

固体高分子形燃料電池用の高 CO 耐性アノード触媒の構造 Structure of PtRu anode catalyst tolerant to CO for PEFC

竹口竜弥・山中俊朗(北海道大学触媒化学研究センター)

環境負荷の少ない定置用固体高分子形燃料電池システムの広汎な普及のためにはいっそうのコストダウンが必要である。高濃度 CO を含む改質ガスでも運転可能な燃料電池の開発が望まれている。CO 耐性性能を向上させる目的で、PtRu の結晶径と合金化度を制御して PtRu/C を調製した。従来、CO 酸化特性は、CO ストリッピングで評価されてきたが、酸化開始電位をもちいて評価するため、CO 耐性の定量的な評価は困難である。そこで、in situ で、電気化学 CO 酸化反応を、その場観測するための FTIR の付属機器を開発してきたが、高分散・高合金化度の PtRu/C 触媒は、明らかに電気化学 CO 酸化反応の性能は向上し、MEA を用いた発電試験でも顕著な発電性能の向上が見られた。

そこで、この高い CO 酸化活性・CO 耐性機構を解明するために触媒構造を EXAFS で解析を試みた。北海道大学で PtRu/C 触媒を調製した。重量比は C:Pt:Ru=3:2:1.55(Pt:Ru=2:3(モル比))でおよび 3:2:3.1(Pt:Ru=1:3(モル比))である。高合金化度(HA)、低合金化度(LA)、高分散度(HD)、低分散度(LD)の触媒を調製しこの触媒とカーボンブラックを混合し、XAFS 測定に適した金属濃度に調節したあと、水素中で還元し、その還元雰囲気を保ったままガラスセルに閉じ込めた。もっとも CO 耐性が高いとされてきた市販 PtRu/C 触媒(CM)(重量比は C:Pt:Ru=3:2:1.55)とカーボンブラックを混合し、水素中で還元し、その還元雰囲気を保ったままガラスセルに閉じ込めた。これらを高エネルギー加速器研究機構に移動し、これを XAFS 測定チャンバーに組み込んで室温で、Pt の L3 エッジと Ru の K エッジについて測定した。

新しい方法で作製した高分散 PtRu/C(HA-HD)アノード触媒の CO 耐性は最も高く、市販 PtRu/C(CM)を上回った。Ru の増加により CO 耐性は確かに向上するが、今回の場合は顕著ではなかった。XAFS の結果では、PtRu/C(CM)の合金化度はかなり高いものの完全ではないのに対し、PtRu/C(HA-HD)はほぼ完全に合金化が進んでいることが分かった。また、PtRu/C(HA-HD)では PtRu/C(CM)より粒子径や配位数が小さいほか、約 2 Å の Pt-C 結合が観測された。