

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 3 HAXPES Analysis of Non-platinum Cathode Catalysts for Fuel Cell part 3

朝澤 浩一郎^a, 岸 浩史^a, 田中 裕久^a, 松村 大樹^b,
田村 和久^b, 西畑 保雄^b
Koichiro Asazawa^a, Hirofumi Kishi^a, Hirohisa Tanaka^a, Daiju Matsumura^b,
Kazuhisa Tamura^b, Yasuo Nishihata^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., ^bIAEA

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に配位子が配位しており、その原料や焼成方法によって性能は大きく変化する。今回は異なる触媒テンプレート材から作製した 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 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。

金属との配位構造を構成する N を含有する前駆体の種類が、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]。さらに合成条件を最適化し、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、種類の異なるテンプレート材(Cabot 社製シリカ M5(平均粒子径：10 nm)および L90(平均粒子径：20 nm))を用いて合成した Fe キレート触媒の解析を行った。各触媒の活性については、MEA 発電性能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らし合わせることで、アニオン交換膜形燃料電池のカソード極における触媒活性点について調査した。

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：

図1にラボ XPS、図2に HAXPES での Fe2p のそれぞれの触媒の測定スペクトルを示す。ラボ XPS では触媒 M5 および触媒 L90 に大きな違いは見られなかった。一方、HAXPES では触媒 M5、L90 ともに Fe メタル(0 価)のピークが検出され、触媒 M5 に比べて触媒 L90 の方が Fe メタルが多いことが分かった。ラボ XPS の分析深さ(数 nm)に対し、HAXPES の分析深さが数十 nm と深いため、触媒の内部状態の違いが明らかになったと考える。

MEA 発電試験による触媒活性評価では、触媒 M5 は L90 に比べ触媒活性を示す OCV～低電流領域において電圧が高く、触媒活性が高いことが分かっている。よって内部まで触媒は利用されており、Fe キレート構造を内部まで有する触媒 M5 の活性が高かったと考えられる。

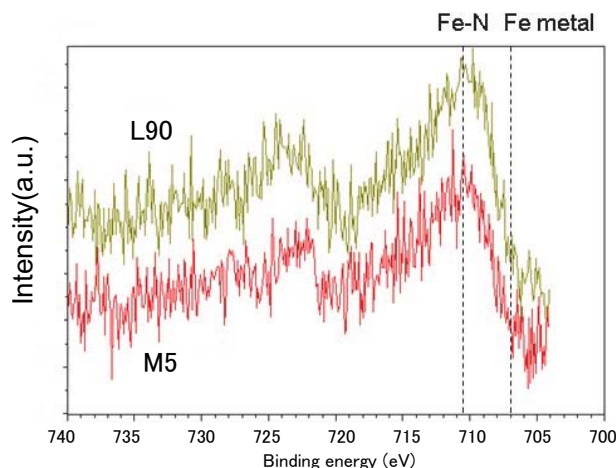


図1. シリカテンプレート種の異なる Fe キレート触媒の XPS による Fe2p 測定結果

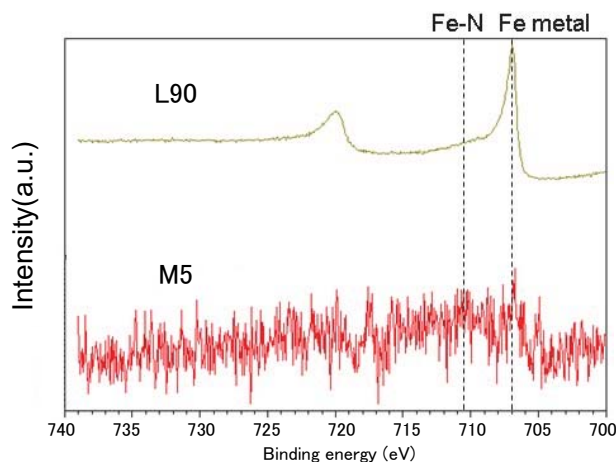


図2. シリカテンプレート種の異なる Fe キレート触媒の HAXPES による Fe2p 測定結果

今後の予定：

同時期に実施した XAFS の測定データと併せて活性サイトの解析を進め、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**, (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.