

In-situ XAFS による PdNi 触媒ギ酸酸化反応の高活性化要因解析 An In-situ XAFS Study on Enhanced Formate Oxidation Activity on PdNi Alloy Catalysts

宋 哲昊^a, 苑 秋一^a, 高尾 直樹^a, 松本 匡史^a, 今井 英人^a
田卷 孝敬^b, Anil Kumar Gopinathan^c, 山口 猛央^b
Chulho Song^a, Qiuyi Yuan^a, Naoki Takao^a, Masashi Matsumoto^a, Hidetoshi Imai^a
Takanori Tamaki^b, Anil Kumar Gopinathan^c, Takeo Yamaguchi^b

^a(株)日産アーク, ^b東京工業大学, ^c(株)ノリタケカンパニーリミテッド
^aNISSAN ARC Ltd., ^bTokyo Institute of Technology, ^cNoritake Co., Ltd

PdNi 合金触媒がアルカリ溶液中において、高いギ酸塩酸化活性を持つことが見出され、直接ギ酸塩溶液型アルカリ燃料電池のアノード触媒として注目を集めている。本研究では、in-situ XAFS 測定により、高い活性を示す要因について解析、検討した。Pd K 吸収端 XAFS より、PdNi ナノ粒子における Pd サイトの吸着挙動は高電位で O や OH 吸着種の形成と増加、ギ酸塩分解による CO 被毒が確認された。Ni K 吸収端 XAFS では、Ni-OH 種の形成を示唆する結果が得られた。Ni サイト上に存在する OH が、いわゆる bi-functional 機構によって、Pd 表面の被毒種 CO の酸化反応が促進することで活性が向上する可能性が示唆される。

キーワード： Pd-Ni 合金触媒、その場 X 線吸収分光法、ギ酸酸化反応

背景と研究目的：

再生可能エネルギーを安定的・効率的に利用する水素エネルギー社会の実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーの貯蔵・輸送の担体となるエネルギーキャリアに効率的に変換し、さらに、エネルギーキャリアから電気エネルギー、水素、動力等を取り出して利用する基礎的・基盤的技術の開発が行われている。ギ酸（およびギ酸塩）は、キャリア生成、キャリアからの電気エネルギーの取り出しのエネルギーサイクルの効率性において、水素に次ぐ潜在的優位性がある。この優位性を活かすために、エネルギーキャリアから電力を取り出す工程では水素型燃料電池に匹敵する高性能な直接ギ酸燃料電池の開発が必要である。

ギ酸燃料電池の一つである Pd 系アノード触媒を用いたアルカリ系燃料電池の開発を目指し、Pd 系ナノ粒子アノード触媒の高性能化を進めている。放射光を用いた電気化学環境下における in-situ XAFS は、実際の動作電位における触媒の表面状態や反応中間種の吸着状態を定量的に解析することができるので、反応メカニズムの解析に有効である。これまで、アルカリ溶液中の Pd ナノ粒子触媒のギ酸塩酸化反応においてギ酸塩が分解し生成した CO が Pd 表面を被毒することを確認している。本研究では Pd よりも高活性な PdNi のナノ粒子触媒の電気化学 in-situ XAFS 測定を行い、高活性を示す要因について解析した。

実験：

試料は PdNi ナノ粒子がカーボン担体 (Ketjen Black) に分散した PdNi ナノ粒子触媒 (PdNi/C) を用いた。PdNi/C をカーボン基板に固定化したものを作用極とし、独自に設計した in situ セルを用いて 1 MKOH 及び 1 MKOH+0.1 M HCOOK 溶液中において、触媒電極の電位を制御しながら、Pd K 及び Ni K 吸収端 XAFS 測定を実施した。参照極に可逆水素電極 (RHE)、対極に Pt 黒を用いた。XAFS 測定は、Spring-8 において、産業利用ビームライン BL14B2 において透過モードで測定した。X 線光源は、Pd K 吸収端の場合、Si(311) 二結晶分光器により単色化し、Rh コートミラーで高調波を除去した。Ni K 吸収端の場合は Si(111) 結晶面を利用して単色化した。試料前のスリットサイズは縦 1 mm×横 3 mm 角に調整した。

結果および考察：

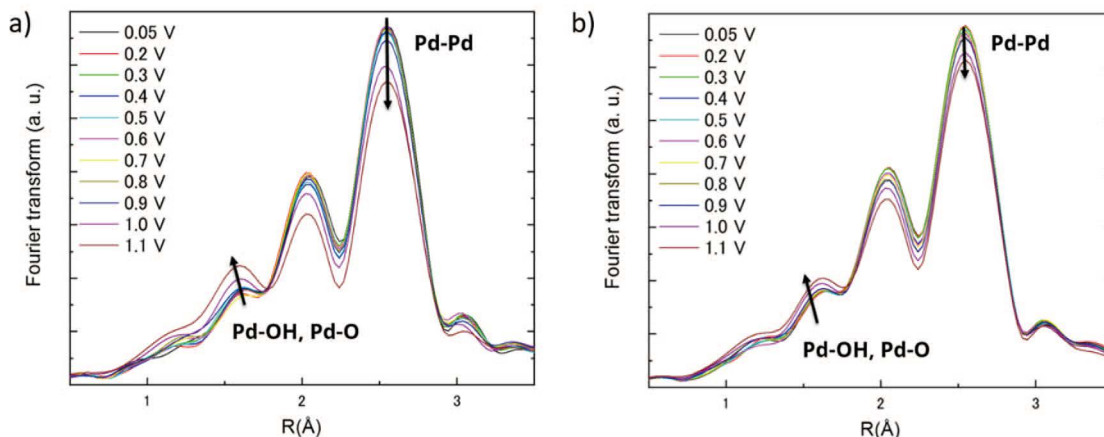


Fig. 1. Potential variations in Fourier transforms of Pd-K EXAFS (k-weights=2) for Pd-Ni/C in a) 1M KOH, b) 1M KOH+0.1M HCOOK

1 M KOH および 1M KOH + 0.1 M HCOOK 溶液中において、所定の電位において保持して測定した Pd-K 吸収端の XAFS のフーリエ変換 EXAFS スペクトルを Fig.1 に示す。KOH 中 (Fig.1a) において、Ni を含まない Pd 単体ナノ粒子触媒と同様に、電位上昇に伴い、水の電気化学酸化 ($\text{Pd} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pd-OH} + e^-$, $\text{Pd-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pd-O} + \text{H}_2\text{O} + e^-$) が進行する様子が観測された。Pd-Pd 結合に帰属される 2.5 Å 付近のピーク及び 2.1 Å 付近のサテライトピークの強度が減少、O や OH の O 種との Pd-O 結合[1-4]に帰属される 1.5 Å 付近のピークの強度が増加する様子が確認され、Pd 表面には、O や OH が吸着するが、その吸着量が増加していると考えられる。

KOH と HCOOK 混合液中 (Fig.1b) においても、同様に、電位上昇に伴い Pd-Pd 結合の強度の減少と Pd-O 結合の強度の増加が観測されるが、2.1 Å 付近のピークの強度は、KOH 中よりも高くなっていることが確認された (Fig.2)。CO 吸着に伴う Pd-CO 結合が 2.1 Å 付近に存在することから[5]、この結果は、Pd ナノ粒子触媒と同様に、ギ酸塩酸化反応過程に Pd 表面の CO 被毒が存在することを示唆していると考えられる。

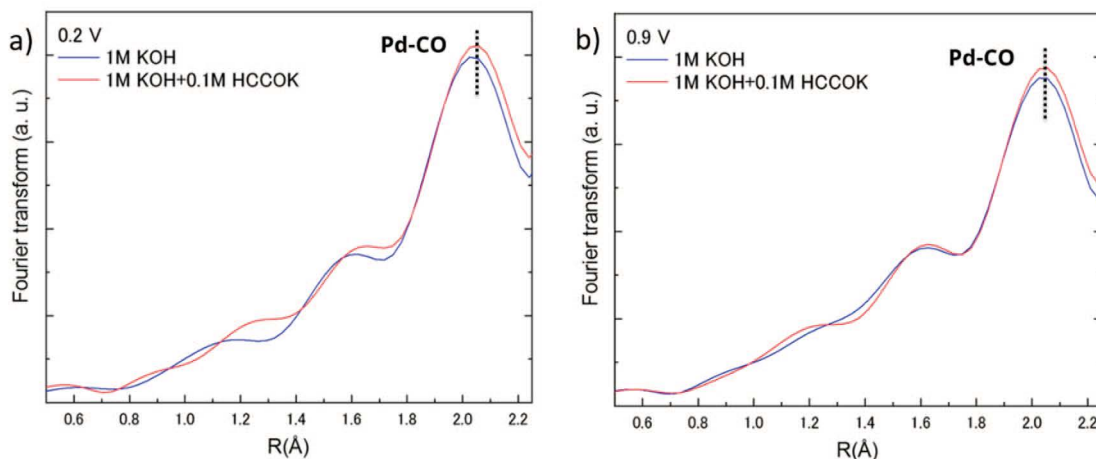


Fig. 2. Fourier transforms of Pd-K EXAFS (k-weights=2) for Pd-Ni/C at a) 0.2 V, b) 0.7V, c) 0.9 V

Ni-K 吸収端のフーリエ変換 EXAFS スペクトル (Fig.3) から Ni サイトの吸着挙動を解析した。両溶液中の全電位において Ni サイトに Ni-OH 種の存在を示唆するのスペクトル ((Ni(OH)₂ の Ni-O 結合に帰属される 1.5 Å ピーク及び (Ni(OH)₂ の Ni-Ni 結合に帰属される 2.7 Å ピーク) が確認された。[6, 7] Ni 含有に伴いギ酸塩酸化活性が向上する要因として Ni サイト上に存在する OH が Pd 表面に供給され、被毒種 CO の酸化反応が促進されるためと考えられる。

今後の課題：

今後、両溶液中の EXAFS データのカーブフィッティングより、O 種 (O または OH) や CO 被

毒種の被覆率の電位依存性を算出し、PdNi/C 触媒のギ酸塩酸化反応の反応機構を明らかにする。得られた情報より高活性な新規触媒の開発につなげる。

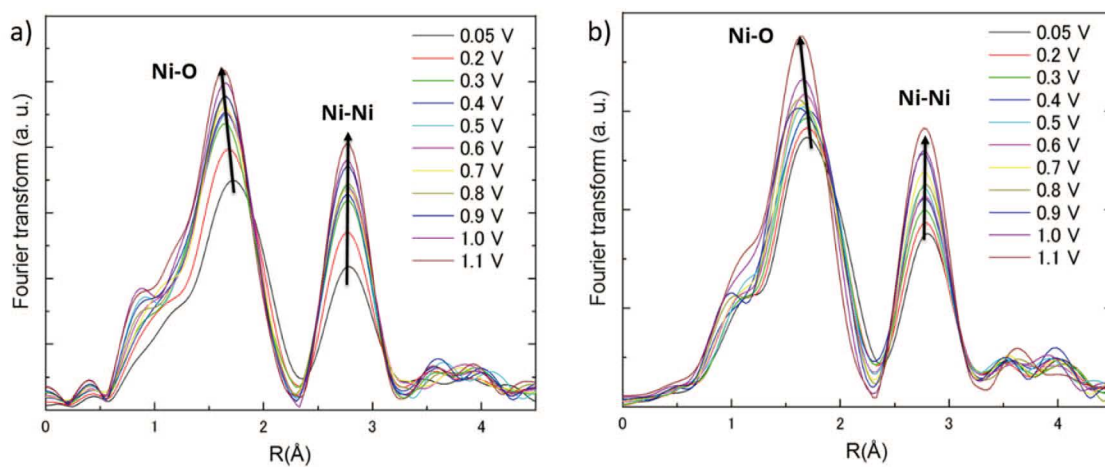


Fig. 3. Potential variations in Fourier transforms of Ni-K EXAFS (k-weights=2) for Pd-Ni/C in a) 1 M KOH, b) 1M KOH+0.1 M HCOOK

参考文献：

- [1] J. S. Filhol, M. Neurock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 402 (2006).
- [2] Y. Cao, Z.-X. Chen, *Surf. Sci.* **600**, 4572 (2006).
- [3] M. Todorova, K. Reuter, M. Scheffler, *J. Phys. Chem. B* **108**, 14477 (2004).
- [4] J. Zhang, *et. al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1441 (2009).
- [5] A. O. Pereira, C. R. Miranda, *Appl. Surf. Sci.* **288**, 564 (2014).
- [6] M. Morishita, *et. al.*, *Electrochemistry* **76**, 802 (2008).
- [7] T. Sakamoto, *et. al.*, *J. Electrochem. Soc.* **163**, H951 (2016).