

白金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 In-situ XAFS of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Non-platinum Fuel Cell

朝澤 浩一郎^a, 坂本 友和^a, 田中 裕久^a, 松村 大樹^b, 田村 和久^b, 西畑 保雄^b
Koichiro Asazawa^a, Tomokazu Sakamoto^a, Hirohisa Tanaka^a, Daiju Matsumura^b,
Kazuhisa Tamura^b, Yasuo Nishihata^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。現在注目しているキレート触媒は中心金属が配位に配位されており、その組み合わせにより性能を大幅に変化させる。今回はこれまで解析を行ってきたコバルト-ポリピロール触媒に代えて、鉄-フェナントロリン錯体からなる触媒の構造解析を行い、更なるその場(in-situ)測定を試みた。

キーワード： 燃料電池、アニオン交換膜形、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。ダイハツでは現在、アルカリ性のアニオン交換膜を用いた「液体燃料形アニオン燃料電池」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、実用化に着実に近づいている[1]。カソード電極触媒としては金属を配位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(コバルト)をPPy(ポリピロール)に配位させたCo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[2]。しかしながら酸素還元反応発現のメカニズムは未解明であったため、これまでにCoを活性点と考え、Coキレート触媒のin-situ測定に取り組み、電位変化に伴う構造の変化を捉える事に成功した(2009B1874, 2009B2083, 2010A1758, 2010A1872)[3]。

今回は、これまでのin-situ測定に対して得られたノウハウを活かし、Coキレート触媒より更に高い触媒活性を示すFe(鉄)キレート触媒系について測定を行なった。まずはFeキレート触媒の初期構造を把握した上で、更にアルカリ中での酸素還元反応のin-situ測定にトライした。

実験：

Feキレート触媒は既報[4]を参考にし、Feとフェナントロリンからなる錯体を900°Cで焼成する事により合成した。

測定時の写真および実験配置を図1に示す。測定電極は触媒をナフィオン溶液とともにカーボンペーパー上に塗布し形成した。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線を用い、電位をポテンシオスタットで制御した。電解液の供給前に触媒の初期状態を把握した後に、in-situ測定を行なった。酸素還元による構造変化であることを確認するため、エアバブリング下およびHeバブリングでの脱気下の比較を行なった。

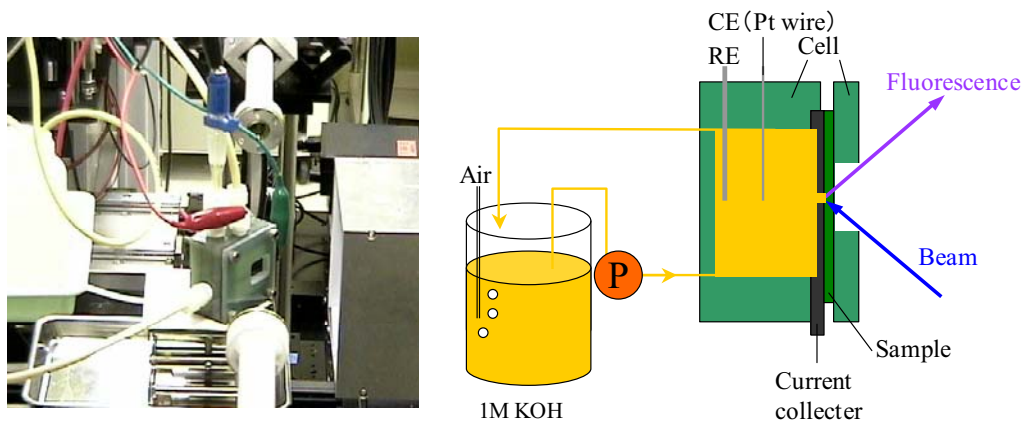


図 1. 測定時の写真および実験配置

結果および考察：

測定によって得られた Fe キレート触媒とこれまでの Co キレート触媒の動径分布関数の比較を図 2 に示す。詳しくはモデルを立て解析する必要があるが、Co キレート触媒が第一近接のみで構成されていたのと異なり、Fe キレート触媒ではキレート構造由来の第二近接構造が確認された。また、Fe キレート触媒の in-situ 測定においては、酸素の有無および電位変化に伴い化学状態と構造の変化が見えており、活性点を捉えていることを示唆する結果が得られた。

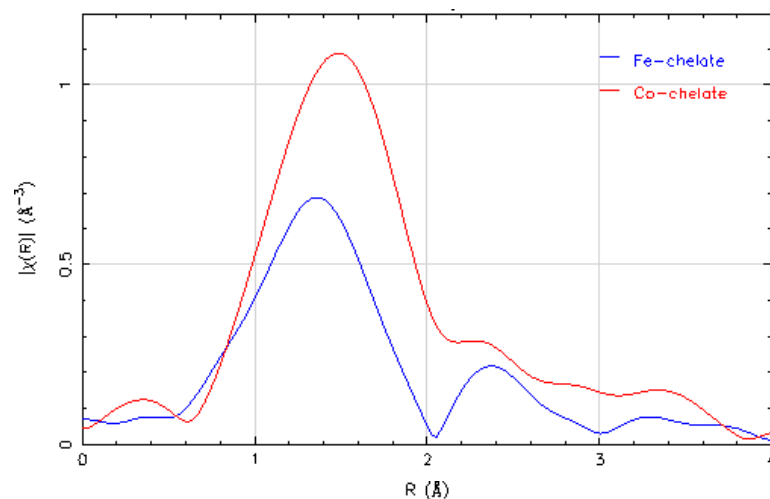


図 2. Fe キレート触媒と Co キレート触媒の動径分布関数

今後の課題：

理論モデルと併せてさらに詳細な解析を行なうことによって触媒構造を明確にする。

参考文献：

- [1] H. Tanaka et al., *ECS Transactions*, **16**, 459, (2008).
- [2] K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8024, (2007).
- [3] K. Asazawa et al., *ECS Transactions*, **33**, 1751, (2010).
- [4] M. Lefèvre, J.P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. Sect. B*, **104**, 11238, (2000).