

2014A1794

BL46XU

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 4 HAXPES Analysis on Non-PGM Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst for Fuel Cells Part 4

朝澤 浩一郎^a, 岸 浩史^a, 田中 裕久^a, 松村 大樹^b, 田村 和久^b, 西畑 保雄^bKoichiro Asazawa^a, Hirohumi Kishi^a, Hirohisa Tanaka^a, Daiju Matsumura^b, Kazuhisa Tamura^b, Yasuo Nishihata^b^aダイハツ工業(株), ^b(国研)日本原子力研究開発機構^aDaihatsu Motor Co., Ltd., ^bJAEA

非貴金属触媒である Fe 系触媒の解析を HAXPES によって行い、従来から行っている Fe2p、N1s の測定に加え、今回新たに組み込んだ Fe1s の測定によって表面構造と内部構造の違いを調べることができた。解析結果から、触媒が多層構造を形成していることが分かった。

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、HAXPES

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。^[1-5]

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。

より触媒活性の高い金属キレート触媒の設計を行うためには、触媒の活性構造を明らかにする必要がある。SPRING-8 で硬 X 線光電子分光測定 (HAXPES) を用いた触媒解析を行い、触媒合成に用いる錯体材[課題番号 2013A1644]やテンプレート材[課題番号 2013B1713]の影響に関する調査から触媒活性と Fe および N との相関性を明らかにしてきた。

これらの開発を進める中で、錯体にナイカルバジンをを用いた触媒が高活性であり、Fe のメタル成分が触媒活性の影響因子であることを示唆する結果を得た。そこで今回、Fe 系キレート触媒について合成方法の異なる 2 種を用いて、触媒活性と Fe のメタル成分、錯体構造との関係性を調査したので報告する。

実験：

硬 X 線光電子分光測定(HAXPES)において、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 curved 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 Si(111)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(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、サンプルは、Ag テープ状にサンプル粉末を固定することによって形成した。入射エネルギーは 7940 eV、エネルギー較正には Au4f を用いた。光電子出射角度(TOA)は 80°に設定し、触媒中の主要要素である Fe, N, C, O について光電子スペクトルを測定した。

試料には Fe 系キレート触媒のうち、Fe 硝酸塩およびナイカルバジンを原料とし残存 Fe メタルを除去する酸処理の時間を変化させた 2 種の Fe 系キレート触媒(NPC(Non-PGM Catalyst)-A に比べ NPC-B は酸処理時間を 3 倍とした)を用いた。

なお今回 Fe については従来の Fe2p に加え新たに Fe1s の 2 種類の光電子スペクトルを測定した。

結果および考察：

NPC 触媒の Fe2p、Fe1p、N1s の光電子スペクトルをそれぞれ Fig.1、Fig.2、Fig.3 に示す。Fe2p にお

いて NPC-A、NPC-B の両者に明確な違いは見られず、707 eV 近傍にピークが確認されることからほぼメタリックな組成であることが分かった⁶⁾。一方、今回新たに測定した Fe1s スペクトルでは、Fe2p に比べ S/N の良いスペクトルが得られた。また、低結合エネルギー側のメタリックな成分 (707 eV、7112 eV 近傍⁶⁾) は NPC-B に比べ NPC-A の強度が高いのに対し、キレート構造とみられるメタリックより高結合エネルギー側の成分は NPC-A に比べ NPC-B の強度が高いことが分かった。

ここで Fe2p と Fe1s のスペクトルから得られた構造の差異について考察する。電子が物質内を進むことができる距離 (非弾性平均自由行程) は電子の運動エネルギーに依存するため、結合エネルギーが高い (運動エネルギーが低い) 電子は非弾性平均自由行程が小さくなり、検出される深度の浅い表面敏感な情報を反映する⁷⁾。このことから Fe1s が検出される深度では Fe2p の深度に比べ浅い表面構造を示す。つまり NPC-A はメタリックな表面成分、NPC-B はキレート構造を多く含む表面成分であることが推察される。

N1s スペクトルから両者に共通して、398 eV 近傍のピロジニク窒素⁸⁾に比べて、400~402 eV 近傍のピロリック窒素が多い傾向が見られた。ピロリック窒素は活性要因のひとつとして推定されており⁹⁾、今後、触媒活性と当該成分との相関性を検証する必要があると考える。

上記結果から、今回の Fe キレート触媒は、Fe2p から確認できる内部構造はほぼ同じであると判断した。ただし S/N 比が不十分であり詳細な議論のためには S/N 比を向上させたデータによる精査が必要と考える。また Fe1s にて捉えられる表面構造が異なっていることが分かった。ここから予想される触媒の構造については、Fig.4 に示すような多層 (コアシェル型) 構造の形成を示唆する結果が得られたと考える。今後、多角的な解析が必要であり、ラボ XPS や XAFS 解析を組み合わせることで深さ方向の情報を充実させていく予定である。また、Fe1s から読み取れる表面構造の差異は、合成時の酸処理の違いにより NPC-A に比べて NPC-B の Fe メタル成分が減少したものと推察する。

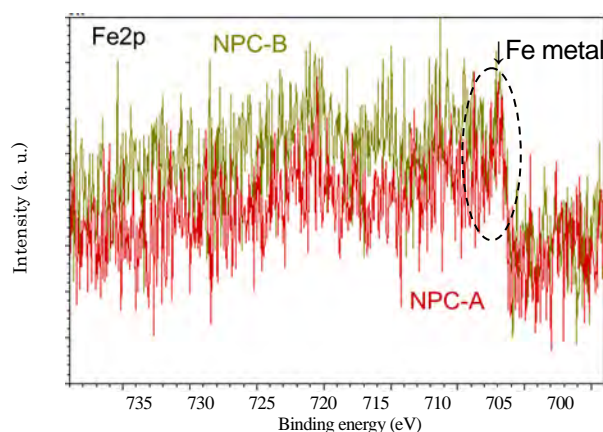


Fig.1 Fe2p spectra of NPC(Fe-nicarbazin) electrocatalysts

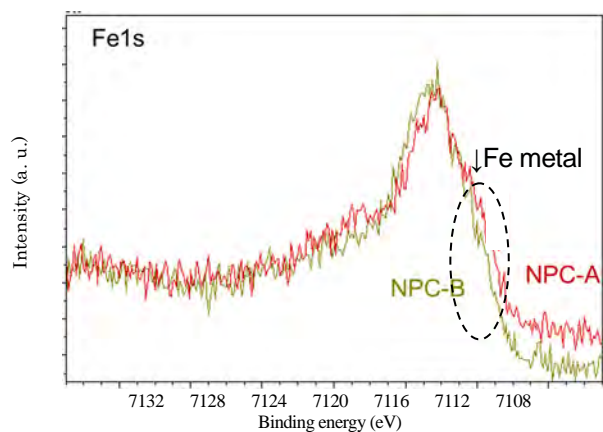


Fig.2 Fe1s spectra of NPC(Fe-nicarbazin) electrocatalysts

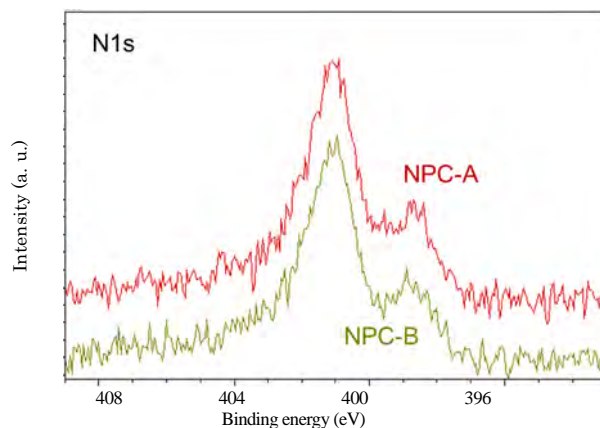


Fig.3 N1s spectra of NPC(Fe-nicarbazin) electrocatalysts

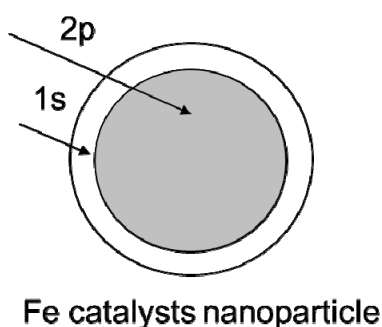


Fig.4 Estimated catalyst structure of NPC-B from analysis. The gray and white parts represent Fe metallic and chelate structure.

Fig.5 に示す酸素還元活性評価 (Rotating Ring Disk Electrode: RRDE) の結果から NPC-B は NPC-A に比べて酸素還元開始電位が約 0.1 V 高く高活性である。当該評価結果と表面構造解析からキレート構造が触媒活性向上に寄与していると推察する。

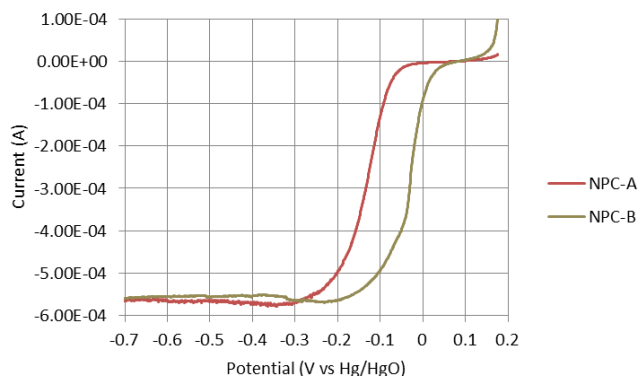


Fig.5 RRDE of NPC(Fe-nicarbazin) electrocatalysts.

また、NPC-A、NPC-B 以外に異なる錯体成分を用いた触媒 (5 種) について測定を行い、課題番号 2013A1644、課題番号 2013B1713 および参考文献[8]で報告した触媒設計指針：ピロリック窒素が多い触媒は高活性であることを示唆する傾向がみられたが、定量的な評価には詳細なプロファイルフィッティングが必要であり、今後の課題と考える。

今後の課題：

今回、検出深度の差異を調査するため、課題申請時に予定していた金属元素 2p 軌道に加え 1s 軌道も測定を行った。そのため 1 試料当たりの測定時間が長くなり、当初計画から測定試料数を変更した。今後は、当該 2 種の軌道の測定を考慮した測定計画を立てる。

また今後は、定量的な成分分析を行うためプロファイルフィッティングを行っていく予定である。また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、同時に行った XAFS 測定や量子力学に立脚した理論計算と併せて解析を行う。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、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] A. Serov, et al., *Electrochem. Comm.*, **22**, 53 (2012).
- [5] A. Serov, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press
- [6] 高橋誠, 他, SPRING-8 金属材料評価研究会 第 5 回 : 硬 X 線光電子分光測定(HAXPES)発表資料 (2011). http://support.spring8.or.jp/Doc_workshop/iuss/2011/metal_mate_eval-5/takahashi.pdf
- [7] B. Da, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 063201 (2014).
- [8] K. Artyushkova, et al., *Chem. Comm.*, **49**, 2539 (2013).
- [9] 岸浩史, 他, 自動車技術会論文集, **46**, 361 (2015).

©JASRI

(Received: January 20, 2015; Early edition: May 25, 2017;
Accepted: July 18, 2017; Published: August 17, 2017)