

非白金燃料電池電極触媒のHAXPES HAXPES Measurements of Precious Metal-free Electrode for Fuel Cell

山本 和矢^a, 朝澤 浩一郎^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
Kazuya Yamamoto^a, Koichiro Asazawa^a, Tomokazu Sakamoto^a, Hirohisa Tanaka^a, Yasuo Nishihata^b,
Kazuhiisa 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

アニオン交換形燃料電池でカソード触媒として使用しているコバルトポリピロールカーボン (CoPPyC) からキレート構造を抽出するために酸処理を行った。キレート構造の解析を X 線光電子分光 (XPS) によって試みたが、表面の Co 濃度が低いためシグナルが得られなかった。そこで高光電子強度、バルク敏感な硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定を行ったところ Co のシグナルを観測することができた。これにより CoPPyC に僅かに含まれる Co キレートの構造解析に必要な情報が得られた。

キーワード： 燃料電池、非白金カソード触媒、HAXPES

背景と研究目的：

ダイハツでは、電極触媒に貴金属を使用する必要がなく、エネルギー効率が水素よりも高い液体燃料である水加ヒドラジンを使用する燃料電池の開発に取り組んでいる[1]。現在、空気側のカソード触媒には Co キレート触媒を採用している。キレートとは Co をポリピロール (PPy) などの配位子と結合している錯体である。PPy を配位することで金属 Co よりも飛躍的に酸素還元性能が向上した。しかし CoPPyC には Co(OH)₂ などの共存物が含まれ、Co キレート構造を解析することができなかった。そこで CoPPyC を酸処理することにより、Co キレート構造を抽出したが、実験室光源の XPS では Co を解析できるシグナル強度が得られていなかった。

実験：

サンプル：酸処理したコバルトポリピロールカーボン (CoPPyC)
測定条件：励起エネルギー～8keV、室温
エネルギーキャリブレーション：Au E_f
測定対象：Co2p
出射角：試料表面から 88°

光電子強度を確保するためには、できる限り光電子放出角を 90°に近づけ、試料表面を平滑にする必要があるため、触媒粉末をペレット形状にして測定を行った。

結果および考察：

図 1 に酸処理 CoPPyC の HAXPES スペクトルと XPS 測定によって得られた CoPPyC の Co2p スペクトルを示す。HAXPES は Au E_fによるキャリブレーションを行った。前述のとおり XPS では得られていなかった Co2p のシグナルを HAXPES で明確に測定する事ができた。これは第一に世界最高輝度である SPring-8 の X 線を使用したこと、またサンプルを平滑化し出射角を高角な 88°にすることで、光電子強度が確保できたためだと考える。測定サンプルについても、酸処理後に存在する Co は表面よりカーボンブラックの細孔内に含まれるため、バルク敏感な HAXPES が Co キレートを観測するのに適していたと考える。

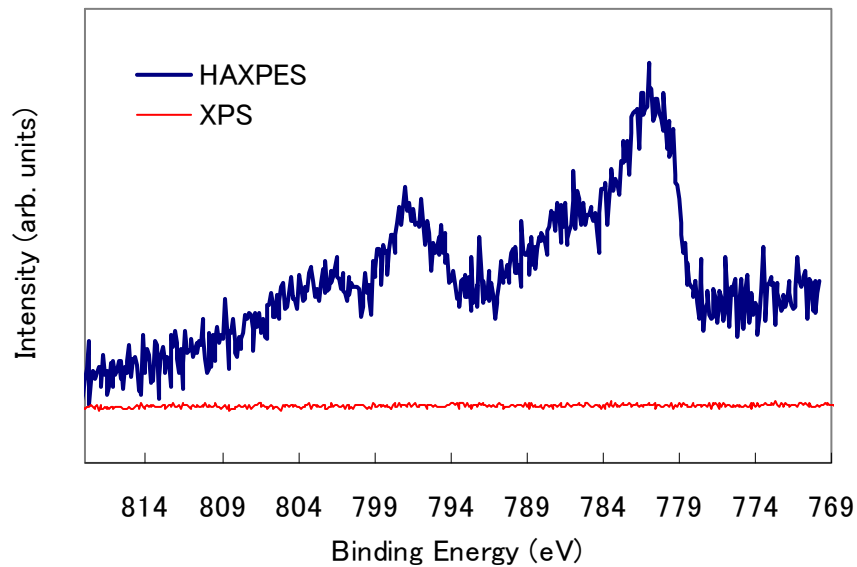


図 1. 酸処理した CoPPyC の HAXPES と XPS の Co2p スペクトル

今後の課題：

本手法をさらに新規な触媒系の解析に活用する。CoPPyC は焼成することにより、酸素還元性能は向上する。これは Co キレートや $\text{Co}(\text{OH})_2$ が焼成によって変化しているためである。焼成温度を変化させて変化の様子を系統的に調べる事により、変化の様子を明らかにしていきたい。

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).