

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(3) XAFS measurment for Pt catalyst(3)

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 生成量が増加することを確認した。 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、電気化学的規制条件で Pt LIII, II 端 XAFS 測定を実施している。前回まで、室温下での評価であったが、実際に動作する条件で評価することが重要であることから、60-70°C 付近での測定を実施できるようセルを改造し、検討した。

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ている。前回までで、基本的な動作、問題点の抽出は終了した。今回、評価手法高度化、電池動作温度での測定を実施するため、セル温度を可変できるように改造し、温度変化データの収集を試みた。

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 HClO_4 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 vs 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。なお、いずれの測定も大気開放環境で実施した。

結果および考察：

図 1, 2 に、pH1 の HClO₄ をそれぞれ 25°C, 60°C に保持しながら測定した Pt 触媒からの XANES スペクトルを示す。図 1 では、0.3V(RHE), 図 2 は 0.85V(RHE)保持中に測定した。0.3V に保持した状態では、温度上昇にともない、ピーク強度が減少することがわかった。ピーク強度は、Pt LIII 端の場合、主に Pt 3d 電子軌道のホール数を示す。0.3V (RHE)の Pt 表面で進行するのは主に酸素還元反応であり、温度上昇にともなう XANES ピーク強度低下は Pt 表面の Pt 5d 軌道を介して結合する OH⁻イオンの単位時間あたりの個数が減少していることを意味するものと考えられる。CV などで確認できるように温、度上昇にともなう 0.3V(RHE)に保持された Pt 表面での酸素還元電流は増加する。これは、触媒温度上昇にともなう反応速度の向上に対応すると考えられる。一方、XANES スペクトルのピーク強度の減少は、反応活性増大による Pt 表面への OH⁻イオンの平均滞在時間の減少にともなう Pt 5d 軌道空孔数の減少と考えている。図 2 の 0.85V(RHE)では、温度変化によるスペクトル上のほとんど変化は見られないのは、Pt 表面での酸素還元反応がほとんど進行しない電位であるからと考えられる。

図 3 には、Ni²⁺イオンを 100ppm 含む pH1 の HClO₄ 中で 40°C, 60°C に保持しながら、0.3V(RHE)での酸素還元反応中の Pt 触媒電極の Pt LIII 端 XANES スペクトルである。Ni 無し溶液中では見えていた XANES スペクトルの強度変化は見られない。溶液に含まれる Ni 成分が Pt 表面への OH⁻イオン吸着を抑制した結果であると考えられる。

上記条件に対応した EXAFS スペクトルを今後解析することにより、Ni²⁺イオン有無での Pt 表面への OH⁻イオン吸着構造変化を明らかとすることができる可能性がある。

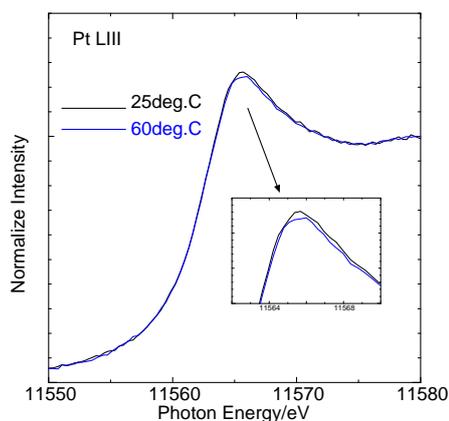


図 1. 0.3V に保持された Pt 触媒からの XANES スペクトル

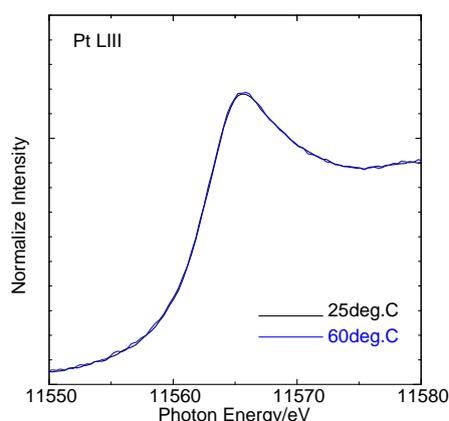


図 2. 0.85V に保持された Pt 触媒からの XANES スペクトル

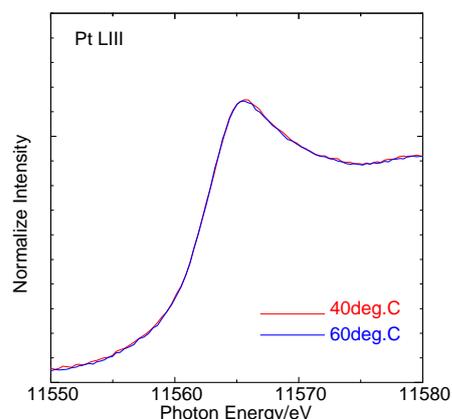


図 3. Ni²⁺含有溶液中 0.3V に保持された Pt 触媒 XANES スペクトル

まとめ：

電気化学セルを温度制御可能に改造し、金属汚染された Pt 触媒表面での酸素還元反応中の表面状態変化を直接観測できた。今後詳細に解析し、Ni 汚染による影響を明確にしたい。そのためにも、今後も系統的なデータ収集を継続する。

参考文献：

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