

Pt 合金触媒の XAFS 測定

土井 教史(0014198), 正木康浩(0017914)

住友金属工業株式会社 総合技術研究所

Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, LTD.

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池が実用になるためには、発電用触媒として用いられている Pt の使用量減少が求められている。また、固体高分子形燃料電池における白金触媒は、特にカソード極においては十分な性能が得られておらず、電池内の発電損失の主要原因(60-80%)になっている。

一方、いくつかの遷移金属(V, Fe, Co など)と白金を合金化することで、そのカソード側における触媒性能が Pt 量に対して向上することが確認された。一般に、Pt 合金の触媒活性は、Pt-合金元素との結合距離およびその配位数、すなわち局所構造と Pt d 電子軌道の状態と密接な関係があると考えられている¹⁾。しかし、合金組成、触媒活性とそれら Pt d 電子軌道状態、局所構造を系統的に調べた報告は少ない。さらに、我々は、いくつかの合金触媒では、Pt 量に対する触媒活性が高温時にさらに向上する傾向にあることを確認した。最近、燃料電池は効率向上のため、作動温度が高温化する流れ(現在 70-90 度 中温 100-200 度)にある。このような合金系触媒は、特にそのような高温域で、効果的に白金量を減少させることが可能である。

我々は、合金成分、製造方法、担持方法によって、触媒活性の異なる数種の合金系触媒を製作した。それらを系統的に検討することで、高温域での触媒活性発現メカニズムとそれら成分、調整法の関連を明確にし、新規材料開発につなげたい。

実験：

Pt に対して、いくつかの合金比率をもつカーボン担持触媒を作成した。それら触媒および参照物質を所定量の BN 粉と混合し、ペレット化し、XAFS 測定に供した。

測定は、BL19B2 において、Pt LIII 端および合金元素 K 端を測定した。測定は、いずれも室温、空气中で実施した。Pt LIII は透過法にて、合金元素 K 端に関しては、一部 19 素子 SDD 使用した蛍光 XAFS 法での測定を実施した。

結果及び考察：

図 1 に今回測定した合金触媒のうち代表的なもの Pt LIII 端 XANES 測定結果を示す。事前に確認された室温での酸素還元触媒活性は、Pt-V/C>Pt-C/C>Pt-Co/C>Pt-Fe/C>Pt-Ni/C>Pt-Cu/C であった。ここで示した合金触媒は、いずれも合金比率 1:1 で作成されたものであるが、その合金元素によって、white line 強度が異なった。この Pt-LIII 端の white line は Pt d 非占有軌道への遷移に相当し、強度が大きいほど空孔が多いことを意味する。Pt d 軌道電子状態の定量的な議論をするため、一般的な手法²⁾に従いピーク分離し、Pt 箔の white line ピーク面積を 1 として規格化した面積比を表 1 に示す。Pt/C, Pt-Co/C, Pt-V/C など比較的触媒活性の高かったサンプルで積分強度が大きいことが確認された。一方、Pt-Fe/C, Pt-Cu/C, Pt-Ni/C では積分強度が Pt 箔に近く、触媒活性の高かったグループに比べて小さいことがわかった。Pt d 軌道の空孔と触媒活性には相関の高いことが指摘されている

¹⁾。今回観測された Pt LIII XANES スペクトルの white line 強度と触媒活性はおおまかに一致し、XANES スペクトルが Pt 合金触媒活性評価に適していることが確認された。

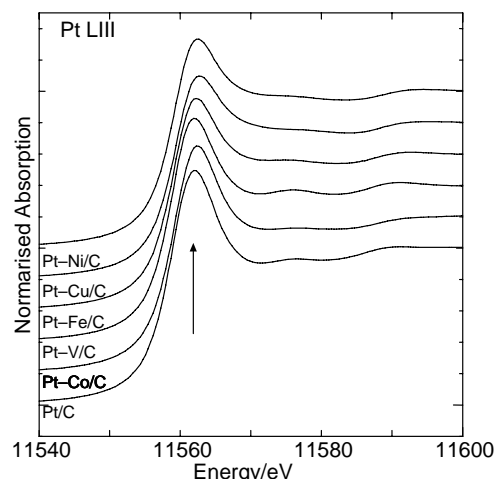


図 1 代表的な試料の規格化された Pt LIII 端 XANES スペクトル。

図2に同じく合金触媒 XAFS スペクトルより抽出された Pt LIII 端 EXAFS 振動 ($k^2 \chi(k)$) を示す。合金元素によって、構造に差異あることが示唆される結果が得られた。図3にはそれらを Fourier 変換した動径分布関数を示す。参照物質である Pt 箔, PtO₂ との比較から, 1.6Å 付近のピークは, Pt-O 結合を, 2.6Å 付近のピークは, Pt-Pt ないしは, Pt-合金元素との結合を示すと考えられる。1.6Å 付近のスペクトル構造からカーボン担持触媒は, Pt-Pt 結合以外に, イオン化された状態である Pt を内含していることが確認された。また, 合金触媒それぞれに明確な差が確認され, 合金元素ごとに局所構造が異なることが示唆された。それら差異を定量的に議論するために, 表2に, R=1.2-3.2の範囲で, Pt-O, Pt-M(合金元素), Pt-Pt の 2shell モデルに対して Fitting した結果を示す。いずれの触媒も, Pt-Pt, Pt-M(合金元素)との結合距離に大きな差は確認されなかったが, Pt-Pt, Pt-M 結合の配位数は大きく異なる結果が得られた。得られた配位数の大小は, Pt および Pt 合金の粒子サイズを反映すると考えられる。一般に, 粒子径が小さいほうが, 触媒活性は高い。算出された配位数は, 小さい方から, Pt-Co<Pt-V<Pt-Fe<Pt-Ni<Pt-Cu となり, 触媒活性と算出された配位数との傾向は, Pt-V/C 以外で概ね一致した。この算出された配位数による順位は先ほど示した XANES スペクトルからの white line 積分強度の見積もりとは良く一致した。

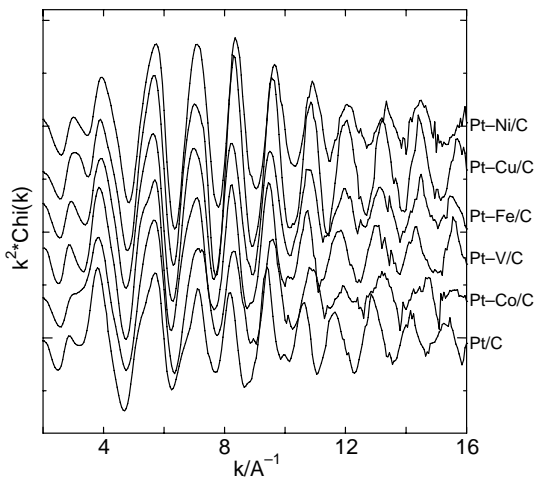


図2 Pt LIII 端 EXAFS 振動 ($k^2 \chi(k)$) .

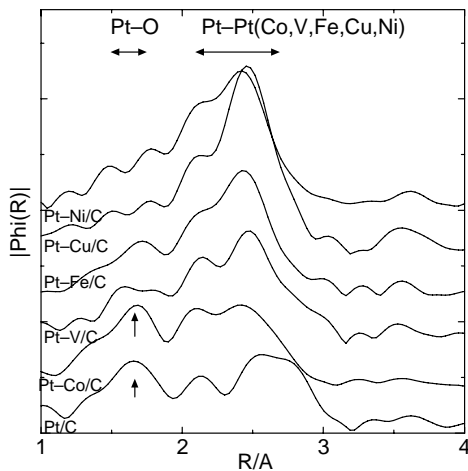


図3 合金触媒の EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数 .

表1 Pt LIII white line 積分強度比 .

Samples	積分強度比
Pt-foil	1
PtO ₂	3.225
Pt/C	1.479
Pt-Co/C	1.325
Pt-V/C	1.193
Pt-Fe/C	1.061
Pt-Ni/C	1.000
Pt-Cu/C	0.945

表2 決定された構造パラメータ .

Samples	Shell	R/Å	N	$\sigma^2/\text{Å}^2$
Pt/C	Pt-O	2.023	1.2	0.003
	Pt-Pt	2.749	5.2	0.007
Pt-Co/C	Pt-O	2.005	1.4	0.003
	Pt-Co	2.624	1.3	0.006
	Pt-Pt	2.696	3.1	0.006
Pt-V/C	Pt-O	2.011	1.0	0.004
	Pt-V	2.687	1.2	0.006
	Pt-Pt	2.727	5.3	0.007
Pt-Ni/C	Pt-O	2.018	0.8	0.006
	Pt-Ni	2.610	3.1	0.008
	Pt-Pt	2.680	3.8	0.006
Pt-Cu/C	Pt-O	2.003	0.8	0.009
	Pt-Cu	2.648	3.2	0.008
	Pt-Pt	2.689	4.3	0.005
Pt-Fe/C	Pt-O	2.023	0.7	0.002
	Pt-Fe	2.666	2.0	0.007
	Pt-Pt	2.709	4.3	0.007

Pt LIII 端 XAFS 測定より, 触媒活性と局所構造, d 電子軌道空孔との関係をいくつかの合金触媒で調査した。結果, おおまかな触媒活性の傾向は XAFS 測定結果から十分見積もり可能と判断できた。しかし, 一部の触媒では, 必ずしも測定結果は触媒活性を反映しなかった。実際の触媒性能評価環境が XAFS 測定環境とは大きく異なることがその原因として考えられる。それらは, 今後, 触媒活性と局所構造の関係を, 各種組成の合金触媒に対して系統的に, さらに触媒反応中に実施することで明確にできると考えられる。これらの知見は, 新規触媒設計の重要な指針となる。

まとめ：

いくつかの固体高分子形燃料電池用 Pt 合金触媒を作成した。XAFS 測定結果は、おおむね触媒活性と一致した。今後、それら局所構造、d 軌道電子構造と触媒活性、調整法との相関を明確にし、新規触媒設計指針を得る。

参考文献

- 1) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, J. Electrochemical Soc., **146** 3450 (1999).
- 2) NEXAFS Spectroscopy, Springer, 1992.