

固体高分子形燃料電池用高耐久性 Pd カソード系触媒の開発 Development of Highly Durable Pd-Based Cathode Catalysts for PEFC

竹中 壮^{1,*}, 岸田昌浩¹

¹九州大学大学院工学研究院, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Sakae Takenaka^{1,*} and Masahiro Kishida¹

¹Kyushu University, 744 Motoooka, Fukuoka, 819-0395, Japan

1 はじめに

水素エネルギー社会の実現に向け、固体高分子形燃料電池 (PEFC) の本格的普及が求められている。PEFC の両極では炭素担持 Pt 触媒が利用されている。アノードでの水素の酸化に比較して、カソードでの酸素の還元反応速度は著しく遅いため、カソードで多量の Pt が利用されている。Pt は高価であるため、PEFC の普及に向け Pt 使用量低減が求められる。しかしカソード触媒は、高温、酸素および水蒸気雰囲気、酸性、高い正電位などの厳しい条件にさらされるため、Pt 粒子の凝集、Pt の溶解-再析出により Pt 粒子径が増大し、その結果カソード触媒の活性が低下する。そのためカソードでの Pt 使用量低減は難しい。

Pt 使用量低減に向け、非 Pt 系カソード触媒の開発が活発に行われている。遷移金属酸化物、窒素原子がドーピングされた炭素などの触媒が開発されているが、それらの触媒活性、耐久性は Pt に大きく劣る。Pd は Pt より安価であり、非 Pt 系カソード触媒の中では高い酸素還元活性を示す。また Pd に遷移金属種を添加することで Pd の酸素還元活性の向上が期待できる。しかし Pd も Pt と同様に PEFC カソード条件で速やかに溶解するため、耐久性が問題となる。

我々は PEFC 用炭素担持 Pt カソード触媒の耐久性向上を目的に、これらの触媒を厚さ数ナノメートルのシリカ層で被覆している [1]。Pt 触媒をシリカ層で被覆することで炭素担体上での Pt 粒子の移動が抑制されるためシンタリングが抑制される。また溶解した Pt カチオンがシリカ層外部に溶出しない。したがってシリカ被覆 Pt カソード触媒は優れた耐久性を示す。また我々はシリカでの被覆法を Pd カソード触媒に応用することで、Pd の耐久性向上にも成功している [2]。

以上の背景の下、本研究では炭素担持 Pd 触媒に各種遷移金属種を添加し、Pd 触媒の酸素還元活性向上を試みた。また高い活性を示した Pd 系触媒をシリカ層で被覆し、それらの耐久性向上を試みた。

2 実験

炭素担持 Pd 系触媒は含浸法で調製した。炭素担体として多層カーボンナノチューブ (CNT) を利用した。PdCl₂ と添加したい金属種 (M) の硝酸塩 (Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂) を含む水

溶液中に CNT を分散し、蒸発乾固後、水素中 773 K で処理した。ここで得られた触媒を以下では Pd-M/CNT と表記した。

Pd 系触媒のシリカでの被覆は 3-アミノプロピルトリエトキシラン (APTES) とテトラエトキシシラン (TEOS) の逐次的な加水分解により行った。

Pd 系触媒の酸素還元活性および耐久性は 3 電極式電気化学セルを利用して、回転ディスク電極法により行った。Pd 系触媒を塗布した作用電極を 0.1 M HClO₄ 電解質中に浸漬し、酸素飽和下で電極電位を 0.05 から 1.10 V (対可逆水素電極電位 (RHE)) まで変化させることで酸素還元反応の分極曲線を測定した。耐久性試験では触媒の電極電位を 0.05~1.20 V (対 RHE) 間で繰り返し変動させた。

Pd 系触媒の金属種の構造を明らかにするために XANES および EXAFS スペクトルを測定した (Co K 殻: BL-12C および Pd K 殻: NW-10A)。Pd 系触媒の金属種の形状は透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。

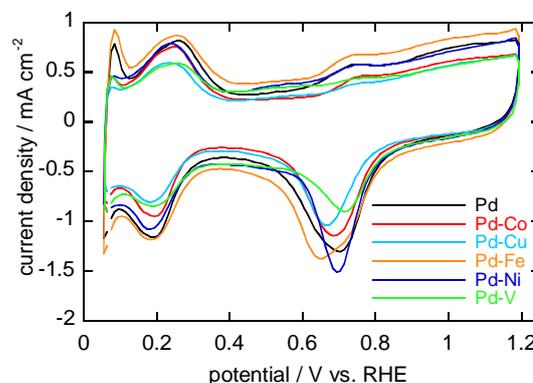


Fig. 1 各種 Pd 触媒の CV.

3 結果および考察

Fig. 1 には各種 Pd 触媒のサイクリックボルタモグラム (CV) を示した。Pd/CNT の CV では 0.05~0.3 V に Pd 上での水素の吸着-脱離、0.6~1.2 V に Pd の酸化-還元によるピーク電流が見られた。いずれの Pd-M/CNT でも Pd/CNT とほぼ同じ位置にピークが見られ、それらの電流値も Pd/CNT に近い値であった。したがっていずれの Pd-M/CNT でも、金属粒子表面に Pd が偏析していると考えられる。

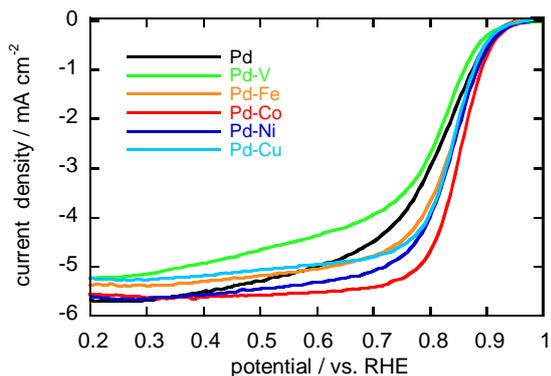


Fig. 2 各種 Pd 触媒上での酸素還元反応の分極曲線.

Fig. 2 には各種 Pt 系触媒上での酸素還元反応の分極曲線を示した. Pd/CNT 触媒上では 0.9 V あたりから酸素還元が進行し, より負の電位で酸素還元による電流値が増加したが, 0.7 V 以下の電位で一定値となった. これは電極表面への酸素供給が反応全体の律速となったためである. Pd/CNT に Fe, Co, Ni および Cu を添加することで, 分極曲線は高電位側にシフトしていることが分かる. この結果はこれらの金属種を Pd/CNT に添加することで Pd の酸素還元活性が向上したことを示している. 特に Co を添加した場合に, 触媒活性の向上が大きいことが分かる. これらの触媒の 0.9 V での酸素還元電流値は, Pd-V (30 mA mg-Pd^{-1}) < Pd (43 mA mg-Pd^{-1}) = Pd-Cu (43 mA mg-Pd^{-1}) < Pd-Fe (55 mA mg-Pd^{-1}) < Pd-Ni (56 mA mg-Pd^{-1}) < Pd-Co (68 mA mg-Pd^{-1}) となった.

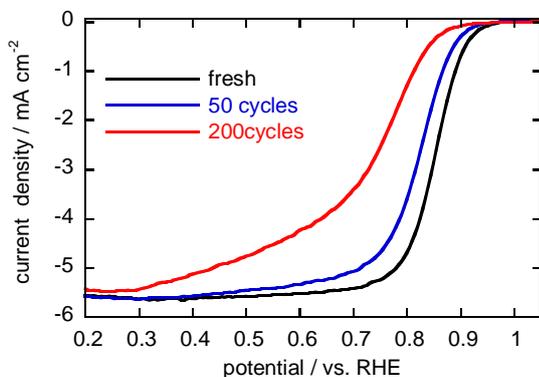


Fig. 3 耐久性試験中の Pd-Co/CNT 触媒上での酸素還元反応の分極曲線.

Fig. 3 には耐久性試験中の Pd-Co/CNT 触媒上での酸素還元反応の分極曲線を示した. Pd-Co/CNT 触媒は耐久性試験開始直後に高い酸素還元活性を示すものの, 0.05~1.20 V 間で繰り返し電位を変動させることで触媒活性は著しく低下した. これは電位変動により Pd-Co/CNT から Pd および Co 種が溶出したためと考えられる. そこで Pd-Co/CNT の耐久性を改善することを目的に, それらをシリカ層で被覆した. Fig. 4 には耐久性試験中のシリカ被覆 Pd-Co/CNT

($\text{SiO}_2/\text{Pd-Co/CNT}$) 触媒上での酸素還元反応の分極曲線を示した. 耐久性試験開始直後の $\text{SiO}_2/\text{Pd-Co/CNT}$ 触媒の酸素還元活性は, Pd-Co/CNT 触媒のそれに比べ, 極めて低いことが分かる. しかし 0.05~1.20 V 間での電位変動を 400 サイクル行う間に $\text{SiO}_2/\text{Pd-Co/CNT}$ 触媒の酸素還元活性は向上し, その後一定に保持された. この結果はシリカ層で被覆することで Pd-Co/CNT 触媒の耐久性が改善されたことを示している.

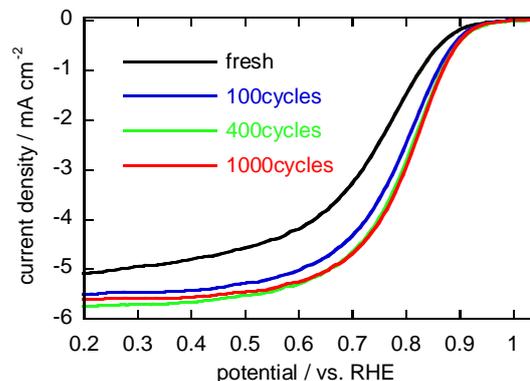


Fig. 4 耐久性試験中の $\text{SiO}_2/\text{Pd-Co/CNT}$ 触媒上での酸素還元反応の分極曲線.

Fig. 5 には耐久性試験後の Pd-Co/CNT および $\text{SiO}_2/\text{Pd-Co/CNT}$ 触媒の TEM 像を示した. Pd-Co/CNT の TEM 像では, CNT 担体上に金属粒子は確認できなかった. 耐久性試験中に Pd-Co/CNT 中の金属種は完全に溶解・溶出したといえる. 一方 $\text{SiO}_2/\text{Pd-Co/CNT}$ の TEM 像では, CNT 上に金属粒子が見られ, それらはシリカ層で被覆されていることが確認できる. Pd および Co 種を被覆するシリカ層がカソード条件での金属カチオンの溶出を抑制したと考えられる.

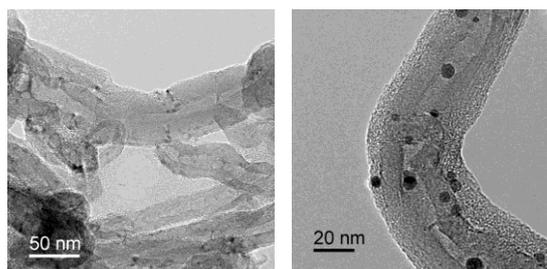


Fig. 5 耐久性試験後の Pd-Co/CNT (左) および $\text{SiO}_2/\text{Pd-Co/CNT}$ (右) の TEM 像.

耐久性試験前後の $\text{SiO}_2/\text{Pd-Co/CNT}$ 中の金属種のモル比を EDX により見積もったところ, 耐久性試験前ではモル比 $\text{Co}/(\text{Pd}+\text{Co})=0.5$ であったが, 耐久性試験後には 0.25 まで減少した. この結果より, 耐久性試験中に $\text{SiO}_2/\text{Pd-Co/CNT}$ から Co 種が優先的に溶出したことが示唆される. 一方シリカで被覆する前の Pd-Co/CNT の XRD パターンを測定したところ,

Pd-Co 合金が存在していることが分かった。また Pd-Co 合金のピーク位置からベガード則により合金組成を見積もったところ、 $\text{Co}/(\text{Pd}+\text{Co})=0.25$ であった。

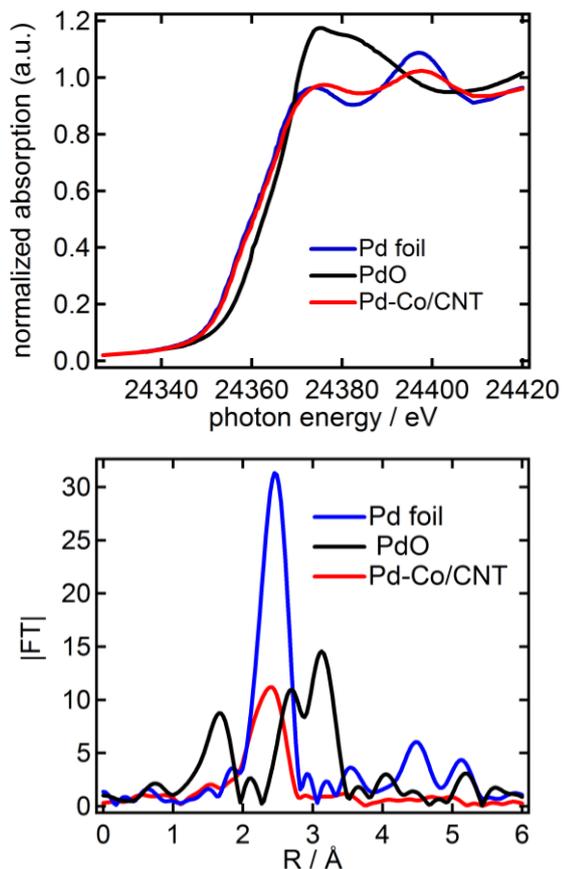


Fig. 6 Pd-Co/CNT と参照試料の Pd K 殻 XANES スペクトル (上) と EXAFS スペクトル (フーリエ変換後) (下)。

Fig. 6 には Pd K 殻 XANES を示したが、Pd-Co/CNT の XANES は PdO よりも Pd Foil の XANES に似ていることが分かる。したがって Pd-Co/CNT 中のほとんどの Pd 種は金属状態で存在していると考えられる。また Pd-Co/CNT の Pd K 殻 EXAFS のフーリエ変換後のスペクトルでは、 2.4 \AA あたりにピークが見られ、このピークはカーブフィットにより Pd-Pd および Pd-Co で再現することができた。

Fig. 7 には Co K 殻 XANES/EXAFS を示した。Pd-Co/CNT の XANES スペクトルのホワイトラインは、Co Foil のそれより強度が大きい、CoO より小さいことが分かる。また Pd-Co/CNT の EXAFS スペクトルでは、 2.1 \AA と 1.6 \AA あたりにピークが見られ、これらのピークは Co-O、Co-Co および Co-Pd により再現することができた。したがって Pd-Co/CNT 中の Co 種は金属と酸化物の状態で存在すると結論できる。

先に示したように耐久性試験中に $\text{SiO}_2/\text{Pd-Co}/\text{CNT}$ 中から優先的に Co 種が溶出し、耐久性試験後の $\text{SiO}_2/\text{Pd-Co}/\text{CNT}$ の $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Pd})$ 比は、耐久性試験前の $\text{SiO}_2/\text{Pd-Co}/\text{CNT}$ 中に含まれる Pd-Co 合金の $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Pd})$ 比と一致した。また XANES/EXAFS の結果から、Pd-Co/CNT 中のほとんどの Pd 種は金属状態で存在するものの、Co 種は酸化物と金属から構成されることが分かった。Pd-Co/CNT をシリカで被覆する際に、Pd-Co 合金はシリカ層で被覆されたものの、Co 酸化物種はシリカで被覆されず、その結果、耐久性試験中に溶出したと考えられる。

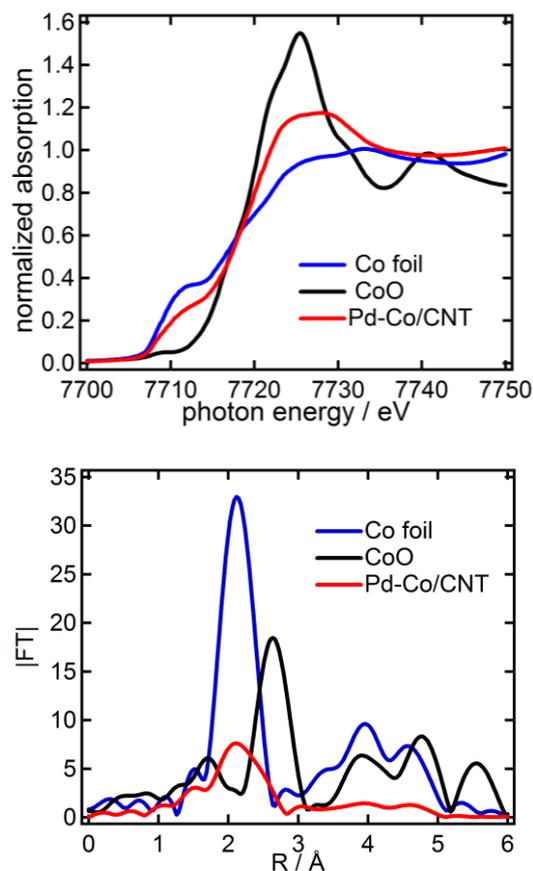


Fig. 7 Pd-Co/CNT と参照試料の Co K 殻 XANES スペクトル (上) と EXAFS スペクトル (フーリエ変換後) (下)。

参考文献

- [1] S. Takenaka, et al., *J. Phys. Chem. C (Letters)*, **111**, 15133 (2007).
- [2] S. Takenaka, et al., *Chem. Commun.* **46**, 8950 (2010).

*takenaka@chem-eng.kyushu-u.ac.jp