

# XAFS による燃料電池用 PtRu 触媒の局所構造解析

小野貴弘<sup>1</sup>, 中川貴<sup>1</sup>, 仁谷浩明<sup>1</sup>, 本田祐介<sup>1</sup>, 山本孝夫<sup>1</sup>,  
大門英夫<sup>2</sup>, 黒部友紀子<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 阪大院工, <sup>2</sup> 日立マクセル(株)開発本部)

t-ono@mit.eng.osaka-u.ac.jp

**1. 緒言** 近年ノート PC や携帯電話をはじめとする携帯機器の小型化と多機能化が急速に進行している。これらの携帯機器を長時間連続駆動させるためには高い体積エネルギー密度を有する電池開発が必須である。直接メタノール型燃料電池(以下 DMFC)は体積エネルギー密度が現行のリチウムイオン電池の約 10 倍と高く次世代高容量電池として注目されている。しかし DMFC ではメタノール酸化反応の活性化エネルギーが極めて高くその実効電池電圧は理論値である 1.2 V を大きく下回っている。したがってメタノール酸化触媒として使用されている PtRu の高活性化を図り実効電池電圧を引き上げることは DMFC を実用化させる極めて重要な技術課題である。我々は異なる条件でナノサイズの PtRu 触媒を合成し、XRD、XFR、XPS 分析および TEM 観察によりメタノール酸化活性との相関を調べてきた。しかし、これらの分析手法では触媒活性の差異を説明することができなかった。本研究では Pt 周囲の局所構造に関する知見を得るため XAFS 法を採用した。Pt 原子近傍の局所構造を解析して PtRu 触媒の微視的構造の違いを示し触媒活性との相関を考察する。

**2. 実験** エチレングリコールを還元剤とするポリオール法により、粒径 2 ~ 10 nm の PtRu 触媒を合成した。エチレングリコールにカーボン担体、Pt(acac)<sub>2</sub>、Ru(acac)<sub>3</sub> およびホスフィン酸ナトリウム(燐供給源)を混合後、硫酸水溶液を添加して合成系内の pH を調整した。窒素気流中 200 °C で 4 時間還流しカーボン担体上に触媒を還元析出させた。pH の違い、ホスフィン酸ナトリウムの有無により 3 種類の PtRu 触媒を合成した。30 mg の触媒と 25 vol.% のメタノールを含む 1 mol/l の硫酸水溶液を建浴し、Linear Sweep Voltammetry(LSV)によりアノード分極特性を調べ、触媒のメタノール酸化活性を評価した。Pt-L 端 XAFS 測定には高エネルギー加速器研究機構大型放射光施設 PF ビームライン BL7C を使用した。モノクロメータに Si(111)面を使用し、透過法、室温で計測した。 $I_0$  と  $I$  の測定に電離箱を用いた。 $I_0$  測定用に N<sub>2</sub>(85 %) + Ar(15 %)を、 $I$  測定用には Ar(100 %)を使用した。デチューンにより高次光を除去した。FEFF7 により計算した位相シフトと後方散乱因子および平均自由行程の理論値を用いて逆フーリエ空間でカーブフィッティングして解析を行った。Pt-Pt 結合および Pt-Ru 結合の 2-shell によるカーブフィッティングを実施した。

**3. 結果** 図 1 に pH 3 と pH 5.5 および燐(P)を添加して合成した触媒の LSV 測定結果を示す。図から、pH 3 で合成した PtRu 触媒 1 は低電位からメタノール酸化電流が観測され、pH 5.5 で合成した PtRu 触媒 2 に比較して高いメタノール酸化活性を有していることが分かる。両者の触媒について XRD、XPS、XFR 分析および TEM 観察を行ったが、顕著な差異は見出せなかった。図 2

に PtRu 触媒の Pt-L 端 XAFS スペクトルから計算した動径分布関数、表 1 に PtRu 触媒の Pt-L 端 EXAFS 解析で決定したパラメータを示す。Pt-Ru 結合の配位数は PtRu 触媒 1 で 1.4、PtRu 触媒 2 で 0.60 と算出された。この結果は pH 3 で合成した PtRu 触媒 1 では pH 5.5 で合成した PtRu 触媒 2 に比べ、Pt 原子と Ru 原子がより均一に合金化していることを示している。PtRu 触媒においてメタノール酸化反応は Pt 原子上で進行する。Ru はメタノール酸化活性を持たないが、酸化反応の過程で Pt 原子表面に化学吸着する一酸化炭素を二酸化炭素に酸化除去する作用を有している。したがってメタノール酸化活性を高めるためには、PtRu 合金触媒中で Pt および Ru 原子を近接させて存在させることが必要と考えられる。LSV 測定により pH 3 で合成した PtRu 触媒 1 は pH5.5 で合成した PtRu 触媒 2 よりも高活性を示し、EXAFS 解析により pH 3 で合成した PtRu 触媒 1 では pH 5.5 で合成した触媒 2 に比較して Pt 原子近傍に存在する Ru 原子数が多いことが示された。これらの結果はメタノール酸化反応における Pt と Ru の触媒機構を説明したバイファンクショナルメカニズムを支持するものと考えられる。

次に燐を添加した PtRuP 触媒 3 と PtRu 触媒 2 を比較した結果、Pt-Pt 結合の配位数は PtRuP 触媒 3 で 3.4、PtRu 触媒 2 で 5.9 と算出された。これは PtRuP 触媒 3 の粒径が PtRu 触媒 2 に比較して減少したことを示唆している。TEM 観察から、PtRuP 触媒 3 の粒径は 2 nm、PtRu 触媒 2 の平均粒径は 4 nm であることが確認され、EXAFS 解析結果と対応した。PtRuP 触媒 3 では粒径減少により触媒比表面積が増大し、その結果反応サイトが増加してメタノール酸化活性が向上したと考えられる。

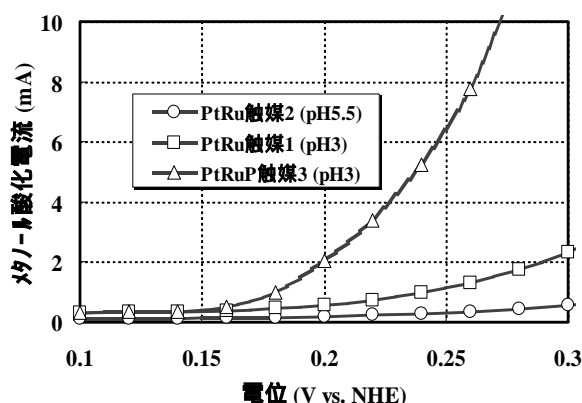


図 1 アノード分極特性

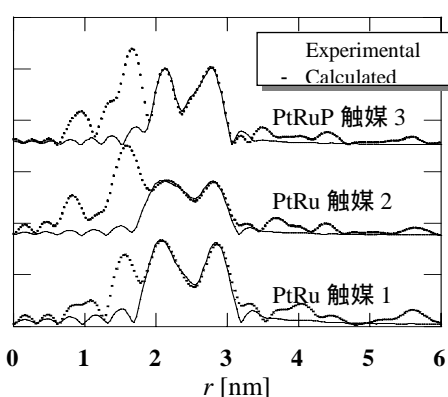


図 2 Pt-L 端動径分布関数とフッティングカーブ

表 1 PtRu 触媒の Pt-L 端 EXAFS 解析により決定したパラメータ

	触媒	$E_0$ [eV]	距離 $r$ [nm]	配位数 $N$	$\sigma^2$ [nm <sup>2</sup> ]	R-factor
Pt-Pt 結合	PtRu 触媒 1	5.1	0.273	6.2	$6.5 \times 10^{-5}$	0.0015
	PtRu 触媒 2	5.1	0.272	5.9	$7.1 \times 10^{-5}$	0.020
	PtRuP 触媒 3	0.33	0.266	3.4	$1.0 \times 10^{-4}$	0.0070
Pt-Ru 結合	PtRu 触媒 1	3.4	0.271	0.60	$3.3 \times 10^{-5}$	0.0015
	PtRu 触媒 2	3.4	0.270	1.4	$5.0 \times 10^{-5}$	0.020
	PtRuP 触媒 3	0.85	0.264	0.24	$2.3 \times 10^{-5}$	0.0070