

カーボン担体貴金属微粒子の in situ 局所構造解析

日本電気(株) 松本匡史

m-matsumoto@jv.jp.nec.com

カーボンに担持された PtRu 合金微粒子は、固体高分子型燃料電池の燃料極触媒として利用されている。Ru の添加には、水素中に不純物として含まれる一酸化炭素による触媒被毒を軽減する効果がある。しかし、長時間運転時には、Ru が溶出し、性能が劣化する。この Ru 溶出による燃料電池性能劣化の原因を明らかにするため、Ru 単体の電気化学挙動を放射光 X 線を用いた in situ (溶液中、電位制御下) XRD と XAFS で解析した。

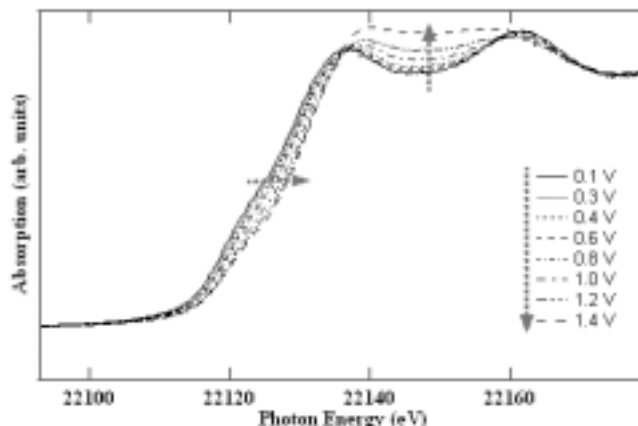


Fig.1 Ru K 吸収端 XANES スペクトルの電位変

カーボン担持 Ru 微粒子の K 吸収端 XANES

スペクトルの電位による変化を Fig. 1 に示す。(BL16B2において XAFS の測定。0.5 M 硫酸水溶液中、電極電位を 0.1 V(可逆水素電極基準)より貴な電位で保持し、Ru 微粒子を酸化させて測定。)0.4V以下では、Ru 微粒子のスペクトルは Ru 金属(非表示)のスペクトルとほぼ一致しており、表面酸化が起こっていないと考えられる。0.4 V より貴な電位では、吸収端は高エネルギー側にシフトする。ルテニウム酸化物が形成されており、この電位領域で見られる溶出挙動と関連があると考えられる。0.8V以上ではさらにスペクトルの構造が変化し、高次の酸化物形成を示している。比較的高い電位領域ではむしろ表面酸化物皮膜により、溶出が押さえられることに対応する。

第8回 サンビーム成果発表会

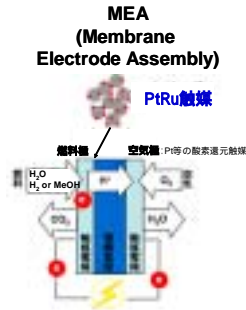
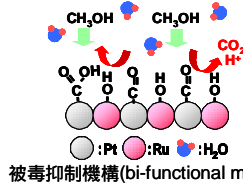
カーボン担持貴金属微粒子の In situ局所構造解析

日本電気株式会社 ナノエレクトロニクス研究所
松本匡史、木村英和、今井英人

カーボン担持PtRu微粒子触媒

固体高分子型燃料電池 (PEFC) の燃料極触媒

耐CO被毒性を有し、燃料(メタノールや水素に含まれる微量CO)が及ぼす燃料極性能低下 (Pt触媒のCO被毒による) を抑制。



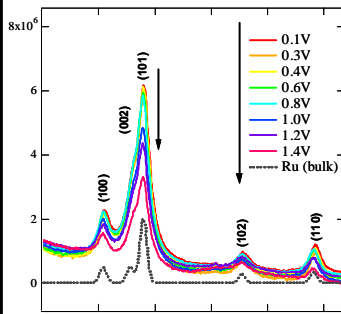
燃料電池実用化に向けた技術課題

PtRu微粒子の劣化

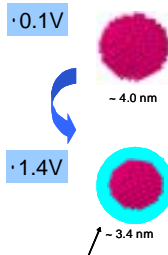
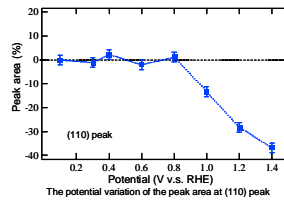
PEFC長時間運転時、PtRu微粒子触媒のRuが溶出し、性能低下。

● Ru溶出による燃料電池性能劣化の原因解明を目指す。

・In situ XRD



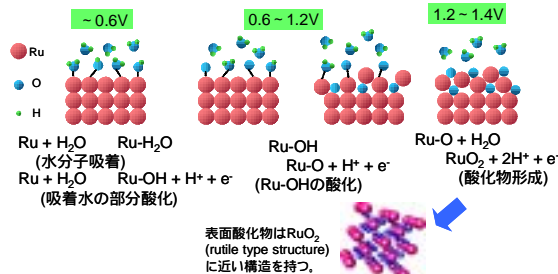
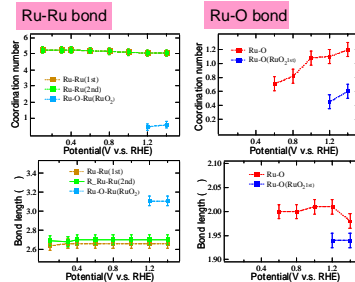
The potential variation of x-ray diffraction profiles for carbon-supported Ruthenium nanoparticles in 0.5 M H₂SO₄



表面原子一層分が酸化。

Amorphous RuO_x
(構造はXAFSから情報が得られる)

・In situ XAFS



Summary

In situ XRD・XAFSによりRu微粒子の電気化学的酸化挙動のその場観測に初めて成功した。

- ・溶液中、電位制御下においてRu微粒子の酸化に伴う構造変化を観測。
- ・0.6Vより高電位でRuの酸化が観測。 Ruの溶出と関係？
- ・1.2,1.4Vにおいて、RuO₂(rutile)に近い構造を持つアモルファス構造を形成。表面酸化物により不働態化し、Ru溶出が妨げられる。