

アニオン交換膜形燃料電池用非白金電極触媒の XAFS 測定 XAFS Measurements of Electrocatalysts for Precious Metal-free Liquid-feed Fuel Cell

朝澤 浩一郎^a, 山本 和矢^a, 坂本 友和^a, 田中 裕久^a, 西畑 保雄^b, 田村 和久^b, 松村 大樹^b
Koichiro Asazawa^a, Kazuya Yamamoto^a, Tomokazu Sakamoto^a, Hirohisa Tanaka^a, Yasuo Nishihata^b,
Kazuhisa Tamura^b, Daiju Matsumura^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。Co キレート触媒の電位依存性を観測するためにコバルトポリピロールカーボン(CoPPyC)の熱処理品を硫酸処理した試料の構造解析を行い、更なる場(In-situ)測定を試みた。

キーワード： 燃料電池、非白金カソード触媒、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、電極触媒に貴金属を使用せず、カーボンを含まない液体燃料である水加ヒドラジンを燃料とするアニオン交換膜形の燃料電池の開発に取り組んでいる[1]。これまで空気側のカソード触媒についてはCoキレートの状態を観測するために、触媒中に共存しているCo水酸化物を酸処理により除去し、Coが配位されたことを示唆する構造の抽出に成功した。現在更に、このCoキレート構造のIn-situ測定に取り組んでおり、2010年2月の測定(2009B2083)で電位変化に伴う構造の変化を捉えることに成功した。当該Coキレート触媒の働きを明確にすることで、更に触媒を性能向上させる設計指針を得ることができる。今回はCoPPyCを熱処理後に酸処理を行ったピリジン型窒素の触媒に対して構造解析を行い、In-situ測定を試みた。

実験：

CoPPyCのピロール型窒素は熱処理によってピリジン型窒素を形成することが、光電子分光測定によって分かっている[2]。ピリジン型窒素触媒中のCo含有量は0.1atomic%以下と低いため、XAFS測定には19chSSDによる蛍光型検出器を用いた。In-situ測定時の写真および実験配置を図1に示す。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グラッシカーボンを用い、電位をポテンシオスタットでコントロールした。測定電極はサンプル触媒をアニオン交換樹脂とともにカーボンペーパー上に塗布し形成した。

結果および考察：

測定によって得られたピリジン型触媒のCo周りの動径分布関数を図2に示す。ピロール型窒素触媒同様に、第一近接のみで構成されており、Coメタルや酸化物を含まないことが明らかになった。また、ピリジン型はピロール型に比べCo周りの配位数が低いことが分かった。

さらにこの触媒を用いたIn-situ測定を試みたが、事前試験では起こらなかったポテンシオスタットの電位変動が起こり、解析に必要なデータが得られなかった。実験終了後に調べた結果、セル中のカーボンクロスが過圧縮され、電解液の浸透を妨げ高抵抗となり電位が不安定になっていたことが分かった。

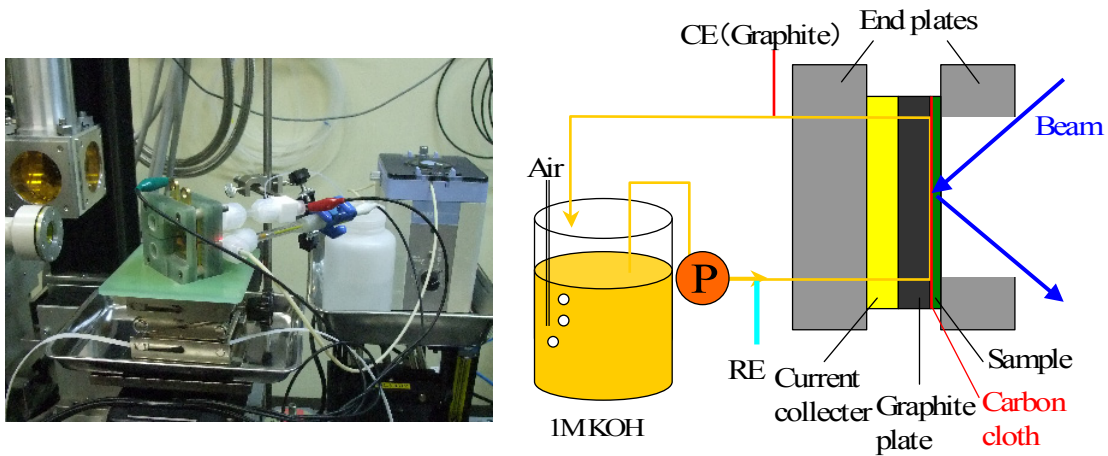


図 1. In-situ 測定時の写真および実験配置

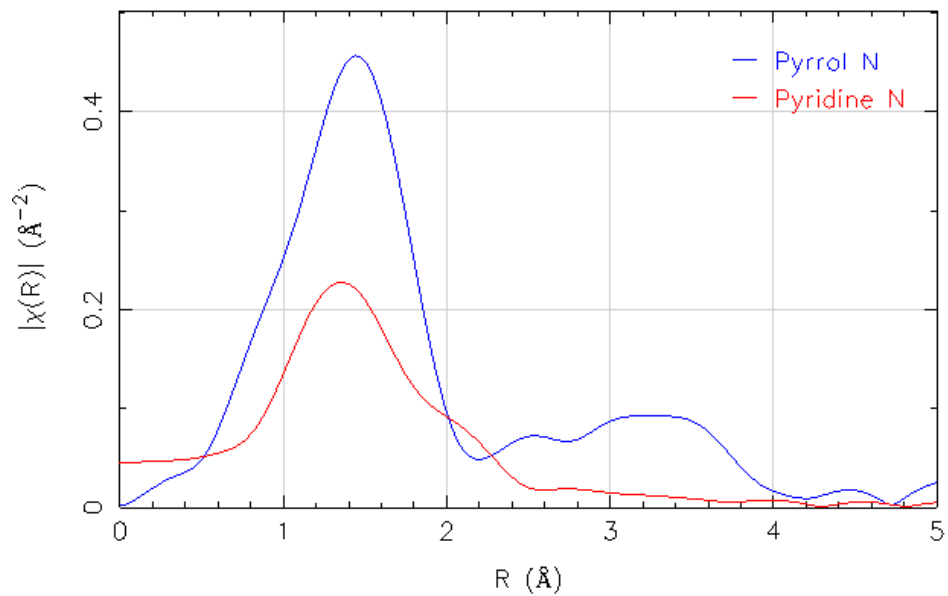


図 2. ピロール型窒素触媒とピリジン型窒素触媒の Co 周りの動径分布関数

今後の課題：

ピロール型窒素およびピリジン型窒素触媒の違いを解析することによって触媒の初期構造モデルを立てる。また、セルの構造を見直し In-situ 測定を再度試みる。

参考文献：

- [1] K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 8024-8027 (2007).
- [2] T. S. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **114** 5049 (2010).