



フラーレン誘導体にキレート化されたセリウムの分析

渡部 孝, MIFTAKHUL HUDA, 松尾 豊
名古屋大学

キーワード：燃料電池，電解質膜，フラーレン，セリウム

1. 背景と研究目的

プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) の耐久性向上については、幅広い分野で研究が進められている。本研究では、高極性溶媒に可溶性のフラーレン C60 誘導体をラジカルスカベンジャーおよびセリウムアンカーとしてナフィオンマトリックスに組み込むことで、プロトン交換膜の寿命を延ばすことを目指している。これらのフラーレン誘導体を含むナフィオン膜は、優れた機械的特性とプロトン伝導性を示した。特に、フラーレン誘導体によってキレート化されたセリウムは、市販のナフィオン-212 と比較して高い耐久性を発揮した。このことから、官能化されたフラーレンおよびその誘導体は、プロトン交換膜燃料電池の性能と耐久性を向上させる可能性を秘めている。ただし、性能や耐久性の向上に関するメカニズムはまだ解明されていない。そこで、フラーレン誘導体によってキレート化されたセリウムの物性を測定することで、そのメカニズムをさらに明らかにする。

2. 実験内容

標準試料 (Ce^{3+} として $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Ce^{4+} として CeO_2) の Ce L_{III} -edge XANES スペクトルは、Si(111)単色器を用いて透過モードで測定された。調製済みの試料については、Ce L_{III} -edge XANES 測定を蛍光収量モードで行い、Si(111)単色器と7チャンネルのSDDを使用した。1 cm × 1 cm の試料に対して、最初の3回の測定は室温で同じスポットで連続して実施された。4回目の測定は、40分間の間隔を空け、X線照射を行わずに試料を室温で放置後、全く同じスポットで行われた。

3. 結果および考察

ハイブリッドプロトン交換膜 (PEM) の長期的な耐久性能を理解するための Ce L_{III} XANES 測定により、PhCOOH-5-OH/Ce/Nafion 膜は主に Ce^{3+} を含んでいることが確認された。これは XPS 測定結果とも一致している。Ce L_{III} XANES スペクトルから、膜中の Ce^{3+} イオンが X線照射下で Ce^{4+} に酸化されることが明らかになった。これは従来の報告とは異なる挙動である。興味深いことに、X線照射を停止すると、酸化された Ce^{4+} イオンは元の Ce^{3+} 状態に戻った。このように、 Ce^{4+} イオンが室温で自発的に Ce^{3+} に還元される「自己還元挙動」は特に新規性があり有益である。

これは高濃度の Ce^{3+} イオンが維持されることで、PEM の作動中に OH ラジカルを除去するプロセスが効果的に継続され、フリーラジカルによる化学的劣化を軽減し、耐久性を向上させる可能性が高いことを示唆している。

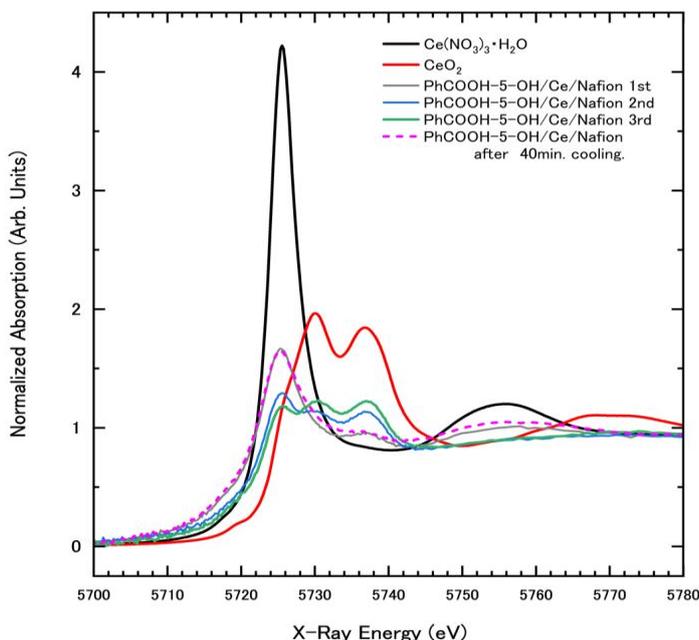


Fig. 1 ナフィオンマトリックスに組み込むフラーレン誘導体にキレート化された Ce の L_{III} XANES と標準試料 CeO_2 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の L_{III} XANES