

## 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 5 In-situ XAFS of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Non-platinum Fuel Cell Part 5

朝澤 浩一郎<sup>a</sup>, 坂本 友和<sup>a</sup>, 田中 裕久<sup>a</sup>, 松村 大樹<sup>b</sup>, 田村 和久<sup>b</sup>, 西畑 保雄<sup>b</sup>  
Koichiro Asazawa<sup>a</sup>, Tomokazu Sakamoto<sup>a</sup>, Hirohisa Tanaka<sup>a</sup>,  
Daiju Matsumura<sup>b</sup>, Kazuhisa Tamura<sup>b</sup>, Yasuo Nishihata<sup>b</sup>

<sup>a</sup> ダイハツ工業(株), <sup>b</sup>(独)日本原子力研究開発機構  
<sup>a</sup>Daihatsu Motor Co., Ltd., <sup>b</sup>JAEA

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、更にその場(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キレート触媒により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のメカニズムおよびその活性点については諸説があり未解明である。我々はこれまでの試験結果からCoを活性点と考えCoキレート触媒のin-situ測定に取り組む、酸素還元反応における電位変化に伴う構造の変化を捉える事に成功した(2009B1874, 2009B2083, 2010A1872)[3]。

昨今さらに、Coキレート触媒より高い触媒活性を示す鉄(Fe)キレート触媒について開発を行い、そのin-situ XAFS測定を開始した(2010B1852, 2011A1722)。FeキレートもCoキレート同様に電位によってk吸収端XANESスペクトルやEXAFSスペクトルのフーリエ変換によって得られた動径分布関数に変化が見られることを確認した。

また、性能向上に対しては電極を構成する電極触媒とそのバインダーであるアイオノマとの組み合わせが重要であることが分かっている。アイオノマの性質が電極性能を大きく左右し、時には触媒の反応選択性まで変化させてしまうため、アイオノマ効果の理解は重要である。

そこで今回の実験は、これまで電極触媒のin-situ XAFS測定に対して得られたノウハウを活かし、3種類の異なったアイオノマを用いた際に、触媒中のFeの状態がどう変わるかについて調べた。測定に当たっては、前回の測定で電解液供給の脈動に伴う電気化学的な振幅ノイズが見られたため、サンプルの配置やセルの運転条件を最適化することによって事前にノイズの低減を図った。

### 実験：

Feキレート触媒は既報[4]を参考にし、酢酸鉄由来のFeとフェナントロリンからなる錯体を焼成する事により合成した。触媒の初期状態は、焼成前の触媒原料を参考に構造を把握した上でin-situ測定を行った。

In-situ測定の装置構成・セルは2010B1852および2011A1722で使用したものと同様である。た

だし今回は、3種類の異なるアイオノマを触媒と混合しインクを作製し、それをカーボンペーパー上に塗布し電極を形成した。アイオノマは従来用いていたナフィオン溶液(アイオノマ A)および、アニオン交換樹脂溶液 2種類(アイオノマ B, C)の合計 3種類を用いた。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、ポテンシostatで電位を -400 mV から 100 mV まで 100 mV 刻みに制御した。触媒の初期状態を電解液供給前に把握した後、反応物質である酸素は電解液中にバブリングし、溶存酸素とさせて供給した。放射光は試料面に 45°で入射させ、19 素子 SSD 検出器を使用した蛍光法により Fe-k 端の in-situ XAFS 測定を行った。

### 結果および考察：

測定に当たって、事前の検討によって振幅ノイズの低減はできたが、測定時の S/N はそれほど改善されず、そもそも信号強度の向上が必要であると分かった。

3種類のアイオノマについて、蛍光強度の時間変化を比較した結果を図 1 に示す。従来のアイオノマ A は 6 時間程度経過後に 85%まで低下した。それに対し、アイオノマ B は 90%以上の蛍光強度が維持できることが分かった。一方で、アイオノマ C は強度が 70%程度まで連続的に低下し安定したデータとならなかった。これは、アイオノマ中のイオン交換器が多い高含水量のため入射光および蛍光の吸収が大きくなったと考えられる。このため高い蛍光強度を得るためにはアイオノマ B が望ましいことが示唆された。今回の測定では単純なアイオノマの比較はできなかったが、この含水挙動の安定度が性能差を示す一因であったと考え、今後含水挙動の違いと性能の相関を調べる予定である。

蛍光強度が安定して強く得られたアイオノマ B について、in-situ 条件での電位による変化を調べた。図 2 に示すように電位増加に伴って、XANES スペクトルの高エネルギー側へのシフトが見られ、電流変化の大きい -100 mV と 0 mV の間で二極化する結果となった。電位に伴う吸収端の変化は、これまでの Co キレートの結果と一致しており、Fe キレート触媒についても配位した Fe の電気化学反応への寄与を示唆する結果となった。ただし、EXAFS から得られた動径分布関数については Co キレートに対して変化が少ないことと、電位変化に伴う一次的な変化とはならず、理論計算の裏付けもあわせて更なる解析が必要だと考える。

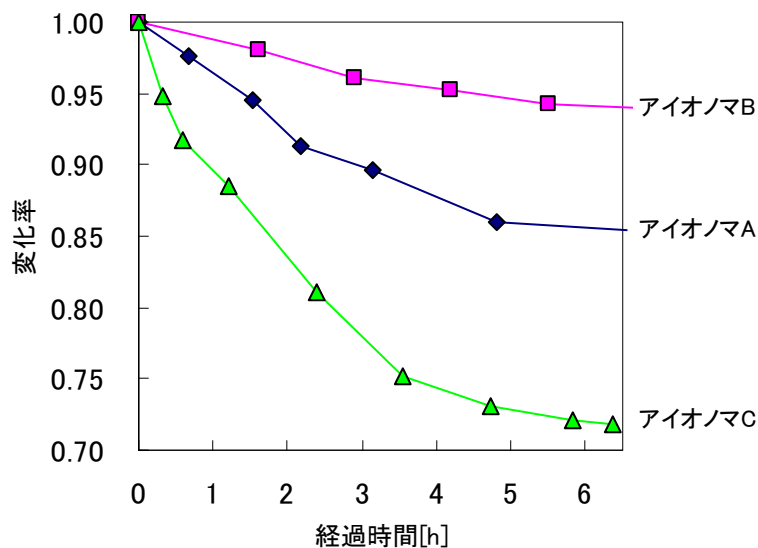


図 1. 蛍光強度の時間変化

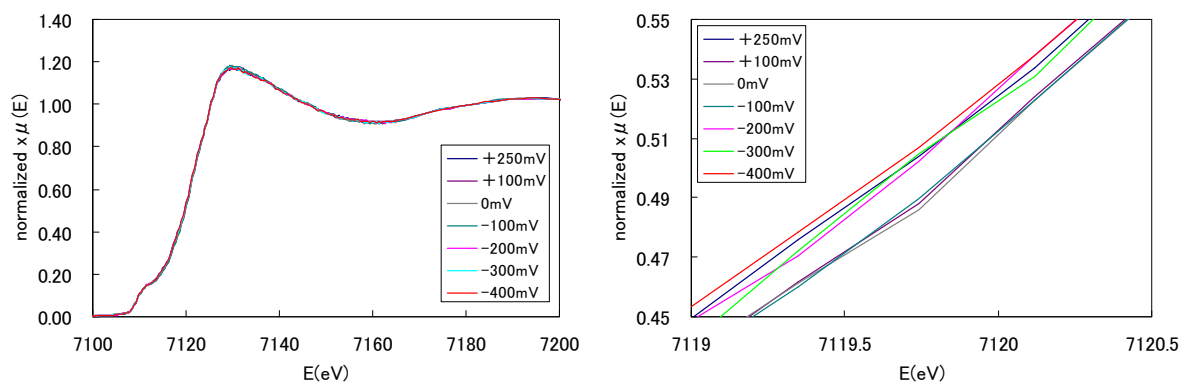


図 2. In-situ 条件での電位に伴う Fe-k 吸収端 XANES スペクトルの変化

#### 今後の課題：

今回の結果だけでは反応モデルを立てる事が難しい。更なる実験によって反応モデルを立て、計算化学による裏付けを取り、酸素還元反応時の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).