



# In situ XAFS 分光法による燃料電池用非白金触媒の酸化還元挙動の観察

大山順也<sup>1</sup>, 牛島秀斗<sup>1</sup>, 石川万智<sup>2</sup>, 薩摩篤<sup>2</sup>, 難波江裕太<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 熊本大学先端科学研究部, <sup>2</sup> 名古屋大学工学研究科, <sup>3</sup> 東京工業大学物質理工学院材料系

キーワード：固体高分子形燃料電池, 鉄, 酸素還元

## 1. 背景と研究目的

燃料電池自動車 (FCV) の大量普及のために、固体高分子形燃料電池 (PEFC) のカソード触媒の非白金化が強く求められている。これまでに、ポリイミドの微粒子を前駆体とした Fe/N/C 系非白金カソード触媒が開発され、Fe/N/C 中に存在する単核 Fe 種が高活性・高耐久性を有することが示唆された<sup>1</sup>。この要因を調べるためには、in situ XAFS を用いた Fe 触媒のその場分析が有効であると考え、本研究では、Fe 触媒のカソード触媒反応条件下での X 線吸収スペクトル測定によって Fe 種の溶出挙動の観察を試みた。今回は Fe フタロシアニンを含浸担持したサンプル (FePc/C) を用いた結果を報告する。

## 2. 実験内容

FePc/C は濃硫酸を溶媒として用いた含浸法で調製した<sup>2</sup>。触媒インクは、Fe/C、エタノール、水、5% ナフィオンを加えて超音波により混合することで調製した。触媒インクをグラッシーカーボン板に滴下し  $\phi$  5mm 程度の円形になるように塗布した。触媒塗布後のカーボン板を、触媒が In situ セル内側に向くように取り付け、セル内に 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を注いだ。セルには、白金対極、可逆水素電極をとりつけ、ポテンショスタットにつないだ。セルに窒素あるいは酸素を流通させ、それぞれのガス雰囲気下でサイクリックボルタメトリー (CV) 測定を行った。CV では電位を 0-1 V vs RHE の範囲で 50 mV s<sup>-1</sup> の速度で掃引した。カーボン板のセル外側から、つまり、触媒塗布面の反対側から X 線を入射し、CV 中および前後で蛍光 XAFS スペクトル測定を行った。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 に酸素下で CV を 50 サイクルさせた前後で電位 0.9 V vs. RHE にて測定した FePc/C 触媒の Fe K 端 XANES スペクトルを示す。Fig. 1 ではスペクトルの縦軸の規格化は行っていない。また、X 線照射とサンプル配置は変更していない。吸収端エネルギーから、CV 前後ともに、0.9 V vs. RHE では Fe が 3 価として存在していることが示唆された<sup>2</sup>。0.3 V vs. RHE にて XAFS スペクトルを測定すると吸収端エネルギーが低くなっており、電位の低下によって Fe が 2 価に還元されることが確認できた。さらに、CV によって顕著に吸光度が低くなっていた。以上から、酸素下での Fe の酸化還元によって Fe 種の電解質への溶出が示唆された。

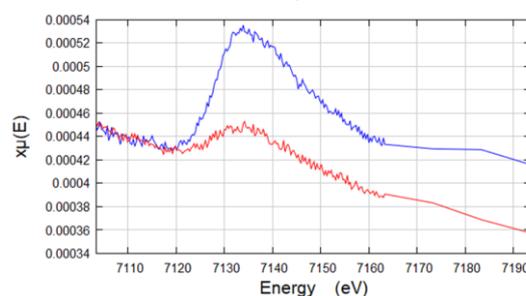


Fig. 1 酸素雰囲気下 CV 50 サイクル前 (青) 後 (赤) の FePc/C の Fe K 端 XANES スペクトル。

## 4. 参考文献

1. Nabae, Y.; Nagata, S.; Kusaba, K.; Aoki, T.; Hayakawa, T.; Tanida, H.; Imai, H.; Hori, K.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Ohya, J., *Catal. Sci. Tech.* **2020**, 10, 493-501.
2. Alsudairi, A.; Li, J.; Ramaswamy, N.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Jia, Q. J. *Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 2881-2886.