

XAFS による PtRu ナノ粒子触媒の局所構造と触媒活性との相関の評価(1)

○小泉亜希子¹, 仁谷浩明¹, 小野貴弘¹, 中川貴¹, 本田裕祐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)²)

a-koizumi@mit.eng.osaka-u.ac.jp

1.緒言 水素ガスへの改質が不要な直接メタノール型燃料電池(以下 DMFC)は、小型で軽量、高エネルギー密度を有する等の様々な利点から、携帯機器への実用化に向けて開発されている。しかし DMFC ではメタノール酸化反応における活性化エネルギーが高く、その実効電圧が理論値の 1.2 V を大きく下回るという問題がある。したがって DMFC の実用化には、メタノール酸化触媒として使用する PtRu の高活性化を図り実効電圧を引き上げることが必要不可欠である。触媒の高活性化には粒子を微細化し、反応表面積を増加させることが有効であるため、我々は PtRu にリン(P)を添加することで粒径の減少を狙った。これまで、リン添加率を変化させナノサイズの PtRu 触媒を合成し、XRD、XRF、XPS 分析および TEM 観察による触媒の構造とメタノール酸化活性との相関を調べてきた。しかし、これらの手法では触媒活性の差異を説明できなかった。そこで本研究では、Pt および Ru についての XANES の実験結果を解析し、得られた各 PtRu 触媒の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アルコール還元法により、粒径 2~10 nm の PtRu 触媒を合成した。エチレングリコールに Pt(acac)₂、Ru(acac)₂ およびホスフィン酸ナトリウムを混合後、硫酸水溶液を滴下して pH を 3 に調整した。その後、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。組成と還流時間の違いにより 5 種類の PtRu 触媒を合成した。触媒のメタノール酸化活性として、アノード分極特性を Linear Sweep Voltammetry(LSV)により評価した。この時 30 mg の PtRu 触媒と 25 vol.%のメタノールを含む 1 mol/l の硫酸水溶液を混合し超音波分散させたものを用いた。触媒の形態と分散状態は、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。Pt-L_{III}端 XAFS 測定は KEK-PF BL-7C にて、また Ru-K 端 XAFS 測定は SPring-8 BL19B2 にて透過法、室温で行った。共にモノクロメータとして Si(111)を用い、I₀と I の強度は電離箱で測定した。電離箱のガスは Pt-L_{III}端測定では I₀測定用に N₂(85%)+Ar(15%)を、I 測定用に Ar(100%)を使用し、Ru-K 端測定では I₀測定用に N₂(50%)+Ar(50%)を、I 測定用に Ar(75%)+Kr(25%)を使用した。解析は Victoreen の式によるバックグラウンド除去後、規格化した標準試料、各触媒の XANES スペクトルの比較により行った。

3.結果 LSV 測定の結果を図 1 に示す。最も高活性であった試料 E のメタノール酸化電流値は最も低活性であった試料 A の約 6 倍であった。図 2 は試料 E の TEM 写真である。試料 B~E は粒度分布、粒径ともほぼ一致しており、平均粒径は約 2 nm であった。これに対し、リンを添加せずに合成した試料 A は粒径が 2~10 nm とばらつきが認められた。このことは合成段階でリンを添加することにより PtRu ナノ粒子の粒径が小さくなったことを示している。図 3(a), (b)はそれぞれ各試料の Pt-L_{III}端、Ru-K 端 XANES スペクトルである。それぞれの試料中の Pt と Ru の原

子価を見積もるために標準試料のスペクトルを線形結合したものでカーブフィッティングを行った。Pt の標準試料は Pt^0 , $K_2Pt^{2+}Cl_4$, $Pt^{4+}O_2$ とし、Ru の標準試料は Ru^0 , $Ru^{3+}Cl_3$ and $Ru^{4+}O_2$ とした。解析結果を表 1 に示す。この結果からすべての試料において Pt より Ru の価数が大きいことがわかった。また、触媒活性が高い試料ほど Ru の価数が大きい傾向が見られた。XRD 測定では酸化物の回折ピークが得られていないことから、ナノ粒子の表面に露出している原子が酸素と結合していると考えられる。よって Ru の価数が高いということはより多くの Ru がナノ粒子の表面に露出しているということである。このことが PtRu のメタノール酸化活性の向上に影響を及ぼしたものと考えられる。

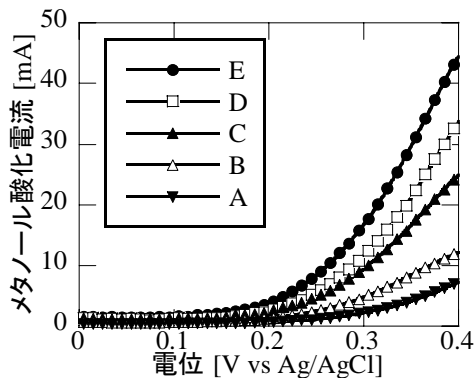


図 1. LSV 測定結果

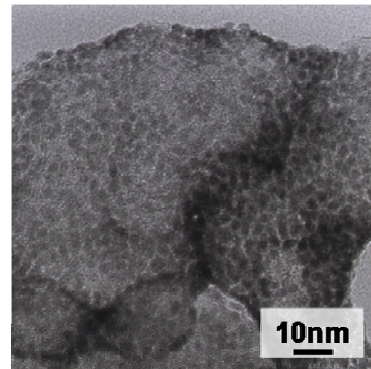


図 2. 試料 E の TEM 写真

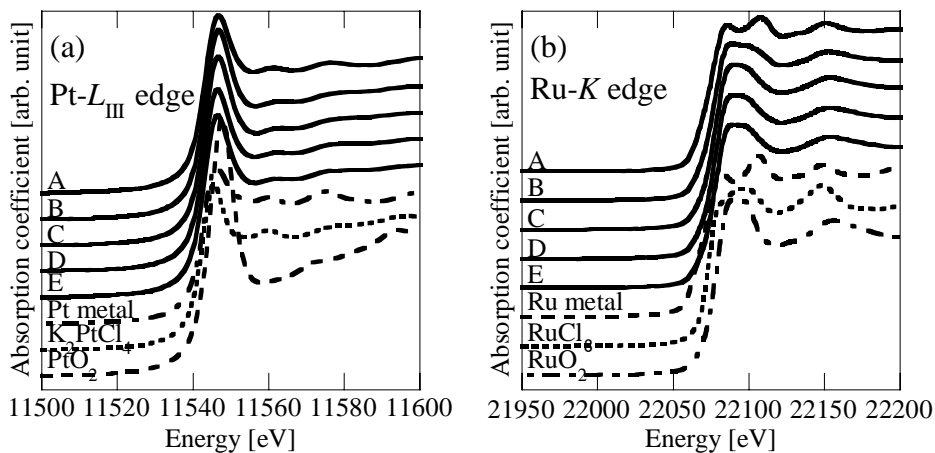


図 3. XANES 測定結果(a)Pt- L_{III} 端、(b)Ru- K 端

表 1. XANES 解析結果.

| 試料 | Pt- L_{III} 端 | | Ru- K 端 | |
|----|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|
| | Pt 0 : Pt $^{2+}$: Pt $^{4+}$ | 平均原子価 | Ru 0 : Ru $^{3+}$: Ru $^{4+}$ | 平均原子価 |
| A | 0.78 : 0.03 : 0.19 | 1.1 | 0.63 : 0.04 : 0.33 | 1.4 |
| B | 0.38 : 0.30 : 0.32 | 0.82 | 0.35 : 0.02 : 0.63 | 2.6 |
| C | 0.28 : 0.40 : 0.32 | 1.9 | 0.20 : 0.07 : 0.73 | 3.1 |
| D | 0.44 : 0.25 : 0.31 | 2.1 | 0.19 : 0.06 : 0.75 | 3.2 |
| E | 0.41 : 0.35 : 0.24 | 1.7 | 0.21 : 0.07 : 0.72 | 3.1 |