

# 燃料電池アノード触媒の XAFS 解析

## XAFS Studies on DMFC Anode Catalysts

実施課題番号：2005B0902 使用ビームライン：BL19B2

梅 武<sup>1\*</sup>、深沢 大志<sup>1</sup>、佐藤 高洋<sup>1</sup>、吉木 昌彦<sup>1</sup>、中野 義彦<sup>1</sup>、西野 潤一<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(株)東芝 研究開発センター、<sup>2</sup>(財)高輝度光科学研究センター

\*実験責任者

XAFS測定により燃料電池アノード触媒の元素状態、微細構造を調べた。PtRu触媒の完全合金化のために高い還元温度が必要であり、還元温度による結晶格子定数の変化は殆どないが、微細構造が異なると思われる。一方、PtSn系触媒では高い還元温度においてもSn-O結合が観測され、アモルファス状態のSn酸化物の存在が明らかになった。

### 背景

近年、メタノールを燃料とした直接型固体高分子燃料電池(DMFC)はノートパソコンや携帯電話など携帯機器の長時間駆動を実現できる次世代のモバイル用電源として盛んに開発されている。DMFC燃料電池の発電源はアノード電極触媒表面でのメタノール酸化反応とカソード電極触媒表面の酸素還元反応であるが、現状触媒の活性が低いため、理論電圧の半分ぐらいがロス(熱)となってしまう。DMFCシステムの究極の小型化には高活性触媒の開発が不可欠である。燃料電池触媒はナノ微粒子であり、その表面に起きる触媒反応はもとより、触媒微粒子自体も極めて複雑であり、触媒反応機構及び触媒設計が残念ながら未だに確立されていない。本研究は大型放射光施設Spring-8の利用によって、DMFC燃料電池触媒材料の元素状態、微細構造を明らかにすることを目的とする。即ち、Pt-Ru系、Pt-Sn系の各種触媒について、各元素吸収端における

XAFSスペクトルを測定し、各元素の結合状態、局所構造に関する知見を得る。

### 実験

表1に試料の一覧表を示す。各試料は共沈・還元法により合成した粉体担持触媒(担持体:カーボンブラック)である。具体的には、共沈法によって金属酸化物をカーボン粒子に担持し、触媒前駆体を作製し、その後触媒前駆体を室温~700℃の水素雰囲気中において還元処理を行なった。触媒の組成は化学分析によって確認した。触媒の結晶構造、粒子サイズはX線回折分析(XRD)、電子顕微鏡(TEM)観察により評価した。

透過法XAFS測定はSpring-8 BL19B2にて行った。PtのL3吸収端、RuのK吸収端、SnのK吸収端におけるXAFSスペクトルを測定した。スペクトルの解析はEXAFS解析用ソフトのREXを用いて行なった。

表 1 試料一覧

組成	還元温度 ( )	構造データ*
PtRu <sub>1.5</sub>	室温	fcc 構造, a <sub>0</sub> =3.84
PtRu <sub>1.5</sub>	250	fcc 構造, a <sub>0</sub> =3.83
PtRu <sub>1.5</sub>	700	fcc 構造, a <sub>0</sub> =3.84
PtRu <sub>0.3</sub>	350	fcc 構造, a <sub>0</sub> =3.91
PtRu <sub>3</sub>	350	fcc 構造**, a <sub>0</sub> =3.78
Ru	600	hcp 構造
RuO <sub>x</sub>	未処理	-
SnO <sub>2</sub>	未処理	-
Sn	600	-
PtSn	600	hcp 構造

\* XRDの解析結果

\*\* 触媒中にはRu金属が存在している。

## 結果と考察

### Pt-Ru系

これまでのPtRuに関するXRDでは、室温水素処理でもPtRuに帰属されるピークが顕著に現れ、表1にも示されたように、還元温度によるピーク位置のシフトが少ない、結晶格子の変化が少ないと思われる。

図1は各種PtRu触媒のPt L3とRu K吸収端の動径構造関数を示す。標準試料(Pt金属、Ru金属、Ru酸化物)のスペクトルと文献[1]から1.5 近辺の強いピークが金属酸素結合によるもの、2~3 にある強いピークが金属間結合によるものと推定できるため、200 以下の還元処理ではPt, Ruの還元がいずれも不十分であることがわかった。酸化状態のRuを含むPtRu触媒でも高い活性が得られることが一般的に知られてい

るが、Ru, Ptの酸化物は不安定であるため、耐久性の観点からPtRuの完全合金化が望ましい。

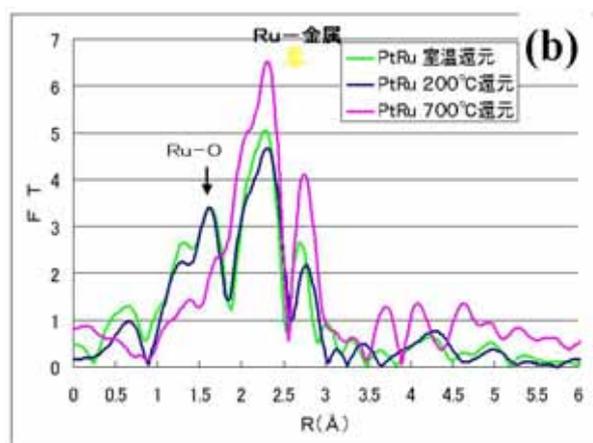
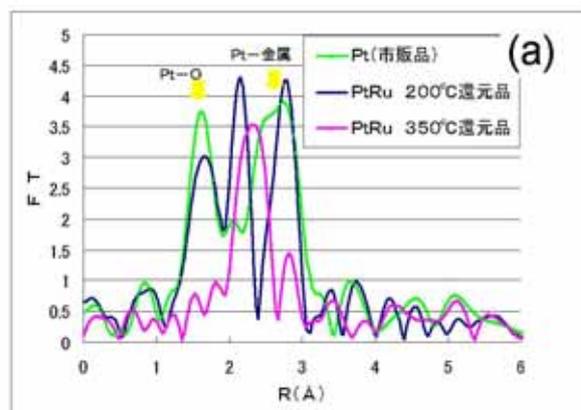


図1 各PtRu触媒の(a) Pt L3吸収端 (b) Ru K吸収端 の動径構造関数

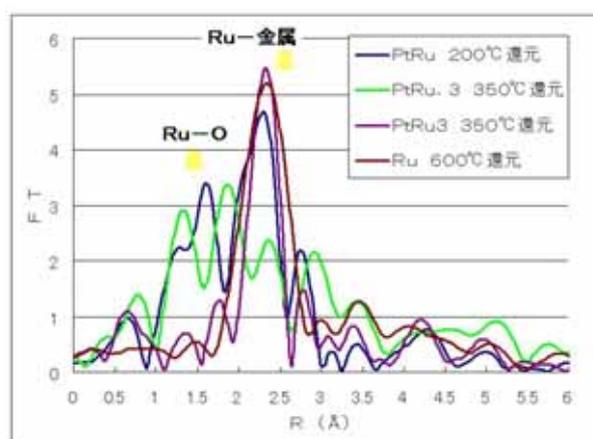


図2 Pt/Ruが異なる各PtRu触媒のRu K吸収端の動径構造関数

図2はPt/Ru原子比が異なるPtRu触媒のRu K吸収端の動径構造関数を示す。PtRu<sub>3</sub>はRu金属とほぼ同様な微細構造をもっており、触媒中に存在しているRu金属の影響がかなり強いと思われる。PtRu<sub>0.3</sub>はPtRuと同じfcc結晶構造を持つが、両者微細構造の相違が大きいとわかる。これからPtRu二元触媒のEXAFSデータを更に解析し、多元系触媒の解析に活用したい。

### Pt-Sn系

PtSnについては、低温ではSnO<sub>2</sub>結晶に所属するピークがよく観測され、600℃還元ではPtSn合金が得られることがXRD解析により確認されている。

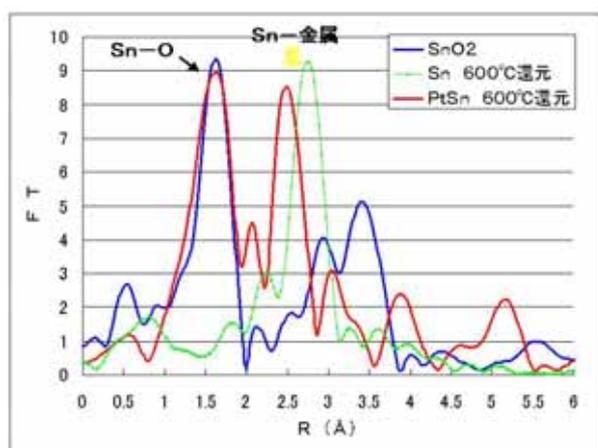


図3 Sn K 吸収端の動径構造関数

今回600℃還元処理したPtSnについてEXAFS測定を行なった。Pt-O結合によるピークが観測されていないが、図3に示されるように、Sn-金属結合のほかに強いSn-O結合によるピークが観測された。高温還元でもSn-O結合が存在する可能性として、触媒前駆体にあるSnは還元されていない、還元されたが、還元処理後微粒子が空気に接触する際に酸化された、のいずれかが考えられる。

文献[2]にはSnO<sub>2</sub>の還元温度が約240℃と報告されたが、本製法の場合もそうであると仮定すれば、Sn-Oの存在は還元後の酸化によるものと考えられる。XRDパターンにはSnO<sub>2</sub>が観察されていないため、還元後酸化による形成されたSn酸化物がアモルファス構造であると考えられる。

### まとめ

XAFS測定により燃料電池アノード触媒の元素状態、微細構造を調べた。PtRu触媒の完全合金化のためには高い還元温度が必要であり、還元温度による結晶格子定数の変化が殆どないが、微細構造が異なると思われる。一方、PtSn系触媒では高い還元温度においてもSn-O結合が観測され、アモルファス状態であるSn酸化物の存在が明らかになった。

今後は上記動径構造関数から逆フーリエ変換とパラメーターフィッティングを行い各元素の微細構造(周囲原子の種類、配位数、距離)をより明確化していきたい。なお、今回の測定を通じてEXAFS測定が触媒開発には重要なツールであることがわかった。

### 参考文献

- [1] James McBreen and Sanjeev Mukerjee, J. Electrochem. Soc., 142(10) (1995) 3399.
- [2] A El Abed, SE El Qebbaj, M Gierin, C Kappenstein, H Dexpert and F Villain, J. Chim. Phys., 94(1997) 54.

### キーワード

燃料電池、触媒、DMFC、XAFS