

3d 遷移金属元素汚染の Pt 触媒周辺局所構造への影響検討

土井教史*, 正木康浩*

* 住友金属工業株式会社 総合技術研究所

1, 目的

燃料電池はCO₂ 排出削減の切り札と期待されている。特に、その期待の中心となっている固体高分子形燃料電池は最近各企業およびNEDO主導の研究開発活動により、ある程度の生産技術、最低限の耐久性が確保されつつある。しかし、本格普及へむけて、さらなるコスト低減、耐久性向上への努力が必要とされていることは、よく知られていることである。

燃料電池スタックにおける高コスト部材のうち、特に使用量、現在の価格、耐久性から考えて改善代が大きい部材に、セパレータがある。現状はグラファイトもしくは表面処理された金属素材が主流であるが、当社においても安価な無垢セパレータを実現するべくセパレータ素材の開発を推進中である。

一方、最近の研究で、燃料電池スタックにおける主要部材であるMEA (膜・電極接合体) の耐久性に対して、金属イオンが悪影響を及ぼすことが明らかとされてきている。特にイオン交換樹脂の劣化への影響は大きく、燃料電池スタックの長寿命化、コストダウンへ向けた研究開発にとって大きな問題となっているのはよく知られていることである。他方、Pt触媒に対する汚染の影響によりH₂O₂生成が助長されるとの報告がなされた¹⁾が、金属イオンを添加しても、H₂O₂生成が増長されることも最近著者らによって確認された。

開発中である低コスト金属セパレータにとって、材料に含まれる金属元素が、他部材へ影響を及ぼすことは大きな問題であり、この金属イオンによる劣化メカニズムを明確にし、鋼材成分設計に反映させる必要がある。今回、Pt触媒のH₂O₂副生に及ぼす金属イオン (Ni²⁺) 共存効果を、Pt局所構造から検討すべくXAFS法での検討を試みた。

2, 実験

Pt触媒には、E-TEK製Pt/C触媒を使用した。Pt触媒はナフィオン溶液中に分散して触媒溶液を調製した。

電気化学測定用には、調製した触媒溶液を北斗電工製のGC製RRDE-DISK電極上に塗布して測定に供した。XAFS測定用には、厚さ0.5mmのグラファイト板に同じ触媒溶液を塗布し、XAFS測定に供した。

電気化学測定は、含有金属種 (Fe, Cr, Ni) と金属濃度の異なる0.1M HClO₄溶液を作成し、25°Cの酸素飽和環境で実施した。酸素還元中の各電位における反応電流より物質輸送電流分を除き触媒電流とした。

XAFS測定には、HClO₄溶液に対してNi²⁺イオン濃度を500ppmになるように調整した試料を使用した。また、測定時は大気開放系である。CV (サイクリックボルタンメトリー) 測定後、所定電位に保持しながらPt LIII, LII端のXAFS 測定を行った。XAFS測定はSPring-8 BL14B2にて透過法にて実施した。

3, 結果

3.1 H₂O₂ 副生に及ぼす金属イオンの影響

図1に、溶液中に金属イオンが存在するときの酸素還元電流を示す。特にNiによる劣化が顕著であった。このように溶液中に金属イオンが存在する場合は、金属イオンのNafionへの取り込みが進行し、酸素還元反応に関与する膜内の酸素、プロトンの拡散が阻害される可能性が考えられる。しかし、本実験条件ではNi²⁺イオンの膜への取り込みは数%以下²⁾であることがわかっており、汚染による拡散阻害の影響は小さい。

この時のH₂O₂副生率を確認したところ、Ni²⁺イオンの存在下ではH₂O₂の副生が大幅に増加することが確

認められた。Ni²⁺イオンの存在が H₂O₂ 副生反応に関与したと考えられる。

3.2 XAFS 測定結果

Ni²⁺イオンの影響として、Pt 触媒表面の三相界面への関与が考えられる。酸素還元反応中の Pt 表面状態を調査するために XAFS 法を適用した。

0.1M HClO₄ および 0.1M HClO₄+Ni²⁺ (500ppm) 溶液中で 0.3V (RHE) ないしは 0.85V (RHE) に 30 分間保持しながら、測定を 6 回繰り返した。図 2 には、0.3V に 30 分保持した後の Pt 触媒からの Pt LIII 端 EXAFS 信号のフーリエ変換スペクトルを示す。結合距離 1.6Å 付近に確認される構造は Pt-O 結合に相当する。また、2.2Å および 2.5Å 付近には Pt 触媒由来の Pt-Pt 結合ピークが確認された。

液中での Ni²⁺イオンの存在有無によるそれらスペクトル構造の変化は、Pt 触媒局所構造が共存する Ni²⁺イオンの存在により影響を受けたことを示す。

添加された Ni²⁺イオンは、まず、溶液中で触媒の 3 相界面に存在する Nafion に取り込まれる。Ni²⁺イオンはその Nafion の構造に影響を及ぼし、Pt 表面への Nafion 吸着構造そのものを変化させると考えている。今後詳細に解析することで、Ni²⁺含有溶液中での H₂O₂ 副生に関与する Pt 構造変化を定量的に理解し、その抑制方法に関する知見を得たい。

4. まとめ

電気化学反応中の Pt 触媒からの Pt LIII 端 EXAFS スペクトルを明瞭に観察することができた。解析の結果、Ni²⁺イオンが 3 相界面 Nafion の構造に影響を及ぼし、Pt 表面の酸素還元活性サイトに影響を及ぼした結果、H₂O₂ 副生が増長されると考えられた。

謝辞

本研究は独立行政法人・新エネルギー産業技術開発機構 (NEDO) の助成を受けて行われた。また、XAFS 測定は、JASRI 佐藤真直博士、本間徹夫博士、陰地 宏博士、谷口陽介氏、中尾俊章博士、橋本 保博士の協力のもとに行われたことを感謝いたします。

参考文献

- 1) H.Yano, E.Higuchi, H.Uchida and M.Watanabe, J.Phys.Chem.B, 110(2006)16544.
- 2) Y.Masaki et.al., 2004 ECS-ECSJ Joint Meeting(Hawaii),Abs.No.2027.

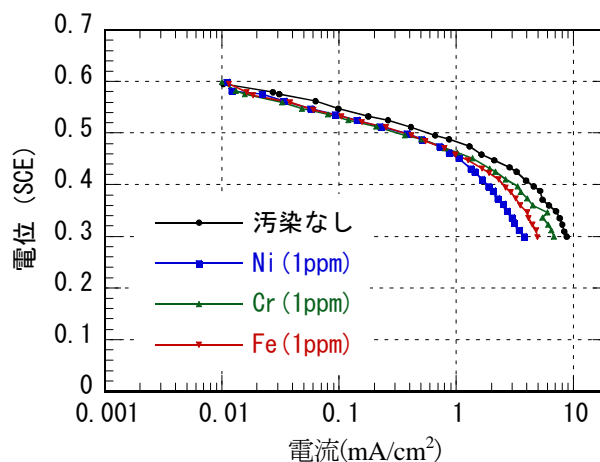


図 1 金属イオン存在有無下での酸素還元挙

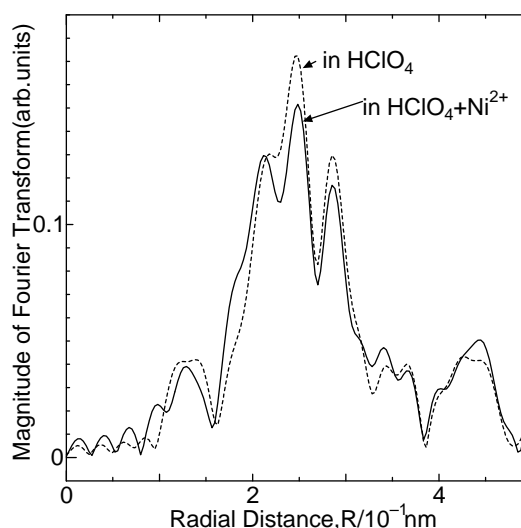


図 2 それぞれの溶液中 0.3V 保持下 30 分後の EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトル。