

## 貴金属を使用しない燃料電池カソード触媒の HAXPES による解析 2 HAXPES Analysis 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>IAEA

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成分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、その配位子を構成する前駆体の差異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 キレート触媒の成分解析を行った。

**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：

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 や Fe を活性種とする金属キレート触媒をアニオン燃料電池に適用し、燃料電池特性が飛躍的に向上することを報告した[2, 3]。

上記金属キレート触媒で起こる酸素還元反応には、金属と配位子の結合状態が重要な役割を果たす。我々はこれまで Co キレート触媒と Fe キレート触媒について解析実験を行い、触媒性能との相関について知見を得てきた(課題番号 2010A1869、2011B1802、2012A1775)。

これらの知見を活かし現在取り組んでいるのが、金属との配位構造を構成するために用いる N 含有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]。そこで触媒活性を左右する金属と N の相互作用を制御するために、種類の異なる前駆体(アミノアンチピリン：AAPyr およびフェナントロリン：Phen)を用いて合成した Fe キレート触媒(FeAAPyr, FePhen)の解析を行った。事前に各触媒の活性については、Rotating Ring-Disk Electrode(RRDE)測定により事前に評価し、HAXPES 測定と触媒性能評価の結果を照合することで、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を調べた。

### 実験：

BL46XU において、硬 X 線光電子分光測定(HAXPES)を行った。光電子分光アナライザーには VG-SCIENTA 社製 R-4000 を用いた。Pass Energy は 200 eV、スリットサイズは 0.5 mm とした。光源は SPring-8 の標準型真空封止アンジュレータ、モノクロメータは Si111 結晶を用いた傾斜配置直接水冷型二結晶モノクロメータが採用されている。モノクロメータとミラーの間にチャンネルカットモノクロメータ(Si111 結晶の 444 反射)を用いている。ビームサイズは 0.5 mm(H)×0.5 mm(V)で、サンプルの固定には、銅板に直径 3 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 80°で、触媒中の主要要素である Fe, N, C, O について光電子スペクトルを測定した。

### 結果および考察：

まず FeAAPyr、FePhen の N1s の光電子スペクトルの測定結果を Fig.1 に示す。FeAAPyr はピロリック(五員環)に比べてピリジニック(六員環)な結合状態が多いキレート構造を形成していることが分かった。一方、FePhen はピロリックとピリジニックな結合状態がほぼ同程度のキレート構造を形成していることが分かった。また、ピークの高さから FeAAPyr は FePhen に比べて N 成分が多いと考えられる。

次に FeAAPyr、FePhen の Fe2p の光電子スペクトルの測定結果を Fig.2 に示す。FePhen の Fe はややメタル成分が多いものの、キレート構造由来のモノクラスター成分について、大きな違いはないことが分かった。

これまでの結果からピロリックな結合状態に比べてピリジニックな結合が触媒活性に寄与することを示唆する結果を得ており(2012A1775)、本実験の事前に行った RRDE 測定による触媒活性の評価結果でも FePhen に比べて FeAAPyr の方が活性が高いという結果を得ている。これらを併せて考えると Fe を核とするキレート触媒の構造設計において、ピリジニックな結合状態を形成できる前駆体および合成法を用いることが重要であることが明らかになった。

### 今後の課題：

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。理論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、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).

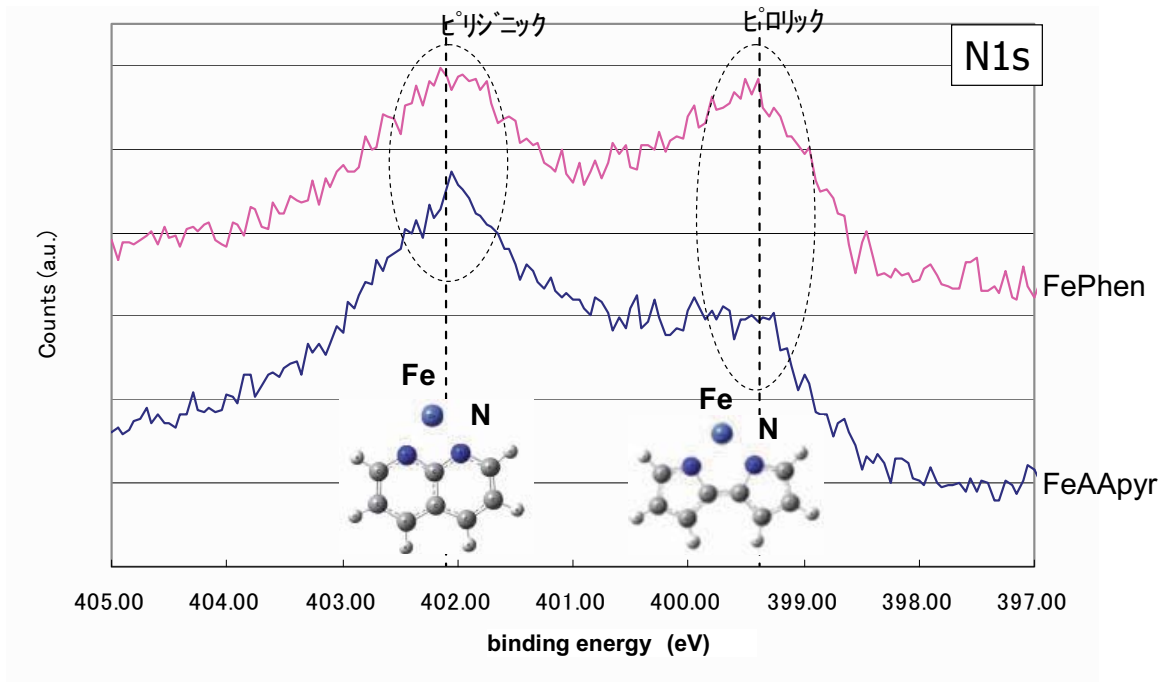


Fig.1. N1s の光電子スペクトル

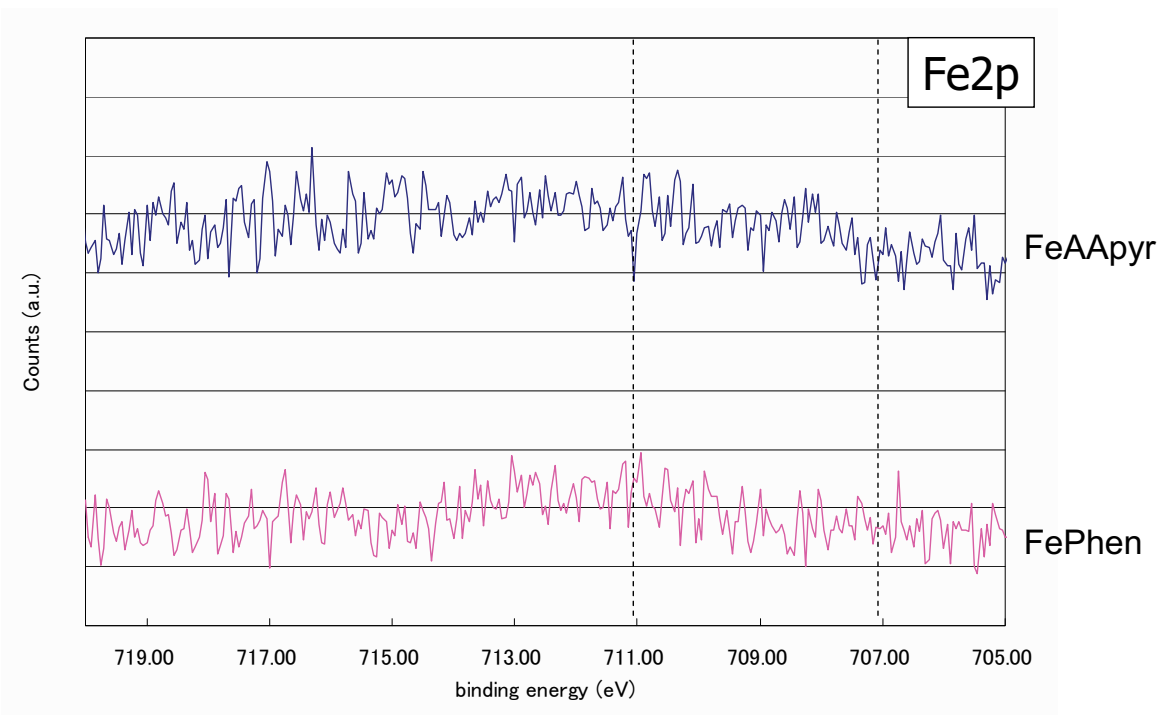


Fig.2. Fe2p の光電子スペクトル