

**In-situ XAFS による Pd 系触媒における  
ギ酸酸化反応の高活性化要因解明**  
**In-situ XAFS Study on Enhanced Formate Oxidation Activity  
on Pd and Pd-related Catalysts**

苑 秋一<sup>a</sup>、宋 哲昊<sup>a</sup>、松本 匡史<sup>a</sup>、高尾 直樹<sup>a</sup>、今井 英人<sup>a</sup>  
田巻 孝敬<sup>b</sup>、Anil Kumar Gopinathan<sup>c</sup>、山口 猛央<sup>b</sup>  
Qiuyi Yuan<sup>a</sup>、Chulho Song<sup>a</sup>、Masashi Matsuoto<sup>a</sup>、Naoki Takao<sup>a</sup>、Hideto Imai<sup>a</sup>、  
Takanori Tamaki<sup>b</sup>、Anil Kumar Gopinathan<sup>c</sup>、Takeo Yamaguchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)日産アーク、<sup>b</sup>東京工業大学、<sup>c</sup>(株)ノリタケカンパニーリミテッド  
<sup>a</sup>NISSAN ARC Ltd., <sup>b</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>c</sup>Noritake Co., Ltd

直接ギ酸塩溶液型アルカリ燃料電池の開発を目指し、高活性な Pd 系アノード触媒開発を進めている。触媒反応の詳細を理解し、開発指針を得るため、in-situ XAFS 測定を実施した。得られたデータから、触媒反応の素過程に影響を与える水の電気化学酸化やギ酸塩酸化反応に伴う O 種 (O または OH) や CO 種等の表面吸着種の生成や吸着構造の変化を解析した。これまで、アルカリ溶液中では確認されなかった CO 被毒を示唆する結果が得られ、それを低減させることが触媒活性の増大に有効であると考えられる。

**キーワード：** 燃料電池、ギ酸酸化反応、Pd 触媒、CO 吸着、in-situ XAS

**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塩燃料電池の開発が必要である。本研究では、ギ酸塩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実現する開発指針を得ることを目的として放射光を用いた電気化学 in-situ XAFS により、CO や OH などの表面反応種の吸着挙動の電位依存性を観測することで、Pd 系触媒表面上におけるギ酸アニオン酸化反応メカニズムを解析した。

**実験：**

Pd K 吸収端の XAS 測定は、透過法で、SPring-8 BL14B2 において測定した。X 線光源は Si(311) 二結晶分光器によりミラー角度 1.7 mrad で単色化し、Rh コートミラーで高調波を除去した。試料前のスリットサイズは縦 1 mm×横 3 mm 角に調整した。入射光強度の計測には 50% Ar 及び 50% N<sub>2</sub> ガスで満たした 17 cm のイオンチャンバー、透過光強度の計測には 100% Ar ガスで満たした 31 cm のイオンチャンバーを用いて行った。得られた XAFS スペクトルの解析は Athena を用いて行った。

In-situ 測定は特性の電気化学 in-situ XAFS セルを用いて行った。試料電極は触媒を Nafion や水と混合した分散溶液をカーボン電極に滴下、乾燥して作製した。N<sub>2</sub> を飽和した 1 M KOH および 0.1 M HCOOK を混合した 1 M KOH 溶液中で、電極に電位を印加し、in-situ XAFS 測定を行った。

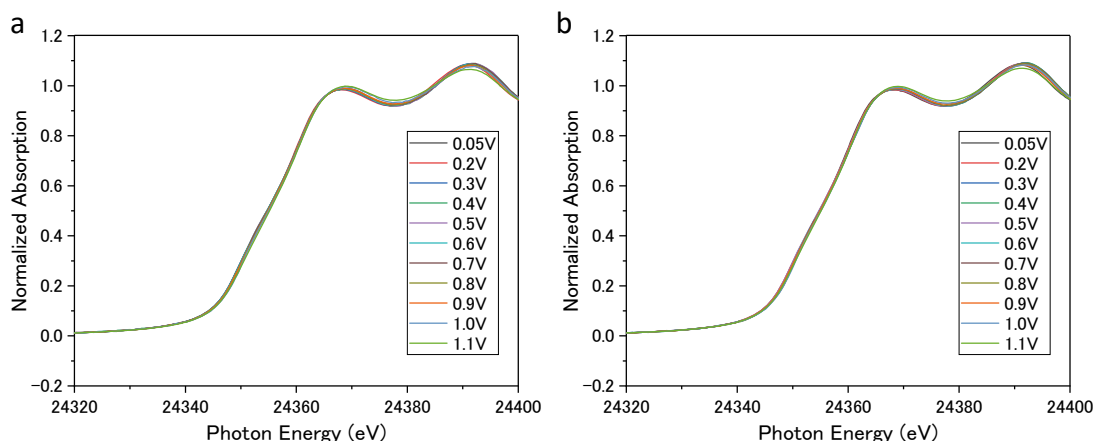


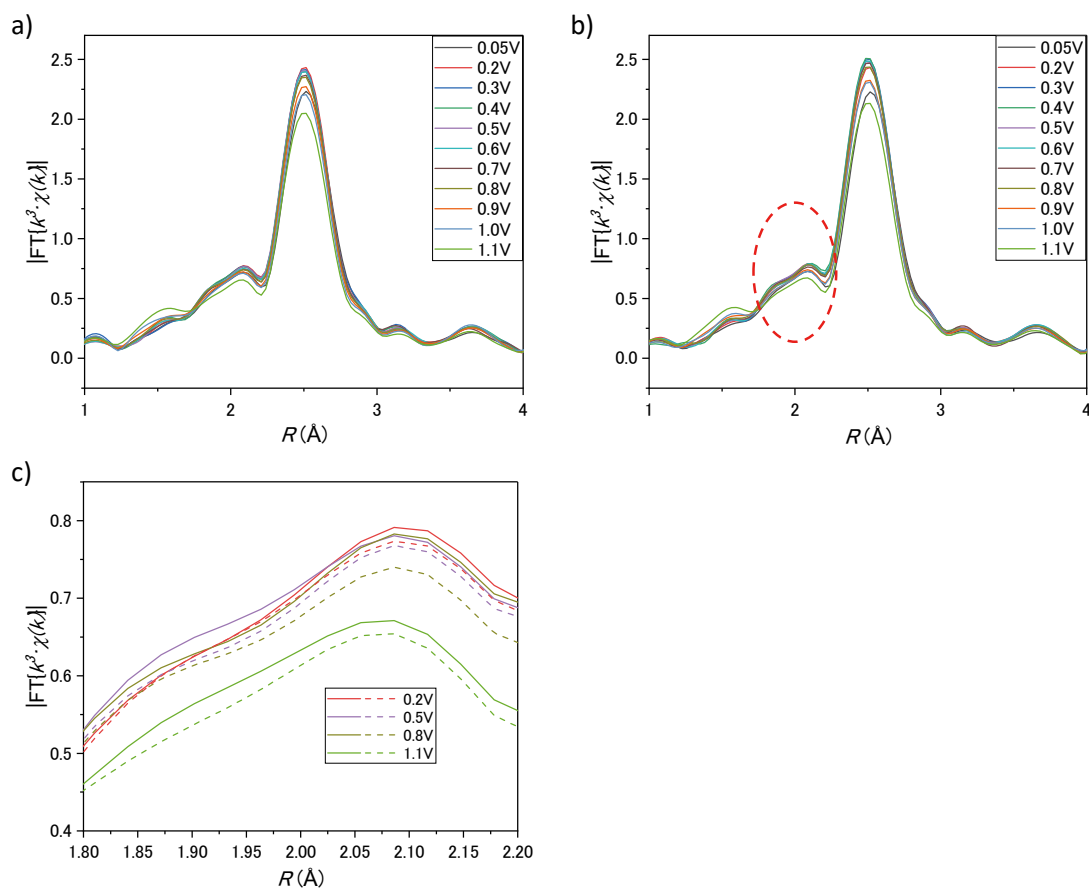
Fig.1 Potential depended XANES of Pd-K edge in a) 1 M KOH, b) 1 M KOH + 0.1 M HCOOK.

### 結果および考察：

Pd K 吸収端の XANES を図 1 に示す。KOH 及び KOH と HCOOK 混合液において、高電位で XANES スペクトルの高エネルギー側へのシフトが観察された。水の電気化学酸化及びギ酸塩酸化反応に伴う Pd ナノ粒子の電荷移動によると考えられる。EXAFS 振動のフーリエ変換により求めた動径分布関数の電位依存性を図 2 に示す。KOH 中（図 2a）において 2.5 Å 付近のピークは、2.1 Å 付近のサテライトピークと共に Pd-Pd 結合、1.5 Å 付近のピークは、O や OH の O 種との Pd-O 結合に帰属される[3-6]。電位が増加するにつれて Pd-Pd 結合の強度は減少し、Pd-O 結合の強度は増加していた。これは高電位につれて水の電気化学酸化 ( $\text{Pd} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pd-OH} + \text{e}^-$ ,  $\text{Pd-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pd-O} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ ) が進行し、Pd 表面への O や OH の吸着量が増加することにより、Pd-Pd 結合の配位数減少、Pd-O 結合の配位数増加を示していると考えられる。KOH と HCOOK 混合液中（図 2b）においては KOH 中と同様に高電位に伴い 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た。さらに、2.1 Å 付近のピークの強度が KOH 中よりも高くなっていることが確認された（図 2c）。CO 吸着で形成する Pd-CO 結合が 2.1 Å 付近に存在することから[7]、ギ酸塩酸化反応過程において Pd 表面にギ酸塩の分解により形成した CO 被毒が存在することが示唆される。これまで、アルカリ溶液中では、CO 吸着の影響がほとんどないと言われていたが、CO 被毒は存在し、それを低減させることが触媒活性の増大に有効であると考えられる。

### 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、Pd 触媒のギ酸塩酸化反応の反応機構を解析する。得られた基本的メカニズムより CO 被毒を低減させるなど高活性な触媒の開発指針につなげる。



**Fig.2** Potential depended Fourier transform of Pd-K edge EXAFS in a) 1M KOH, b) 1M KOH + 0.1 M HCOOK, c) comparison of a) dotted line and b) solid line at round 2.1 Å.

#### 参考文献：

- [1] G.-qiang Lu, A. Crown, A. Wieckowski: *J. Phys. Chem. B* **103**, 9700 (1999).
- [2] P. A. Christensen, A. Hamnett, D. Linares -Moya: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11739 (2011).
- [3] J. S. Filhol, M. Neurock: *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 402 (2006).
- [4] Y. Cao, Z.-X. Chen: *Surf. Sci.* **600**, 4572 (2006).
- [5] M. Todorova, K. Reuter, M. Scheffler: *J. Phys. Chem. B* **108**, 14477 (2004).
- [6] J. Zhang, *et. al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1441 (2009).
- [7] A. O. Pereira, C. R. Miranda: *Appl. Surf. Sci.* **288**, 564 (2014).