

溶存気体の異なる水溶液中で合成した直接エタノール型燃料電池の
アノード触媒用 Pt-SnO₂/C の構造評価
Structure Analysis of Pt-SnO₂/C Anode Catalyst for Direct Ethanol Fuel
Cell Synthesized Under Different Dissolved Gas Conditions

中川 貴, 清野 智史, 岡崎 倫久, 大竹 宏明, 久保田 千尋, 山本 孝夫

Takashi Nakagawa, Satoshi Seino, Tomohisa Okazaki, Hiroaki Otake, Chihiro Kubota, Takao Yamamoto

大阪大学
Osaka University

直接エタノール型燃料電池用触媒として注目されている PtSn 系ナノ粒子を電子線還元法を用いて合成した。水溶液中の溶存酸素量を操作することで、強力な還元種である水と電子の収量を変化させたところ、Pt と Sn の析出状態が異なるナノ粒子が得られた。XAFS 測定により、合成した触媒中で Pt は主に金属、Sn はすべて SnO₂ として存在することを明らかにした。得られた構造の違いを電子線還元法における金属イオンの還元挙動と還元した粒子の担持機構から議論した。

キーワード： Pt、Sn、XAFS、触媒

背景と研究目的：

カーボン担体に Pt と SnO₂ を担持した触媒は、固体高分子型燃料電池の一種である直接エタノール型燃料電池のアノード触媒として有望視されている[1]。先行研究では Pt が主触媒、SnO₂ が助触媒として機能し、Pt と SnO₂ の界面が高活性とされている。しかし、その微細構造と触媒活性との相関は未だ明らかになっておらず、担持した Pt と SnO₂ の析出状態を明らかにすることが必要である。しかし、担体上の析出状態を変化させることやその微細構造の解析は困難であった。

本研究では、電子線還元法を用いてカーボン上に Pt と SnO₂ を担持した触媒を合成した。本法を用いた合金やコアシェルナノ粒子の合成は Belloni によって報告されている[2]。しかし、金属と酸化物の合成は報告例が少ない。我々は電子線を照射する溶液の溶存気体雰囲気を変化させることで、Pt と SnO₂ の接触を制御することを試みた。接触の度合いは走査透過電子顕微鏡と EXAFS を用いて観察し、放射線化学の観点から議論した。

実験：

電子線照射還元法によりカーボン担体に Pt と SnO₂ を担持した触媒を調製した。溶存気体を変化させていない試料(PtSn/C_air)と、Ar を溶存させた試料(PtSn/C_Ar)それぞれにおいて Sn/Pt 比の異なる試料を合成し、微細構造を XAFS 法で調べた。Pt-L_{III}端及び Sn-K 端の XAFS 測定を、SPring-8 ビームライン BL14B2 で、透過法により行った。モノクロメータは、Sn-K 端では Si(311)、Pt-L_{III} 端には Sn(111)を使用した。予め合成した PtSn/C 触媒粉末を直径 7 mm のペレットに形成し、カプトンテープで固定し測定した。

結果および考察：

組成分析結果より、電子線還元法によって全ての試料に Pt と Sn が担体上に担持したことを確認した。全ての試料で Pt 担持量は約 6 wt%であった。図 1 に示す X 線回折結果より、全ての試料について Pt は金属、Sn は SnO₂ の位置にピークを確認した。ピーク位置がシフトしていなかったことから、Pt と Sn は合金化していないことがわかった。透過電子顕微鏡(TEM)観察では、全ての試料で平均約 4 nm の Pt 粒子がカーボン担体に担持された構造が観察された。代表的な画像と粒径分布を図 2 に示す。図 3(a)、(b)に調製した触媒と参照試料の Pt-L_{III}端及び Sn-K 端 XANES スペクトルをそれぞれ示す。図 3(b)では、以前蛍光法で測定した試料と比較するため、蛍光法で測定した参照試料のスペクトルも示す。調製した PtSn 粒子のスペクトルは、Pt が金属と酸化物の混合物、Sn は SnO₂であることを示した。電子線還元法では水溶液中の金属イオンは一度金属状態に

まで還元される。先行研究において、Pt ナノ粒子の場合に表面が酸化することが報告されている [3] ことから、今回合成した触媒では Pt は粒子表面が、Sn は粒子全体が水溶液中の溶存酸素によって酸化されたことでそれぞれの酸化物が観察されたと考えられる。

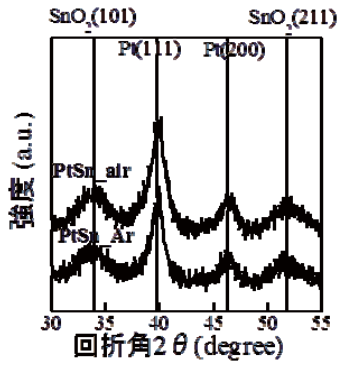


図 1. PtSn/C ナノ触媒の X 線回折パターン

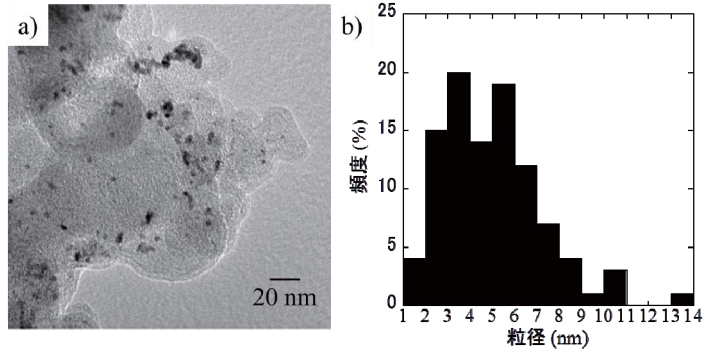


図 2. PtSn/C ナノ触媒の(a) TEM 画像と(b)Pt 粒子の粒度分布

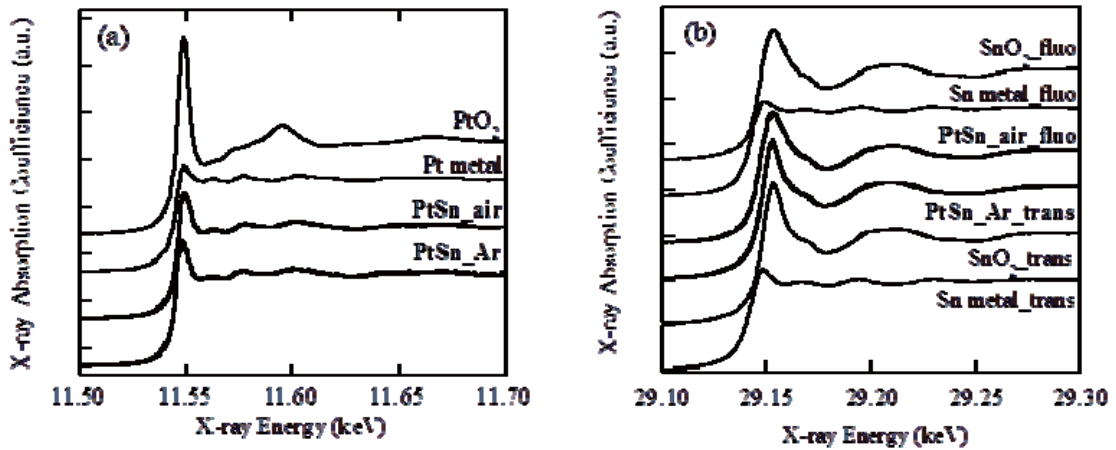


図 3. PtSn/C ナノ触媒の(a)Pt-L_{III} 端、(b) Sn-K 端 XANES スペクトル

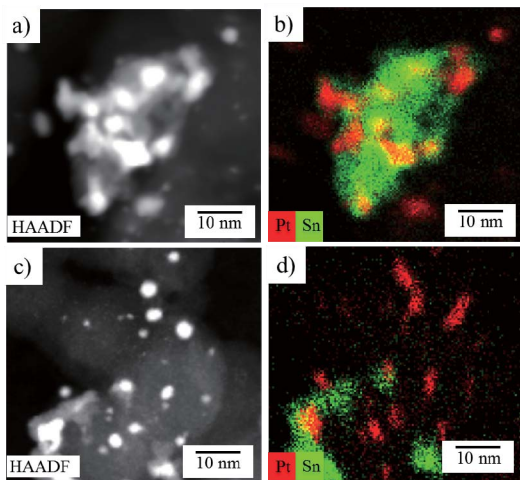


図 4. PtSn/C_{air} の(a) HAADF 像と(b)その EDX PtSn/C_{Ar} の(c) HAADF 像(d)その EDX

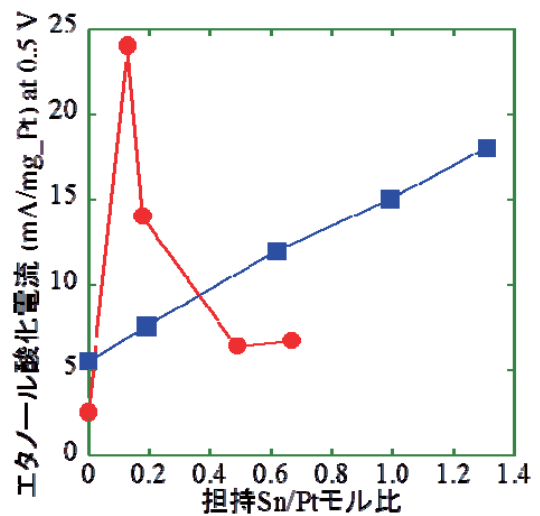


図 5. 担持 Sn/Pt 比と触媒活性(●)PtSn/C_{air}、(■)PtSn/C_{Ar}

図4に走査透過電子顕微鏡(STEM)観察結果を示す。Arガス置換を行わなかった試料(PtSn/C_air)ではPtとSnO₂が隣接する傾向が、Arガス置換を行った試料(PtSn/C_Ar)ではPtとSnO₂が離れて存在する傾向が観察された。図5に、担持したSn/Pt比と触媒活性のグラフを示す。PtとSnO₂が隣接するPtSn/C_airでは少ないSn添加で飛躍的に活性が向上するのに対し、PtとSnO₂が離れて存在するPtSn/C_Arでは活性が向上するために多量のSn添加が必要ながわかった。

照射溶液の溶存気体雰囲気を変化させることでPtとSnの析出状態が異なった理由を考察する。電子線還元法では、強力な還元種である水和電子は溶存酸素によって捕捉されることが報告されている[4]。そのため、air試料では還元種量が少なくなり、電子線照射後もPtがイオンとして存在しやすい。Ptイオンと金属状態のSnが接触することで酸化還元電位の序列に応じた置換反応が生じ、PtとSnO₂が隣接したと推定した。

今後の課題：

X線回折結果より、PtとSnは合金を形成していないことを確認したが、Pt/SnO₂界面の微細構造は明らかになっていない。今後EXAFS解析を行うことによって微細構造や触媒活性とPt及びSnの配位数との相関を調べる。

参考文献：

- [1] L. Jiang et al., *Electrochim. Acta*, **50**, 5384 (2005).
- [2] J. Belloni, *Catal. Today*, **113**, 141 (2006).
- [3] T. Tanaka et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38-1**, 30 (1999).
- [4] R. J. Woods, A. K. Pikaev, *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, Wiley-Interscience, New York, 1993, p.169.