

白金を使用しない燃料電池カソード触媒の HAXPES による解析 A Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Analyses of Precious Metal-free Electrocatalysts for Liquid-fed Fuel Cell

朝澤 浩一郎^a, 坂本 友和^a, 田中 裕久^a, 西畑 保雄^b
Koichiro Asazawa^a, Tomokazu Sakamoto^a, Hirohisa Tanaka^a, 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、硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いた解析に取り組んでいる。現在着目しているキレート触媒は中心金属が配位子に配位されており、その組み合わせおよび焼成条件によって性能を大きく変化させる。今回はこれまで解析を行ってきたコバルト系キレート触媒に代えて、より高性能が期待できる鉄キレートからなる触媒の構造解析を行った。

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、HAXPES

背景と研究目的：

現在「液体燃料形アニオン燃料電池」[1]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。また平成 22 年度から国プロ(ALCA:先端的低炭素化技術開発事業)に採択され、一刻も早い技術の進歩が望まれている。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。現在更なる性能向上に取り組んでおり、そのためには Fe と N のキレート構造から熱処理によって構成される活性成分濃度を増加させる必要がある。キレート触媒系では従来 XPS 等での解析が主流であり、Co キレート触媒の解析は XPS を用いて行ってきた[2]が、Fe キレート触媒は Fe のクラスターが触媒表層より内部に存在することが TEM 像によって分かっており、内部に存在する成分については軟 X 線での測定が困難であるため、硬 X 線を用いた光電子分光が非常に有効な手法である。

本申請では、組成を変えた Fe キレート触媒の HAXPES 測定を行い触媒の化学状態を明らかにし、性能との相関を得ることを試みた。Fe キレート触媒の活性を左右する Fe と N の相互作用を制御するために、酢酸 Fe および Fe とキレートを形成する含窒素複素環式化合物(フェナントロリン)を原料として合成した触媒の解析を行った。

実験：

Fe キレート触媒は既報[3]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 800°C、900°C、および 1000°C で焼成する事により合成した。測定装置は BL47XU の HAXPES を用いて硬 X 線による光電子分光測定を行った。サンプルの固定には、銅板に直径 2 mm の穴を開けてそこに触媒粉末を押し込むことでサンプルを形成した。入射エネルギーは 7940 eV、光電子出射角度は 87 度で、Au4f でエネルギー較正を行い Binding Energy を求めた。測定対象として、触媒中の主な要素である Fe、N、C、O について光電子スペクトル及び価電子帯スペクトルを測定した。なお測定時に C1s のピークトップは一致しており、試料のチャージアップの影響は無いと判断した。

結果および考察：

触媒焼成温度の違いは、事前に行った触媒活性測定に大きな影響があり、それを示す形で光電子分光の測定結果に差異が現れた。まず、焼成温度の異なる触媒の Fe2p スペクトルを図 1 に示す。焼成前原料に比べ Fe の強度増加が見られており、焼成によって錯体を形成する分子が分解し、表面近傍の Fe 濃度が増加したと考える。並行して行った BL14B2 での XAS 測定(課題番号 2011A1722)では焼成温度上昇に伴い、Fe メタル成分の成長が明確に見えていたが、HAXPES では

1000°Cでわずかに観測されたレベルであった。よって HAXPES ではバルクよりも表面近傍の触媒構造を解析できたことを示す興味深い結果となった。

次に N1s のスペクトルを図 2 に示す。焼成温度上昇に伴って特に 399 eV 付近の強度が低下し、401 eV 付近の高結合エネルギー側の強度比が増加した。これについても触媒原料の分解によって生成した新たな成分であると考えられる。

今後は、フィッティングにより更にそれぞれのピークをより詳細に分離し、XAS やラボ XPS の分析結果と照らし合わせた解析を行う。

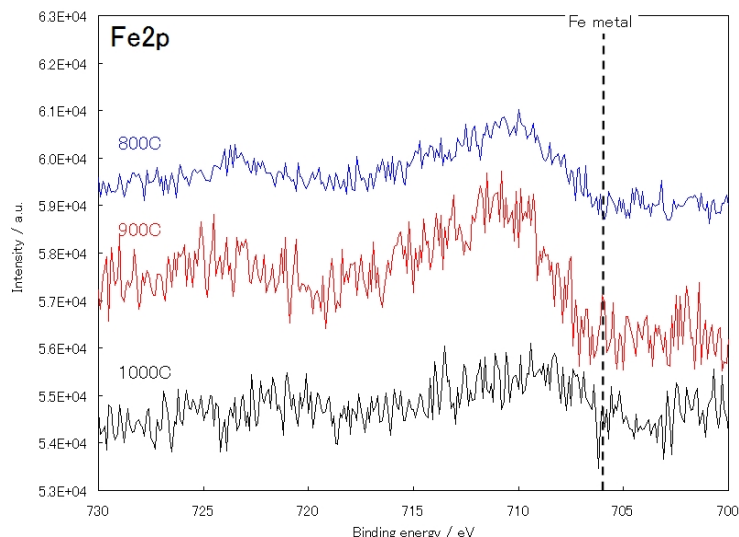


図 1. 焼成温度の異なる Fe キレート触媒の Fe2p スペクトル

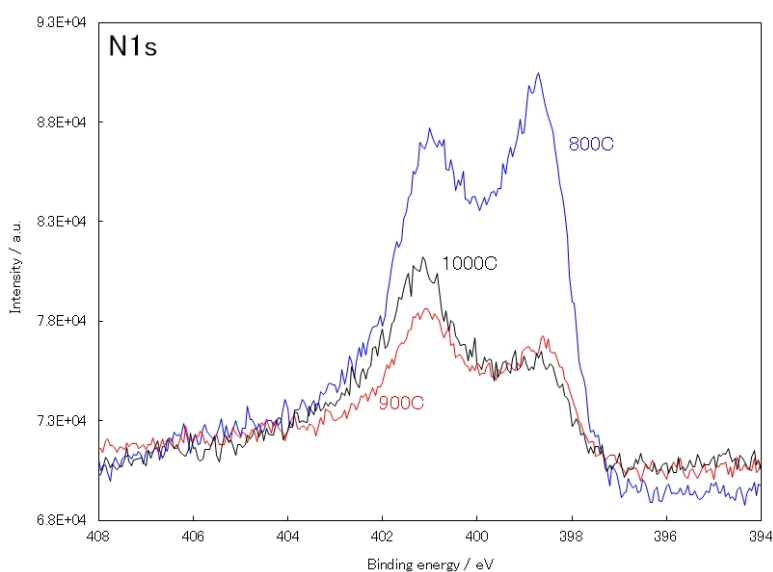


図 2. 焼成温度の異なる Fe キレート触媒の N1s スペクトル

参考文献：

- [1] K. Asazawa et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8024, (2007).
- [2] T. Olson et al., *J. Phys. Chem. C*, **114** (11), 5049, (2010).
- [3] M. Lefèvre, J.P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. Sect. B*, **104**, 11238, (2000).