

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(2)

○仁谷浩明¹, 小野貴弘¹, 中川貴¹, 小泉亜希子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)
h-nitani@mit.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】 直接メタノール型燃料電池(DMFC)は燃料として水素ガスを用いないことから、可搬性に優れており、携帯電子機器や電気自動車などの次世代電源として注目されている。しかし、現在のDMFCではアノードでのメタノール酸化反応の活性化エネルギーが高く、その実効電池電圧は熱力学的な理論起電力である 1.2 V を大きく下回っている。したがって、DMFC 実用化への最重要課題の一つは、アノードに用いられている PtRu 触媒の高活性化である。我々はリン(P)添加により PtRu 触媒を微粒子化し、合成された PtRuP 触媒が高活性を示すことを報告した^[1]。PtRu 触媒の高活性化をさらに進めるためには、PtRu 触媒の活性がどのようなメカニズムで決定されているかを明らかにする必要がある。本研究では、ナノサイズ粒子においても原子レベルで詳細な構造情報が得られる EXAFS 解析を用い、合成した触媒粒子の内部構造を調べ、触媒活性との相関を検討した。

【実験】 Pt と Ru の供給源に Pt(acac)₂、Ru(acac)₃、触媒担体としてカーボンナノ粒子(Vulcan XC72R)を用い、アルコール還元法によってナノ粒子 PtRu 触媒を合成した。P 源としてホスフィン酸ナトリウム(NaPH₂O₂)を合成系内に添加した。合成したナノ粒子触媒のメタノール酸化活性を Linear Sweep Voltammetry (LSV) で評価した。触媒の粒径、結晶構造、組成をそれぞれ TEM、XRD、XRF で評価した。EXAFS 測定に関しては、Pt の L_{III} 端測定を SPring-8 のビームライン BL19B2 で、Ru の K 端測定を KEK-PK のビームライン BL-7C で行った。すべての測定を室温、大気中で行い、入射および透過 X 線強度を電離箱で測定した。

【結果】 LSV 測定の結果、合成した触媒のメタノール酸化活性は触媒 E が最も高く、D、C、B の順番に低くなり、A が最も低活性であった。XRD 測定の結果、すべての触媒は fcc 構造の Pt に基づくブロードなピークを示し、Ru の hcp 構造由来のピークは観測されなかった。一方、XRF 測定では 20 at.% 以上の Ru がすべての触媒に認められた。したがって、触媒粒子内の Pt はある程度の大きさで存在して XRD による回折を起こし、Ru は回折を与える十分な大きさで存在していないと推測される。また、P を添加して合成した PtRu 触媒では数 at.% の P が検出され、触媒内に P が共存していることが示された。

得られた Pt-L_{III} 端および Ru-K 端 EXAFS 振動 $\chi(k)$ の解析には EXAFS 解析ソフトウェア Artemis 0.8.007 および FEFF 7.02 を用い、配位種を Pt, Ru, O とした 3 シェルの理論 EXAFS 解析を行った。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機構^[2]では、Pt に化学吸着した CO が隣接する Ru 上の OH 基によって酸化除去されるため、Pt-Ru 結合の数が重要である。そこで、EXAFS 解析から得られた配位数を用い、次のような指標を定義した。 $P_{Pt} = N_{Pt-Ru} / (N_{Pt-Pt} + N_{Pt-Ru})$ 、 $P_{Ru} = N_{Ru-Pt} / (N_{Ru-Pt} + N_{Ru-Ru})$ 。これらの指標は Pt と Ru 原子からなる金属結合 (Pt-Pt, Ru-Ru, Pt-Ru 結合) の中で、Pt-Ru 結合の割合を示している。各試料の P_{Pt} 、 P_{Ru} と触媒活性との関係を図 1 に示す。 P_{Pt} と触媒活性との相関関係は認め

られないが、 P_{Ru} との間に高い相関があることが分かる。我々はポリオール法を用いてPtイオンとRuイオンを還元し、PtRu触媒を合成した。PtイオンとRuイオンでは、標準還元電位が異なり($Pt^{2+}/Pt = 1.18$ V, $Ru^{3+}/Ru = 0.69$ V)、PtイオンがRuイオンよりも還元されやすい。したがって、還元反応の初期段階でPtイオンが優先的に還元されてナノ粒子核を形成した後、RuイオンがPt核の周囲に還元され、PtRuナノ粒子が生成されると考えられる。ポリオール法による還元では、中心がPtリッチ、表層がRuリッチのコア・シェルタイプのナノ粒子が生成されると予測される。このコア・シェル構造では、ほとんどのRuが表層に存在するため、Ru-K端EXAFS解析はPtRuナノ粒子表面の構造情報を反映する。反対にPt-L_{III}端EXAFS解析は主にPtRuナノ粒子のコア部分の構造情報を反映し、表面構造には鈍感となる。触媒反応は粒子表面で進行するため、触媒表面の微細構造がその活性を左右する。コア・シェル構造に基づく P_{Ru} と触媒活性との相関は、高いメタノール酸化活性を示す触媒は触媒表層にPt-Ru結合数が多いことを示す。また、PtRuナノ粒子の直径が2 nmで試料Bと同じ組成であるならば、シェル部分は約0.3 nmの厚みと計算され、その厚さはおよそRu原子一層に相当する。したがって、XRD測定ではRu層からのX線回折は実質的に起こらず、コア部分であるPt部分からの回折のみが観測されたと考えられる。さらに、Ru-O結合の配位数がPt-O結合のものより大きいことも、大部分のRu原子が表面に存在するコア・シェル構造で説明できる。EXAFS解析により、高活性触媒では表層に存在するRuとPtとの金属結合割合が高くなっていることが示された。このモデルはPtに近接したRuがPtの助触媒になり得ることを説明するバイファンクショナル機構を実験的に支持し、今後、Pt-Ru結合数を一層増大させる合成手法の開発が望まれる。

表 EXAFS カーブフィッティングによって決定したパラメータの最適値

試料	Pt 配位		Ru 配位		O 配位		σ^2 [Å ²]	ΔE_0 [eV]	R-factor	
	R [Å]	N	R [Å]	N	R [Å]	N				
Pt L _{III} 端	A	2.74	4.3	2.73	1.7	2.01	1.3	0.0050	6.6	0.008
	B	2.72	1.9	2.72	1.2	2.01	2.2	0.0044	7.2	0.011
	C	2.73	2.0	2.73	0.9	2.01	2.3	0.0058	7.9	0.017
	D	2.73	2.6	2.73	0.7	2.01	2.3	0.0053	7.1	0.026
	E	2.73	2.8	2.73	0.9	2.00	1.9	0.0053	6.8	0.025
Ru K 端	A	2.73	1.9	2.68	6.7	1.99	0.8	0.0067	-6.3	0.012
	B	2.71	2.1	2.68	2.9	2.00	2.6	0.0069	-5.7	0.022
	C	2.73	1.7	2.68	1.5	2.02	3.4	0.0077	-1.8	0.051
	D	2.73	1.8	2.68	1.0	2.02	3.5	0.0077	-1.1	0.047
	E	2.73	2.2	2.67	1.0	2.02	3.3	0.0073	-5.0	0.046

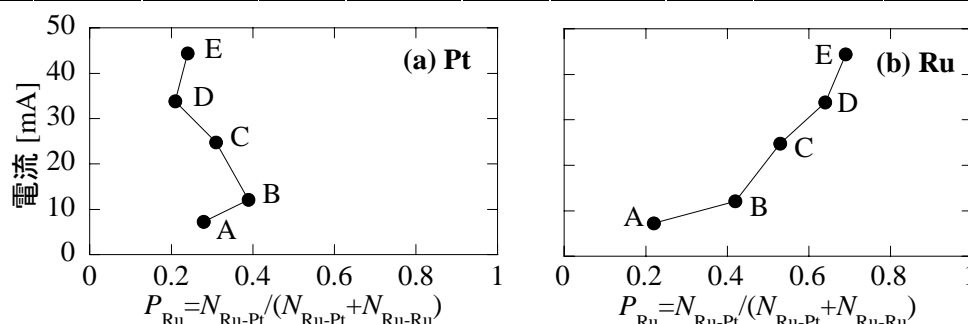


図1 各触媒の P_{Pt} , P_{Ru} とメタノール酸化電流(@0.4V)との関係

【参考文献】 [1] H. Daimon and Y. Kurobe, *Catal. Today*, **111**, 182 (2006).

[2] M. Watanabe and M. Motoo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **60**, 267 (1975).