

## 燃料電池電極表面反応の分光学的その場測定法の開発及び反応評価

086656 大石 淳矢 (指導教員 大友 順一郎 准教授)

Keywords: in-situ observation, surface enhanced spectroscopy, direct methanol fuel cell, solid-gas interface

### 1. 緒言

次世代の発電デバイスとしての燃料電池、様々な化学物質の検知デバイスとしての化学センサー、環境負荷低減させる環境触媒など、気相と接する固体表面における気固界面を反応場とした様々な環境・エネルギーデバイスの実用化が期待されている。これらデバイスの高性能化及び高効率発電には気固界面反応の詳細の分析が必要不可欠である。現在、気固界面反応の分析は生成物分析や電気的応答に基づく分析が中心であり、反応の詳細な直接観察は困難である。本研究では燃料電池の電極表面反応に着目する。

燃料電池電極反応に関わる直接測定は室温及び単結晶電極の液固界面における研究例が多く、様々な中間体の観測や反応モデルの提案が行われている。しかし支持電解質として用いる電解液が反応に影響を与えるという報告があり、液固界面における反応機構は気固界面における燃料電池電極反応に必ずしも適用できるものではない。気固界面における直接測定の研究例は非常に限られており、気固界面反応の直接検出手法の開発が求められている。気固界面の表面分析手法として X 線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)など電子やイオンを用いた非常に感度の高い手法があるが、測定場が高真空下に限られてしまう。これに対し、赤外分光法(IR)やラマン分光法は電気化学場の液固界面における測定に多く用いられているが、原理的には気相存在下でも測定が可能である。そこで本研究では赤外分光法及びラマン分光法を用いた気固界面反応の直接測定法に着目した。

赤外分光法、ラマン分光法は検出されるスペクトルが相補的であることから、両者を組み合わせることでより多くの情報が得られると考えた。直接測定により、反応中間体として生成する表面吸着種及びその電位依存性の観測が期待され、燃料電池燃料極反応においては燃料ガス由来の  $\text{CH}_x$ 、 $\text{CO}$  などの吸着種、あるいは水素、水由来の  $\text{H}$ 、 $\text{OH}$  などの化学種の観測が期待される。燃料由来の中間体の観測によって固体電解質形燃料電池(PEFC)の気固界面における詳細な反応機構の解析が可能となり、また、測定温度の上昇が可能となれば、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の反応解析への応用も期待される。気固界面反応の直接測定による反応中間体の観測は電極反応の律速反応の特定や新規触媒作成の指針となり、気固界面を反応場とする様々な環境デバイスの高性能化につながる非常に有用な方法であると考えられる。

### 2. 研究目的・方針

< 赤外・ラマン分光法に着目した気固界面反応の直接検出手法の開発 >

気固界面反応の直接測定において微量吸着種観察のための測定感度の向上が大きな問題である。そこで、電極表面の微構造を利用した赤外・ラマン分光法の表面増強効果を用いたその場測定手法の開発を目的とし、表面増強効果に適した電極構造の検討を行った。

[電極作製の方針]

表面増強赤外吸収(SEIRA)、表面増強ラマン散乱(SERS)と呼ばれる現象は共に固体表面の表面形態がその効果に大きく影響している。SEIRA には局所電場を生じるためのより扁平な粒子またはある程度以上密に分布した構造、SERS には局所電場の増強に必要な表面プラズモンの励起に必要なサブミクロン(10~100nm)スケールの表面粗さが必要である。したがって表面増強効果を得るため、サブミクロンスケールの電極表面構造の作製を試みた。

<気固界面反応に対する測定手法としての有効性の検証>

環境適応型デバイスとして期待され、液固界面上ではあるが研究例が多く大筋の反応機構が明らかになっている直接メタノール形燃料電池の燃料極反応を測定対象とし、気相におけるその場測定法と電気化学測定を併用して電極反応を評価し、測定手法としての有効性を検証した。

### 3.実験方法

#### 3-1. その場測定装置の作製

燃料ガスを流通させながら作製した試料の電位を変化させ電極表面の直接測定を行うその場測定装置の作製を行った。作製した測定セルを図 2(a), (a')に示す。

#### 3-2. 測定試料の作製

測定試料は Au 板に電解質膜 Nafion117(Dupont)を接着し、Nafion 上にイオンコーターを用いて作用極及び参照極として Pt 薄膜電極を蒸着した。電極の形態観察は電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用い、結晶性評価には X 線回折(XRD)を用いた。

#### 3-3. 電極反応測定

試料を測定セルにセットし顕微赤外分光法(図 1(b))、顕微ラマン分光法を用いて電極反応のその場測定を行い、電気化学測定と併せて反応評価を行った。測定条件は以下の通りである。

測定温度:72°C 測定雰囲気:メタノール:水:窒素=28:7:65(mol 比) 流速:約 35ml/min

測定電位:94~1094 mV で 200mV 毎に測定(印加電位は可逆水素電極基準(RHE)で示す)

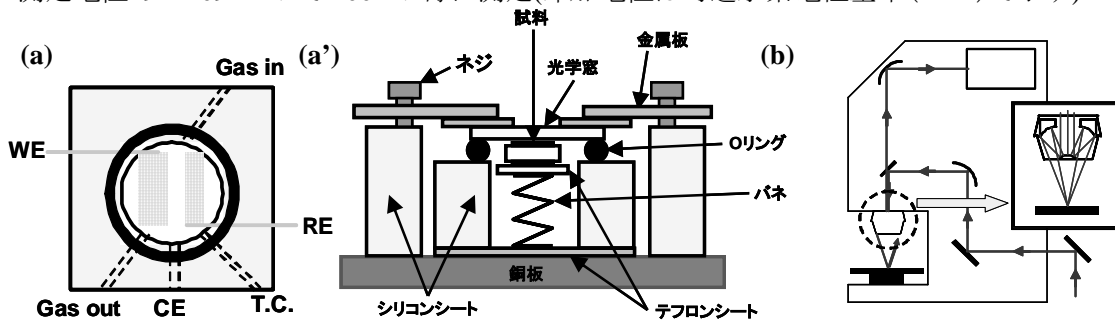


図 1 測定装置図 (a), (a')測定セル (b)赤外顕微鏡光路図

### 4.結果と考察

#### 4-1.表面増強効果を狙った電極薄膜の作製

イオンコーターを用いて表面増強効果を期待した電極薄膜の作製を試みた。作製した電極の表面及び断面の SEM 画像を図 2(a), (b)に示す。成膜パラメータとして蒸着時間やイオン電流などを変化させ電極形態の変化を観察した。膜厚は蒸着時間やイオン電流値に対する依存性が確認できたが、表面粒子の形態は約 10 nm の微粒子の集合体の薄膜であり、表面形態の変化は確認できなかった。今回作製した電極の表面形態は粒径約 10 nm の球形微粒子であり、表面増強効果が期待できる電極薄膜の作製が出来たと考え、この形状の薄膜を分光測定に利用した。

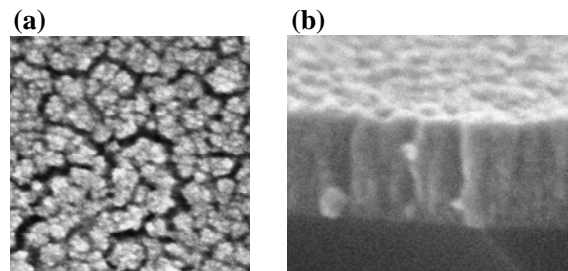


図 2 Pt 薄膜 SEM 画像 (a)表面 (b)断面

#### 4-2.電極反応評価

作製した Pt 電極を用いて電気化学測定、赤外分光測定、ラマン分光測定を用いて電極反応のその場測定を行い反応評価を試みた。また電極膜厚による応答の変化を観測した。

##### 4-2-1.電気化学測定

直流法により得られた  $j$ - $V$  曲線を図 3 に示す。電流密度の値は電位に対して指数関数的に増加しており、物質移動過程が影響しない電荷移動過程に適用されるバトラーボルマーの式を満たしていると考えられる。これら直流測定により電極上でメタノール酸化反応に伴う電荷移動反応が起

きていることが示唆された。

交流インピーダンス法により各電位におけるインピーダンスの測定を行った。得られたインピーダンススペクトル(図 4)を適切な等価回路を用いてフィッティングを行い、反応抵抗の値を算出した。電位の増加に伴って反応抵抗の値は減少しており、電荷移動過程由来の反応が起こっていることが確認された。

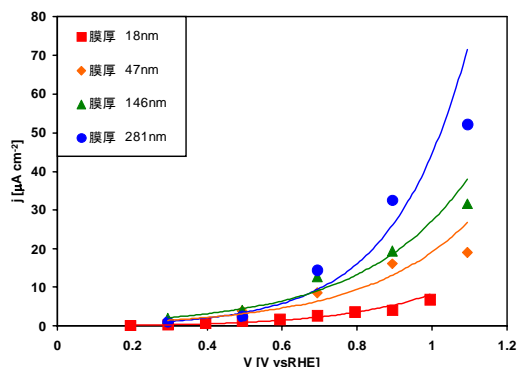


図 3 j-V 曲線

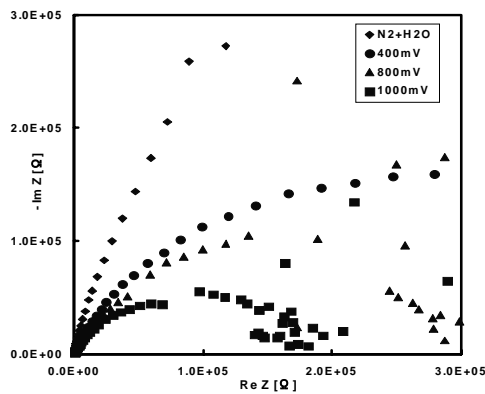


図 4 インピーダンススペクトル

#### 4-2-2.赤外分光測定

図 5 に赤外吸収スペクトルを示す。メタノールを導入することで  $2900\text{ cm}^{-1}$  付近にメタノールのメチル基由来の C-H 対称伸縮振動及び非対称伸縮振動によるピークが確認された。これらのピークは電位に対する依存性は確認できず、窒素によるパージ後に大きく強度が減少したことから大部分が供給ガス中のメタノールに由来するものと考えられた。しかし、パージ後もわずかにピークが残存していることから一部電極表面上に吸着したメタノール由来のものであると考えられる。

図 6 の赤外吸収スペクトルにおいて  $294\text{ mV}$  の電位を加えた際に  $2000\text{ cm}^{-1}$  付近を中心とした下向きのピークが観測された。非常に強度は弱いと同様のピークが図 5 の赤外吸収スペクトルにおいても確認された。このピークは Pt 上に解離吸着した CO が減少したこと由来するピークであると考えられる。しかしピーク強度の電位依存性は確認できなかった。このことから定量的な議論を行うためには表面増強効果の最適化による更なる測定感度の向上が必要である。なお、検出器に入る反射エネルギーの値は膜厚に大きく依存しており、図 6 のサンプルは図 5 のサンプルと比べ反射エネルギーの値が 1桁小さな値であった。このことはスペクトル中のノイズとなって現れており、測定感度の確保のためにはノイズを防ぐための反射エネルギーの確保が必要である。

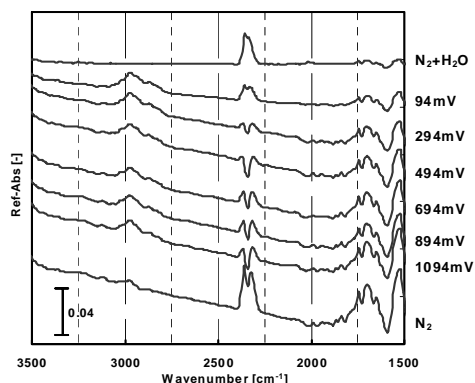


図 5 赤外吸収スペクトル(膜厚:146nm)

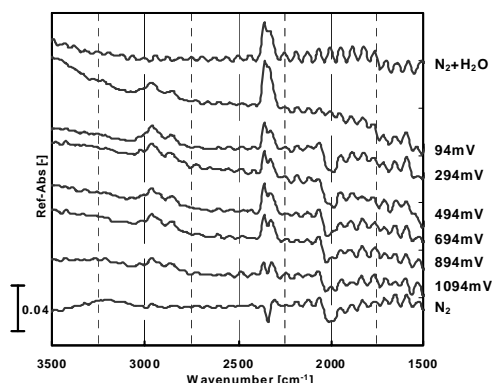


図 6 赤外吸収スペクトル(膜厚:18nm)

#### 5-2.ラマン分光測定

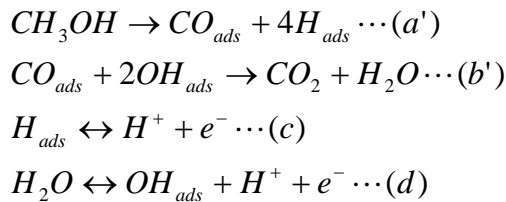
図 7 にラマン散乱スペクトルを示す。メタノール導入後に  $1920\text{ cm}^{-1}$ 、 $2060\text{ cm}^{-1}$  を中心とする 2 つのピークが確認された。これらのピークは既往の報告よりそれぞれ Pt 表面上に架橋状、直線状

に吸着した CO 由来のピークであると同定した。この結果は気固界面において反応中間体としての吸着 CO をラマン分光法によるその場測定によって確認した初の報告であり、表面増強効果を利用した気固界面反応の直接測定の有効性を示す結果であると考えられる。電位の増大に伴いこれらのピーク強度が減少していく様子が確認された。このことから電極反応により反応中間体の吸着 CO が消費されていることが考えられる。以下では吸着種の変化と電極反応評価の整合性の検証を反応モデル計算を用いて行う

### 5-3.モデル計算による被覆率の評価

メタノールの酸化反応は主に CO が中間体と考えられており、以下の(a)~(d)の式に従って進行する反応を想定した反応モデル計算を行った。(1)~(2)の式を電気化学測定の結果にフィッティングを行い、中間体被覆率を算出した。

ラマン分光測定での吸着 CO ピークの観測結果から、初期のピーク面積を中間体被覆率=1と仮定し中間体被覆率変化を表し、モデル計算の値との比較を行った。その結果、中間体減少の挙動は両者ではほぼ一致し、分光法を用いた気固界面に対するその場測定法の妥当性が示された



$$\begin{aligned} j &= K v_a = K k_a c (1 - \theta_Y) \exp(-\beta_a g \theta_Y) \cdots (1) \\ j &= K v_d = K k_d \theta_Y \theta_{OH} \exp(\beta_d g \theta_Y) \cdots (2) \\ \theta_Y - \frac{1}{g} \ln \left( \frac{1 - \theta_Y}{\theta_Y} \right) &= \frac{1}{g} [\ln(K k_a c) - \ln(K k_d \theta_{OH})] \cdots (3) \\ \frac{\theta_{OH}}{1 - \theta_{OH}} &= a_w \exp \left[ \frac{F}{RT} (E - E^o) \right] \cdots (4) \end{aligned}$$

j:電流密度 c:メタノール濃度 β:移動係数 θ:被覆率 g:不均一因子  
K:比例定数 k:速度定数 a:活量 E:電位(RHE 基準)  
下付き文字 a:吸着過程 d:脱着過程 Y:中間体 OH:水

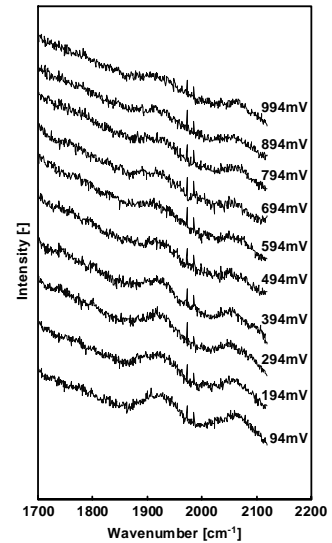


図7 ラマン散乱スペクトル

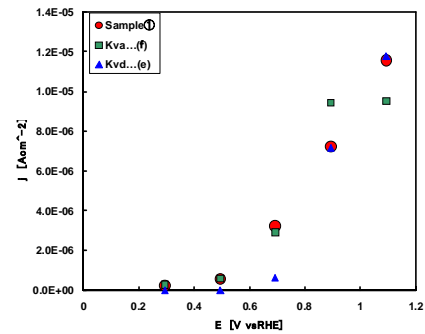


図8 フィッティング結果

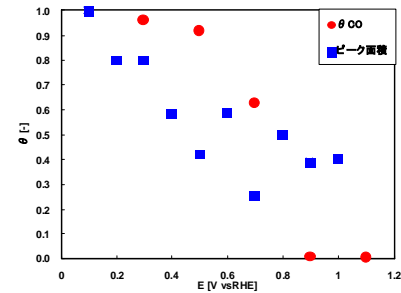


図9 分光結果との比較

## 6.結言

- ・ 粒径 10nm の球形微粒子の集合体からなる電極を作成し表面増強効果を利用した気固界面その場測定法の開発を行った。
- ・ 表面増強効果を利用したラマン分光法により、気固界面において反応中間体としての吸着 CO のピークを初めて観測した。
- ・ 電気化学測定とモデル計算を組み合わせることで表面増強効果を利用した分光学的その場測定法の有効性を実証した。