

# 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：2006A0118 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>、水谷 衣津子<sup>1</sup>、吉木 昌彦<sup>1</sup>、中野 義彦<sup>1</sup>、  
広沢 一郎<sup>2</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>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Pt<sub>3</sub>Sn, PtRuT (T = Sn, V, Hf)の元素状態、微細構造を調べた。Snを添加した触媒は組成、プロセスによらず、いずれも強いSn-酸素結合が観測され、触媒中の大半のSnは酸化物として存在すると考えられる。Vを添加した触媒はSnと異なり、強いV-金属結合が観測された。添加元素種類によって元素の結合状態が異なり、これによって触媒のメタノール酸化活性機構が変わる可能性が高いため、元素の複合添加による活性相乗効果も期待できると考えられる。

### 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燃料電池アノード触

媒の元素状態、微細構造を明らかにすることを目的とする。具体的に、Pt-Ru-T (T = Sn, V, Hf)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。各試料はカーボンブラック担持体またはSiウェハー下地を用いて共沈・還元法[1]またはスパッタ法により作製した。各触媒の組成は化学分析またはSEM/EDXによって確認した。各触媒の粒子サイズ、表面元素状態、結晶構造を透過型電子顕微鏡(TEM)観察、光電子分光法(XPS)X線回折分析(XRD)によって評価した。

XAFS測定はSpring-8 BL19

B 2にて行った。共沈・還元法により合成した試料のほうは透過法、スパッタ法により作製した試料の場合は蛍光法（19素子SSD）によって、Ru, Sn, VのそれぞれのK吸収端、HfのL3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XAFS解析用ソフトのREXを用いて行なった。

表1 試料一覧

触媒試料	作製法	測定法
Pt <sub>3</sub> Sn/C	共沈・還元法 350 還元	透過法
PtRuSn/C	共沈・還元法 300 還元	透過法
PtRuSn/C	スパッタ法	蛍光法
PtRuV/C	スパッタ法	蛍光法
PtRuHf/C	スパッタ法	蛍光法
比較用試料		
Sn/C	共沈・還元法 600 還元	透過法
SnO <sub>2</sub> /C	共沈法	透過法
V/Si 膜	スパッタ法	蛍光法
Hf/Si 膜	スパッタ法	蛍光法
V2O <sub>5</sub>	市販粉末品	透過法
HfO <sub>2</sub>	市販粉末品	透過法

## 結果と考察

### TEM / XRD / XPSの測定結果

TEM観測では共沈・還元法により合成した触媒はもとより、スパッタ法により作製した触媒も数nmの微粒子であることを確認した。XPS評価ではT元素を添加した各PtRuT触媒にはT元素の金属結合は殆ど観測されなかったが、酸素との結合は観測され、触媒粒子の表面には酸化層が存在することが示唆された。X

RD分析では元素添加による大幅な結晶構造変化が認められなかったが、XRDスペクトル上のメインピークのシフトが観測され、触媒粒子の内部に結晶相が存在し、結晶相の格子間隔は元素添加によって変化したと考えられる。

### XAFS測定結果

#### Pt-Sn及びPt-Ru-Sn触媒

これまでのEXAFS測定では600 還元したPtSn触媒微粒子にはSn-金属結合と強いSn-酸素結合が観測され、還元処理後微粒子が空気に接触する際に微粒子の表面部分が酸化されたと推測した[1]。今回はPt<sub>3</sub>Sn触媒、共沈・還元法及びスパッタ法によって作製した三元系PtRuSn触媒についてEXAFS測定を行なった。

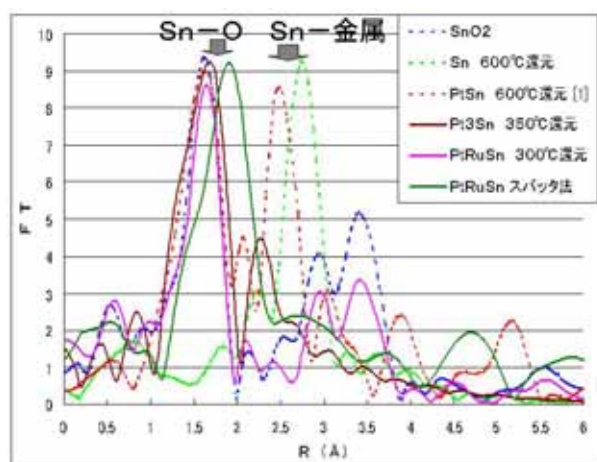


図1 Sn K 吸収端の動径分布関数

図1は上記三種類触媒と比較試料、PtSn（600 還元）のSn K吸収端の動径分布関数を示す。文献[2]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、高Pt組成のPt<sub>3</sub>Sn触媒でもSn-酸素結合が存在し、強いSn-金属結

合は存在しないことがわかる。酸化結合（酸化層）は還元処理後微粒子が空気に接触する際に形成したと考えられるため、600 還元した Pt Sn に観測された強い Sn - 金属結合は触媒粒子成長がもたらした粗大粒子の内部に存在する大きな Pt Sn コアによるものと思われる。共沈・還元法または合金化しやすいスパッタ法によって作製した Pt Ru Sn 三元系にも強い Sn - 酸素結合が観測されたため、Sn 添加した触媒中の Sn の大半は触媒の Pt 含有量、プロセスによらず酸化物として存在すると考えられる。なお、図1中にスパッタプロセスによって作製した Pt Ru Sn の Sn - 酸素結合のピーク位置は共沈・還元法のものとは若干異なり、これは微細構造の変化によるものか、また測定法によるものか、更に解析する必要がある。

Sn 添加によるメタノール酸化活性の向上はこれまでいくつかのグループに報告されたが [3]、活性機構はまだ不明である。上記結果から Sn 添加による活性向上の機構は B i f u n c t i o n a l がメインであると思われる。

#### P t R u V 及び P t R u H f

図2は Pt Ru V 触媒と V 膜、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の V K 吸収端の X A N E S 測定結果を示す。図3は Pt Ru H f 触媒と H f 膜、H f O<sub>2</sub> 酸化物の H f L 3 吸収端の X A N E S 測定結果を示す。V, H f は厚みが数十 nm の薄膜であり、酸化層が存在すると思われる。各試料のスペクトルを比較すると、Pt Ru V 触媒中の大半の V 元素は金属結合を持つと推測できる。Pt Ru H f 触媒中の H f 元素については金属結合または H f O<sub>2</sub> より低い価数の結合が存在すると推測できる。

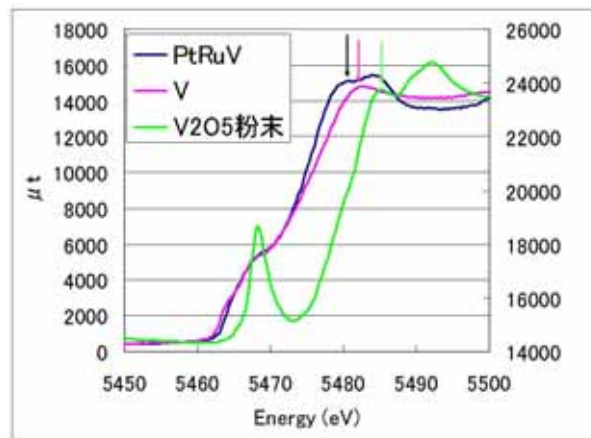


図2 各試料のV K吸収端のXANESスペクトル（蛍光法）

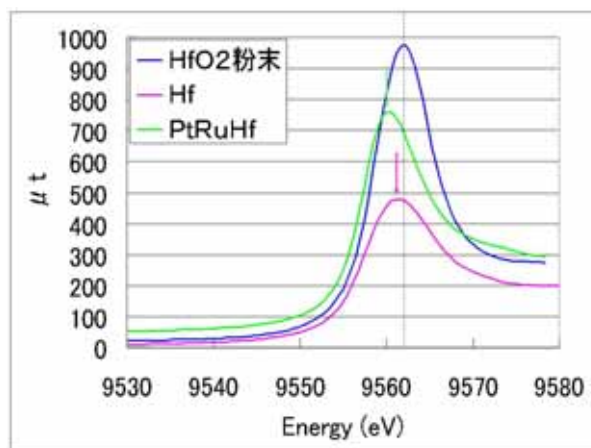


図3 各試料のHf L3吸収端のXANESスペクトル（蛍光法）

図4は Pt Ru V の V K 吸収端と Pt Ru H f の H f L 3 吸収端 動径分布関数を示す。McKale シミュレーションによってカーブフィッティングを行なった。Pt Ru V については V - P t ( R = 2 . 8 3 , N = 2 . 3 ) と V - R u 金属結合 ( R = 2 . 7 4 , N = 1 . 3 ) が存在するとフィッティングできる。Pt Ru H f については、今回測定したデータの質がよくないため、シャープなピークを持つ動径分布関数が得られなかったが、H f - P t ( R = 2 . 7 1 , N = 5 . 8 2 ) 金属結合が存

在するとフィッティングできる。V, Hfの金属結合が存在することはXANESの結果とも一致しており、これら結果とXRDとXPSの測定結果と合わせて考えると、PtRuVとPtRuHfの表面には酸化物、内部には合金結晶相がそれぞれ存在すると思われる。酸化層はSnの場合と同様に空気に接触する際に形成したと考えられる。なお、V-金属の結合ピークはSn-金属より遥かに強く、大気中においてV添加した触媒はSn添加したものより酸化されにくいと推測できる。

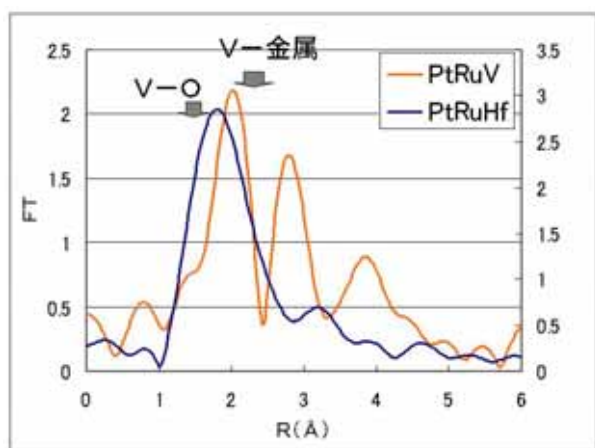


図4 PtRuV触媒のV K吸収端とPtRuHf触媒のHf L3吸収端の動径構造関数

なお、上記のフィッティング結果からVまたHfの周りにRuよりPtが多いことが推測できる。これについてFEFFシミュレーションによるカーブフィッティングなど更なる解析が必要である。

Sn添加による活性向上はBifunctional機構が主因と今回の結果から推測できると前文に述べたが、V、Hfを添加し、VまたはHfの金属結合が強い場合は、Ligand活性機構も考える必要があると思われる。性格の異なる元素を複合添加し、活性相乗効果が得られる可能性があると考えられる。

## まとめ

XAFS測定により燃料電池アノード触媒Pt-Ru-T (T = Sn, V, Hf)の元素状態、微細構造を調べた。添加元素Tの種類によってTの結合状態が変わることがわかった。これによって触媒の活性機構が異なる可能性があり、今後他元素の添加効果を検討し、多元素の複合添加による活性機構の相乗効果を見出す可能性があると思われる。

## 参考文献

- [1] 梅ら Spring-8 戦略課題利用報告書 2005B0902
- [2] James McBreen and Sanjeev Mukerjee, J. Electrochem. Soc., 142(10) (1995) 3399.
- [3] 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