

非白金系燃料電池触媒の局所構造解析

日本電気株式会社 今井英人

h-imai@ce.jp.nec.com

導電性高分子ポリピロールにコバルト金属が配位したコバルト-ポリピロール複合体のようないわゆる“金属配位高分子”は、水溶液中において優れた酸素還元特性と高い耐久性を併せ持つことで注目を集めている。[1] コバルトなど比較的安価な金属が、ほぼ原子状態で分布していることが特徴で、燃料電池の実用化に向けて、耐久性の向上や低コスト化が課題とされている白金などの貴金属触媒にとって代わり、実用化を加速する可能性を秘めている。

しかしながら、金属の配位構造そのもの、触媒反応メカニズムに関しては、依然として不明なところが多い。母体となる高分子が不規則で複雑な構造を持っていること、コバルトなどの金属がほぼ原子状態で、ランダムに存在しているためである。このような不規則構造の解析に適した XAFS を用いて、コバルト-ポリピロール金属配位高分子の局所構造ならびに電子状態解析を行った結果を報告する。

Fig.1 には、コバルト-ポリピロール金属配位高分子の XANES スペクトルを示す。XANES スペクトルの立ち上がりは、2価の Co 酸化物とほぼ同等で、コバルト-ポリピロール中において、Co はほぼ2価の状態が存在していることを示している。EXAFS の解析からは、Co-Co 結合は観測されず、Co-N 結合が観測され、Co は2価の状態であつ N に原子状態で配位していることが確認された。

[1] Rajesh Bashyam & Piotr Zelenay, Nature, **226**, 63 (2006).

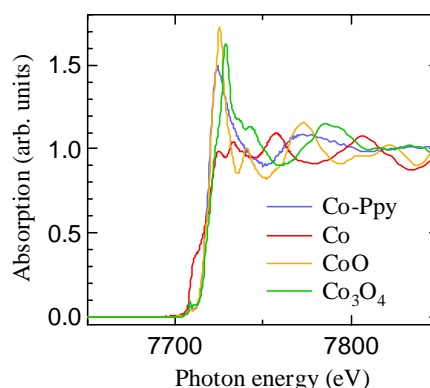


Fig. 1 Co-Ppy の K-吸収端 XANES スペクトル

第5回 SPring-8産業利用報告会

非白金系燃料電池触媒の局所構造解析

日本電気株式会社 ナノエレクトロニクス研究所
平山哲章、松本匡史、木村英和、今井英人

燃料電池用非白金酸素還元触媒の開発

非白金酸素還元触媒：低コスト、耐久性、高活性

- ・合金系：PdTi, AuCoNi
- ・化合物系：Ruカルコゲナイド
- ・酸化物系：TiO₂, MnO₂
- ・金属錯体系：CoPc, FePPh



活性、耐久性共に不十分

新触媒：金属配位高分子触媒

- ・コバルト配位ポリピロール
(CoPPy)

配位コバルト高密度化による酸素還元活性向上

配位コバルト(活性サイト)密度の向上に成功 (HD-COPpy)

- ・ピロール環に対するコバルト量 (XPS)

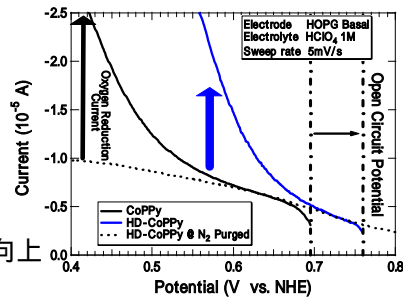
7 atm%_N 40 atm%_N



酸素還元活性向上

- ・開回路電位の向上
- ・一定電位での酸素還元電流値向上

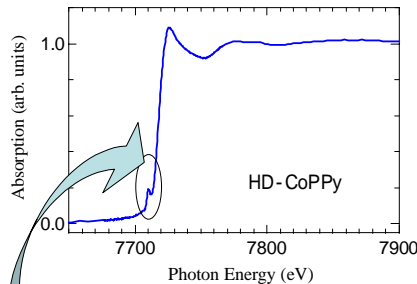
活性サイトの構造不明



The oxygen reduction reaction of CoPPy.

XAFS (19素子SSD)

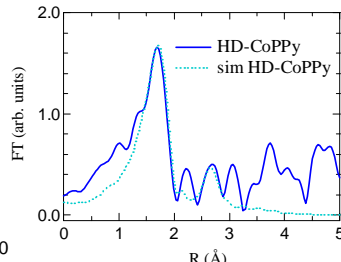
XANES



Co K-edge XANES spectra detected by the 19 element SSD for HD-CoPPy

1s 3d遷移(禁制遷移)
Co-N結合示唆?

EXAFS



The Fourier Transform of Co K-edge EXAFS spectra for HD-CoPPy

S.Atom	N	R
Co	0.15	2.965
Co2	0.030	2.572
N	1.188	2.083

配位コバルトは孤立状態で存在

コバルト単原子が高い活性を示す

Summary

HD-CoPPyの局所構造解析を行った。

- ・ XANESよりコバルトは2価の状態が存在していることが分かった。
- ・ Pre-edgeにはCo-N結合を示唆する1s → 3d遷移が観測された。
- ・ 配位コバルトは孤立状態で存在していることが分かった。
コバルト単原子で高い酸素還元活性を示す。