

## 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 3 In-situ XAFS of Oxygen Reduction Reaction on Non-platinum Cathode Catalysts for Fuel Cell part 3

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に配位子が配位しており、その組み合わせにより性能が大幅に変化する。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に配位子が配位し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[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。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やそれを用いた触媒の合成条件の最適化である。前駆体の差異および合成条件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、合成された触媒が有する活性サイトについて、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、今回の実験ではFeキレート触媒におけるin-situ測定の電位範囲を従来よりも広げることで、活性サイトの解明を試みた。

### 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)を前駆体とするFeキレート触媒(FeAAPyr触媒と称す)を用いた。in-situ測定の装置構成・セルは、これまで使用したものと同様である。FeAAPyr触媒はアイオノマと混合し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、従来の-600 mV、-400 mV、-200 mV、0 mV、250 mVに加えて-900mV と-750mV の2条件を追加した。

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：

Fig.1 に、酸素バブリング中での FeAAPyr 触媒の電位による XANES スペクトルの変化を示す。低電位になるに伴い吸収エネルギーは低エネルギー側にシフトしており、Fe の価数が低下していることが確認できた。また、従来の測定範囲の-600 mV よりもさらに低い電位でも継続して変化が起こっていることが分かった。

Fig.2 に同様に酸素バブリング中での FeAAPyr 触媒の電位による EXAFS スペクトルの変化を示す。第一近接のピークについては-750 mV と-900 mV の間で減少する様子が見られ、この電位の間で Fig.3 に示すような吸着種の脱離が起こっている。今回新たに、測定条件を変えることによって、これまで Fe キレート触媒で捉えられていなかった反応中間状態が存在し、その脱離現象を捉えることができたと考える。

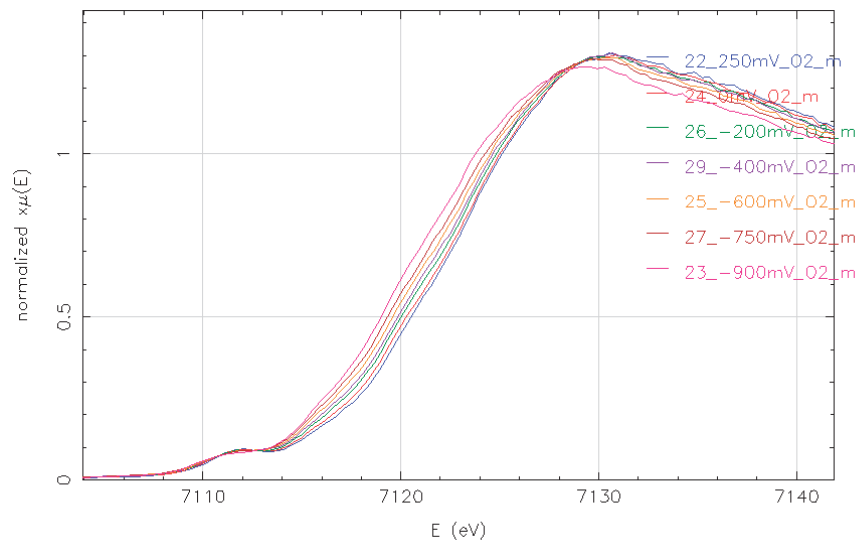


Fig.1. FeAAPyr の Fe-k 吸収端スペクトル

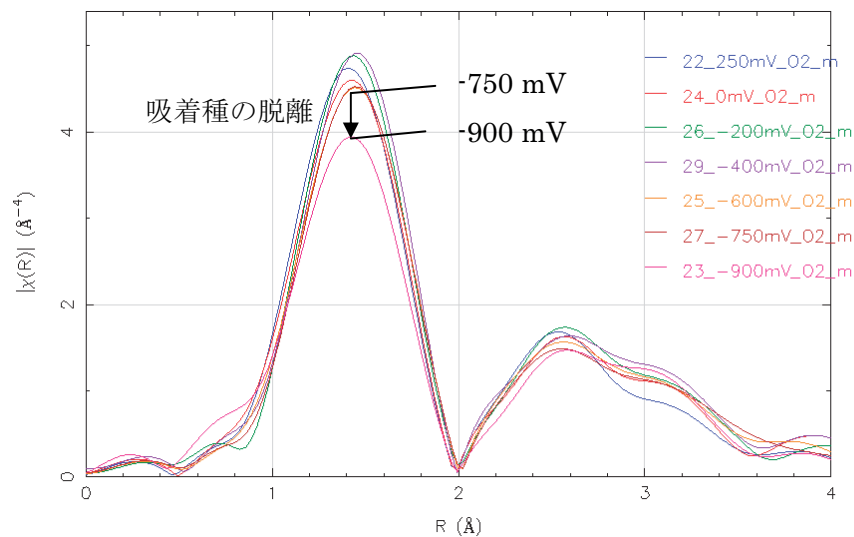


Fig.2. EXAFS スペクトルのフーリエ変換によって得られた動径分布関数

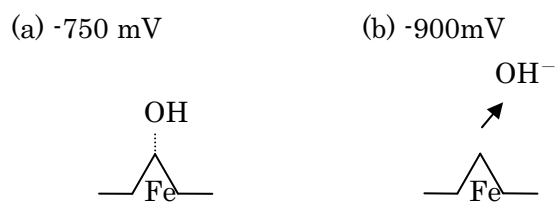


Fig.3. 電位変化における脱離現象

#### 今後の予定：

今回試験条件変更によって得られた結果の解析を進めるとともに、さらに継続して触媒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。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の検証に、量子力学に立脚した理論解析を活用する。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を照らし合わせ、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とその反応メカニズムの解明を目指す。

#### 参考文献：

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