



先端研究施設共用促進事業 フォトンファクトリーにおける産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2010I003
研究責任者： 氏名 渡辺 伸、所属 株式会社トクヤマ 開発センター
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9C, 12C, NW-10A
利用期間： 2010年4月～2011年3月

アルカリ膜型燃料電池用触媒の解析 Analysis of catalysts for Alkaline Membrane Fuel Cell

渡辺 伸¹、三嶋 祐²、根岸 貴幸¹、織田 健吾¹、和間 良太郎¹、
大越 秀樹¹、飯田 伸仁²、福田憲二¹
Shin Watanabe¹, Yu Mishima², Takayuki Negishi¹, Kengo Oda¹, Ryotaro Wama,¹
Hideki Okoshi¹, Nobuhito Iida², Kenji Fukuta¹

¹株式会社トクヤマ 開発センター、²株式会社トクヤマ RC 研究所
¹Tokuyama Corporation Research and Development Division, ²Tokuyama Corporation RC Laboratories

アブストラクト：

燃料電池は再生可能な代替エネルギーとして近い将来の大変有望な技術である。現在、我々は、アルカリ膜型燃料電池の開発を進めている。この電池は、非 Pt 系金属を触媒として利用可能であるという特徴を有する。しかし、アルカリ膜型燃料電池用触媒として高活性を示す非 Pt 系触媒は見つかっておらず、また、研究例も非常に少ない。そこで、アルカリ膜型燃料電池用のナノ金属触媒の活性向上に関与する因子を探ることを目的とし、XAFS 測定を行った。

カソード用触媒として、Cu/Fe の二元系触媒を検討した。Cu や Fe は、単独では触媒活性を示さないが、合金化することで活性を示すようになることを期待した。金属組成や量を変更したものを測定したが、Cu, Fe ともに合金は形成せず、単独で酸化物を形成していることが分かった。同時に、期待していた触媒活性は見られなかった。

また、アノード用触媒として、Pd/Ni の二元系触媒を検討した。Pd は組成に関わらず、Pd metal として存在していた。一方、Ni は、合金もしくは NiO として存在していることが分かった。さらに、NiO が存在する系は合金を形成したものに比べ、触媒活性が高いことが明らかとなった。

英文アブストラクト

Fuel cell is very promising technology as the alternative energy. We are developing Alkali Membrane Fuel Cell (AMFC). It has the feature that non-Pt metal can be used as a catalyst. However, the catalytic activity of non-Pt metals is low. Furthermore, there are few studies of them for the application to AMFC. Therefore we tried to understand the factor which can control the activity with XAFS.

Cu/Fe nano-particles were examined as the cathode catalyst. Each of Cu and Fe did not show catalytic activity, but we expected that they come to show activity by becoming as alloy. The result of XAFS measurement showed that they did not form alloy, and existed respectively as each oxide. At the same time, they did not show enough activity for the practical use.

Pd/Ni nano-particles were examined as the anode catalyst. In this case, Pd existed as Pd metal regardless of the composition of the catalyst. On the other hand, Ni formed an alloy with Pd, or NiO. Furthermore, the catalysts with NiO showed higher activity.

キーワード： アルカリ膜型燃料電池、非 Pt 系触媒、アルコール酸化、触媒活性、合金化

1. はじめに：

燃料電池はリン酸形や固体酸化物形など、各種の方式が検討されている。中でも、固体高分子形燃料電池は、比較的低温で作動可能であるため、携帯機器用、家庭用定置型、自動車用などの電源として活発に研究開発が進められている。従来一般に検討されてきた、プロトン交換膜形燃料電池では、触媒電極層が酸性雰囲気となるため使用可能な触媒が Pt などの貴金属に限られるという問題がある。貴金属は高価である上に埋蔵量も限られているため、燃料電池を世界的に普及させることは不可能である。一方、水酸化物イオン (OH⁻) が伝導するアルカリ膜形燃料電池では、安価な非貴金属触媒を用いることができるため、製造コストの削減と市場の拡大が期待できる。しかしながら、未だに Pt 触媒に優る非貴金属触媒の開発には至っていない。アルカリ膜形燃料電池の実用化に向けて、より高活性な非貴金属触媒の開発が切望されているのが現状である。

我々は、Pt と同等以上の高活性な非貴金属触媒を開発することを目標とし、アルカリ膜形燃料電池用の電極触媒の開発を進めている。中でも、非貴金属を中心とした多元系金属（または合金系）ナノ触媒に注目し、導電性のあるカーボン担体とした担持触媒について検討を行っている。

その中で、触媒活性は金属の電子状態に深く関わっているため、製造条件の最適化には電子状態を正しく理解することが不可欠である。そこで、評価手法の一つとして XAFS 測定を取り入れ、XAFS による解析結果と、触媒活性や製造条件の違いなどを関連付けることで新規の高活性電極触媒の開発を行なう。

2. 実験：

燃料電池の作動には、カソード用触媒及びアノード用触媒がそれぞれ必要である。そのため、カソード用触媒として、Cu/Fe の二元系触媒を選択した。ナノ金属粒子がカーボン担体に担持された以下の試料をスパッタ法により作製した。値は全て合成後の測定値である。

試料	Fe/wt%	Cu/wt%
No.1	0.29	-
No.2	0.68	-
No.3	1.09	-
No.4	-	0.92
No.5	-	1.75
No.6	-	3.57
No.7	0.31	0.73
No.8	0.60	1.54
No.9	1.32	3.20
No.10	0.95	1.15
No.11	1.47	0.88

アノード用触媒として Pd/Ni の二元系触媒を選択した。1-1~1-3 は蒸発乾固法、2-1~2-3 は液相還元法にて合成した。

試料	Pd/wt%	Ni/wt%
1-1	19.5	21.4
1-2	25.0	15.1
1-3	28.6	8.5
2-1	11.1	14.4
2-2	14.6	6.4
2-3	14.5	3.4

触媒金属は、粒径数十 nm のカーボン担体に担持した。合成した試料は、SAMPLEM4M によって試料量を計算したところ、ほとんどの試料が、透過測定が可能であった。そこで、30分程度メノウ乳鉢を用いて均一化させた後、内径 7mm Φ × 10mm t の Al 製リングに入れ、SUS 製の棒で押し固めたものを測定試料とした。

XAFS 測定は透過法によって、全て K 端に対して行った。測定後、スペクトルの解析には

ATHENA, ARTEMISを用いた。

3. 結果および考察：

Fig.1 にカソード用触媒である Cu/Fe 系触媒中の Cu の測定結果を示す。まず、共存元素である Fe の量や存在比に関わらず、XANES スペクトルは全てほぼ一致した。フーリエ関数では、No.5, 6 は、他の試料に比べ高強度となっており、Fe が存在すると、配位数が増加することが示唆された。Fig.1 より、Cu は、CuO として存在していることが分かった。

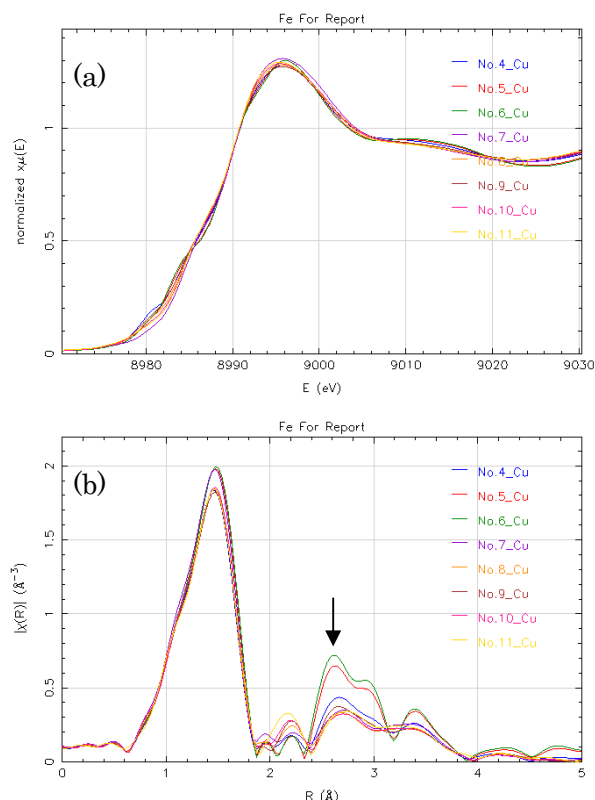


Fig.1 Cu/Fe 系触媒中の Cu の測定結果

(a) XANES スペクトル (b) フーリエ関数

Fig.2 に示す Fe の測定結果においては、Cu の共存による大きな変化は見られず、 Fe_2O_3 として存在していることが分かった。従って、Cu, Fe 共に、空気中での自然酸化によって、酸化物として存在していることが明らかとなった。

詳細にフーリエ関数を観察すると、矢印で示すピークに若干のシフトが見られ、このシフトの方向は、組成に従っている。つまり、Fig.1 では、Fe が増えるほど長距離側へ、Fig.2 では Cu が増えるほど短距離側へのシフトが見られた。このシフトが Cu と Fe の間での相互作用を示しているかどうかは不明であるが、真空中での合成直後には、合金形成を起こし

ており、それが空気酸化及び粗大化を起こすことで、酸化物として分離した過程も考えられる。合成後、大気開放せずに保管した試料にて確認が必要であると思われる。

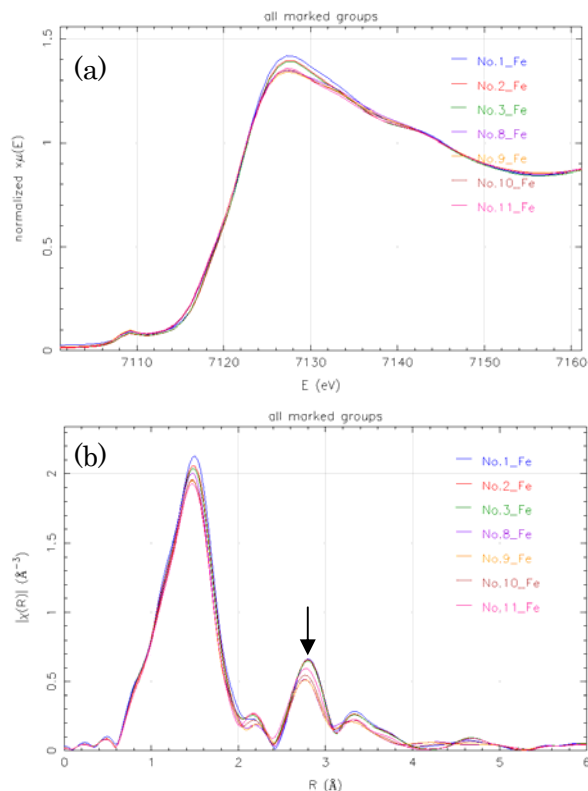


Fig.2 Cu/Fe 系触媒中の Fe の測定結果

(a) XANES スペクトル (b) フーリエ関数

また、本測定で対象としたカソード用触媒では、還元活性はほとんど示さず、量や組成による差は確認されなかった。これは、たとえピークシフトが合金形成を示唆したとしても、大部分が単独の酸化物として存在したためと考えられる。

ここで、本来であれば、カソード用触媒の開発を続けるところであるが、高活性な非貴金属系カソード用触媒の市販が始まり入手可能となったため、その開発の優先度は低くなった。そこで我々は方針の変更を行い、より優先度が高まったアノード用触媒の開発に着手した。

次に、アノード用触媒の測定結果について述べる。まず、Fig.3 に Pd/Ni 系触媒の触媒活性評価の結果を示す。本研究では、蒸発乾固法と液相還元法の、2通りの合成方法によって触媒を合成したが、その手法によって、触媒活性に大きな違いが見られた。低電圧・高電流であることが高活性である指標となるた

め、液相還元法で作成したものの方が、高活性であると言える。また、この活性の大きさは、単独の Pd を超えるほどのものである。前述の通り、蒸発乾固法は、焼成過程を含むため、液相還元法に比べ、粗大化を起こしやすい。そのため、平均粒径によって電流量の規格化を行ったが、相対的な関係は変化しなかった。

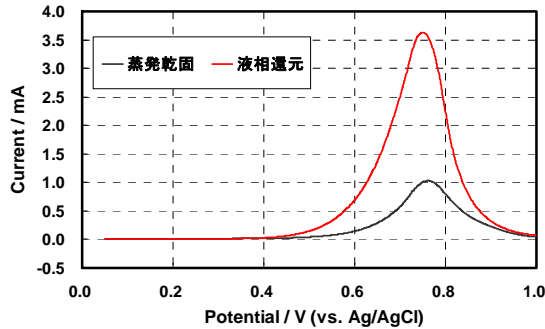


Fig.3 Pd/Ni 系触媒の触媒活性評価の結果

次に、合成方法による活性の違いが、合金形成の有無にあると考え、XRD 測定を行った。Fig.4 に回折パターンを示す。

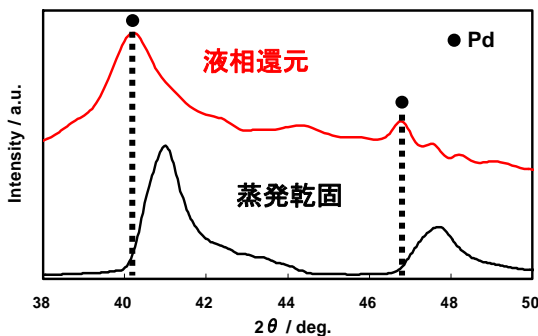


Fig.4 Pd/Ni 系触媒の XRD パターン

液相還元法で合成した Pd/Ni では、Pd のピークのみが検出され、Ni のピークは得られなかった。また、蒸発乾固法で合成した Pd/Ni では、Pd, Ni いずれのピーク位置からもずれた位置で回折ピークが検出され、合金化を示唆する結果が得られた。

以上の結果から、蒸発乾固法にて合成すると、Pd と Ni は合金化し、触媒活性が低いこと、また液相還元法で合成すると Pd が存在することが確認され、単独の Pd よりも触媒活性が高いことが分かった。しかし、触媒活性の向上の理由については、XRD 測定からは明らかにならず、Ni の存在状態に鍵があると予想された。そこで、液相還元法で合成した Pd/Ni 中の Ni の状態を明らかにするために、XAFS 測定を行った。

Fig.5 に、Pd 及び Ni の XANES スペクトルを示す。

Pd の XANES スペクトルでは、合成法や組成に関わらず、全て Pd foil とよい一致が見られた。一方、Ni の XANES スペクトルにおいて、蒸発乾固法は Ni foil とほぼ一致したが、液相還元法では、NiO に近いことが分かった。液相還元法では、Pd, Ni とともに還元剤によって瞬時に還元されるため、それぞれが独立で粒子となり、Ni は空気酸化によって NiO となったと考えられる。

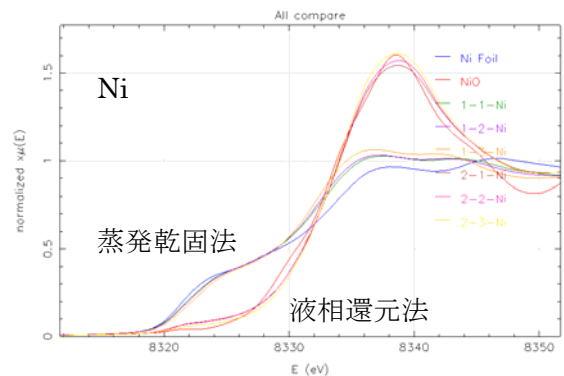
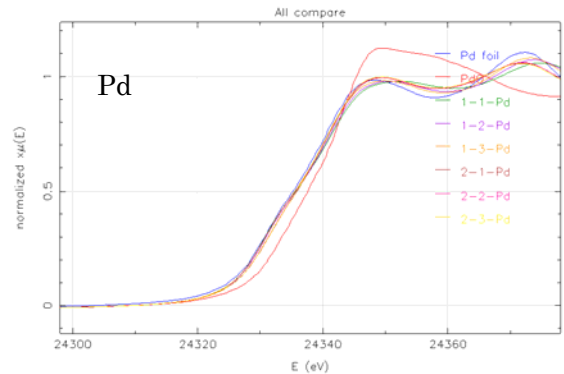


Fig.5 Pd/Ni 系触媒の XANES スペクトル

次に、Fig.6 に Pd/Ni 系触媒のフーリエ関数を示す。まず、蒸発乾固法で調整した触媒 (Sample 1-1~1-3) から考えると、Pd, Ni 共に、組成によりピーク位置に大きな変化が見られる。この挙動は、Pd と Ni の合金形成を示唆していると考えられる。Pd-Pd と Pd-Ni の 2 シェルを用い、Pd のデバイワーラー因子 (σ^2) は Pd 箔の測定結果をフィッティングした結果得られた値 (0.0062) に固定してフィッティングを行った。配位数 (N) は Pd 箔の測定値を 12 として算出した S_0^2 パラメータを用いて決定した。結果は、末頁の Table.1 に示した。また、Ni についても Ni-Pd と Ni-Ni の 2 シェルを用い、Ni のデバイワーラー因子 (σ^2) は Ni 箔の測定結果をフィッティングした結果得られた値 (0.0062) に固定してフィッティングを行った。配位数 (N) は Ni 箔の測定値を 12

として算出した S_0^2 パラメータを用いて決定した。結果は、Table.2 にまとめた。Table.1,2 では、Ni-Pd 結合距離はどちらの元素から見ても、ほぼ同じ値を示し、それらは Pd metal と Ni metal の中間の値を示したことから、これらの試料は Pd-Ni の合金となっていると考えられる。また、配位数の Pd/Ni 比は、Pd と Ni の存在比に近いことも、ランダム合金相の存在を示唆している。

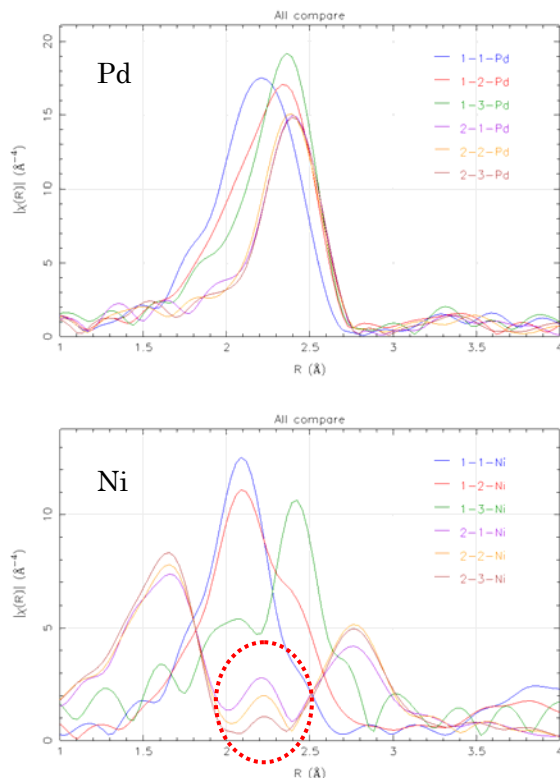


Fig.6 Pd/Ni 系触媒のフーリエ関数

次に、Fig.6 において、液相還元法(Sample 2-1~2-3)で合成した Pd では、組成によるピーク位置の変化は見られなかった。Pd metal の第一近接の1シェルを用いフィッティングを行った結果を Table.3 に示す。フィッティング結果は十分に収束しており、Pd/Ni の組成にかかわらず、Pd はほぼ同じ構造であることから、Pd 単独の粒子になっていると考えられる。また、配位数が7程度と小さいのは触媒の粒径が小さいためと考えられる。fcc の場合、約 1 nm の粒径で平均的な配位数は7程度となる。一方、Ni では、液相還元法では、1.6 Å 付近と、2.7 Å 付近にピークが見られており、これは NiO の存在を示唆していると考えられる。そこで、酸化ニッケル (NiO) の第一近接 (Ni-O) と第二近接 (Ni-Ni) の2シェルでフィッティングを行った。各々のシェルを単独に q 空間でフィッティングし、そ

れで得られた r の値を固定して2シェルでの R 空間でのフィッティングを行った。配位数 (N) は NiO の第一近接 (Ni-O) の測定値を6、第二近接 (Ni-Ni) の測定値を12として算出した S_0^2 パラメータを用いて決定した。結果を Table.4 に示す。フィッティング結果より、Ni は酸化物になっていると考えられる。第一近接の Ni-O は酸化ニッケルとほぼ同じ結合距離と配位数を持っているが、第二近接の Ni-Ni は結合距離が長く配位数も少ないため、第二近接以遠の構造には乱れが生じていると考えられる。また Ni 組成が少なくなるとつれて R -factor は小さくなり、フィッティングの収束が良くなっているが、これは試料 2-1 と 2-2 で第一近接と第二近接の間の 2.2 Å あたりにある小さなピーク (赤点線内) が2シェルではうまく再現されないためと考える。そこで、第一近接ピークと第二近接ピークの間小さなピークは Ni メタルの第一近接の距離 (2.48 Å) に近く、Ni 組成比が増えるに従って大きくなっているように見えるため、Ni メタルの第一近接も含めた3シェルでフィッティングを試みた。Ni メタル成分の配位数 (N) は Ni 箔の測定値を12として算出した S_0^2 パラメータを用いて決定した。結果を Table.5 に示す。2シェルフィッティングよりも R -factor が小さくなり、フィッティングの収束は良くなった。これより、試料中に Ni Metal が存在する可能性はあるが、EXAFS の結果だけからは、その存在状態 (単独粒子で存在するか、酸化物粒子中に混在しているか等) を断言することはできない。結果、Ni は酸化物ではあるものの、Ni-Ni の距離が NiO のそれ (2.96 Å) よりも長く配位数が少ないことより、NiO の結晶構造 (NaCl 型) からは乱れが生じた酸化物と考えられる。また、Ni の仕込み比が増えると構造の乱れが大きくなる。

4. まとめ:

本検討では、カソード用触媒として Cu/Fe 系触媒、アノード用触媒として Pd/Ni 系触媒の XAFS 測定を行った。カソード用触媒では、組成や含有量による構造の差や触媒活性の差がほとんど見られなかったため、本検討の結果から、開発にフィードバックすることはできなかった。一方、アノード用触媒では、合成方法によって状態の差があり、以下の知見が得られた。(1) 蒸発乾固法の試料では Pd-Ni の合金となっていると考えられる。また、Pd/Ni の配位数比は試料作製時の Pd と Ni の仕込み比に近いこと、ランダム合金相の存在を

示唆している。(2) 液相還元法の試料は、Pd は単独のメタル粒子として、Ni は酸化物として存在していると考えられる。Pd/Ni の仕込み比にかかわらず、Pd はメタル粒子のまま構造や粒径に変化はない。しかし Ni は構造の乱れた酸化物と推定され、Ni の仕込み比が増えると構造の乱れが大きくなった。

これらの知見は、我々の行った他の分析方法では得られなかったものであり、今回の測定により XAFS 測定の有用性を確認することができた。

今後、上記 Ni 酸化物が、どのような機構で触媒活性を向上させたかを明らかにすれば、貴金属触媒の使用量の低減、さらには非貴金属触媒の開発に有用だと考えられる。

謝辞

カソード用ナノ金属触媒のバレルスパッタ法による調製は富山大学教授 阿部孝之先生に御指導をいただきました。ここに深謝の意を表します。

Table.1 蒸発乾固法 PdK 端のフィッティングより得られた構造パラメータ

Sample	Pd/Ni	配位数比	$N_{\text{Pd-Ni}}$	$N_{\text{Pd-Pd}}$	$r_{\text{Pd-Ni}} (\text{\AA})$	$r_{\text{Pd-Pd}} (\text{\AA})$	$\sigma^2_{\text{Pd-Ni}} (\text{\AA}^2)$	$\sigma^2_{\text{Pd-Pd}} (\text{\AA}^2)$	E_0 (eV)	R-factor
1-1	34/66	41/59	5.5 ± 0.6	3.9 ± 0.4	2.57 ± 0.006	2.68 ± 0.003	0.0074 ± 0.0008	0.0062	-3.3 ± 1.0	0.0012
1-2	48/52	56/44	4.7 ± 2.2	5.9 ± 0.8	2.60 ± 0.015	2.70 ± 0.005	0.0103 ± 0.0045	0.0062	-2.4 ± 1.9	0.0083
1-3	65/35	67/33	3.5 ± 2.1	7.0 ± 0.5	2.63 ± 0.017	2.71 ± 0.004	0.0110 ± 0.0058	0.0062	-2.3 ± 1.2	0.0062

Table.2 蒸発乾固法 NiK 端のフィッティングより得られた構造パラメータ

Sample	Pd/Ni	配位数比	$N_{\text{Ni-Pd}}$	$N_{\text{Ni-Ni}}$	$r_{\text{Ni-Pd}} (\text{\AA})$	$r_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA})$	$\sigma^2_{\text{Ni-Pd}} (\text{\AA}^2)$	$\sigma^2_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA}^2)$	E_0 (eV)	R-factor
1-1	34/66	38/62	2.8 ± 0.3	4.6 ± 0.1	2.54 ± 0.007	2.49 ± 0.006	0.0081 ± 0.0010	0.0062	-10.0 ± 0.8	0.0008
1-2	48/52	56/44	4.9 ± 0.5	3.8 ± 0.1	2.58 ± 0.005	2.50 ± 0.004	0.0113 ± 0.0010	0.0062	-9.5 ± 0.6	0.0012
1-3	65/35	80/20	7.7 ± 0.6	1.9 ± 0.2	2.62 ± 0.005	2.56 ± 0.009	0.0102 ± 0.0007	0.0062	-7.9 ± 0.6	0.0028

Table.3 液相還元法試料 PdK 端の測定結果より得られた構造パラメータ

Sample	Pd/Ni	$N_{\text{Ni-Pd}}$	$r_{\text{Ni-Pd}} (\text{\AA})$	$\sigma^2_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA}^2)$	E_0 (eV)	R-factor
2-1	30/70	7.7 ± 0.6	2.73 ± 0.004	0.0079 ± 0.0004	-3.6 ± 0.9	0.0059
2-2	56/44	7.5 ± 0.7	2.73 ± 0.004	0.0078 ± 0.0005	-4.1 ± 1.0	0.0070
2-3	70/30	7.5 ± 0.4	2.73 ± 0.002	0.0079 ± 0.0003	-3.4 ± 0.6	0.0026
Pd foil		12	2.74 ± 0.002	0.0062 ± 0.0002	-2.6 ± 0.5	0.0015

Table.4 液相還元法試料 NiK 端の測定結果を 2 シェルでフィットした構造パラメータ

Sample	Pd/Ni	$N_{\text{Ni-O}}$	$r_{\text{Ni-O}} (\text{\AA})$	$\sigma^2_{\text{Ni-O}} (\text{\AA}^2)$	$N_{\text{Ni-Ni}}$	$r_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA})$	$\sigma^2_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA}^2)$	E_0 (eV)	R-factor
2-1	30/70	4.8 ± 0.3	2.06	0.0064 ± 0.0024	5.2 ± 3.5	3.11	0.0148 ± 0.0061	2.2 ± 1.3	0.0984
2-2	56/44	5.0 ± 0.9	2.06	0.0064 ± 0.0018	3.3 ± 1.4	3.11	0.0094 ± 0.0032	1.8 ± 0.9	0.0532
2-3	70/30	5.5 ± 0.8	2.06	0.0068 ± 0.0015	3.1 ± 1.2	3.12	0.0093 ± 0.0029	0.8 ± 0.8	0.0380
NiO		6	2.08	0.0050 ± 0.0017	12	2.96	0.0067 ± 0.0007	-1.4 ± 0.9	0.0065

Table.5 液相還元法試料 NiK 端の測定結果を 3 シェルでフィットした構造パラメータ

NiO									
Sample	Pd/Ni	$N_{\text{Ni-O}}$	$r_{\text{Ni-O}} (\text{\AA})$	$\sigma^2_{\text{Ni-O}} (\text{\AA}^2)$	$N_{\text{Ni-Ni}}$	$r_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA})$	$\sigma^2_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA}^2)$	E_0 (eV)	R-factor
2-1	30/70	4.9 ± 1.0	2.06	0.0067 ± 0.0023	5.0 ± 2.8	3.11	0.0140 ± 0.0061	1.8 ± 1.1	0.0308
2-2	56/44	4.9 ± 0.8	2.06	0.0063 ± 0.0019	4.2 ± 1.5	3.11	0.0111 ± 0.0032	1.7 ± 0.8	0.0207
NiO		6	2.08	0.0050 ± 0.0017	12	2.96	0.0067 ± 0.0007	-1.4 ± 0.9	0.0065

Ni Metal				
Sample	Pd/Ni	$N_{\text{Ni-Ni}}$	$r_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA})$	$\sigma^2_{\text{Ni-Ni}} (\text{\AA}^2)$
2-1	30/70	0.7 ± 0.9	2.50 ± 0.02	0.0060 ± 0.0084
2-2	56/44	0.4 ± 0.5	2.50 ± 0.02	0.0035 ± 0.0087
NiO		12	2.48 ± 0.003	0.0062 ± 0.0004