

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(4) XAFS measurement for Pt catalyst(4)

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。特にカソード極側で使用される場合、環境中に Ni^{2+} イオンが存在することで、 H_2O_2 生成量が増加する。

Ni^{2+} イオン共存環境下、動作状態での Pt 触媒表面の状態を分析するために、Pt 触媒電極を電気化学的規制条件で、温度制御しつつ Pt LIII, II 端 XAFS スペクトルの測定を試みている。前回までで、セルの基本構造決定した。今回は、各種イオン種共存状態での測定を実施した。

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。前回までで、試作セルで基本的な測定の行えることが確認できた。今回、Ni 以外に Cr, Cu を汚染元素として選びそれぞれを含有する pH1 の HClO_4 溶液中で、電位、温度を制御しながら XAFS 測定を実施した。

実験：

Pt 触媒には、E-TEK 製 Pt/C 触媒(粒径約 5nm)を使用した。バインダーには Nafion を使用し、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た。それら試料を、0.1M HClO₄ を基本組成とする溶液に浸漬し、CV(サイクリックボルタンメトリー)測定後、所定電位(0.1, 0.3, 0.5, 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。また、いずれも空気吹き込み環境で実施した。

結果および考察：

図 1 に Ni²⁺イオンを 100ppm ないしは 500ppm 添加溶液中 0.3V(RHE)に保持した Pt 触媒の EXAFS スペクトルをフーリエ変換($k=3-13\text{\AA}^{-1}$)して得られた動径分布を示す。Ni²⁺イオン濃度により、酸素還元活性、H₂O₂ 生成挙動は影響をうける。対応した変化が、Pt 周辺局所構造に現れているものと考えている。Ni²⁺イオン 500ppm の溶液中では酸素還元活性自身の低下も激しいため、H₂O₂ 生成挙動との対比、議論には、さらに低濃度での検討が必要である。今後実施したい。

図 2 には、汚染金属として Ni²⁺以外に Cu²⁺および Cr³⁺を添加し、0.3V(RHE)に保持した際得られた EXAFS スペクトルをフーリエ変換($k=3-13\text{\AA}^{-1}$)して得られた動径分布を示す。濃度はいずれも 100ppm である。0.3V(RHE)では、Cu²⁺イオンを含んだ溶液中で、Cu の Pt 表面への析出が起こることとともに、Ni²⁺, Cr³⁺溶液中よりさらに Pt 表面での H₂O₂ 生成率が増加することがわかっている。Pt 周辺局所構造にも対応した変化が現れたと考えている。Cu²⁺イオン含有溶液中での、Pt-Pt 結合、Pt-O 結合に相当すると考えられる構造の増加がそれらに対応すると考えている。Ni²⁺, Cr³⁺イオン含有溶液中ではそのような構造は見られず、また、Ni²⁺, Cr³⁺イオン間では、動径分布にほとんど差はみられなかった。同じ 100ppm 濃度では、それぞれのイオンを含む Nafion 中での酸素拡散挙動には大きな差があることから、両イオン間でも、Cu²⁺イオン含有溶液でみられたような差が得られると考えていたが意外であった。汚染イオン濃度が高すぎたために、差があらわれにくくなっている可能性が考えられる。やはり、低濃度での実験を追加する必要があると考えている。

今後、主に低濃度での実験を追加し、酸素還元環境下での Pt 表面に対する Ni²⁺イオン汚染の影響を明確にしたい。Cu²⁺イオンでは、変化が明確であることから、適当な濃度を選んだ実験を実施することで、Ni²⁺イオン共存環境で特異な Pt 表面状態を明らかにできる可能性がある。

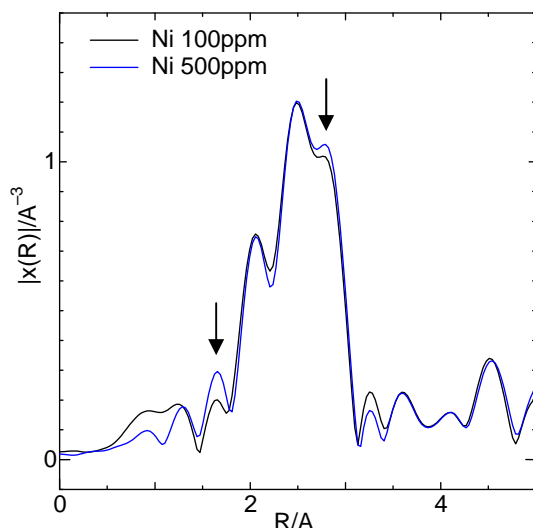


図 1. Ni イオンを 100ppm ないしは、500ppm 含有した溶液中 0.3V(RHE)に保持された Pt 触媒からの EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数。

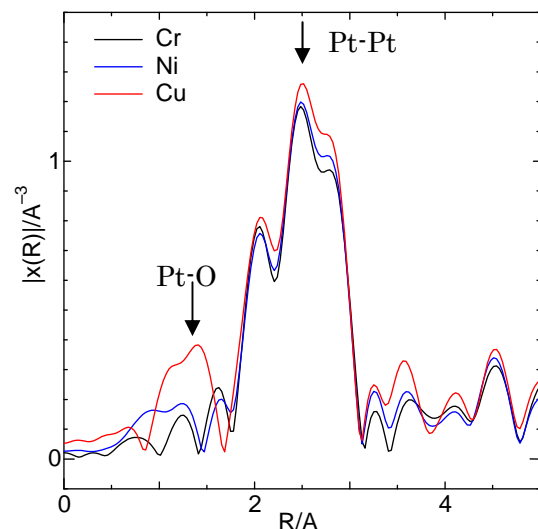


図 2. 各金属イオンを 100ppm 含有した溶液中 0.3V(RHE)に保持された Pt 触媒からの EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数。

まとめ：

Ni, Cr, Cu などを含む溶液中で Pt 触媒表面状態を XAFS 法で評価した。温度、金属イオン濃度により特異な変化が検出されつつある。詳細解析は今後実施するが、さらに濃度を下げた実験を追加したい。