

2016B1881

BL14B2

燃料電池カソード触媒の合成過程の in-situ XAFS 測定 In-situ XAFS Measurements for Synthesis Process of Cathode Catalysts for Fuel Cell

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、Fe 錯体触媒の選択性向上に寄与する局所構造(Fe メタル粒子低減) [1]の生成要因を検証するため、異種材料(前駆体)で合成中(材料混合、熱処理)の触媒についてFeの配位数・価数の差異を調査した。ex-situ解析から異種前駆体を用いた触媒において、材料混合時にFeメタル粒子のピーク強度に差異がみられた。また、熱処理中のin-situ解析から前駆体の融点近傍でFeの価数が大きく変化していることが分かった。Feの局所構造および電子状態に前駆体種の寄与が大きいことを示唆する結果を得た。

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。[2-8]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(HO_2^- 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ex-situ XAFS(課題番号: 2015A1953, 2015B1889)から、Feキレート触媒表面のFeメタル粒子の低減が HO_2^- 抑制に寄与することを見出し、本指針を織込んだ試作を進めている。当該知見を生かし触媒合成プロセス(①材料混合、②熱処理、③酸処理)を最適化するには、触媒合成プロセスにおける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、 HO_2^- 低減合成プロセスの確立には至っていない。そこで今回は、in-situ測定により触媒合成中のFeの局所構造および電子状態の変化を調査する。その結果を発電評価(HO_2^- 低減性能)と照合することで、選択性の向上指針を見出し、さらに高耐久なカソード触媒の実現を目指す。

実験:

試料をセットした透過法用石英製 in-situ セル (BL14B2 付帯設備、温度調整器: ~1000°C) を用い、透過法により Fe-K 端の XAFS 測定を行った。試料は Fe 錯体触媒 (前駆体: 2 水準、ともに粉体) のペレットを準備した。金属濃度は約 1 wt% である。in-situ 測定は窒素ガスを供給 (100 cc/min) し、セル温度を制御 (200、220、240、260、280、300、400、600、800、900、950°C、11 水準) することによって錯体構造を形成させ、Fe-K 端の XAFS 測定を行った。

結果および考察:

Fig. 1、2 に異種前駆体 (precursor A and B) を用いた触媒 (2 水準) における材料混合後の ex-

situ XAFS 解析の結果 (Fe K 端の EXAFS 振動および動径構造関数 (波数範囲: $2\sim 9 \text{ \AA}^{-1}$)) を示す。事前の構造解析から酸処理後において precursor A の触媒は B に比べ Fe メタル粒子が少ないことが分かっている。材料混合後の触媒について precursor A の触媒は B に比べ、第 1 近接の Fe-N 結合 (Fe 錯体構造に帰属) が多く、第 2 近接の Fe-Fe 結合 (Fe メタル粒子に帰属) が少ないことが分かった。このことから触媒合成プロセスにおいて材料混合時、既に前駆体種によって Fe メタル粒子の多寡が決まっていることを示唆していると推察した。

また Fig. 3、4 にそれぞれ precursor A、B を用いた触媒の熱処理中の in-situ XAFS 解析の結果 (Fe K 端の XANES の推移) を示す。Fig. 3 から precursor A を用いた触媒について $240\sim 260^\circ\text{C}$ の間で Fe の電子状態が低価数化していることが分かる。当該前駆体の融点が 250°C であることから Fe の電子状態は前駆体の融解により Fe と軽元素との結合に大きく依存することを示唆していると推察した。また、 $260\sim 950^\circ\text{C}$ において 7124 eV 近傍のピークが減少し、Fe foil のピーク形状に近づく変化がみてとれる。 $260\sim 950^\circ\text{C}$ の高温焼成により Fe メタルの凝集が進んでいると推察した。当該変化は Fig. 4 から precursor B を用いた触媒においても同様にみられる現象であることが分かった。両触媒の差異を評価するため Fig. 5 に $300\sim 950^\circ\text{C}$ における 7124 eV 近傍のピークの高さの変化を示す。precursor B の触媒は A に比べ、ピークの高さが低く Fe foil に近い値で推移していることが分かった。材料混合時同様、高温焼成時も precursor A の触媒は B に比べ Fe メタル粒子が少ないことを示唆していると推定した。

これらの結果は、Fe 錯体触媒において選択性に寄与する Fe の局所構造は前駆体種が支配的であることが分かった。今後の Fe 錯体触媒の設計において前駆体種、混合方法を最適化することで Fe メタル粒子の低減による選択性向上を図る。

なお、今回の試験において $200\sim 300^\circ\text{C}$ 間で温度依存による電子状態の変化が大きかった。そのため当該変化を詳細にとらえることを重視し、precursor A を用いた触媒の熱処理中の in-situ XAFS 解析において温度水準を増やし前駆体種を当初計画の 3 から 2 に減らして実験を行った。

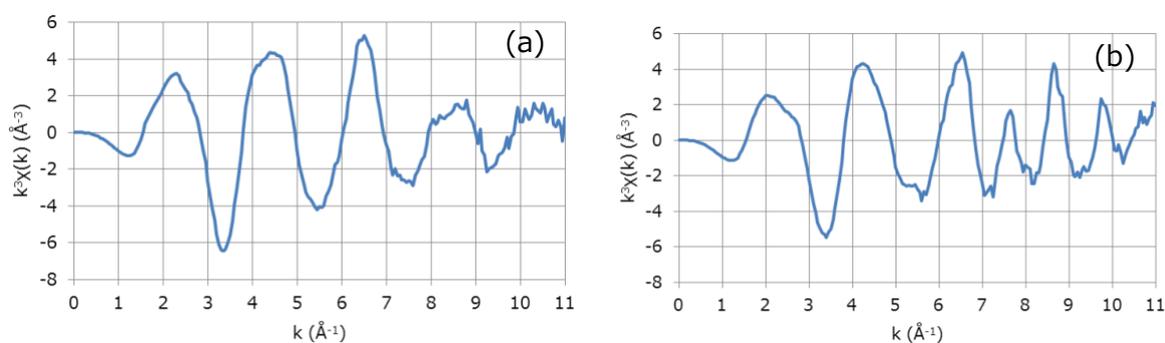


Fig. 1. EXAFS oscillations of Fe-K edge of (a) precursor A and (b) precursor B

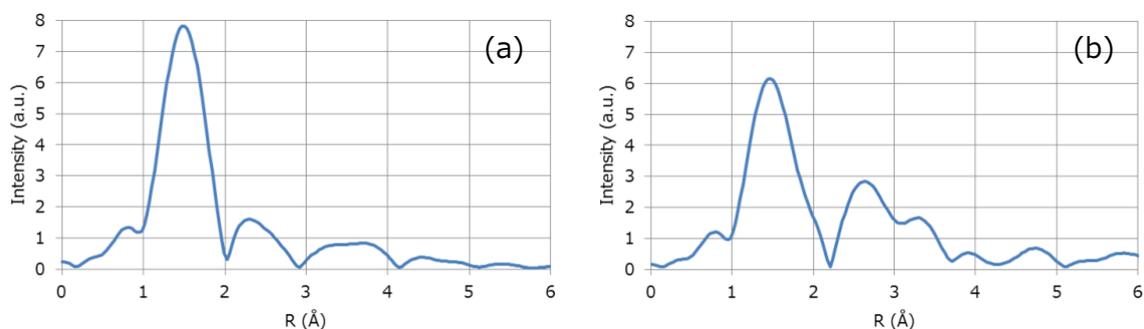


Fig. 2. The Fourier transform of Fe-K edge of (a) precursor A and (b) precursor B

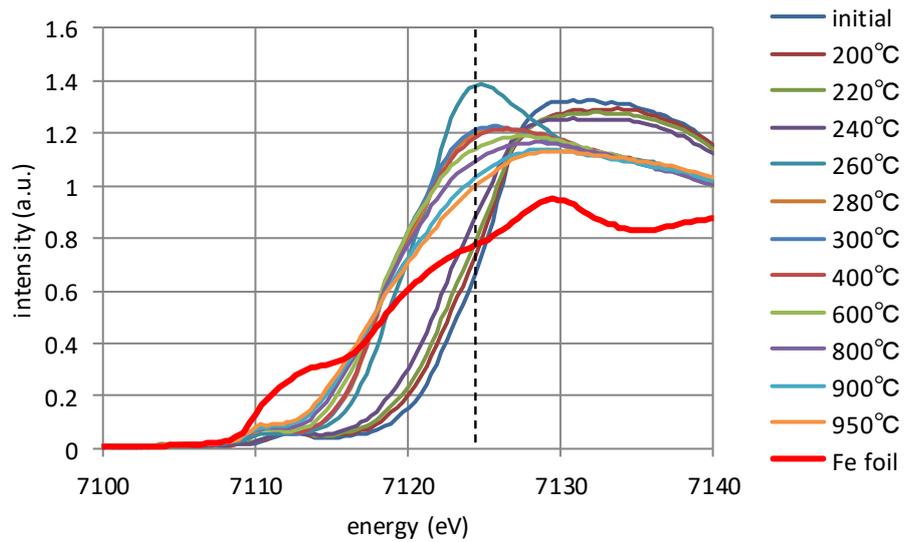


Fig. 3. XANES spectra of Fe-K edge of catalyst with precursor A in heat treatment.

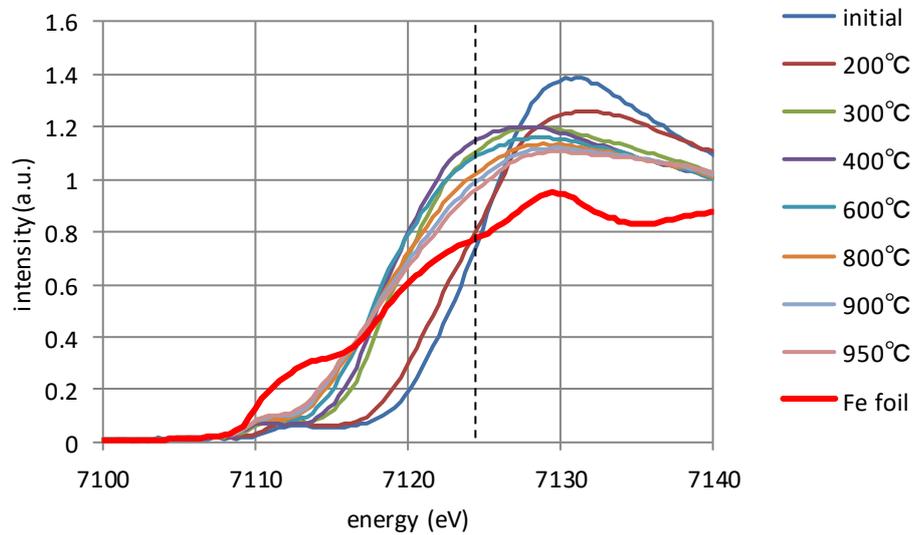


Fig. 4. XANES spectra of Fe-K edge of catalyst with precursor B in heat treatment.

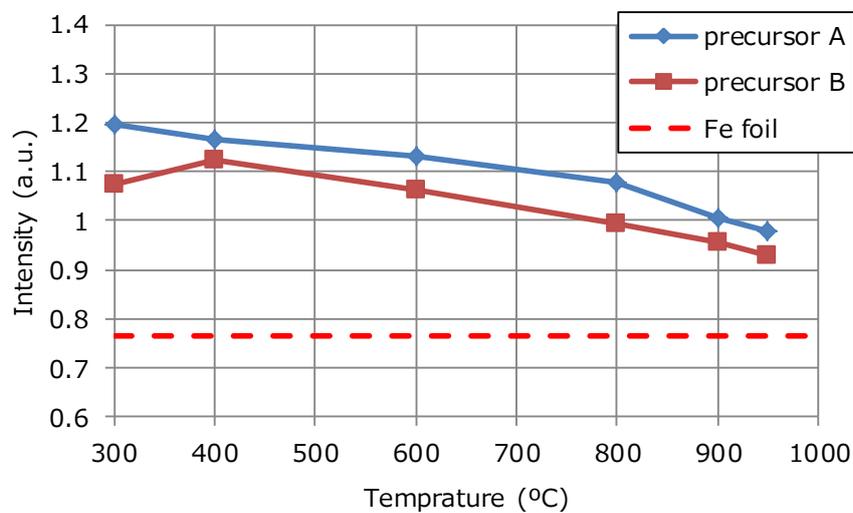


Fig. 5. Peak shift of XANES spectra (@7124 eV) of catalyst with precursor A and B.

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燃料電池の耐久性向上を図る。

参考文献：

- [1] 岸浩史 他、平成 27 年度産業新分野支援課題・一般課題（産業分野）実施報告書（2015B）, 2015B1889.
- [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).
- [5] A. Serov et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **126**, 10504, (2014).
- [6] T. Sakamoto et al., *Electrochim Acta*, **163**, 116, (2015).
- [7] 岸浩史 他, 自動車技術会論文集, **46**, 361, (2015).
- [8] 坂本友和 他, 表面科学, **37**, 78, (2016).

©JASRI

(Received: May 18, 2017; Early edition: February 28, 2018;

Accepted: July 3, 2018; Published: August 16, 2018)