

I118

# シリカで被覆されたカーボンナノチューブ担持 Pd 触媒の PEFC カソード触媒への応用

(九大院工) ○ (正) 竹中 壮\*, (学) 薄 直人, (正) 松根英樹, (正) 岸田昌浩

**1. 緒言** 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) の普及が期待されている。現行の PEFC のカソード、アノード両極で炭素担持 Pt 触媒が利用されているが、Pt は高価なため、触媒の非 Pt 化が求められている。しかし PEFC 用電極触媒は酸性質の固体高分子電解質に接触し、またカソード触媒は高い正電位、酸化的雰囲気さらされるため、金以外のすべての金属は溶出する。そこで現行の PEFC では、これら厳しい条件下でも比較的安定な Pt が触媒活性成分として利用されている。これらの理由から、PEFC カソード触媒の非 Pt 化が困難になっている。

本研究室では、シリカで被覆された炭素担持 Pt 触媒の PEFC への応用を検討している。シリカ被覆 Pt 触媒は、Pt 粒子が絶縁体のシリカで被覆されているにも関わらず高い電極活性を示すと共に、この触媒中の Pt は優れた溶出耐性を示す。Pt 粒子を被覆するシリカ層が Pt 種のシリカ層外部への拡散を抑制したために、Pt が高い溶出耐性を示したと考えられる。本研究ではシリカでの被覆法を非 Pt 金属に応用し、高い溶出耐性を有する非 Pt カソード触媒の開発を試みた。触媒活性金属として Pd を利用した。

**2. 実験** 炭素担持 Pd 触媒は含浸法で調製した。炭素担体にはカーボンナノチューブ (CNT) を利用した。シリカ被覆 Pd/CNT ( $\text{SiO}_2/\text{Pd/CNT}$ ) は、3-アミノプロピルトリエトキシラン (APTES) とテトラエトキシラン (TEOS) の逐次的な加水分解を利用して調製した。これら Pd 触媒の電気化学活性および溶出耐性は、3 電極式電気化学セルを用いて評価した。

**3. 結果と考察** 図 1 には Pd/CNT および  $\text{SiO}_2/\text{Pd/CNT}$  の TEM 像を示した。両触媒の TEM 像で、直径 3 nm 程度の Pd 粒子が CNT 表面に担持されていることが分かる。また  $\text{SiO}_2/\text{Pd/CNT}$  の TEM 像から、CNT と Pd 粒子の表面が厚さ 3 nm のシリカ層で均一に被覆されていることを確認した。

図 2 には 3 電極式電気化学セル (電解質: 0.1 M  $\text{HClO}_4$ ) を用いて測定した Pd/CNT および  $\text{SiO}_2/\text{Pd/CNT}$  のサイクリックボルタモグラム (CV) を示した。またこれらの触媒の Pd の溶出耐性を評価するために、電極電位を 0.05~1.20 V (vs. RHE) 間で繰り返し変動し、その後 CV を測定した。溶出耐性試験前の Pd/CNT の CV では (図中, fresh), 0.05~0.3 V あたりに Pd 上への水素の吸着・脱離によるピークと、0.6~1.2 V あたりに Pd の酸化・還元によるピークが確認できる。こ

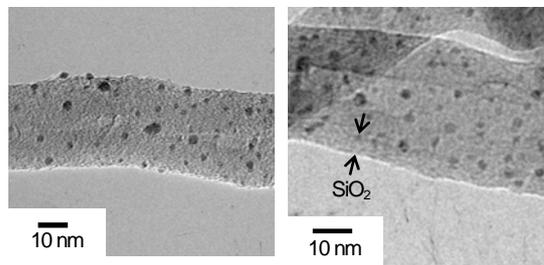


図 1. Pd/CNT (左) と  $\text{SiO}_2/\text{Pd/CNT}$  (右) の TEM 像。

れらの Pd に由来するピークは  $\text{SiO}_2/\text{Pd/CNT}$  の CV にも確認できた。したがって  $\text{SiO}_2/\text{Pd/CNT}$  中の Pd は電気化学的に活性であるといえる。次に溶出耐性評価試験後の CV に注目すると、電位変動を繰り返すにつれて Pd/CNT のピーク強度は激しく減少した。この結果は、電位変動中に Pd が溶出したことを示している。一方  $\text{SiO}_2/\text{Pd/CNT}$  では、200 サイクルまで電位変動を繰り返すことでピーク強度が増加し、その後ピーク強度は一定に保たれた。シリカで被覆することで Pd 種の溶出が抑制できたと考えられる。以上の結果より、シリカでの被覆を応用することで電極触媒の非 Pt 化が可能になると考えられる。

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

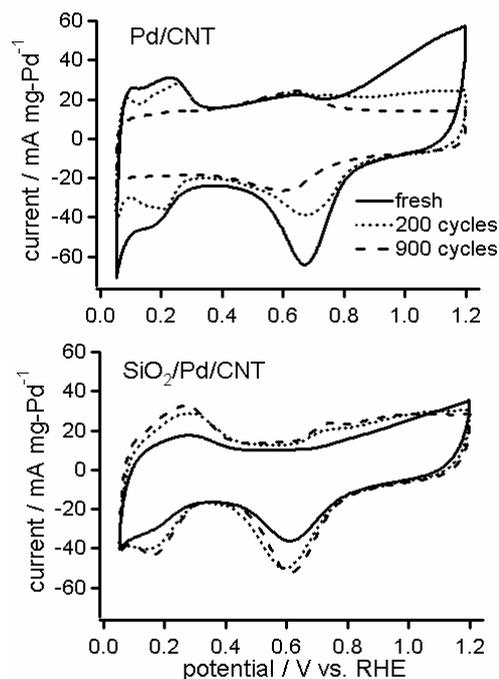


図 2. 溶出耐性試験前後の Pd/CNT および  $\text{SiO}_2/\text{Pd/CNT}$  の CV.  $\text{N}_2$  中、室温で測定。