

XAFS による PtRu ナノ粒子触媒の局所構造解析

Local Structural Analysis of PtRu Nanoparticle Catalyst by XAFS Technique

本田裕祐¹⁾, 小野貴弘¹⁾, 仁谷浩明¹⁾, 小泉亜希子¹⁾, 中川貴¹⁾, 大門英夫²⁾, 黒部友紀子²⁾, 山本孝夫¹⁾
(阪大院工¹⁾, 日立マクセル (株) 開発本部²⁾)

Abstract : Nanosized PtRu catalysts deposited on carbon support were synthesized by a polyol process. The PtRu catalyst prepared at pH 3.0 indicated higher catalytic activity for methanol oxidation than prepared at pH 5.5. They were analyzed by the X-ray absorption fine structure (XAFS). The results showed that the pH of the precursor solution affects the substructure of the PtRu nanoparticles; that Pt and Ru atoms are well randomized in the pH 3.0 sample than in the pH 5.5 sample.

【緒言】近年ノート PC や携帯電話をはじめとする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の開発が必須である。直接メタノール型燃料電池(以下 DMFC)はこの密度が現在主流のリチウムイオン電池より約一桁高く、次世代の電池として注目されている。DMFC のアノード(陽極)触媒としては、Pt の CO 被毒を防ぐために PtRu 触媒が用いられるが、メタノール酸化反応時の活性化エネルギーが高く、さらなる高活性化が望まれている。我々は、合成条件(pH)が異なるナノサイズの PtRu 触媒が異なるメタノール酸化活性 (0.6 V vs. NHE でのメタノール酸化電流密度が約 1.6 倍) を示すことを見出したが、XRD、XRF、XPS 分析および TEM 観察では、PtRu 粒子の結晶構造や粒径に大きな差異は認められなかった。本研究では、XAFS 法による局所構造解析を用いてナノサイズ PtRu 触媒粒子の微視的構造を評価し触媒活性との相関を考察した。

【実験】エチレングリコールを還元剤とするアルコール還元法により 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)₂、Ru(acac)₃を混合後、硫酸水溶液により合成系内の pH を 3.0 または 5.5 に調整した。窒素気流中 200°C で 4 時間還元して 2 種類の PtRu 触媒を合成した。得られた触媒の Pt の L_{III} 端と Ru の K 端 XAFS 測定を行った。

【結果と考察】表に PtRu 触媒の Pt-L_{III} 端と Ru-K 端 EXAFS 解析結果を示す。pH 5.5 で合成した触媒の Pt-Ru 結合の配位数 0.9 に比べて pH 3.0 のものは 1.5 と大きな値を示した。この結果は、pH 3.0 の触媒が、pH 5.5 の触媒と比較して Pt 原子近傍に存在する Ru 原子数が多いことを示し、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。

表 PtRu 触媒の EXAFS 解析により得られたパラメータ

Sample	Edge	Coordination species				ΔE_0 [eV]	σ^2 [nm ²]	R-factor
		Pt		Ru				
		R [nm]	N	R [nm]	N			
pH 3.0	Pt-L _{III}	0.273	4.2	0.272	1.5	5.3	5.2×10^{-5}	0.0288
	Ru-K	0.272	1.7	0.268	5.8	-6.2	6.1×10^{-5}	0.0060
pH 5.5	Pt-L _{III}	0.274	5.3	0.272	0.9	5.0	6.2×10^{-5}	0.0114
	Ru-K	0.272	0.8	0.267	5.1	-6.8	6.6×10^{-5}	0.0055

¹⁾ Yusuke Honda, Takahiro Ono, Hiroaki Nitani, Akiko Koizumi, Takashi Nakagawa, Takao Yamamoto: Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan.

²⁾ Hideo Daimon, Yukiko Kurobe: Development & Technology Division, Hitachi Maxell Ltd., 6-20-1 Kinunodai, Yawara-mura, Tsukuba-gun, Ibaraki 300-2496, Japan.