

時分割エネルギー分散型 DXAFS を用いた ダイレクトメタノール燃料電池のアノード反応の in situ リアルタイム解析

今井 英人、泉 弘一、松本 匡史、木村英和、真子 隆志
日本電気(株) ナノエレクトロニクス研究所
加藤 和男、今井 康彦
(財)高輝度光科学研究センター

【はじめに】

メタノールを燃料とするダイレクトメタノール燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) は、Li イオン電池のおおよそ 10 倍にも達するエネルギー容量を持ち、携帯電子機器 (ノートパソコンや携帯電話) 向け用など新しい応用分野で実用化、商業化に向けた開発が行われている。本格的な実用化に向けては、DMFC の更なる小型化および、長時間動作が必須の課題で、そのためには、触媒性能の向上による出力アップおよび、触媒の耐久性の向上による長期安定性の確保が必要である。

ダイレクトメタノール燃料電池の燃料極側で起こる電気化学反応 (メタノールの酸化反応) においては、反応中間体である CO が白金表面に強く吸着する、いわゆる触媒“被毒”が大きな問題となっている。現在、白金とルテニウムの合金系触媒において、この CO 被毒が大幅に改善されることが知られており、白金ルテニウム合金触媒を中心に開発が行われている。白金ルテニウム上におけるメタノール酸化反応を詳細に理解することが、性能アップには欠かせない。

この触媒被毒の軽減メカニズムに関し

て、Ru 原子が果たす役割については、さまざまな議論があるが、未だはっきりしていない。特に、Ru の触媒微粒子内の分布と触媒活性の関係は (つまり、表面に Ru が露出している場合 (Ru 均一分散) と、内部にとどまっている (Ru の不均質分散) 場合いずれが有利に働くかは)、耐久性の高い触媒開発とも密接に関連しており、関心が高い。

本課題においては、エネルギー分散型 DXAFS を用いて、まず、不均質な粒子内分布を持つ Ru の触媒の生成過程を、直接観測することを目指し、その後、その不均質触媒表面でのメタノール酸化反応時の Ru の振る舞いを明らかにすることを目指す。最後に、表面にも Ru 原子が存在する、均一分布を持つ PtRu 触媒上の Ru の挙動についても、解析を試みる。

【実験の概要】

エネルギー分散型 DXAFS の測定は、SPring-8、BL28B2 において行った。

PtRu 触媒 (Pt : Ru = 1 : 1) は平均粒径 4nm の Pt 微粒子をカーボンブラック上に分散させた DMFC 燃料極用の担持触媒を用いた。これを約 120 μ m の厚さのカーボン

集電体上に均一に塗布して触媒層を形成し、in situ XAFS 用に設計した、電気化学セル内に配位して、DXAFS 測定と電気化学測定を同時に行った。試料の電位制御法は、通常電気化学測定と同様で、3 端子電気化学系（電解質は 0.5M H₂SO₄、Pt のカウンター電極、Ag/AgCl 参照電極および電極触媒を配置）を構成し、触媒電極の電位制御を行った。高速 CV 測定（サイクリックボルタンメトリー測定）開始時に、触媒表面のクリーニングを行った後、電気二重層電位に保持する。その後、硫酸中あるいは、メタノール硫酸混合溶液中において、電位制御を行い、その間、おおよそ 60 ミリ秒の時間間隔で XAFS スペクトルを連続測定した。

【結果と考察】

まず、均一系 PtRu 触媒を水溶液中で電気化学的に酸化させることで、Ru が不均質な分布を持つ状態の形成過程を明らかにすることができた。Fig.1 は、Ru 均一系触媒を、電位を 1.2V に保持した時の、時分割 in situ DXAFS の測定の結果である。Ru-K 吸収端の EXAFS のフーリエ変換の時間変化では、時間経過とともに、振幅の減少が見られる。予備的な解析結果からは、酸化に伴って、PtRu 合金の表面に酸化物形成が起こるが、それと平行して、特に PtRu 結合の配位数の減少が認められる。（Pt-Pt 結合の配位数は変化しない）これが、PtRu 触媒表面の Ru の電気化学的溶出過程である。現在、詳細な解析を行っている。

さらに、メタノール酸化反応時の表面状態の解析を進めることによって、触媒活性と PtRu 触媒の構造、表面状態の関連を明らかにしていく予定である。

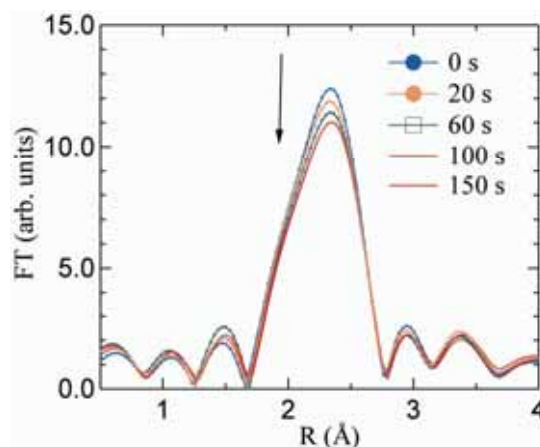


Fig. 1 Ru-K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換の時間変化。(PtRu 触媒を 0.5 M H₂SO₄ 水溶液中において 0.4→1.2V に電位ステップ)