

時分割 DXAFS を用いた固体高分子型燃料電池のカソード反応の解析

今井 英人、泉 弘一、松本 匡史
日本電気(株) 基礎・環境研究所
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】

環境意識の高まりとともに、次世代エネルギー源の最有力候補として燃料電池が注目されている。燃料となる水素やメタノールと空気中の酸素の化学反応のエネルギーを直接取り出すもので、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するためエネルギー効率が高いことが大きな特徴である。電解質、動作温度の違いでいくつかのタイプがあるが、1990年代以降、急速に開発が進んでいるのは“固体高分子型燃料電池”である。固体高分子型燃料電池は、小型化、さらに積層による高出力化が容易で、自動車用、定置式はすでに一部実用化されている。さらに、メタノールを燃料とした場合には、電池のエネルギー容量は、Liイオン電池のおおよそ10倍にも達し、携帯電子機器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、技術課題もいくつか残されている。低温動作タイプの固体高分子型燃料電池では、特に触媒によって電池反応を促進させることが必要で、カソード触媒の高性能化が強く求められている。さらに、燃料電池運転時の触媒の耐腐食性向上も、燃料電池の高性能化には欠かせない問題である。しかしながら、現在のところ、燃料電池触媒のカソード反応(酸

素還元反応)や腐食現象は、原子レベルでの現象そのものの理解が不足しており、その対策が遅れている。

2005B期のSPRING-8戦略活用プログラム(2005B0847)においてこれらの問題への最初の取り組みとして、水溶液中でかつ電位制御を行った状態でのXAFS(およびエネルギー分散型XAFS)測定手段の開発を行い、水溶液中において白金触媒の表面状態の変化をin situかつリアルタイムで観測できることを示した。さらに、酸素がない状態での白金触媒の表面状態も確認することができた。今回の課題においては、この手法を発展させ、実際に燃料電池に酸素を供給し、酸素還元反応(カソード反応)が起こっている状態での白金表面の解析を行うこと目指した。

【実験の概要と結果】

Pt触媒は平均粒径2nmのPt微粒子をカーボンブラック上に分散させたDMFC用の担持触媒を用いた。これを集電体上に均一に塗布して触媒層を形成し、さらにプロトン伝導性のある固体高分子膜を接合することにより燃料電池のカソード部分を再現したhalf-MEA(Membrane Electrode Assembly)を作製した。通常の電気化学測定と同様に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 で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、酸素あるいは空気をカソードに供給し、酸素還元反応を起こさせ、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。

酸素または空気の供給の有無によって XAFS スペクトルには、明確な違いが観測された。白金表面上には、水溶液に含まれる水分子の部分酸化による表面酸素種以外にも、酸素吸着種が形成されることを示唆しており、酸素還元反応の反応中間体を観測しているものと考えられる。詳細な解析は現在進行中である。