

# In situ XRD および XAFSを用いた燃料電池アノード触媒電極の劣化解析

日本電気(株) 松本匡史  
m-matsumoto@jv.jp.nec.com

直接型メタノール燃料電池の PtRu アノードにおいて、Ru は触媒被毒の原因であるCOの酸化を促進する役割を持ち、電池出力の向上に不可欠な要素である。しかし、長時間運転時には、Ru が溶出し、性能が劣化する。Ru 溶出は、運転時のRuの表面酸化が大きく関係していると予測され、Ru の酸化機構を明らかにすることによってRu溶出のメカニズム解明に有力な情報が得られると期待される。本研究ではカーボン担持Ru微粒子の表面酸化過程を、放射光を用いた In-situ X線回折(XRD) 及び X線吸収分光(XAFS)により解析した結果を報告する。

Fig. 1(a)は、カーボン担持 Ru微粒子線回折パターンの電位依存性を示したものである。バルク Ru の回折パターンとほぼ一致し、1.0 Vよりアノード側でピーク強度が徐々に減少している。Ru 微粒子が酸化により、内部はあまり影響を受けず、表面に酸化物が形成するのが観測された。1.4V でのピーク強度減少は約28%であり(図1(b))、Ru 微粒子(平均粒径4nm)のおおよそ表面2~3層分が酸化物を形成するのに相当する。In-situ XAFS より、Ru微粒子表面は1.0 Vより酸化物を形成する前に、水分子が吸着、酸化して吸着 Ru-OH種、吸着 Ru-O種が段階的に生成するのが観測され、これらの吸着種がRu溶出を誘発するのが示唆される。

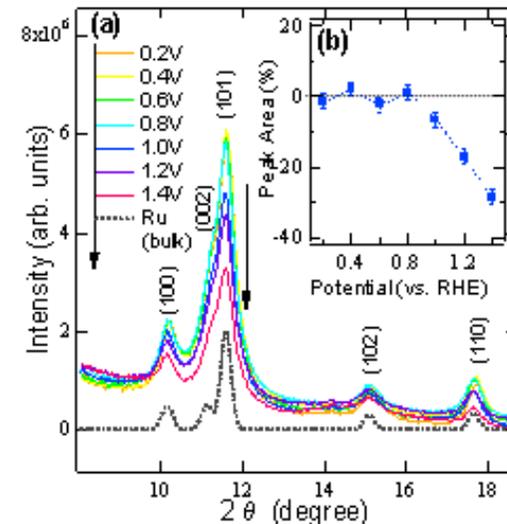


Fig. 1. (a) Ru微粒子のX線回折プロファイル。  
(b) (110)ピークの積分強度の電位依存性。

In-situ XAFS より、Ru微粒子表面は1.0 Vより酸化物を形成する前に、水分子が吸着、酸化して吸着 Ru-OH種、吸着 Ru-O種が段階的に生成するのが観測され、これらの吸着種がRu溶出を誘発するのが示唆される。

第6回 Spring-8産業利用報告会

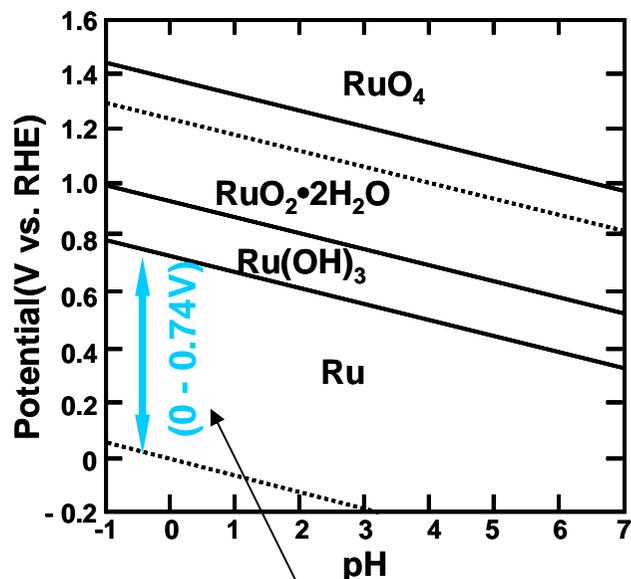
In situ XRD および XAFSを用いた  
燃料電池アノード触媒電極の劣化解析

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

# DMFCの主要劣化要因: PtRuアノード触媒のRu溶出

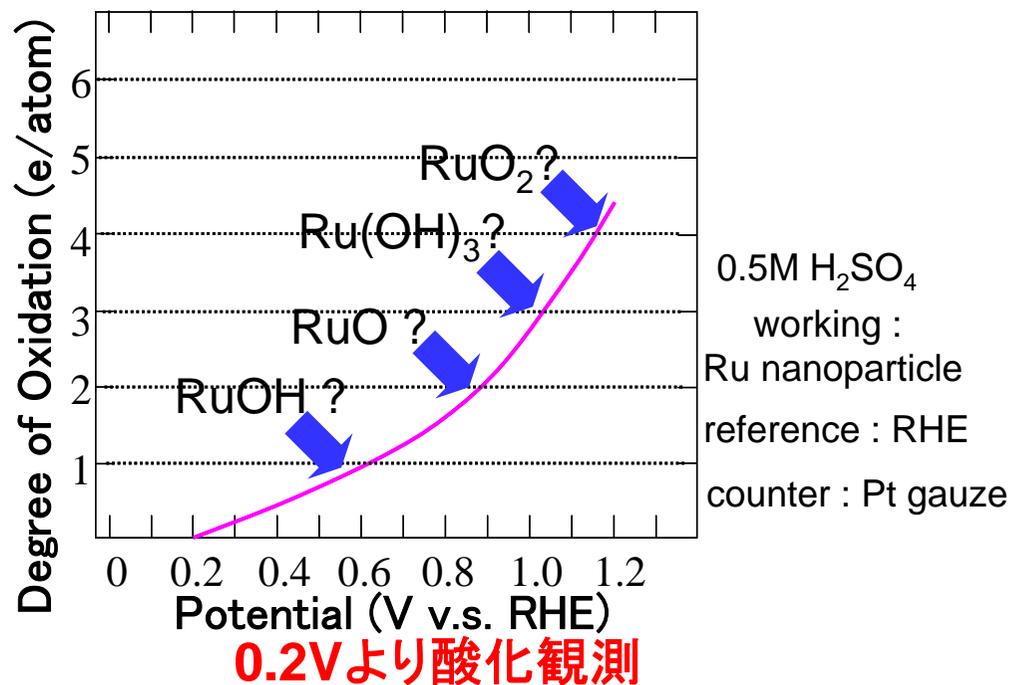
→ 放射光によるIn situ 測定によりメカニズム解明を目指す。

### Pourbaix Diagram of Ruthenium



Ru電極も熱力学的に  
Ru安定電位域でRu溶出

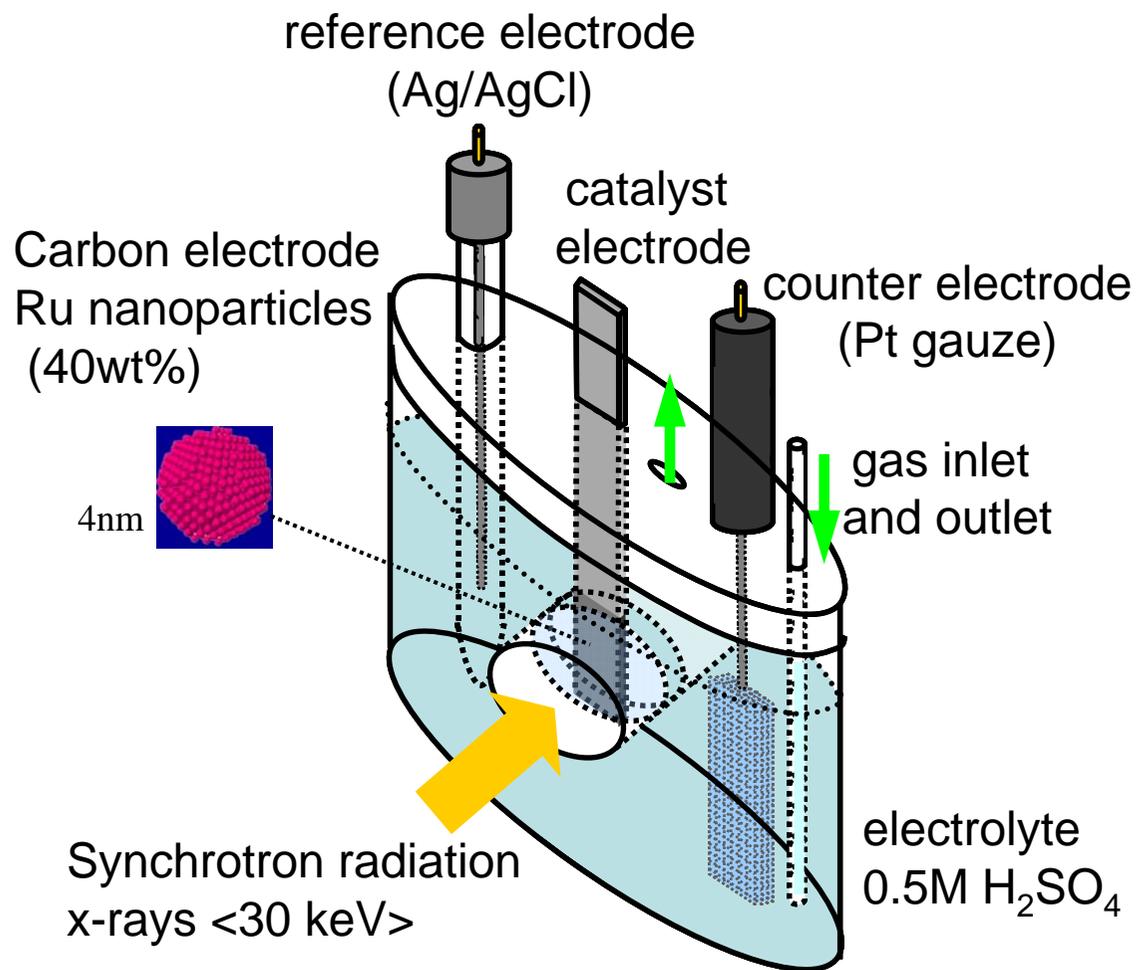
### Charge vs. Potential profile



放射光を用いたIn-situ X線回折(XRD)及びX線吸収分光(XAFS)により、Ru微粒子の表面酸化状態(“表面”phase diagram)を明らかにし、Ru溶出要因について検討した。

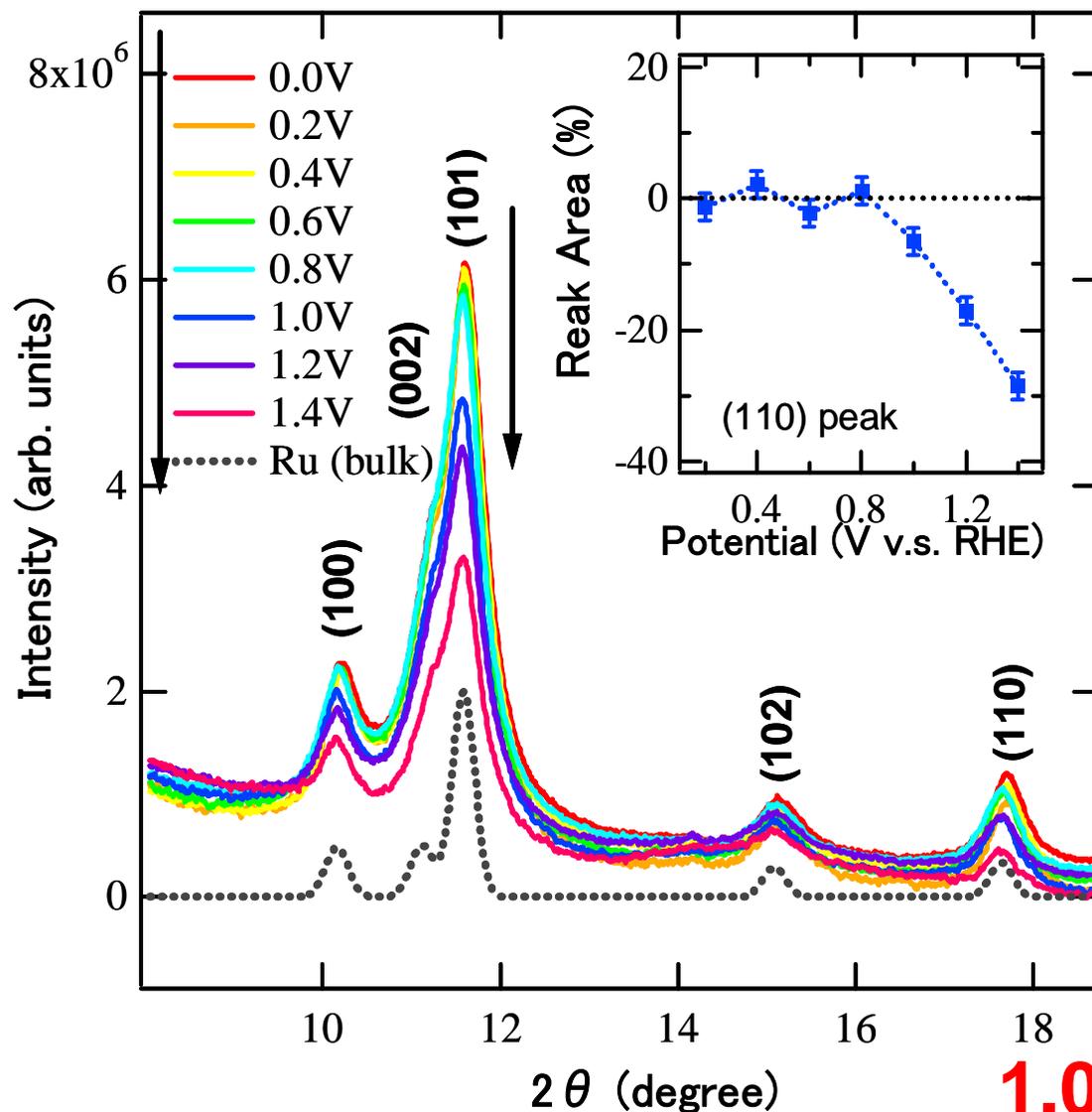
- ・電気化学環境下のRu微粒子電極構造をin situ XRDおよびXAFSにより直接観測し、Ru微粒子酸化過程を追跡。

## The electrochemical cell designed for in situ synchrotron x-ray measurements

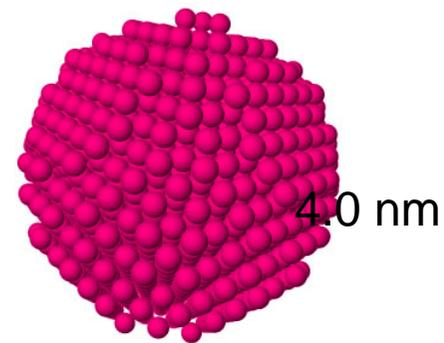


H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato, and Y. Imai  
*J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6293 (2009).

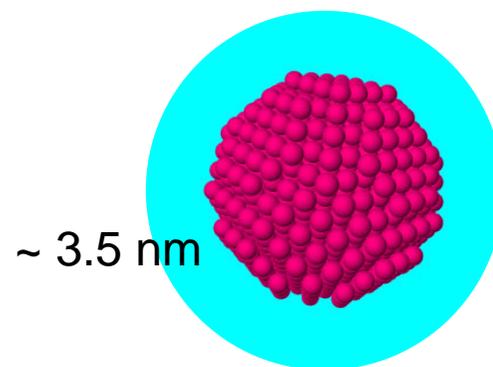
# Potential Variation of XRD profile



0.0 ~ 1.0 V

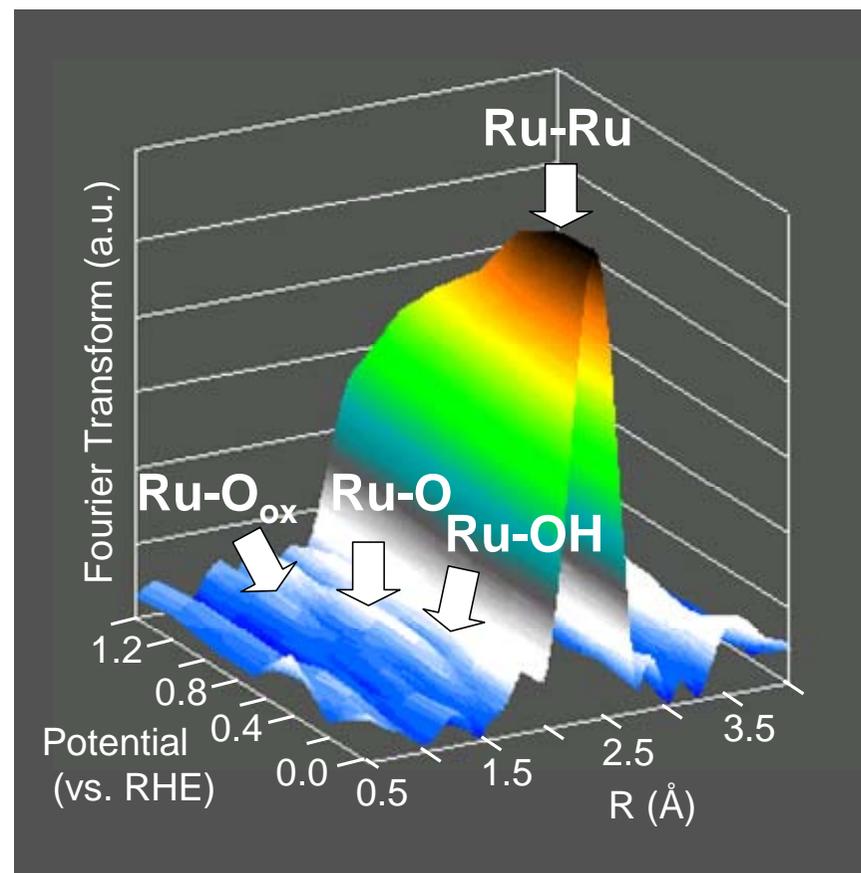
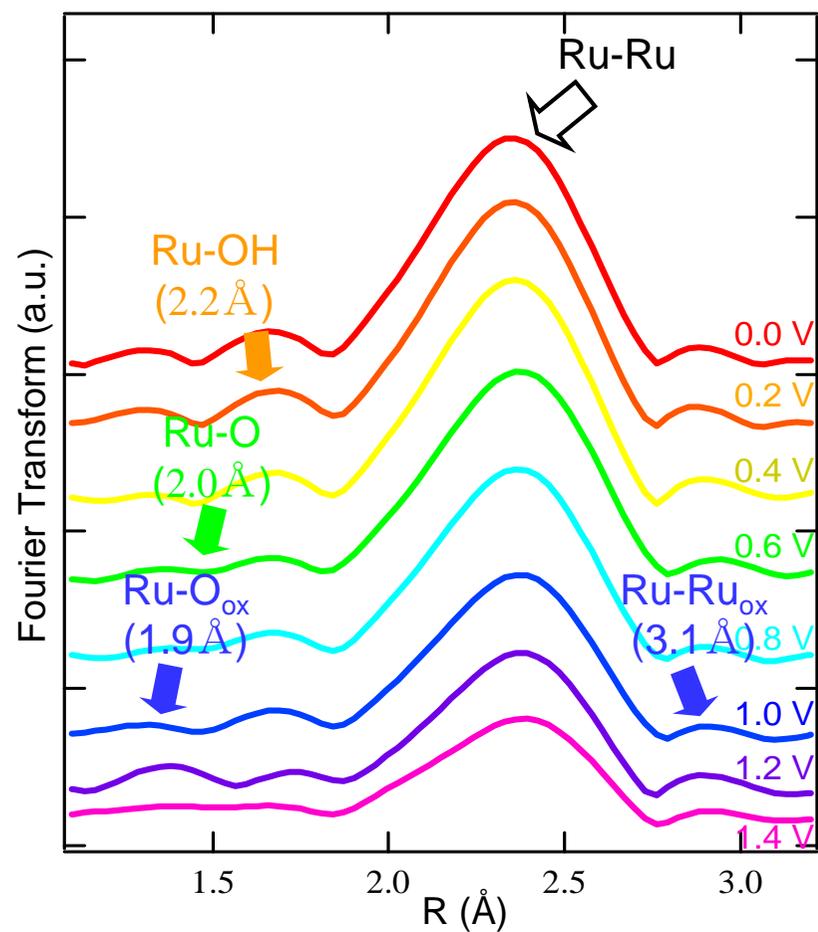


1.4V

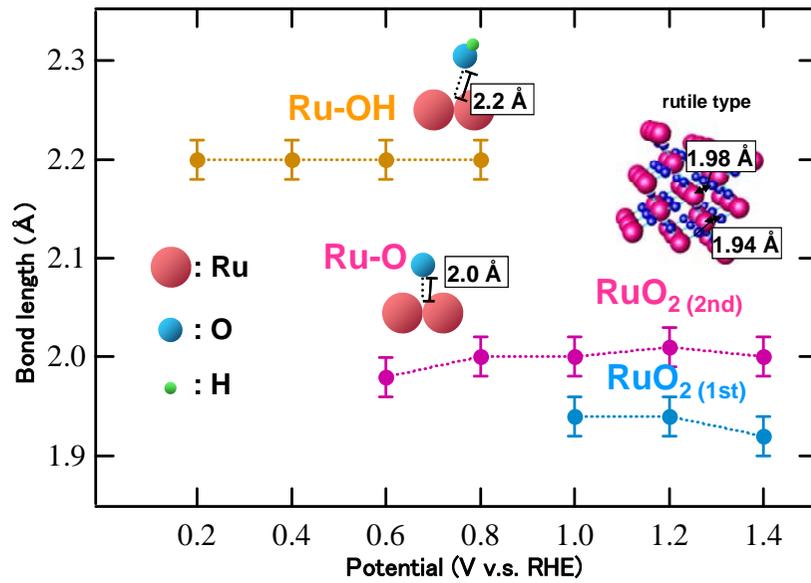


**1.0Vより表面一層程度の  
酸化物層が形成。**

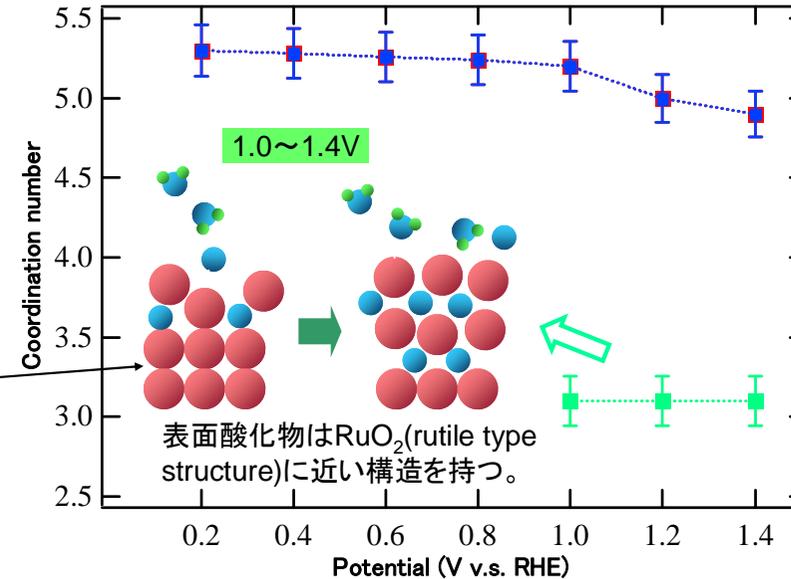
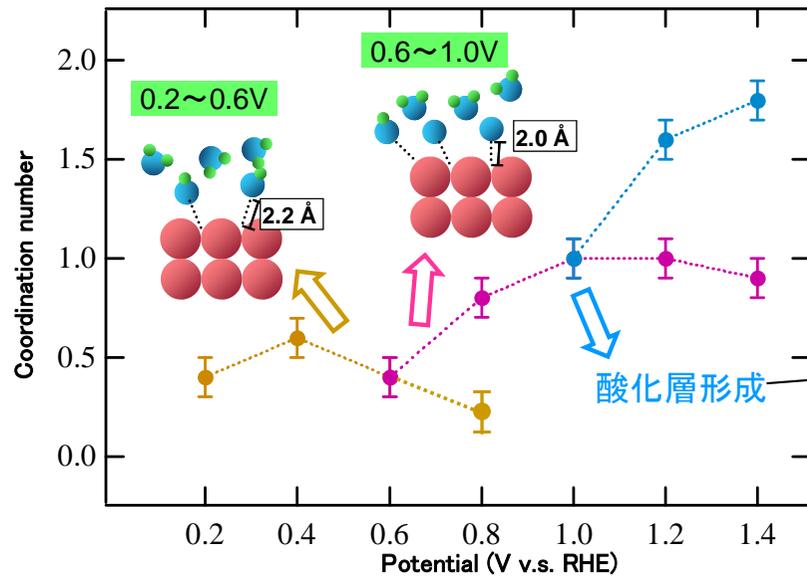
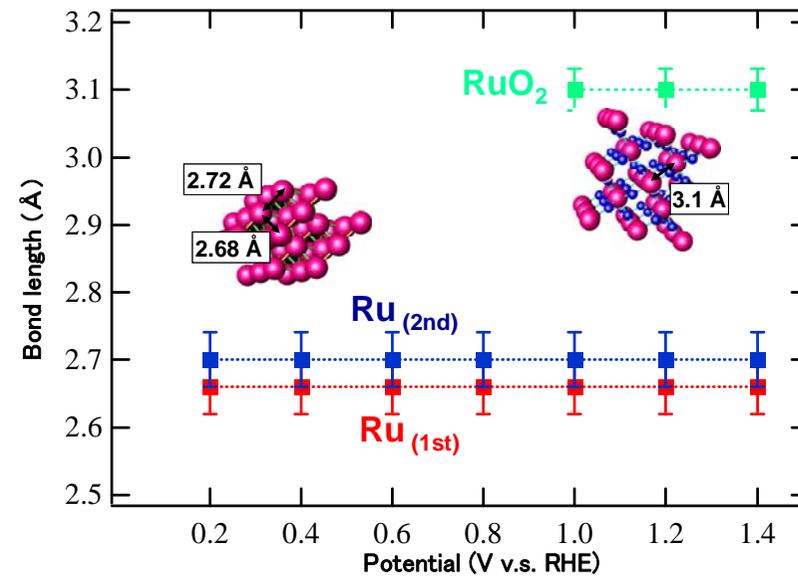
# <動径分布関数>



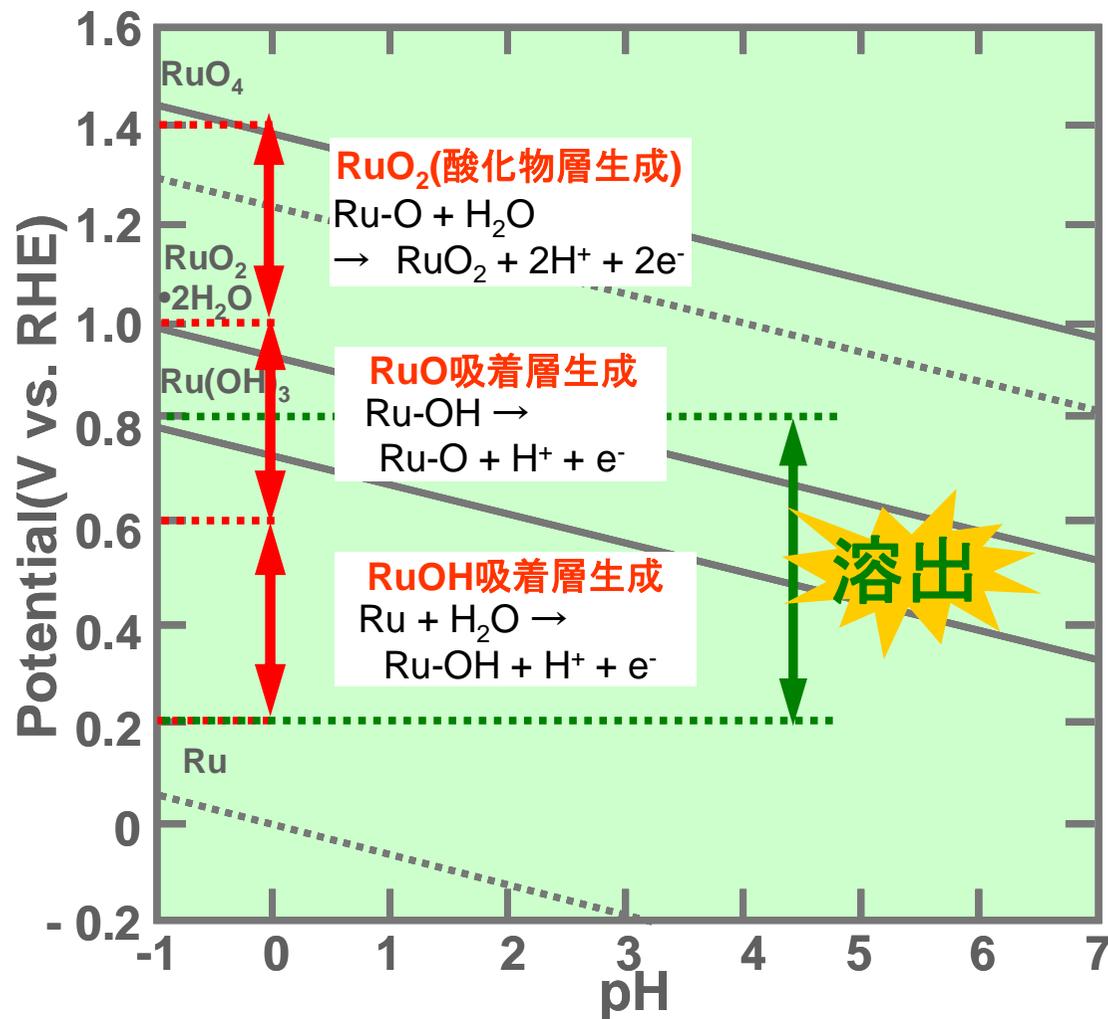
# Ru-O bond



# Ru-Ru bond



# Summary



■ Ru表面酸化状態を解明。

■ RuとOが強固に結合したRu-OH吸着層がRu溶出を誘発。