

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 3 A Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Analyses of Precious Metal-free Electrocatalysts for Liquid-feed Fuel Cell 3

朝澤 浩一郎^a, 岸 浩史^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, Hirofumi Kishi^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、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。今回は異なる前駆体から作成した 2 種類の Fe キレート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」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 Fe キレート触媒の更なる性能向上に取り組んでおり、そのためには酸素還元反応に重要な役割を果たす Fe と N のキレート構造の測定および制御が必要である。キレート触媒系では従来 XPS 等での解析が主流であるが、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、異なる焼成温度で作成した 3 種類の 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、触媒活性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、アミノアンチピリン(C₁₁H₁₃N₃O)を前駆体とする Fe キレート触媒をベースとして焼成温度を 600 °C、800 °C、および 900 °C で合成した触媒の解析を行った。事前に 3 種類の Fe キレート触媒の活性については、Rotating Ring-Disk Electrode (RRDE)測定により評価しており、HAXPES 測定と性能評価の結果を照らし合わせることで、液体燃料形アニオン燃料電池のカソード極における触媒活性の支配要因の解明を試みた。

実験：

装置は BL46XU 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、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。

結果および考察：

結果として焼成温度の違いは、事前に実施した触媒活性測定において大きな影響があり、それを示す形で光電子分光の測定結果に差異を示した。

まず、焼成温度の異なる触媒の N1s のスペクトルを Fig.1 に示す。焼成温度上昇に伴って、全体的にピーク強度が低下しているのは原料が分解されたことを示す。特に 400 eV 近傍のピーク強度が焼成温度上昇に伴って減少しているのに対し、402 eV 近傍のピーク強度の減少が収束している。

これは Fe キレート構造がピロリックな結合状態からピリジニックな結合状態へシフトしていることを示唆する[1]。次に Fe2p スペクトルを Fig.2 に示す。600 °Cで焼成した Fe キレート触媒ではピークは現れず、800 °Cで焼成した Fe キレート触媒では 708 eV 近傍に Fe の金属結合を示唆するピークが現れ、900 °Cで焼成した Fe キレート触媒ではピークが現れなくなることが分かった。これは 600 °Cから 800 °Cでの焼成温度上昇で、一旦 Fe の金属構造が成長したものの、800 °Cから 900 °Cの焼成温度上昇では欠損等の発生により Fe の金属成分が減少したためと考える。

性能との相関に関しては、事前の触媒活性評価から 900 °Cで焼成した Fe キレート触媒の酸素還元活性が高いことが分かっており、Fig.1 および Fig.2 に示す測定結果と照らし合わせると、900 °Cで焼成した Fe キレート触媒では Fe の成長が抑えられ、ピリジニックな結合状態を有するキレート構造において酸素還元反応が促進されていることが推察される。なお、C 原子および O 原子についても測定を行っているが焼成温度による大きな違いは見られなかった。

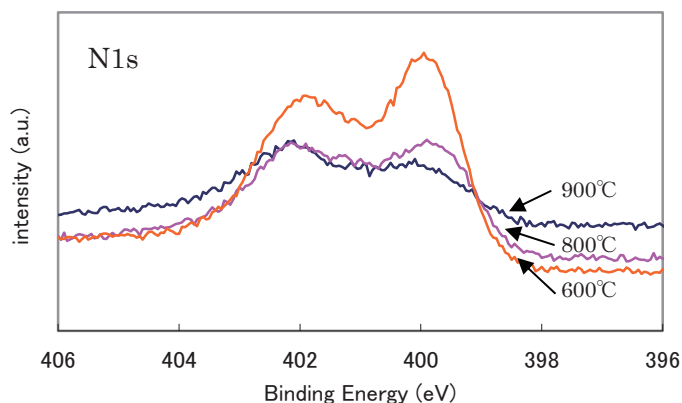


Fig.1. 異なる温度で焼成した Fe キレート触媒の N1s スペクトル

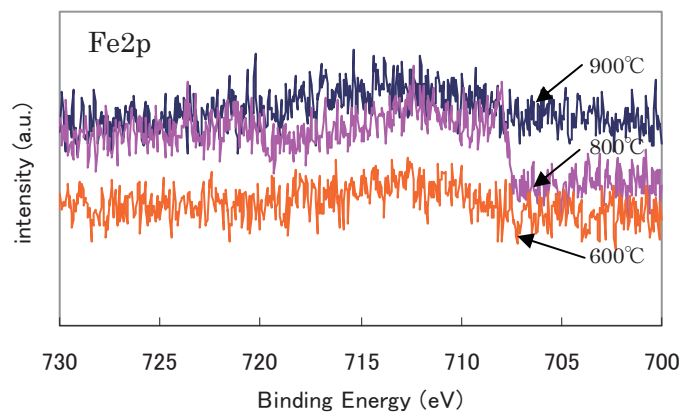


Fig.2. 異なる温度で焼成した Fe キレート触媒の Fe2p スペクトル

今後の課題：

更にそれぞれのピークをより詳細に分離し、XAFS やラボ XPS の分析結果と照らし合わせることで解析的な結論を導き論文文化を図る。

参考文献：

[1] K. Artyushkova et al., *Top Catal*, **46**, 263 (2007).