

3d 遷移金属元素汚染の Pt 触媒周辺局所構造に及ぼす影響検討 (2) XAFS measurement for Pt catalyst (2)

土井 教史, 正木 康浩

Takashi Doi, Yasuhiro Masaki

住友金属工業 (株)

SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.

固体高分子形燃料電池触媒として使用されている Pt 触媒は種々要因により触媒活性が低下する。特にカソード極側に使用される条件で、環境中に Ni^{2+} イオンが存在する環境で H_2O_2 生成量が増加することが判明した。 Ni^{2+} イオン共存環境下での Pt 触媒表面の状態を分析するために、電気化学的に規制した条件での Pt LIII, II 端 XAFS 測定を実施した。しかし、持ち込んだ機材調整に手間取り、系統的な測定が行えなかった。次回以降、追加測定の上、詳細を議論したい。

キーワード：固体高分子形燃料電池、酸素還元反応、白金触媒、 H_2O_2

【背景と研究目的】

燃料電池は CO_2 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、数年前から自動車用、家庭用とも限定的ながら使用され始めている。しかし、本格普及へむけては、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、触媒 (Pt)、イオン交換膜がある。

このうち、セパレータに関しては、当社においても安価な金属材料を開発中である。触媒、イオン交換膜に関してもコストダウン研究は進んでいるが、Pt 触媒部分で副生される H_2O_2 によりイオン交換樹脂が分解されることが最近の研究でわかってきており、寿命、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。

この分解反応は、膜中に Fe^{2+} イオンなどの金属イオンが存在することで増長されることが明らかとされている。さらに、我々は、Pt 触媒上での H_2O_2 副成反応自身も、Fe, Cr, Ni などの 3d 金属イオン共存条件下で加速されることを確認した。開発中の金属セパレータにとって、Fe, Cr, Ni などは必須元素であり、それら金属イオンが他部材へ影響を及ぼす可能性があるということは、材料成分決定の根幹を揺るがす大事である。対策を講じるためにも、その劣化因子およびメカニズムを明確にし、可能な限り早急かつ適切に、成分設計に反映させる必要がある。

この Pt 触媒部での H_2O_2 副成に及ぼす共存金属イオン、特に注目している Ni の影響を明確にすべく電気化学セルを試作した。周辺調整に手間取り、十分な実験は行えなかったが、いくつかの基本的な条件での XAFS 測定は可能であり、最終的には持ち込み機材が十分機能することを確認できた。次回以降、系統的に測定を行い、 Ni^{2+} イオンの影響を明確にしたい。

【実験】

Pt 触媒には、E-TEK 製 (粒径約 5nm) および TKK(田中貴金属)製 Pt/C 触媒 (粒径約 2-3nm) を使用した。E-TEK 製触媒に関しては、Pt 量に対してバインダー (Nafion) 量を変えた 2 種類の試

料を用意した。それら触媒を分散させた溶液を厚さ 0.5mm のグラファイト板に塗布し、XAFS 測定に供した。

それら試料を、0.1M HClO₄ 溶液、25 度酸素飽和環境に浸漬し、CV (サイクリックボルタンメトリー) 測定後、所定電位 (0.05, 0.3, 0.85, 1.1V/RHE) に保持しつつ Pt LIII, LII 端 XAFS 測定を行った。XAFS 測定は、透過法、1scan/1min で実施した。

【結果および考察】

図 1 には、バインダー (Nafion) 量を前回実験比 10 倍にした試料の RDF を示す。バインダー量が増加した結果、高電位側で吸着する Pt-O 比が増加した。一方、H₂O₂ 生成電位 (0.3V vs RHE) 付近での Pt 周辺構造はバインダー量に起因する変化は見られなかった。水溶液中の数 ppm 程度の Ni²⁺イオンは、イオン交換の結果、想定している pH 環境では、バインダーの Nafion 中に取り込まれる傾向が強い。H₂O₂ 生成効率が大きくなるのは、電池動作環境中で、Nafion 中に取り込まれた Ni²⁺イオンにより、Pt 触媒に密着する 3 相構造ナフィオンの吸着構造が変化することによる可能性が考えられる。次回以降、バインダー量と Ni²⁺イオン量をパラメータとして精査する。

図 2 には、Pt 平均粒径を前回実験に対して約半分の TKK 触媒の Pt 周辺 RDF を示す。酸化還元条件下での Pt 周辺局所構造変化は、Pt 粒径の小さい TKK 触媒の方でより鮮明に観察された。Ni²⁺イオンによる Pt 周辺局所構造変化は、当然粒径の小さな Pt 触媒で観察した方が観察しやすいものと考えられる。次回以降比較検討する。

今回、セルのトラブルもあり、予定していた Ni²⁺添加実験を完了させることはできなかった。問題となった部材構造は現在までに見直しし、信頼性向上のための改修目処がたっている。今後、系統的かつ定量的に鋼材中添加元素の触媒活性への影響を調査し、鋼材成分設計へフィードバックしたい。

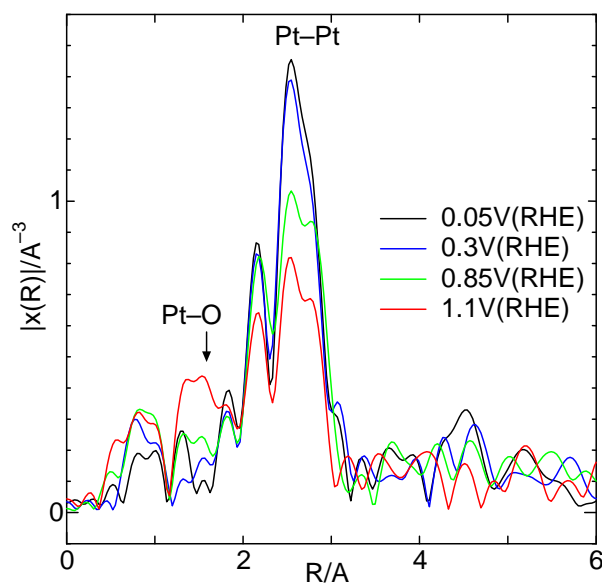


図 1 バインダー10倍使用 Pt 触媒の RDF スペクトル。

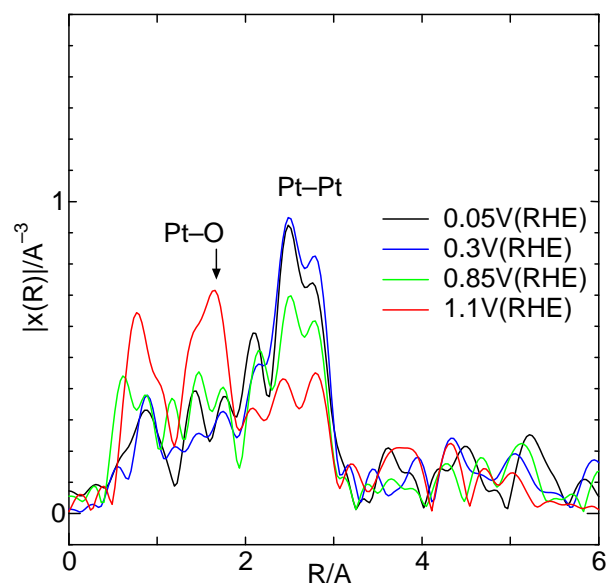


図 2 TKK 触媒使用時の RDF スペクトル。

【今後の課題】

改造した電気化学セル中の試料振動抑制に手間取り、予定していた実験を終了させることはできなかった。その結果、基礎的なデータの蓄積にとどまり、本来目的とした実験を完了させることはできなかった。次回以降に追加実験したい。

【参考文献】

- 1) Y.Masaki et.al., 2004 ECS-ECSJ Joint Meeting (Hawaii), Abs.No.2027.