



In situ XAFS 分光法による燃料電池用非白金触媒の耐久性評価

大山順也¹, 石川万智², 薩摩篤², 難波江裕太³

1 熊本大学先端科学研究部, 2 名古屋大学工学研究科, 3 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¹。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へ、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耐久性評価を試みた。以下では Fe フタロシアニンとカーボンを物理混合したサンプル(FePc+C)を用いた結果を報告する。

2. 実験内容

FePc+C のインクは、FePc と Vulcan XC72R を 5 mg ずつ秤取り、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φ5mm 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 H₂SO₄ 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、ポテンシオ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ンメトリー(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⁻¹ 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の FePc+C 触媒の Fe K 端 XANES スペクトルを示す。なお、縦軸の規格化は行っていない。CV 前後ともに、既報の 2 価の Fe を有する FePc のスペクトルと同じ特徴を示した²。しかし、CV 前に比べて CV 後のスペクトルは強度が低くなっていた。実際、CV 中、徐々に Fe 由来の蛍光強度が小さくなっていった。酸素下での CV 中に Fe 種が電解質へ溶出していったと考えられる。この結果から、FePc 触媒劣化の原因として、Fe 種の電解質への溶出が示唆された。

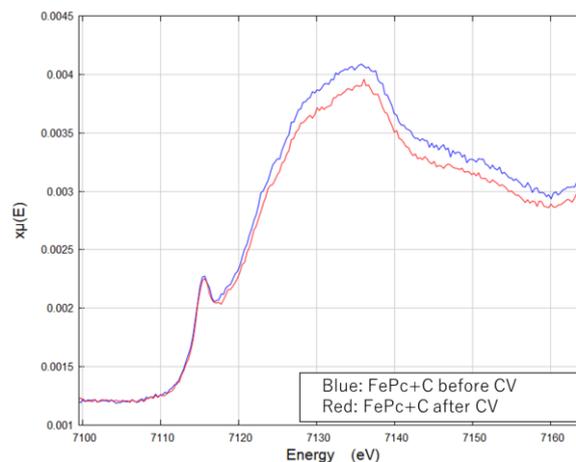


Fig. 1 FePc+C を酸素雰囲気下 CV 50 サイクルさせる前後の Fe K 端 XANES スペクトル

4. 参考文献

1. Nabaie, Y.; Nagata, S.; Kusaba, K.; Aoki, T.; Hayakawa, T.; Tanida, H.; Imai, H.; Hori, K.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Ohyama, 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.