

非貴金属燃料電池電極触媒の硬 X 線光電子分光 Hard X-ray Photoemission Spectroscopy of Precious Metal-free Electrocatalysts for Fuel Cells

朝澤 浩一郎^a, 坂本 友和^a, 田中 裕久^a, 西畑 保雄^b, 田村 和久^b, 松村 大樹^b
Koichiro Asazawa^a, Tomokazu Sakamoto^a, Hirohisa Tanaka^a, Yasuo Nishihata^b, Kazuhisa Tamura^b,
Daiju Matsumura^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で使用しているカソード用のコバルトポリピロールカーボン (CoPPyC) を熱処理した触媒の Co 配位構造が熱処理によってどのように変化しているか、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定による分析を行った。結果、触媒中のコバルトや窒素が熱処理によって大きく変化していることが分かった。

キーワード： 燃料電池、非白金触媒、HAXPES

背景と研究目的：

日本において自動車から放出される二酸化炭素量は全体の約四分の一も占めており、2020 年までに 1990 年比で 25%削減するためには、早急な技術開発が必要である。そこで次世代クリーン技術として期待されているのが、走行時には全く温室効果ガスを全く排出しない燃料電池車である。ダイハツでは、電極触媒に貴金属を使用する必要がなく、エネルギー効率が水素よりも高い液体燃料である水加ヒドラジンを使用する燃料電池の開発に取り組んでいる[1]。現在、空気側のカソード触媒としてコバルト (Co) がポリピロール (PPy) など窒素を含んだ化合物に配位された Co キレートを含む触媒を開発中であり、Co キレートによって酸素還元反応が促進されていること、触媒の熱処理が触媒活性向上に有効であること分かってきた[2]。

HAXPES 測定により熱処理した Co キレート触媒の Co1s や N1s の電子状態を調べるために、熱処理後とキレート構造の抽出のために更に酸処理した触媒を用い実験を行った。

実験：

試料粉末 (Co の濃度：～10wt%、～0.1wt% の各試料 2 水準)

- CoPPyC 触媒の 600°C 熱処理触媒
- CoPPyC 触媒の 700°C 熱処理触媒
- CoPPyC 触媒の 800°C 熱処理触媒
- CoPPyC 触媒の 700°C 熱処理触媒の酸処理品

粉末の測定に対し、これまで 2009B1876 及び 2010A1762 で得られたサンプルセット方法を参考に、試料ホルダに ϕ 2mm の穴を開けてサンプルを圧入することによって平滑で高密度な状態にした。

測定条件：励起エネルギー～8keV、室温

エネルギーキャリブレーション：Au Ef

測定対象：Co2p, N1s

結果および考察：

まず熱処理温度の異なる 10wt% オーダの Co を含む CoPPyC 触媒の Co2p と N1s スペクトルをそれぞれ図 1 と 2 に示す。600°C 熱処理触媒に見られる Co 酸化物等のピークが 600°C より高温の熱処理ではメタルになっていることが分かる。N1s に関しては 600°C の熱処理では依然ピロリック構造が多く残っていること、600°C より高温の熱処理ではピリジニック構造が成長していることと強

度が低下していることから分解が進んでいる事が分かる。

さらに 700°Cで熱処理後に酸処理した 0.1wt%程度の Co を含む触媒の Co2p スペクトルを調べたが、十分なシグナルが得られなかった。10wt%オーダの Co を含む試料は BL46XU で測定可能であった。0.1wt%程度の低濃度の試料については次回、BL47XU で測定を試みたい。

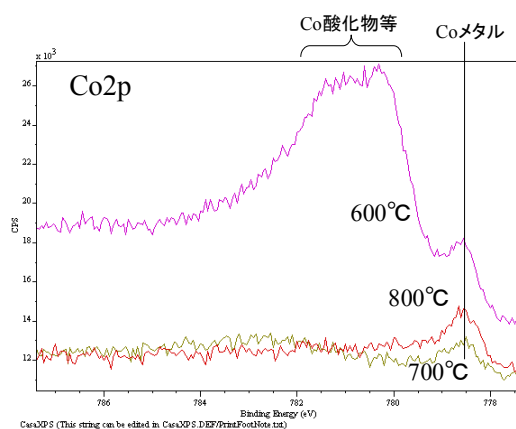


図 1. 熱処理温度の異なる Co キレート触媒の Co2p スペクトル

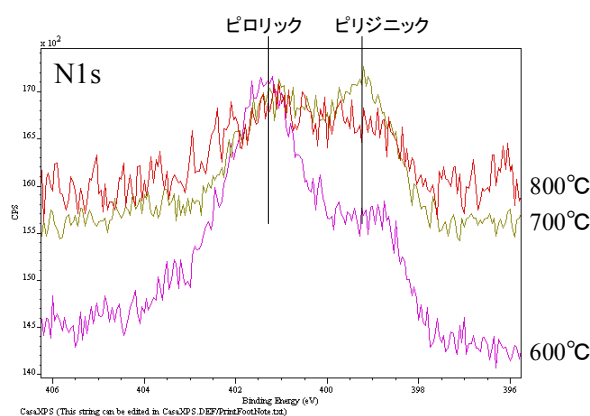


図 2. 熱処理温度の異なる Co キレート触媒の N1s スペクトル

今後の課題：

触媒材料的には性能向上のためには窒素濃度を高くする必要がある。高窒素化した触媒の電子状態を詳しく解析することによって望ましい電子状態を洗い出し、より高性能な触媒の設計に活用する。

参考文献：

- [1] K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 8024-8027 (2007).
- [2] T. S. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **114** 5049 (2010).