

## 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 2 In-situ XAFS of Oxygen Reduction Reaction on Non-platinum Cathode Catalysts for Fuel Cell part 2

朝澤 浩一郎<sup>a</sup>, 岸 浩史<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>, Hirofumi Kishi<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子に配位されており、その組み合わせにより性能を大幅に変化させる。今回は異なる前駆体から作成した2種類のFeキレート触媒について in-situ 測定を行い、前駆体の差異が触媒活性に与える影響について解析を試みた。

**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：

次世代自動車として期待されている燃料電池車は2015年に市場投入される予定であるが、依然、水素貯蔵の方法や電極に使用する白金の資源問題がある。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]。カソード電極触媒としては金属を配位子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な部分が多い。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 測定に取り組み、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]。

その後、Coキレート触媒より高い触媒活性を示すFeキレート触媒について開発を行い、その in-situ XAFS 測定を進めてきた(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、電極触媒を固定するアイオノマと触媒の相互作用についての測定(2011B1800)を行い、含水性を制御した測定が可能となった。

これらの知見を活かし、現在取り組んでいるのが、金属と配位子の配位構造を構成するために用いる前駆体の最適化である。前駆体の差異が触媒活性に影響を与えることが見出され始めており、触媒活性の向上に成功している[4]。しかし、前駆体の差異が金属と配位子の配位構造に与える影響について、酸素還元反応中の配位構造の動的な変化をとらえる測定は行われておらず、活性向上の要因の解明には至っていない。そこで、今回の実験では異なる前駆体から作成した2種類のFeキレート触媒における in-situ 測定を行い、活性向上の要因の解明を試みた。

### 実験：

測定対象のカソード触媒には、AAPyr(アミノアンチピリン)およびPhen(フェナントロリン)を前駆体とするFeキレート触媒(それぞれFeAAPyr、FePhenと称す)を用いた。in-situ 測定の装置構成・セルは2011A1722、2011B1800で使用したものと同様である。FeAAPyrおよびFePhenは2011B1800により選定したアイオノマと混合したインクを作製し、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、ポテンシオスタットで電位を -600 mV、-400 mV、-200 mV、0 mV、250 mV 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に酸素を電解液中にバブリングし、溶存酸素として供給した。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 端の in-situ XAFS 測定を行った。

#### 結果および考察：

XANES 解析により、電位変化に伴う触媒活性種である Fe の価数変化を確認することができた。Fig.1 および Fig.2 に、FeAAPyr および FePhen の各電位の XANES スペクトルを示す。同水準(強度:0.5)に対する 250 mV から -600 mV の電位変化を比較すると、FeAAPyr で 1.25 eV、FePhen で 0.60 eV と FeAAPyr の価数変化量がより大きく、この差異は FeAAPyr がより高価数から状態変化していることが分かった。高価数、低価数の状態はそれぞれ酸素の吸着、脱離状態を表しており、FeAAPyr が高価数から状態変化していることは、初期状態でより多くの酸素を吸着する能力を有していると考えられる。事前に行った RRDE 測定による触媒活性の評価結果で FeAAPyr は FePhen に比べて活性が高かったという結果も併せると、Fe の価数変化が活性向上に重要であると示唆する結果となった。

#### 今後の課題：

さらに成分や合成法を変えることによって、金属と配位子の配位構造の最適化を図るとともに、上記解析結果に基づいた酸素還元反応中の触媒構造変化のモデルを検証するために、量子力学に立脚した理論解析を行う。具体的には、酸素還元反応中の触媒構造変化を、密度汎関数理論に基づく第一原理計算によって解析し、導出された電子状態を XAFS データへと変換する。理論計算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、Fe キレート触媒の活性向上指針を見出し触媒設計に反映することで、より高活性なカソード触媒の早期実現を目指す。

#### 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).

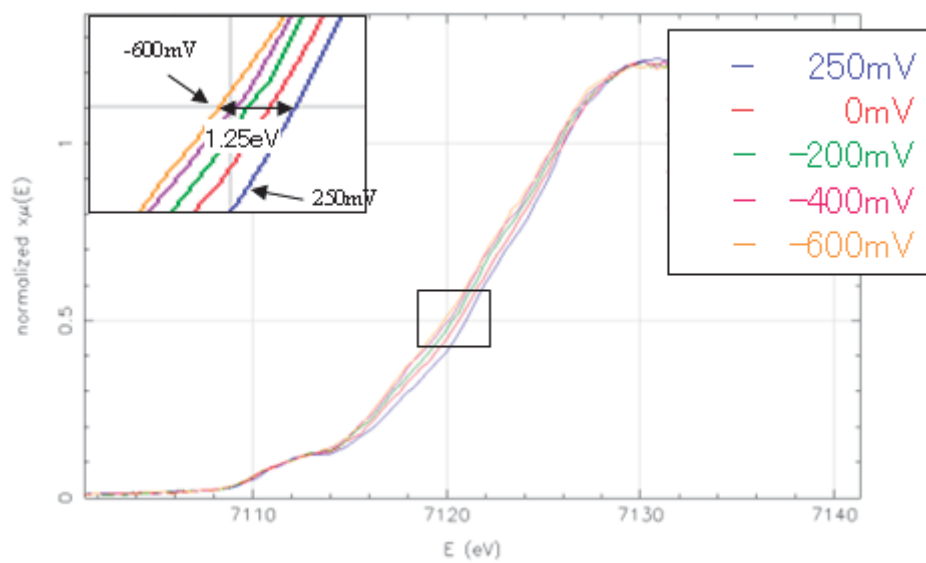


Fig.1. FeAAPyr の Fe-k 吸収端スペクトル

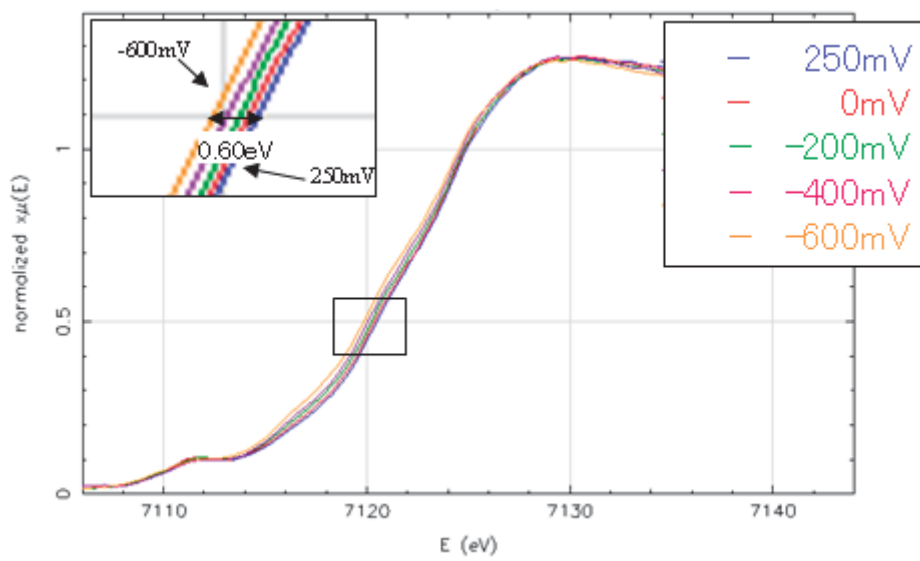


Fig.2. FePhen の Fe-k 吸収端スペクトル