

2016A1755

BL14B2

アニオン形燃料電池カソード触媒の XAFS によるその場測定 In-situ XAFS Measurements of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Anion Exchange Membrane Fuel Cells

岸 浩史^a, 坂本 友和^a, 山口 進^a, 松村 大樹^b, 田村 和久^b, 西畑 保雄^b
Hirofumi Kishi^a, Tomokazu Sakamoto^a, Susumu Yamaguchi^a, Daiju Matsumura^b, Kazuhisa Tamura^b,
Yasuo Nishihata^b

^aダイハツ工業(株), ^b(国研)日本原子力研究開発機構
^aDaihatsu Motor Co. Ltd., ^bJAEA

貴金属を使用しない燃料電池カソード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、ペロブスカイト系金属酸化物触媒(La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O₃)の発電反応における過酸化水素(HO₂⁻)の低減要因を検証するため、in-situ XAFS測定により電位変化に対するMn、Coの配位数・価数の差異を比較調査した。Co近傍に酸素欠損が生じ、低配位数化したCoが酸素還元反応を促進させていることが分かった。当該Co近傍の酸素欠損はCoとMnのBサイトでの共存により、Coが低価数化し酸素イオン(O²⁻)との結合力が低下したものとする。

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^[1-7]。

カソード触媒としては金属原子に軽元素を配位させたキレート触媒の開発に注力しており、これまでに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用のカソード触媒に適用し、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、Fe系キレート触媒の出力向上に加え、耐久性の向上をねらい選択性の向上(HO₂⁻の低減)に取り組んでいる。選択性向上について電気化学反応測定およびin-situ XAFS(課題番号: 2015A1953、2015B1889)から、①Feキレート触媒表面のFeメタル成分の低減がHO₂⁻抑制に寄与することを見出し、本指針を織込んだ試作に取り組んでいる。並行して、②HO₂⁻不均化触媒(ペロブスカイト系金属酸化物触媒^[8])を用いた触媒の複合化を進めており、HO₂⁻抑制効果を確認している。当該知見からHO₂⁻低減指針を得るには、電位変化に対する触媒反応スキームや局所構造の変化を把握する必要がある。しかし、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、HO₂⁻低減指針の確立には至っていない。そこで今回は、ペロブスカイト系金属酸化物触媒のin-situ XAFS測定を行い、発電中の配位数・価数の変化から触媒反応スキームや局所構造の変化を比較評価した。

実験:

ペロブスカイト系金属酸化物(構造: ABO₃型)について、活性に寄与すると考えられるBサイトに着目し、測定対象にはLa_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O₃(LSMC)、La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃(LSC)、La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(LSM)^[8]の3水準を用いた。In-situ XAFS測定手法は2015A1953、2015B1889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ostat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。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コイルを用いた。ペロブスカイト系金属酸化物はアニオン形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、作用極とした。ポテンシostatで外部から作用極の電位を制御した。設定電位については、① -600 mV, ② -400 mV, ③ -200 mV, ④ 0 mV および

⑤ 250 mV の 5 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、酸素を電解液中にバブリングし、溶存酸素の有無を制御した。モノクロメーターに SPring-8 標準二結晶分光器で、分光結晶には Si (111) 結晶が採用されている BL14B2 で測定を行った。放射光は試料面に垂直に入射させ、透過法により Co-K 端および Mn-K 端の in-situ XAFS 測定を行った。

結果および考察：

Fig. 1, 2 に (a) LSMC, (b) LSC の Co-K 端の EXAFS 動径構造関数および EXAFS 振動を示す。第一近接ピーク (Co-O に相当) の比較 (LSMC : FT = 1.5、LSC : FT = 2.1) から、LSMC は LSC に比べ初期構造において低配位数化がみられ、発電反応 (低電位化) に対する配位数の変化が大きいことが分かった (FT 変化量 LSMC : 0.25、LSC : 0.09)。

反応中の Co と Mn の相互作用を評価するため、Fig. 3 に XANES スペクトル、Fig. 4 に XANES スペクトルにおける標準強度 ((a) Co-K 端は 0.8、(b) Mn-K 端は 0.7 を採用) のエネルギー値をプロットした。Co および Mn の価数変化を表す XANES スペクトルのエッジポジションシフトの比較から、初期状態 (250 mV) において LSMC の Co の価数は LSC の Co と比べ低価数化し、LSMC の Mn の価数は LSM と比べ高価数化することが分かった。また B サイトが単一元素である触媒 (LSC、LSM) に比べて Co、Mn が共存している LSMC の方が電位変化 (250 mV から -600 mV) に対する Co、Mn の価数変化が大きいことが分かった。

これらの結果から、LSMC において Co 近傍に酸素欠損が生じ、低配位数化した Co が酸素還元反応を促進させていることが分かった。当該 Co 近傍の酸素欠損は Co と Mn の B サイトでの共存により Co が低価数化し酸素イオン (O²⁻) との結合力が低下したものと推察する。

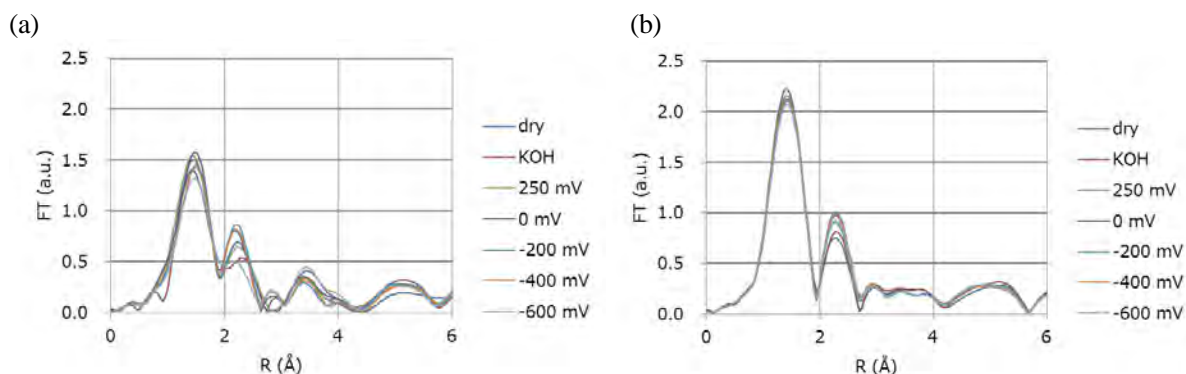


Fig. 1 FT spectra of Co-K of (a) LSMC and (b) LSC

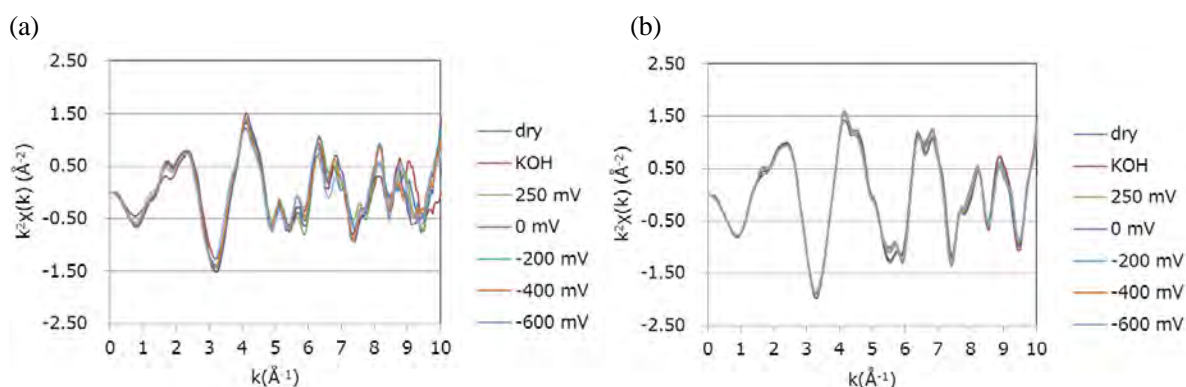


Fig. 2 EXAFS oscillations of Co-K of (a) LSMC and (b) LSC

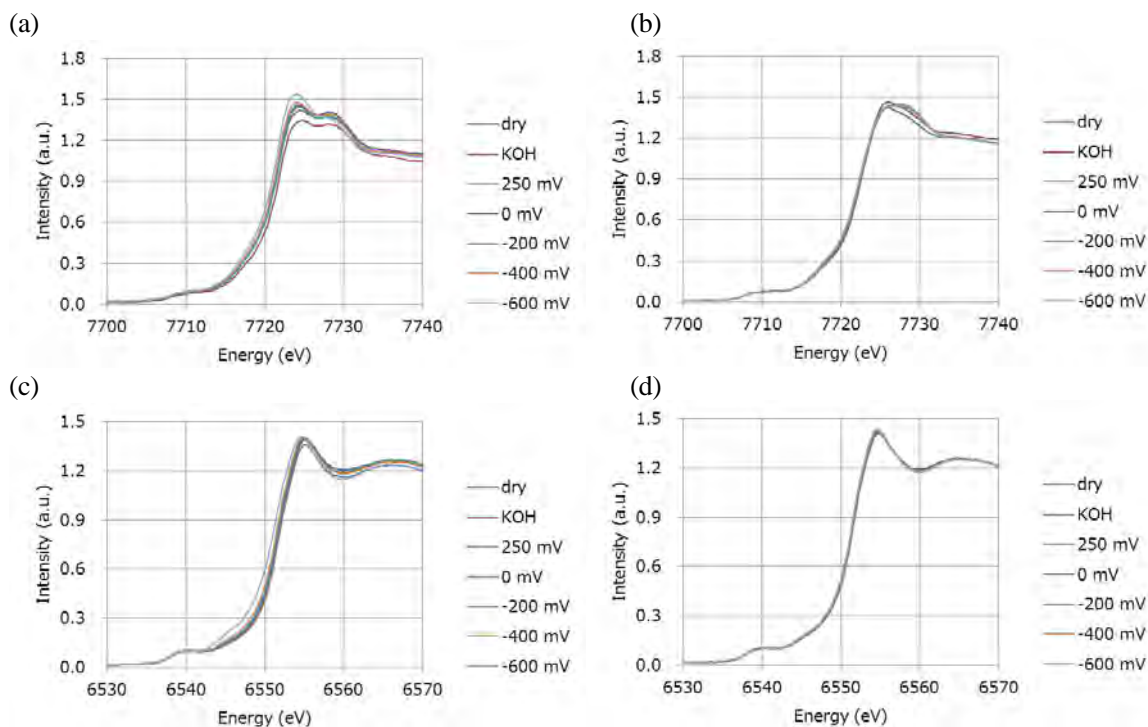


Fig. 3 XANES spectra of Co-K of (a) LSMC, (b) LSC and Mn-K of (c) LSMC, (d) LSC

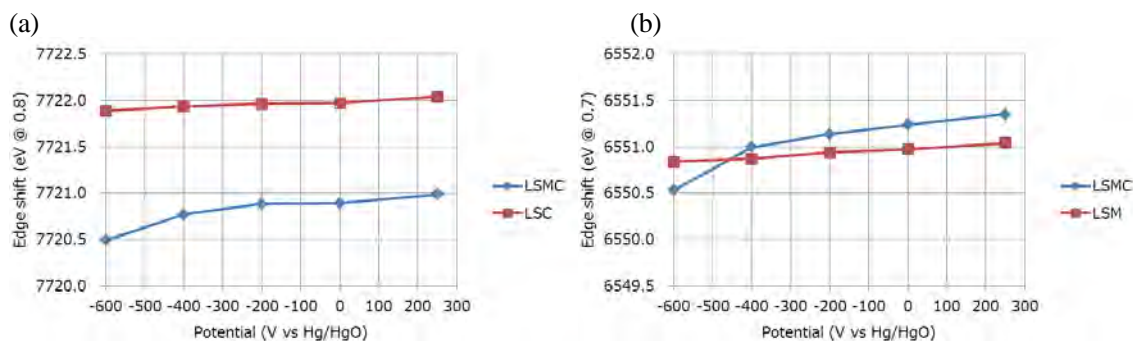


Fig. 4 XANES edge position shift of (a) Co-K of LSMC and LSC, (b) Mn-K of LSMC and LSC

今後の課題：

上記解析結果に基づいた反応モデルを検証するために、理論計算を用いた構造解析を行う。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] K. Asazawa et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8024, 2007.
- [2] K. Asazawa et al., *ECS Transactions*, **33**, 1751, 2010.
- [3] A. Serov et al., *Electrochem. Comm.*, **22**, 53, 2012.
- [4] A. Serov et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **126**, 10504, 2014.
- [5] T. Sakamoto et al., *Electrochim Acta*, **163**, 116, 2015.
- [6] 岸浩史 他, 自動車技術会論文集, **46**, 361, 2015.
- [7] 坂本友和 他, 表面科学, **37**, 78, 2016.
- [8] T. Nagai et al., *J. Electrochem Soc.*, **163**, F347, 2016.

©JASRI

(Received: February 21, 2017; Early edition: May 25, 2017;
Accepted: July 18, 2017; Published: August 17, 2017)