

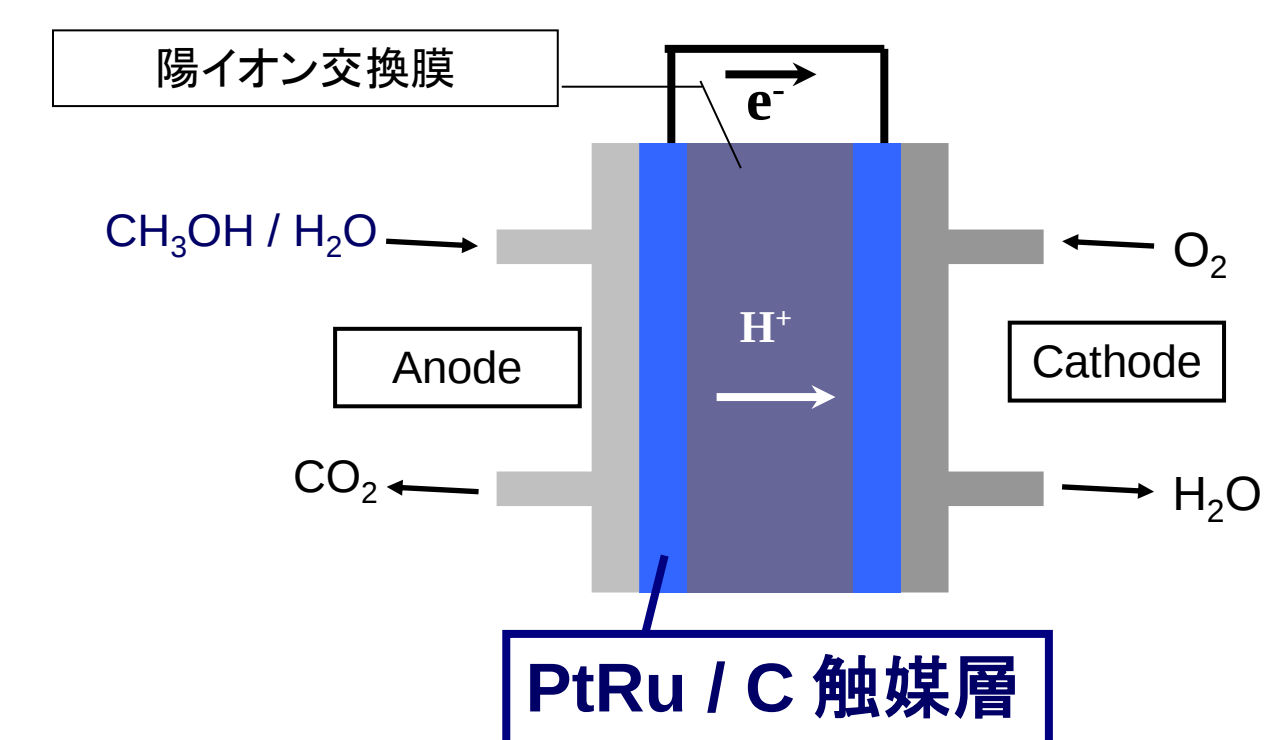
電子線還元法で合成したPtRu/C 触媒の局所構造解析と触媒活性

OU-07

○景山 悟¹, 山本 孝夫¹, 中川 貴¹, 清野 智史¹, 大門 英夫²¹ 阪大院工, ² 日立マクセル

背景

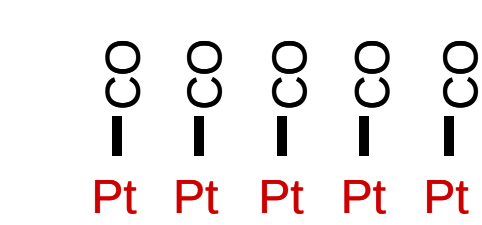
DMFC触媒層における課題



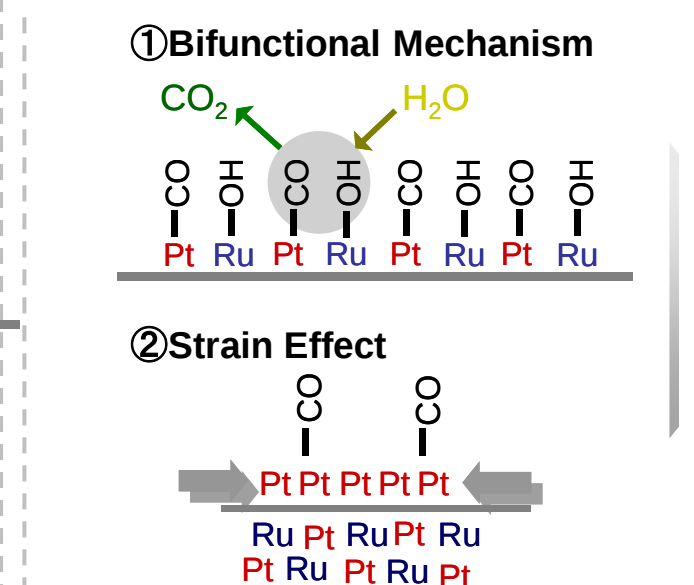
アノード触媒に高価なPtRuを使用

触媒活性の向上によるPtRu使用量の削減

活性低下の原因

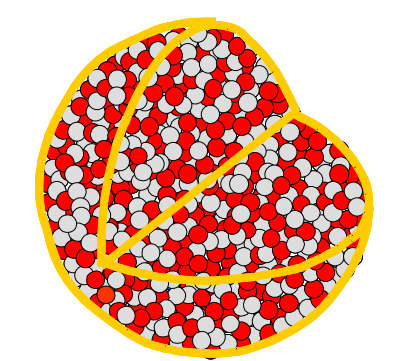


PtのCO被毒を防ぐ機構



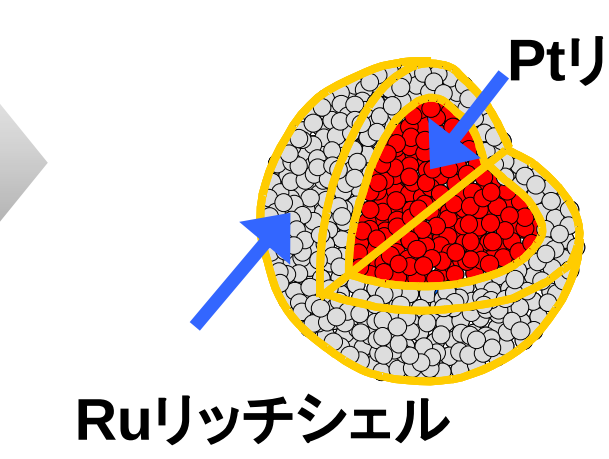
高活性が期待できる構造

ランダム合金



通常の液相法による構造

Ptリッチコア/Ruリッチシェル



研究目的

酸化還元準位の序列により、Ptリッチコア/Ruリッチシェル構造をとる

電子線照射によるPtRuランダム合金の合成

高活性なPtRu/Cを得るため、以下について調べる必要

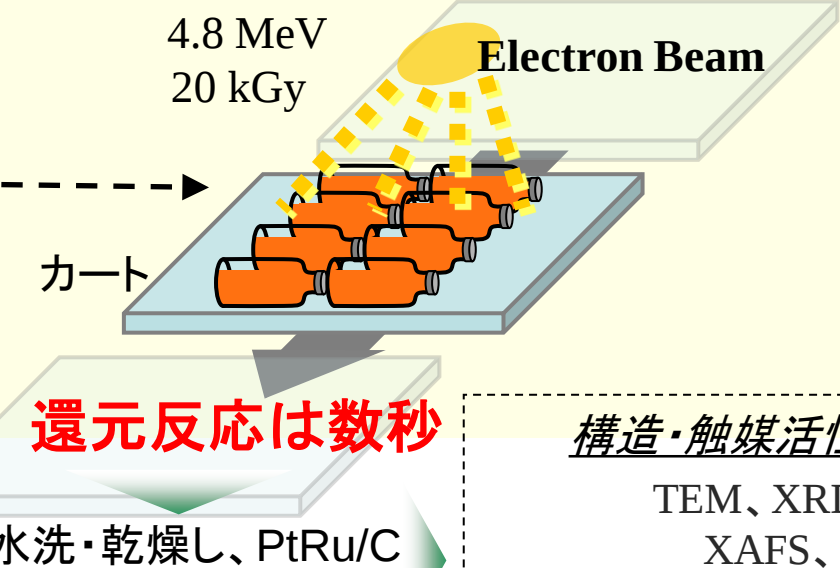
✓ 合成条件がPtRu局所構造に与える影響

✓ PtRu局所構造がメタノール酸化活性に与える影響

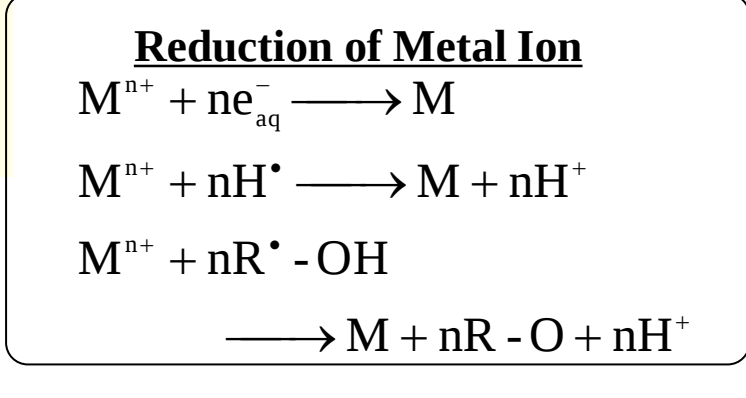
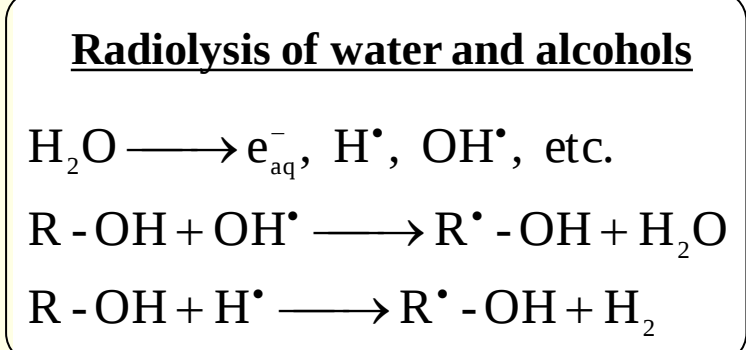
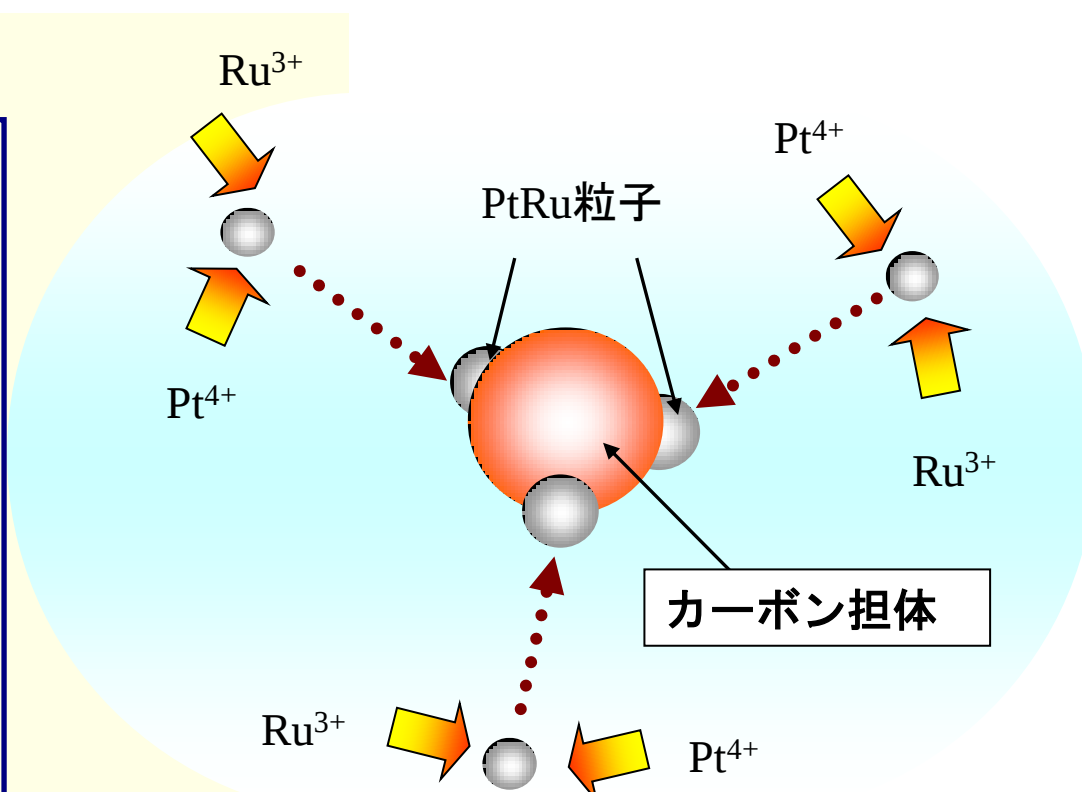
XAFSによるアプローチ

電子線還元法による合成

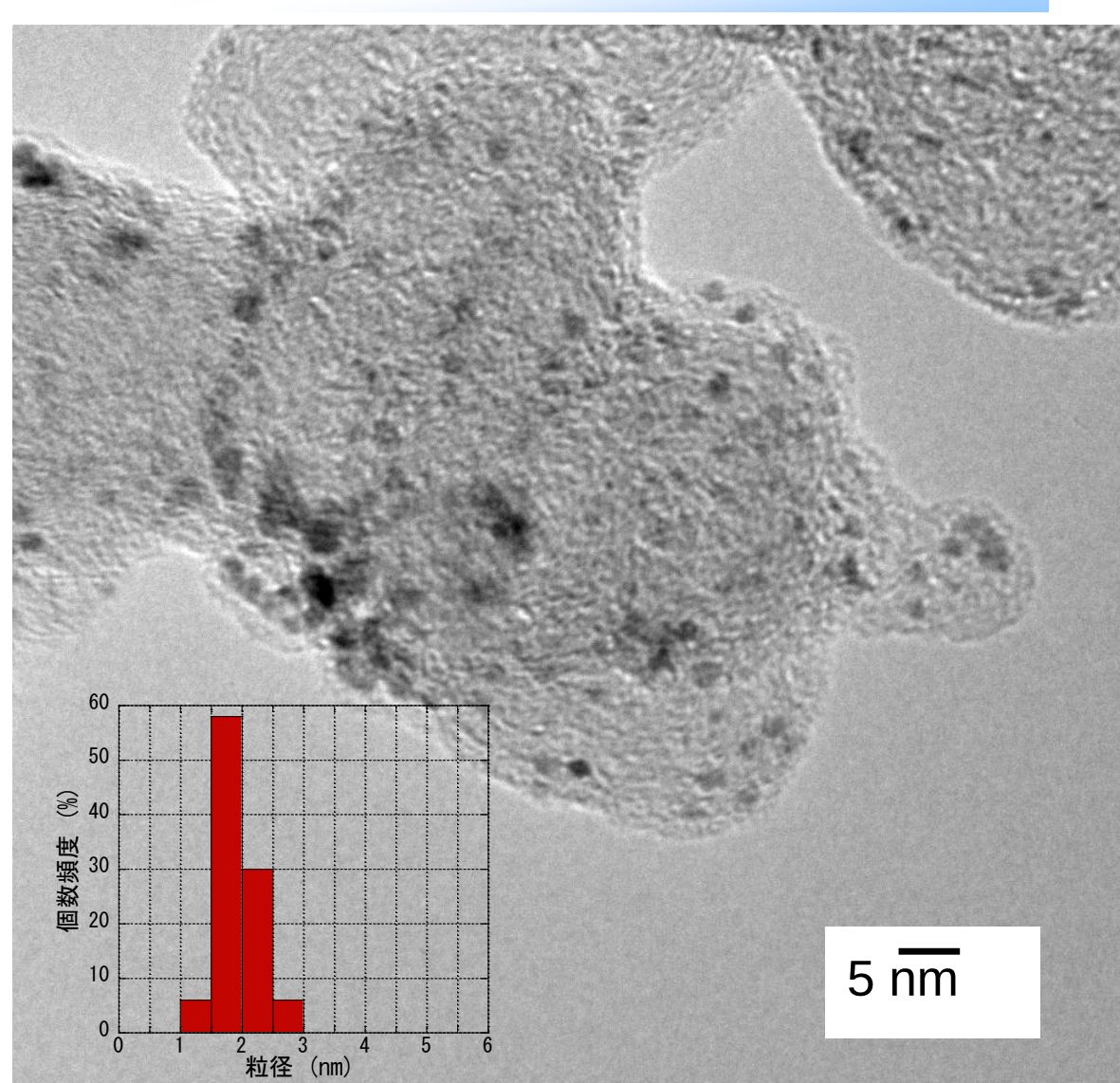
- 担体
 - ✓ カーボンナノ粒子 (Vulcan XC-72R)
- 金属イオン水溶液
 - ✓ H₂PtCl₆・6H₂O : 0.5 mM
 - ✓ RuCl₃・nH₂O (n=1~3) : 0.5 mM
 - PtRu重量 : 10 wt. %
- 添加剤
 - ✓ DL-酒石酸 (錯化剤) : 1 mM~6 mM ← 合成パラメータ
 - ✓ ホスフィン酸ナトリウム (微粒子化剤) : 0.5 mM
 - ✓ 水酸化ナトリウム (pH調整剤) : pH 7
 - ✓ 2-プロパノール (還元補助剤) : 125 mM



還元反応は数秒

構造・触媒活性評価
TEM, XRD, XAFS, LSV (Linear Sweep Voltammetry)

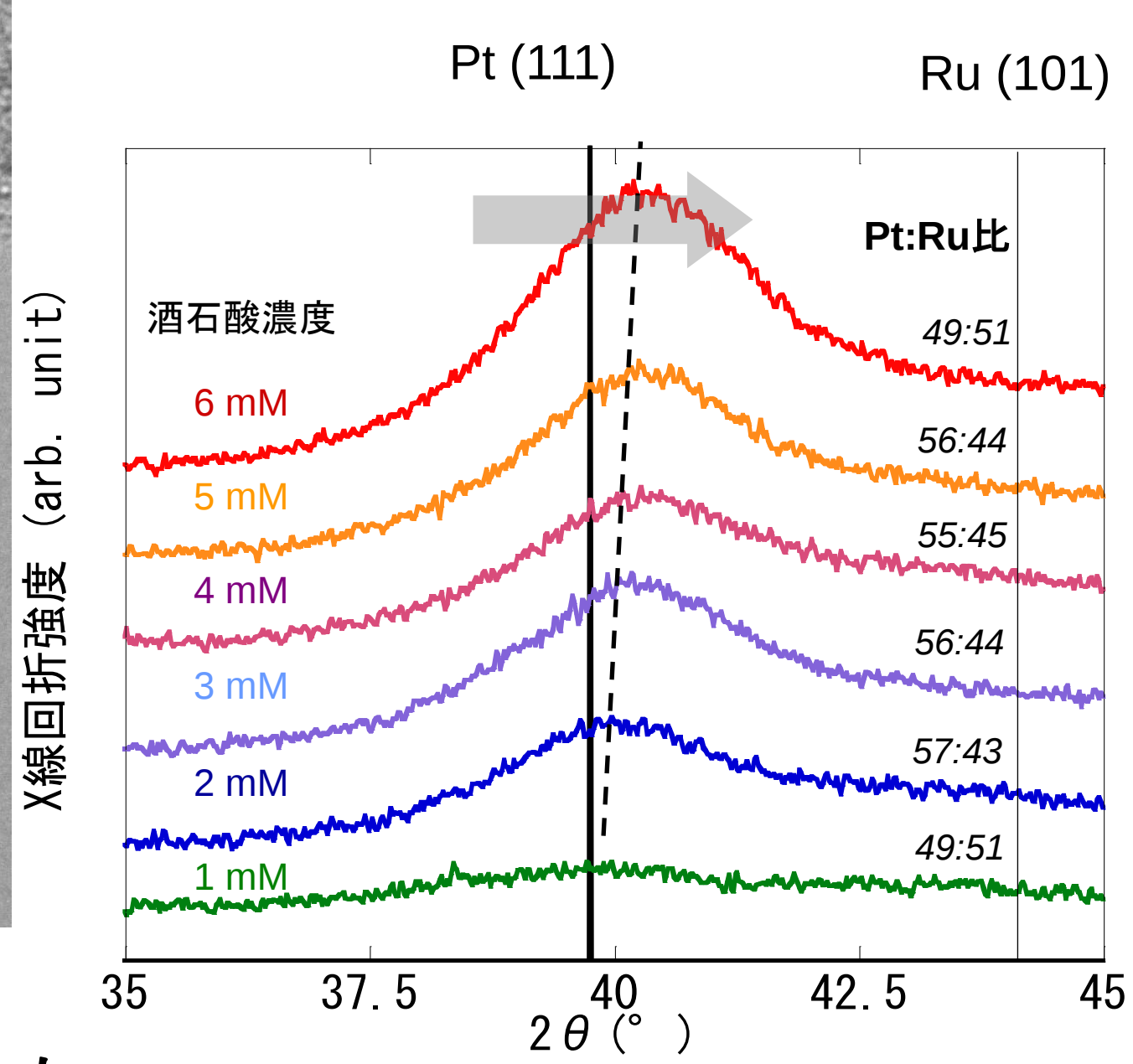
TEM観察



平均粒径2 nm程度の粒子が得られた

構造評価

XRD、XRF分析



DL-酒石酸添加量の増加に伴うPt (111) 面のピークシフト

Pt 結晶格子の縮小

合金化の促進

局所構造 (配位状態) の情報

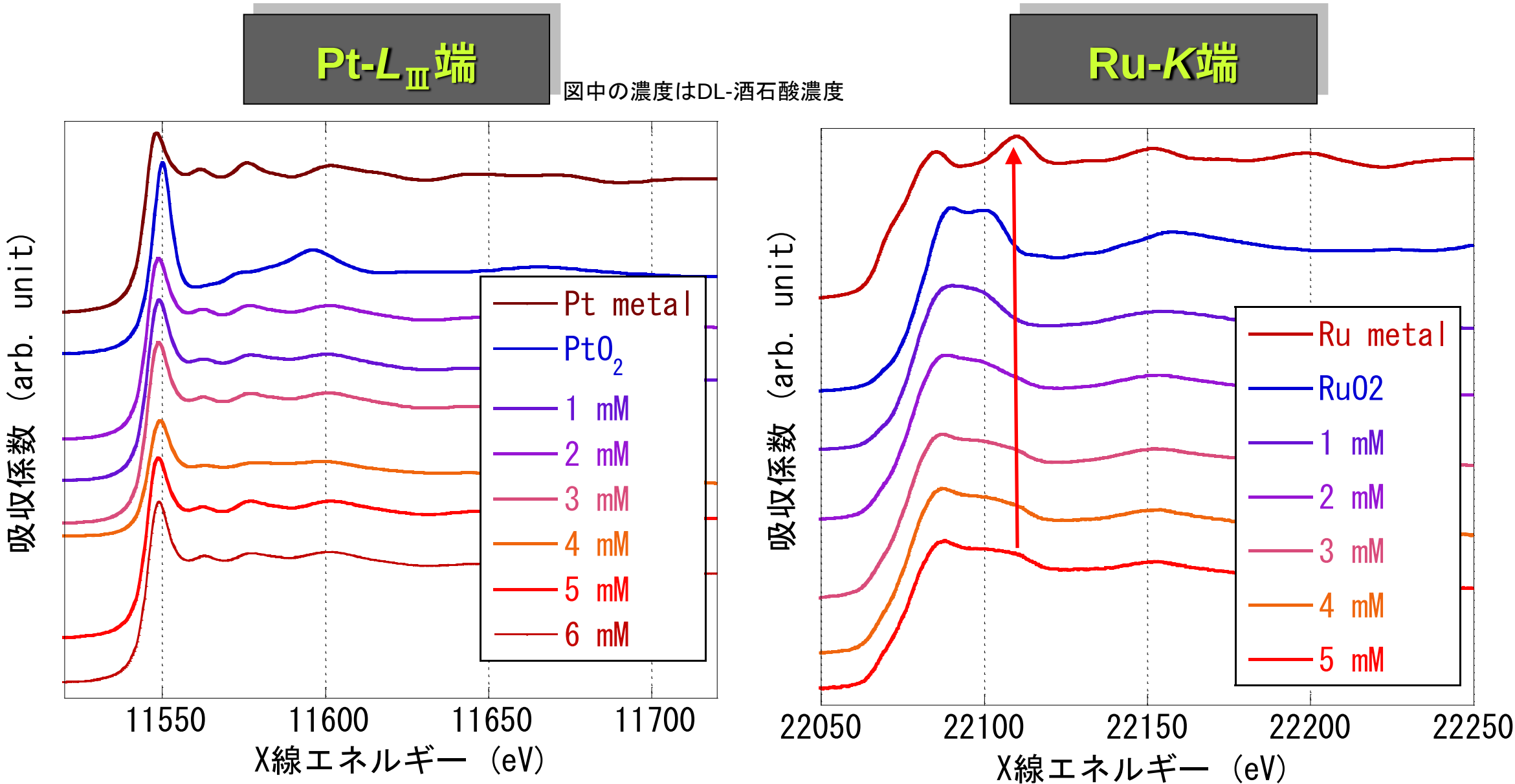
XAFS解析により評価

XAFSによる局所構造解析

✓ Pt-L_{III}端: Photon Factory 光束ラインBL9Cにて測定。モノクロメーターにSi(111)面を使用し、高次光は60%デチューンにより除去。

✓ Ru-K端: SPring-8 光束ラインBL14B2にて測定。モノクロメーターにSi(311)面を使用し、高次光はRh コートミラーにより除去。

XANES



いずれの試料もPtは金属状態に近い

DL-酒石酸濃度の増加に伴い、Ruは酸化物から金属状態に近付いている

✓ Ptは比較的内部に局在

✓ Pt-L_{III}端スペクトルはPt内部構造を反映

✓ DL-酒石酸濃度の増加に伴い、

粒子内部に存在するRuの割合が増加

EXAFS解析 (第一近接原子)

Pt-L _{III} 端	N _{Pt-Pt} :PtへのPtの配位数, N _{Pt-Ru} :PtへのRuの配位数, N _{Pt-O} :PtへのOの配位数 表中の濃度はDL-酒石酸濃度					
	1mM	2mM	3mM	4mM	5mM	6mM
N _{Pt-Pt}	5.2	6.6	5.8	6.6	5.7	4.2
N _{Pt-Ru}	0.1	0.5	1.0	0.8	1.0	0.9
N _{Pt-O}	2.0	1.7	0.8	1.3	1.0	1.2
P _{Pt}	0.02	0.07	0.15	0.10	0.15	0.18

Ru-K端	N _{Ru-Ru} :RuへのRuの配位数, N _{Ru-Pt} :RuへのPtの配位数, N _{Ru-O} :RuへのOの配位数					
	1mM	2mM	3mM	4mM	5mM	6mM
N _{Ru-Ru}	—	2.8	3.2	3.1	3.0	—
N _{Ru-Pt}	—	1.2	1.9	0.6	2.1	—
N _{Ru-O}	—	4.6	4.0	6.4	3.4	—
P _{Ru}	—	0.30	0.37	0.16	0.41	—

ペアリングファクター: P_{Pt}, P_{Ru}

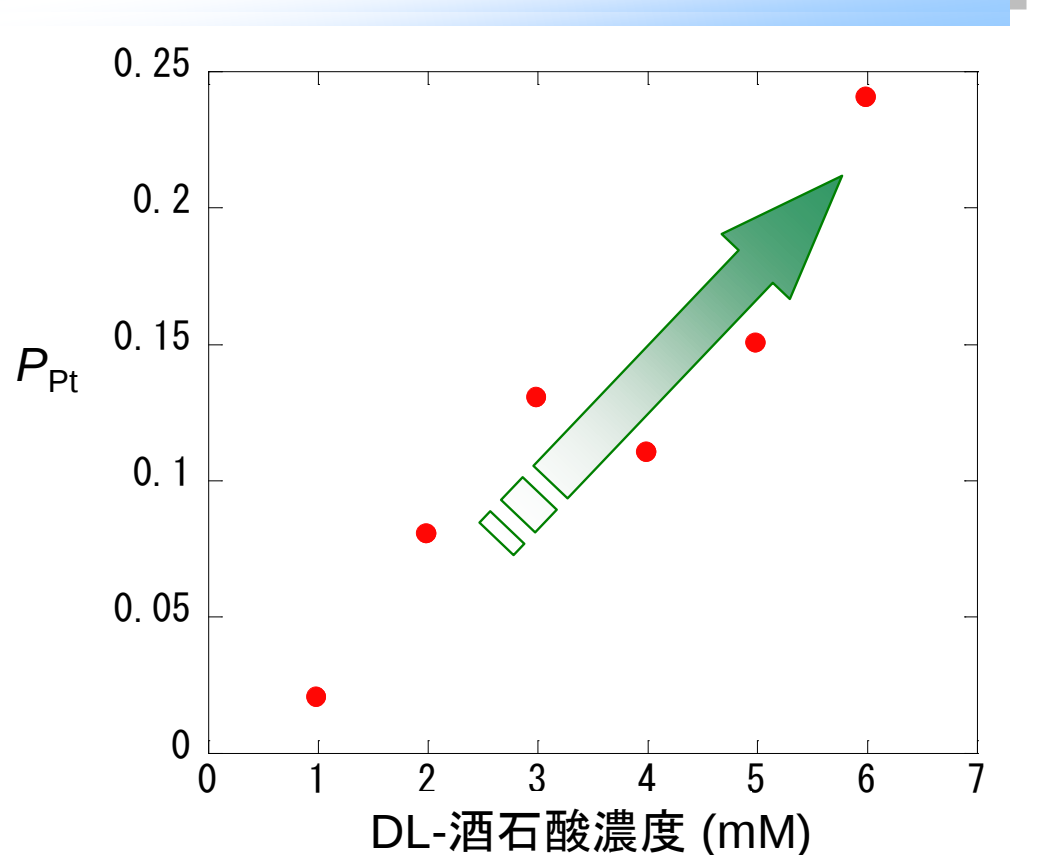
Pt原子周辺にRu原子が存在する割合

$$P_{\text{Pt}} = \frac{N_{\text{Pt-Ru}}}{N_{\text{Pt-Ru}} + N_{\text{Pt-Pt}}}$$

Ru原子周辺にPt原子が存在する割合

$$P_{\text{Ru}} = \frac{N_{\text{Ru-Pt}}}{N_{\text{Ru-Pt}} + N_{\text{Ru-Ru}}}$$

PtRu局所構造の変化



DL-酒石酸濃度 低 → 高

P_{Pt} 小 → 大

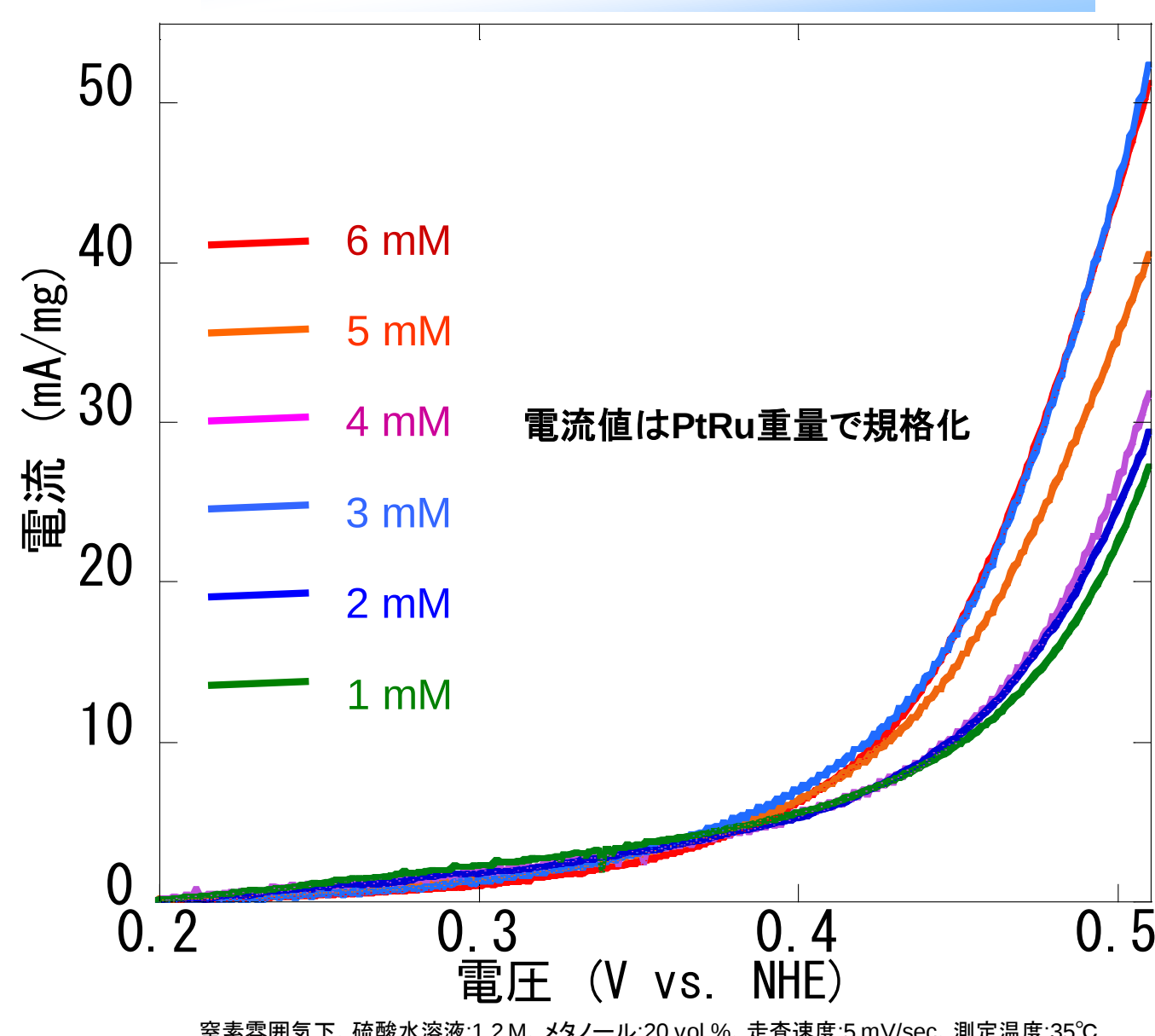
局所構造



DL-酒石酸濃度の調整により、PtRu粒子内部の合金化を制御

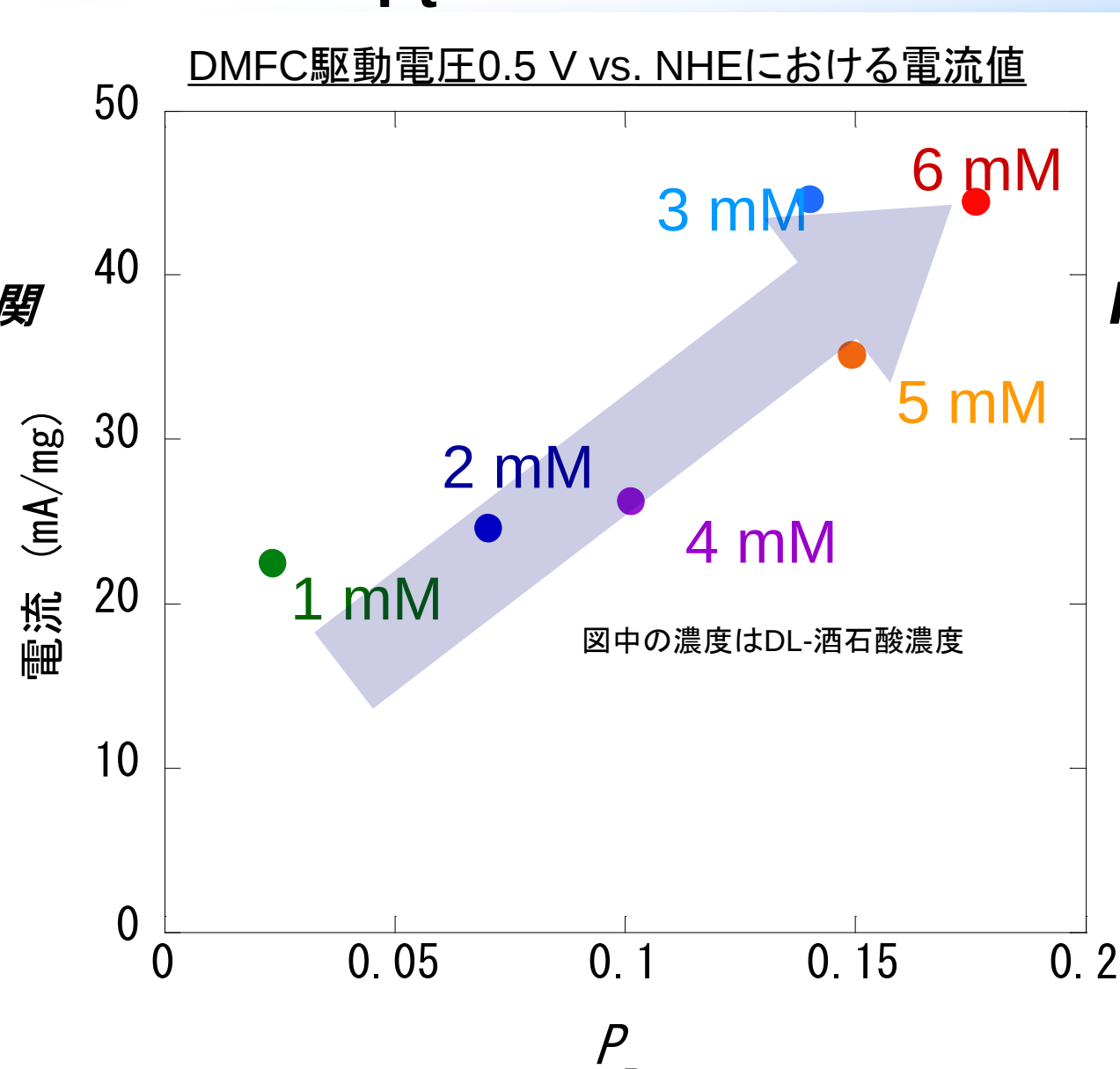
メタノール酸化活性試験

LSV



メタノール酸化活性とEXAFS解析結果との相関

P_{Pt}とメタノール酸化電流との相関

P_{Pt}の増加に伴い電流値が増加

ランダム合金に近付くほどメタノール酸化活性が向上

総括

- ✓ 電子線還元法によりPtRu/Cの合成に成功
- ✓ PtRu/Cの局所構造をXAFSにより解析
- ✓ DL-酒石酸濃度の調整により、PtRu粒子内部の合金化を制御
- ✓ ランダム合金化が進むにつれて、メタノール酸化活性が向上
- ✓ 放射光を用いることで、XRDでは得られないPtRu局所構造の情報が得られた

謝辞

日本電子照射サービス株式会社関西センターの上野浩二氏に、電子線照射の際にご協力頂きました。

日立マクセルの小野寺大剛氏に電気化学測定の際、多大なご助言を頂きました。

この研究の一部は、科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究(2007-2009年)により行われました。