

貴金属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 Analysis on Non-PGM Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst for Fuel Cells Part 5

岸 浩史^a, 坂本 友和^a, 朝澤 浩一郎^a, 田中 裕久^a, 松村 大樹^b, 田村 和久^b, 西畑 保雄^b
Hirofumi Kishi^a, Tomokazu Sakamoto^a, Koichiro Asazawa^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

非貴金属触媒の反応機構を明確にするために、X線吸収微細構造(XAFS)のその場測定に取り組んでいる。今回、Feキレート触媒にMn酸化物担持カーボンを混合したカソード触媒のin-situ測定によって、Mnの添加が触媒反応に与える影響を調べることができた。解析結果から、Mnにより触媒の反応選択性を向上させていることが分かった。

キーワード： 燃料電池、アニオン交換膜形、非貴金属カソード触媒、In-situ XAFS

背景と研究目的：

ダイハツでは、アルカリ性のイオン交換膜を用いた「アニオン交換膜形燃料電池」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、実用化の可能性がみえてきている[1-4]。

カソード触媒としては金属原子に配位子を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やFeを活性種とするキレート触媒をアニオン交換膜形燃料電池に適用し、燃料電池特性が飛躍的に向上することを報告した。

得られた反応メカニズムの知見を生かし、さらに電池の耐久性能を向上させる開発に取り組んでいる。耐久性向上には、酸素還元副反応で生成し、ラジカル生成源となるHO₂⁻を低減させることが必要である。しかし、反応機構について動的な変化をとらえる測定は十分な検討が行われておらず、解明には至っていない。そこで今回は、Feキレート触媒に過酸化水素分解性に優れたMn酸化物を添加したカソード触媒におけるin-situ XAFS測定を行い、反応機構の解明を試みた。

実験：

測定対象には、Feキレート触媒とMn₃O₄をカーボンブラックに担持させたMn₃O₄/Cを用いた。測定手法は2013A1643、2013B1712、2014A1793と同様で、測定対象をアルカリ電解液中に浸漬させ、ポテンシオスタットにより電位をかけることによって酸素還元反応を起こし、in-situ測定を実施した。Feキレート触媒とMn₃O₄/Cは質量比3:2で混合し、アイオノマを加えて触媒インクを作製し、それをカーボンペーパー上に塗布し電極を形成した。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て、ポテンシオスタットで電位を制御した。設定電位については、①開放電位(KOH浸漬なし)、②開放電位(KOH浸漬あり)、③-900mV、④-600mV、⑤-300mV、⑥0mV、⑦250mVの7水準とした。

触媒の初期状態を電解液供給前に把握した後、酸素もしくは窒素を電解液中にバブリングし、溶存酸素の有無を制御して供給した。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、Mn K端のin-situ XAFS測定を行った。

結果および考察：

Fig. 1に(a)酸素および(b)窒素バブリング中でのMn K端のXANESのスペクトルの変化を示す。同様にFig. 2に(a)酸素および(b)窒素バブリング中でのMn K端のEXAFSのスペクトルの変化を示す。

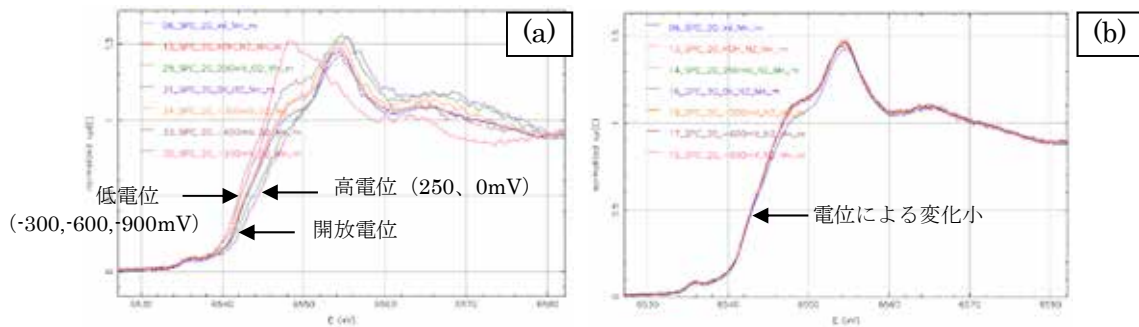


Fig.1 XANES spectra of Mn K in (a) O₂ and (b) N₂

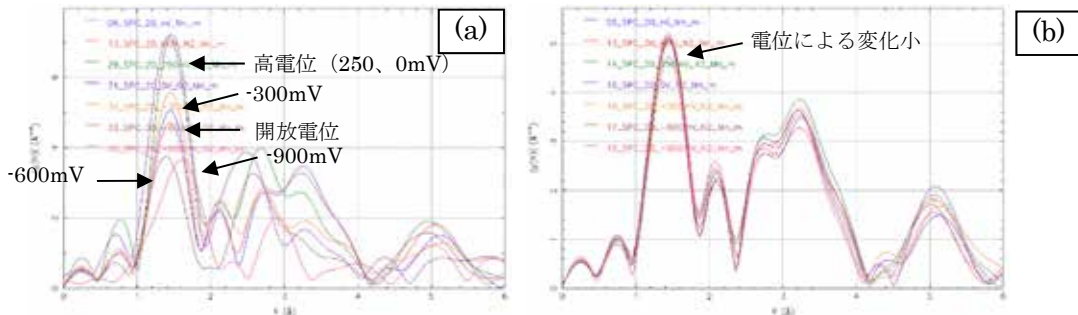


Fig.2 EXAFS spectra of Mn K in (a) O₂ and (b) N₂

Fig. 1 の結果から、高電位において窒素バブリング中よりも酸素バブリング中の方が高価数になっていることが分かった。また低電位において、窒素バブリング中よりも酸素バブリング中の方が低価数になっていることが分かった。さらに Fig.2 の結果からキレート構造（第一近接のピーク）について、窒素バブリング中に比べて酸素バブリング中の方が酸素還元反応状態において低配位数であることが分かった。

以上の結果から考察した反応モデルを Fig. 3 に示す。(a)酸素バブリング中では、Mn によって(1)酸素吸着（高価数）→HO₂⁻生成、(2)HO₂⁻生成→OH⁻の脱離（低価数、低配位数）の二段階反応がどちらも促進され、(b)窒素バブリング中ではOH⁻の吸着から状態変化が生じない（一定の価数、配位数）。

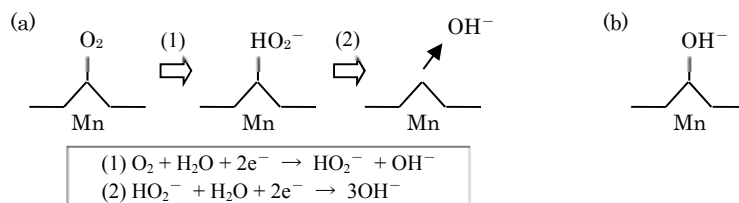


Fig.3 Reaction models of (a)O₂ and (b)N₂ environment

上記考察は、事前に行った回転リングディスク電極（RRDE）測定による評価結果で、Mn₃O₄/C 添加により触媒活性が向上しHO₂⁻が低減されるという結果と整合する。

今後の課題：

上記解析結果に基づいた酸素還元反応状態の触媒構造変化のモデルを検証するために、同時に行った HAXPES 測定や量子力学に立脚した理論計算と併せて解析を行う。解析から得られたデータと今回得られた測定結果とを照合し、触媒設計に反映することで電池の耐久性向上を図る。

参考文献：

- [1] H. Tanaka et al., *ECS Transactions*, **16**, 459, (2008).
- [2] K. Asazawa et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8024, (2007).
- [3] K. Asazawa et al., *ECS Transactions*, **33**, 1751, (2010).
- [4] A. Serov, et al., *Electrochem. Comm.*, **22**, 53, (2012).