

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550060

研究課題名(和文)Pt溶解と析出機能を内蔵した環境負荷のない燃料電池発電システム

研究課題名(英文)Pt dissolution study in dilute acidic solution for electrochemical power generation system

研究代表者

梅田 実(Umeda, Minoru)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20323066

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文): H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含む0.5M硫酸溶液中の連続電位掃引によるPt溶解において、各種金属イオンの添加効果を調べた。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>にFe<sup>2+</sup>を共存させるとPtは一桁以上の速度で溶解した。電気化学水晶振動子マイクロバランス法(EQCM)を用いてFe<sup>2+</sup>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が共存する硫酸溶液中でPtの電気化学溶解について研究した。1.36 / 0.36 V vs RHE間の電位ステップが4回目の卑電位ステップから顕著なPt溶解が見られ、それはFe<sup>2+</sup>の添加により加速された。3回までの電位ステップでPt電極重量の増減はFe<sup>2+</sup>添加により増大した。希硫酸という穏和な環境下でPtが還元時に高速溶解する機構とその応用が議論された。

研究成果の概要(英文): Electrochemical Pt dissolution was found to be accelerated by the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. A faster Pt dissolution was examined by adding a small amount of metal ion, resulted in a combination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup> showed the fastest dissolution. This Pt dissolution was investigated using an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The EQCM data in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-containing H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with and without Fe<sup>2+</sup> showed that a remarkable Pt dissolution occurred during the cathodic potential step of 1.36 / 0.36 V vs. RHE from the 4th cycle, which is further enhanced by the presence of Fe<sup>2+</sup>. The mass gains and mass losses observed up to the 3rd cycle were also more significant in the presence of Fe<sup>2+</sup>, suggesting that the roughness of the Pt electrode surface remarkably increased. This phenomenon may be caused by the enhanced O<sub>2</sub> generation due to the significant decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As a result, Pt oxidants inducing the cathodic Pt dissolution occur from the rearranged Pt atoms.

研究分野：環境学

キーワード：環境負荷低減 クローズド化

### 1. 研究開始当初の背景

既存の石油化学プラントに触媒として用いられる Pt および自動車の排ガス分解触媒に使用される Pt は、すでに回収技術が確立されている。一方、実用化が進行している家庭用固体高分子形燃料電池(PEFC)には 1g/台の Pt が、また 2015 年に本格実用が開始する自動車用 PEFC には 70g/台の Pt が電極触媒として使用されるとされている。PEFC を使用後に解体して電極触媒である Pt を回収する方法として、高濃度酸である王水を用いて溶解する方法が確立されている。PEFC に用いられる Pt はフッ素系樹脂と混合使用されるため、高濃度強酸(従来法)を使用すると有機物を含む酸廃棄物が発生する。Pt は使用可能量が限られた人類共通の財産であり、PEFC 市場にこれから大量の Pt が投入されるにあたり、クリーン回収方式を確立する必要がある。

本研究は、我々が見いだした Pt 高速溶解現象を発展させることを意図して計画されている。これまでの知見によれば、Pt は電位サイクルを行うことで比較的高速で溶解するが、 $H_2O_2$  を含む希硫酸中で電位サイクルするとさらに高速で Pt 溶解を生ずることが見出されている。

### 2. 研究の目的

Pt のリサイクル技術、とりわけ使用して寿命を迎えた固体高分子形燃料電池(PEFC)の電極触媒より電気化学的に Pt を溶解し、その後電析により Pt 回収する新技術を提案する。本提案は、希硫酸溶液中で実施するもので、従来の高濃度強酸を大量に使い捨てる方式に比べて環境負荷が極めて少ない方法である。さらに、本提案の技術に電池の原理を導入することで、発電しながら Pt リサイクルを実施する斬新な技術開発を行う。

本研究の第一の目的は、 $H_2O_2$  を含む希硫酸中で Pt をさらに高速溶解させる因子を見出し、Pt 超高速溶解を実現することを通して環境負荷のない Pt リサイクルプロセスを目指すことにある。

本研究の第二の目的は、Pt 超高速溶解を実現する電気化学システムにおいて、溶解機構を電位との関係において明らかにすることで、Pt リサイクルを低消費電力で実現することを目指す。

### 3. 研究の方法

当研究グループでは、希硫酸溶液に  $H_2O_2$  を加えて電位制御することで Pt を高速溶解する技術を開発した。またこれに金属イオンを添加することで、Pt 溶解速度が加速する現象を見出している。本研究では、この知見を発展させ温和な条件で Pt を高速溶解するための技術開発とそのメカニズム解析を行う。

まず、過酸化水素を含む希硫酸水溶液にさまざまな金属イオンを少量添加して、Pt 作用極に対して電位サイクルを繰り返し行い、Pt

電極の質量変化を測定する。これにより、Pt 超高速溶解の作用因子を明らかにするとともに、Pt 超高速溶解を実現する電気化学システムを選定する。

次に、ここで選択される Pt 超高速溶解システムについて、電気化学水晶振動子マイクロバランス法(EQCM)を適用し、Pt 溶解を加速する電位領域とそのメカニズムを明らかにする研究を行う。

### 4. 研究成果

まず、過酸化水素含有した 0.5 M 硫酸溶液中の Pt 電極連続電位掃下での Pt 溶解試験において、Fe ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), Ce ( $Ce^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ), Mn ( $Mn^{2+}$ )等の金属イオンの添加効果を調べた。金属イオンのない 298 mM 過酸化水素 + 0.5 M 硫酸中の連続電位掃引は Pt 電極の重量減少を示した。上記の金属イオンを当該電解液に添加すると、電位掃引による Pt 溶解量はより増し、特に Pt 重量は  $Fe^{2+}$  と過酸化水素の共存下で 10 倍以上の速度で減少した。さらに、この加速的 Pt 溶解は  $Fe^{2+}$  と過酸化水素濃度のいずれにも依存し、最大 Pt 減少量(257 マイクログラム)が  $Fe^{2+}=10$  mM,  $H_2O_2=298$  mM で得られた。この結果は  $Fe^{2+}$  と  $H_2O_2$  が Pt 溶解に相乗的に作用することを表している。Pt 溶解に対する  $Fe^{2+}$  と過酸化水素濃度の依存性は、過酸化水素の分解量で説明されると思われる。

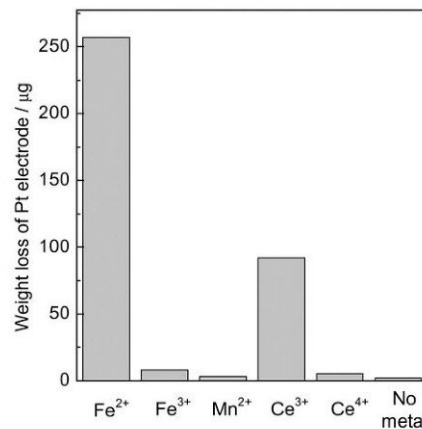


図1. 各種金属イオンを含む  $294 \text{ mmol dm}^{-3} H_2O_2 + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$  中で 3 時間連続電位走査した前後の Pt 重量減少。(金属イオン濃度:  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ .)

次に、図1の結果から選択された  $Fe^{2+} + H_2O_2$  系に焦点を絞り、Pt 高速溶解を生ずる機構と電位の関係を明らかにする研究を行う。

電気化学水晶振動子マイクロバランス法(EQCM)を用いて  $Fe^{2+}$  と  $H_2O_2$  が共存する硫酸水溶液中で Pt の電気化学溶解について研究した。まず  $H_2O_2$  を含む硫酸水溶液中で Pt 電極の重量減少を調べた結果を、図2に示す。図より、1.36 / 0.36 V vs. RHE 間の電位ステップが 4 回目の卑電位ステップ以降で顕著

な Pt 溶解が観測され、それは  $\text{Fe}^{2+}$  の添加でさらに加速されることを意味している。ここで重要なポイントは、 $0.36 \text{ V vs. RHE}$  の還元電位で Pt の高速溶解が生ずる結果であり、逆反応に水素酸化を組み込むと発電システムに展開可能な点にある。

また溶解機構については、図 2 より、 $\text{Fe}^{2+}$  の添加による 3 回までの電位ステップ下の Pt 電極重量の増減はさらに増している。このことは、Pt 電極表面のラフネスが端的に増えたことを表している。この現象については、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解量が増えたことで  $\text{O}_2$  発生量が増大したことによると考えられる。結果的に、Pt 酸化体が還元溶解する過程は Pt 原子の再配列が関与すると考えられる。

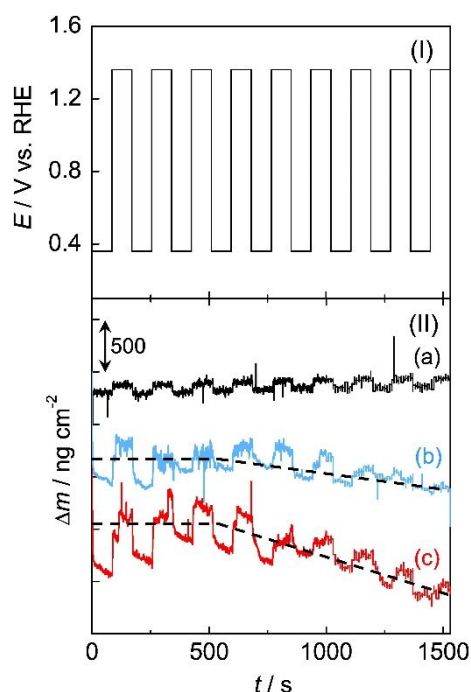


図 2 . (I) 電位ステップ条件(電位範囲:  $0.36 - 1.36 \text{ V vs. RHE}$ , 電位保持時間:  $85 \text{ s}$ )と、(II) 同条件下における Pt 重量変化 (a)  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , (b)  $294 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2 + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , (c)  $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+} + 294 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2 + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . 測定は  $\text{N}_2$  ガス飽和した電解液中で行った。

次に、Pt 溶解の電位依存性を明らかにするため、電位ステップ範囲を変えて EQCM 測定を行った。電位ステップを 12 回行い、重量減少速度とステップ電位範囲の関係を、図 3 に示す。図 3 上は希硫酸中に  $294 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2$  を含む結果であり、図 3 下はさらに  $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$  を含んだ電解液での結果である。図中の矢印の両端は電位ステップした電位範囲を表し、その操作に伴う重量現象速度が図に示されている。図 3 の上下において、 $0.8 \text{ V vs. RHE}$  より貴電位と卑電位を跨いで電位ステップすると、Pt 溶解速度が増していることが分かる。また、図 3 上下を比較すると、

$\text{Fe}^{2+}$  を含む下図の方が Pt 高速溶解している。この結果は、Pt 溶解機構に  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解生成物が関与していることを示唆し、またその生成物は  $\text{Fe}^{2+}$  が関与する  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解物であることも示唆している。

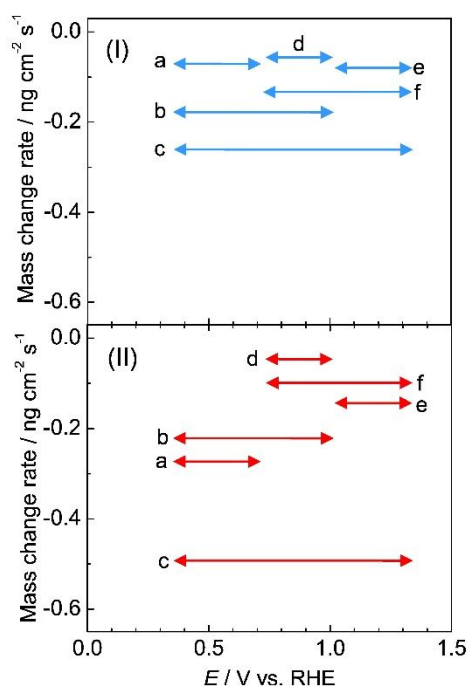


図 3 .  $\text{N}_2$  飽和した  $294 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2 + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中における電位ステップ時の Pt 重量減少速度 . (I)  $\text{Fe}^{2+}$  を含まず、(II)  $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$  を含有 . 図中の線幅は、電位ステップ端を表す .

以上の研究により、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  が共存する環境下で Pt が高速溶解する機構が説明された。本研究で明らかになったように、 $0.36 \text{ V vs. RHE}$  の還元電位で Pt の高速溶解が生ずる。これを水素酸化と組み合わせると、発電しながら Pt 溶解と回収を行うことが可能になる。このように本研究成果に基づき、Pt 溶解に電池の原理を導入することで、環境負荷のない Pt リサイクルを実施する新技術への展開が期待される。

## 5 . 主な発表論文等

( 研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線 )

[ 雑誌論文 ] ( 計 2 件 )

Hayato Itaya, Sayoko Shironita, Akira Nakazawa, Mitsuhiro Inoue, Minoru Umeda, “Electrochemical quartz crystal microbalance study of high-rate Pt dissolution in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -containing  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with  $\text{Fe}^{2+}$  ion”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 534-542 (2016) 査読有 .

DOI:10.1016/j.ijhydene.2015.10.067

Hayato Itaya, Sayoko Shironita, Akira Nakazawa, Mitsuhiro Inoue, Minoru Umeda, "Effects of metal ions on Pt electrode dissolution in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution enhanced by the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **6**, 043112 (2014) 査読有.  
DOI: 10.1063/1.4891641

〔学会発表〕(計 4件)

Sayoko Shironita, Mitsuhiro Inoue, Minoru Umeda, "Electrochemical quartz crystal microbalance study of Pt electrode dissolution accelerated by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup> in acidic solution", Pacificchem2015, 12.20 (2015), Honolulu, USA.

白仁田 沙代子, 板屋 隼人, 梅田 実 「過酸化水素存在下において Pt 溶解に及ぼす Fe<sup>2+</sup> の添加効果」第 55 回電池討論会 11.20 (2014) 国立京都国際会館(京都市).

白仁田沙代子, 板屋隼人, 梅田実 「過酸化水素と Fe<sup>2+</sup> が誘起する Pt 高速溶解の EQCM 評価」第 21 回燃料電池シンポジウム, 5.30 (2014) タワーホール船堀(東京都).

Minoru Umeda, Hayato Itaya, Sayoko Shironita, "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup>-Induced Pt Electrode Dissolution in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution", 15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 4.28 (2014) Niagara Falls, Ontario, Canada

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅田 実 (UMEDA MINORU)

長岡技術科学大学・工学部・教授  
研究者番号：20323066

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：