

直接型メタノール燃料電池(DMFC)のモデル電極触媒の開発と評価

叶 深 [北海道大学触媒化学研究センター／助教授]

背景・目的

近年、直接型メタノール燃料電池(DMFC)の開発に伴い白金及びその合金電極上でのメタノールの電気化学的酸化の反応メカニズムに関する研究が活発に行われてきた。その結果CO及びその以外の反応中間体を経由するデュアルパスの反応機構が提案されている。しかしながら、メタノールの電気化学的酸化反応に重要な役割を果たすCO以外の反応中間体について未だ明確な結論が得られていない。本研究では高効率DMFCの電極触媒開発の基礎研究として、白金電極におけるメタノール酸化の反応中間体を表面増強赤外分光法(SEIRAS)により追跡し、メタノールの電気化学的酸化反応機構の解明を目指す。

内容・方法

表面増強赤外分光法(SEIRAS)は、固体表面における吸着分子を従来の方法よりも敏感に捉えることが可能な振動分光測定法である。本研究では、白金電極におけるメタノールの電気化学的酸化反応の生成物と反応中間体の高感度との場追跡にSEIRAS測定を用いた。

これまでのSEIRAS測定には、真空蒸着法によりSiプリズム表面にSEIRAS活性の金属薄膜を作製してきたが、膜強度と再現性に問題があり、特に高融点の白金族金属の適用は困難である。本実験では、無電解めつき法により白金薄膜をSi基板の表面に直接的に析出させ、極めて再現性がよいSEIRAS測定基板の作製に成功した。メタノール濃度を0.1MとしたHClO₄を電解質水溶液として用いた。更に本研究では赤外測定中でも溶液の置換が可能なフローセルを開発した。フローセルの体積は約3.5 mlであり、最大1秒間で1回のセル内の溶液置換が可能である。

結果・成果

実験は0.1 Mメタノールを含む酸性溶液中で、電位を0.05～1.4 V間で走査しながらその場SEIRAS測定を行った。その結果、メタノール酸化電流が流れない電位領域では、2070と1820 cm⁻¹付近にピークが観察され、それぞれ白金電極表面のオントップサイトとブリッジサイトに吸着した一酸化炭素(CO)に対応する。電位を更に正方向に走査すると、メタノールの酸化電流が流れると同時に、1320 cm⁻¹付近に新たなピークが観察された。電位の増加とともに、このピークの位置も高波数側にシフト

することから電極表面上に吸着した化学種であると判断される。真空中でPt(111)表面でのメタノール酸化反応過程で観測された赤外測定結果と比較し、このピークをformateに帰属した。また、このピーク強度の電位依存性はメタノールの酸化電流の電位依存性とはほぼ同じであるため、メタノールの電気化学的酸化反応における重要な反応中間体であることが初めて示した¹⁾。

しかし、このformateの形成に、メタノール酸化反応の際に生成する蟻酸やフォルムアルデヒドなどの副生成物の関与を否定することが出来なかった。そこで本研究では新たに開発したフローセルを用い、セル内の溶液を常に置換しフレッシュなメタノールを供給しながらSEIRAS測定を行った。その結果、今までの実験と同様に1320 cm⁻¹付近にformateのピークが観察されたから、formateは副生成物である蟻酸やフォルムアルデヒドに起因するものではなく、主にメタノールが白金表面上で直接的に酸化されて生成されるものであることが明らかとなった。

更に本研究ではメタノール酸化反応の被毒種と考えられていた吸着COの役割についても考察した。実験ではまず0.1M ¹³CH₃OHを含む溶液中で、電位を0.05 Vから0.65 Vへとステップさせ、¹³CH₃OHの酸化分解により2000 cm⁻¹付近にオントップサイトの¹³COのピークが観察される。その後、セル内濃度が0.1 Mとなるよう¹²CH₃OHを導入しながらSEIRAS観察を行った。その結果¹²CH₃OHの導入とほぼ同時に¹²COに起因する2070 cm⁻¹のピークが観察され、¹³COのピークは減少する。双極子相互作用によりこれら2つのピークをCOの正確な吸着率への定量はまだ困難であるが、新たに¹²COのピークが現れたことより、白金電極表面に吸着したCOは、一度吸着したらずっと吸着している(被毒種)のではなく、酸化と再吸着を繰り返して定常的な被覆率を保っていることが示唆された。

今後の展望

本研究で用いた表面増強赤外分光法(SEIRAS)及び今回開発したフローセルを主な手法として、初めてformateを白金電極におけるメタノールの酸化反応の中間体として明らかにした。いま、さらに白金合金触媒でのメタノールの電気化学的酸化反応の中間体について詳細に検討している。これらの基礎研究の成果を生かし、メタノール電気化学的反応機構を解明した上、高効率のDMFCの触媒開発に貢献するものと期待される。

1) Chen, Y. X.; Miki, A.; Ye, S.; Sakai, H.; Osawa, M. J. Am. Chem. Soc., **2003**, 125, 3680.