepared catalysts.

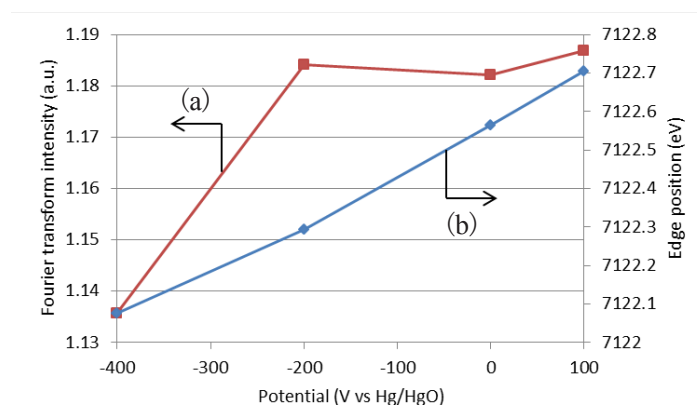


Fig.3. Relationship between potential and (a) intensity at the peak of Fe-N-C of EXAFS spectra, (b) edge position of XANES spectra.

#### 今後の課題：

上記解析結果に基づいた反応モデルを検証するために、理論計算を用いた構造解析を行う。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、触媒設計に反映することで電池の耐久性向上を図る。更にキレート錯体触媒の構造解析を進めることを目的に、軟 X 線領域での XAFS 測定にチャレンジする。

#### 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] A. Serov et al., *Electrochem. Comm.*, **22**, 53 (2012).