

XAFS による白金を使用しない燃料電池用触媒のその場測定 In situ XAFS Measurements of Electrocatalysts for Precious Metal-free Liquid-feed Fuel Cell

朝澤 浩一郎^a, 田中 裕久^a, 西畑 保雄^b, 田村 和久^b, 松村 大樹^b
Koichiro Asazawa^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発電中の構造変化を明確にするために、その場 X 線吸収微細構造測定 (In situ XAFS) に取り組んでいる。今回は、前回測定で異常を起こしたセル構造を見直し、コバルトポリピロールカーボン触媒 (CoPPyC) 中のコバルトキレート構造の電位依存性を調べた。その結果、酸素還元反応における電位に依存した構造変化の観測に成功した。

キーワード： 燃料電池、非白金カソード触媒、In situ 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としてコバルト (Co) がポリピロール (PPy) などに配位された Co キレートを含む触媒を開発中であり、Co キレートによって酸素還元反応が促進されていることが分かってきた[2]。Co キレートの構造を明確にするために in situ XAFS 測定に取り組んでいるが、前回測定 (2010A1758) ではセル構造上の問題で測定が行えなかった。そこで今回はセルの構造を見直し、前回 In situ 測定できなかった Co キレートの空気およびアルゴン雰囲気での測定に取り組んだ。

実験：

Co キレートは触媒中に 0.1wt%以下しか含まれていないため蛍光法を用いた。前回セル中のカーボンの過圧縮による抵抗増加が起こり、電位異常によって測定ができなかったため、今回は抵抗が増加しないように構造を見直したセルを用いて In situ 測定を行った。In situ 測定時の写真を図 1 に示す。試料は触媒をカーボンペーパー上に形成し電極とした。試料の電位は 3 電極

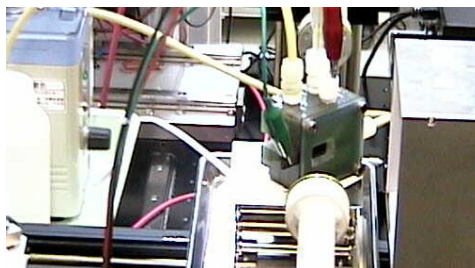


図 1. In situ 測定時の写真

型セルおよびポテンシオスタットにて-0.4~0.1V(vs. Hg/HgO)に制御した。酸素還元反応による構造の変化であることを調べるため、空気および酸素脱気用のアルゴンバブリングした KOH を試料に供給し比較した。

結果および考察：

図2にCoキレート触媒の初期(Initial)および電位印加時(0.1V、-0.2V)の空気バブリング中およびアルゴンバブリング中の電位変化に伴う動径分布関数の変化を示す。

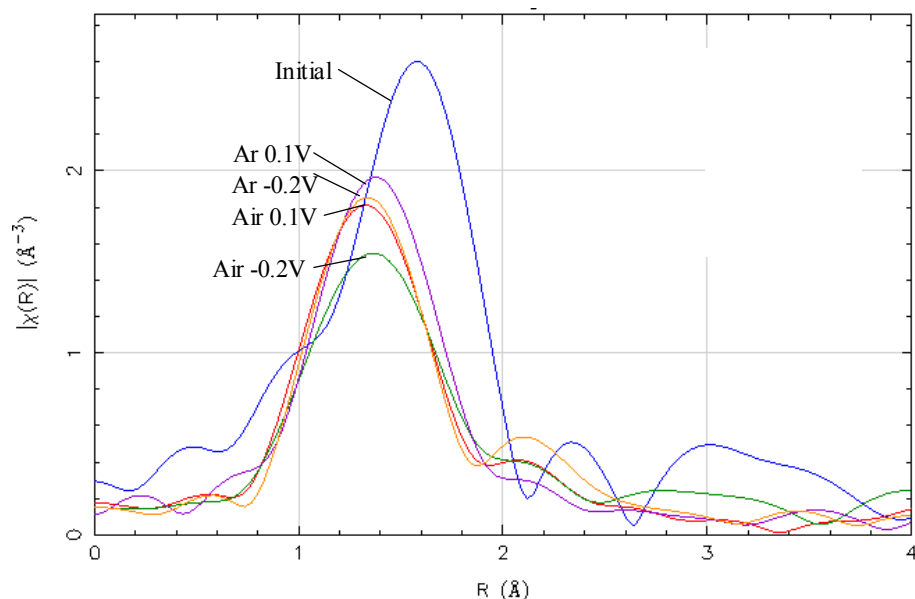


図2. バブリング雰囲気の違いによるCoキレート触媒の動径分布関数の比較

初期に対し、電解液供給後は第一近接の距離縮小と配位数低下が見られた。空気バブリング中ではアルゴンバブリングと異なり電位に伴う変化に違いが見られ、酸素還元反応に伴う変化であることが明らかになった。また設定電位が下がるにつれて配位数の減少を観測した。これは試料の電位が下がるにつれて、酸素還元反応が進み触媒上の吸着種が脱離していることを示唆している。

今後の課題：

測定法は確立してきたものの、触媒反応を結論付けるには、さらに系統的に触媒組成を変化させたデータを蓄積していく必要がある。それを詳細に解析し反応モデルを立て、理論計算と合わせ確かなモデルを組み立てていく必要がある。

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).