

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：2006B0108 使用ビームライン：BL19B2

梅 武^{1*}、深沢 大志¹、水谷 衣津子¹、小林 剛史¹、吉木 昌彦¹、中野 義彦¹、
広沢 一郎²、西野 潤一²

¹(株)東芝 研究開発センター、²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PtRuT (T = Zr, Ta, W)の元素状態、微細構造を調べた。添加元素の元素状態は元素種類に強く依存することがわかった。触媒に添加したTa、Wの殆どは金属結合として存在するが、触媒に添加したZrの3割以上は酸化結合を持っている。触媒のメタノール酸化活性機構は元素結合状態に依存するため、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、新規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。これまではPt-Ru,

Pt-Ru-(Sn, V, Hf)を検討した[1-2]。本報告はPt-Ru-T (T = Zr, Ta, W)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、微細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。触媒試料はカーボンブラック担持体を用いてスパッタ法により作製した。各触媒の粒子サイズ、表面元素状態を透過型電子顕微鏡(TEM)観察、光電子分光法(XPS)によって評価した。なお、比較用の薄膜試料としてSiウェハーの上に触媒層をスパッタ成膜し、その上に表面酸化を防ぐためAuをコーティングした。

XAFS測定はSpring-8 BL19B2にて行った。標準試料(酸化物、金属箔)は透過法、その他の試料は蛍光法(19素子SSD)によって、Zr, RuのK吸収端、W,

Ta, PtのL3吸収端におけるXAFSスペクトルをそれぞれ測定した。スペクトルの解析は解析ソフト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/C	スパッタ法	蛍光法
Pt5W/C	スパッタ法	蛍光法
PtRuTa/C	スパッタ法	蛍光法
PtRuW/C	スパッタ法	蛍光法
PtRuZr/C	スパッタ法	蛍光法
比較用試料・標準試料		
Au/PtRuW/Si	スパッタ法	蛍光法
PtRuTa/Si	スパッタ法	蛍光法
Zr 箔	市販品	透過法
Ta 箔	市販品	透過法
WO3/C	市販粉末品	透過法
Ta2O5	市販粉末品	透過法
RuO2	市販粉末品	透過法

結果と考察

TEM/XPS結果

スパッタ法により作製した各PtRuT触媒は数nmの微粒子であることをTEM観測で確認した。XPS評価では各触媒には何れもT元素の酸素結合によるピークと金属結合によるピークが観測された。酸化結合によるピークが結構強く、触媒粒子の表面にはT元素を含む酸化層が存在することが示唆された。酸化結合(酸化層)はスパッタ後微粒子が空気に接触する際に形成したと考えられる。

PtRuZr

図1はZrを含む各試料のZr K吸収端のXANESスペクトルを示す。XPS結果と類似な結果を得た。パターンフィッティングでは、PtZr, PtRuZrの中に酸素結合を持つZrの割合はいずれも約32%であることがわかる。Zrが触媒微粒子の表面に偏在していることを推測できる。

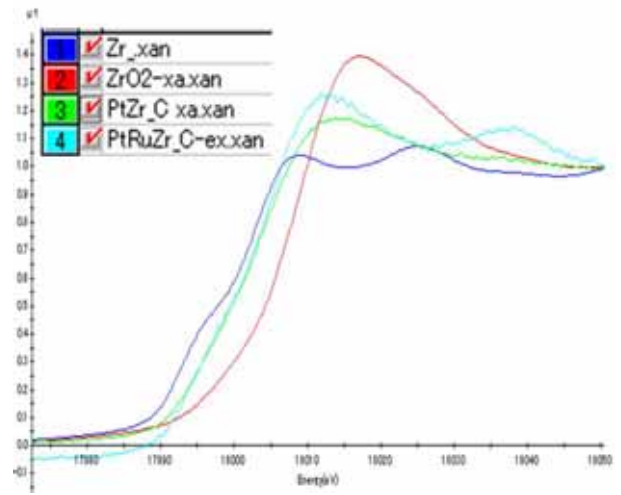


図1 各試料のZr K吸収端のXANESスペクトル。

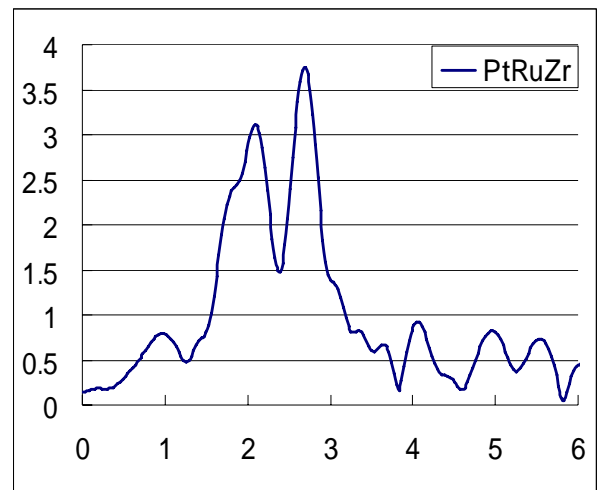


図2 PtRuZr試料のZr K吸収端の動径構造関数。

図2はPtRuZr触媒の動径構造関数を示す。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い、Zr-Pt ($R = 2.806$, $N = 5.9$)とZr-Ru金属結合 ($R = 2.568$, $N = 6.1$)が存在するとフィッティングできる。触媒に含有するPtとRuの原子比は1:1であるため、ZrはPt, Ruとランダムに混合していると思われる。

PtRuTa

図3はTaを含む各試料触媒のTa L3吸収端のXANESスペクトルを示す。各試料のスペクトルを比較すると、PtRuTa触媒中のTa元素は殆ど金属結合を持つと推測できる。パターンフィッティングでは、金属結合の割合は98.3%である。XPS分析の結果にはTaの酸素結合によるピークが観測されたが、XPSの検出深度を考えると、触媒中のTa元素は主に金属状態として触媒の内部に存在していると推測できる。

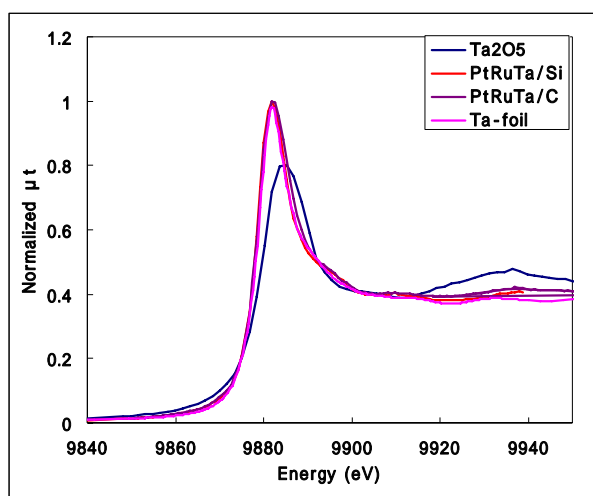


図3 各試料のTa L3吸収端のXANESスペクトル。

Pt-Ru-W触媒

図4はWを含む各試料のW吸収端のXANESスペクトルを示す。Taと同様、触媒に添加したW元素は殆ど金属結合を持つことがわかる。XPS分析の結果にはWの酸素結合によるピークが観測されたが、XPSの検出深度を考えると、触媒中のW元素は主に金属状態として触媒の内部に存在していると推測できる。

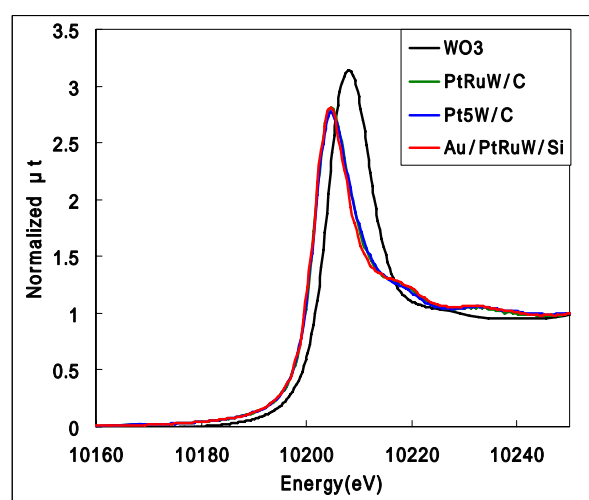


図4 各試料のW吸収端のXANESスペクトル。

図5はPt₅WとPtRuW触媒の動径構造関数を示す。Ruの添加によってWの微細構造が大幅に変更することがわかる。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。Pt₅WについてはW-Pt ($R = 2.729$, $N = 11.1$)が存在し、PtRuWについてはW-Pt ($R = 2.698$, $N = 6.0$)とW-Ru金属結合 ($R = 2.634$, $N = 5.9$)が存在するとフィッティングできる。触媒に含有するPtとRuの原子比は1:1であるため、WはPt, Ruとランダムに混合していると思われる。

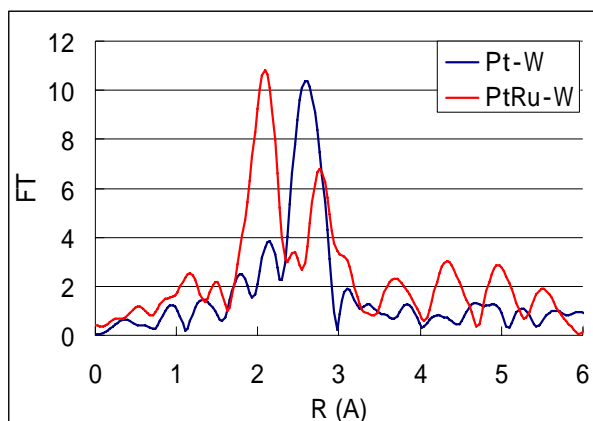


図5 Pt₅W/CとPtRuW/CのW吸収端の動径構造関数

W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、活性機構はまだ不明である。上記結果からW添加による活性向上はL i g a n d機構も考慮する必要があると思われる。

まとめ

X A F S測定により燃料電池アノード触媒PtRuT (T = Z r , T a , W)の元素状態、微細構造を調べた。添加したT a , W元素の殆どは金属結合を持ち粒子の内部に存在するが、添加したZ r元素の3割は粒子の表面に偏析していると思われる。金属結合を持つZ r , W元素はP t , R uとランダムに混合している。触媒のメタノール酸化活性機構は添加元素の存在状態に依存するため、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、低コスト高活性触媒を見出す可能性があると思われる。

謝辞：高輝度光科学研究センターの平山様と本間様のご協力を感謝します。

参考文献

- [1] 梅ら S P r i n g - 8 戦略課題利用報告書 2005B0902
- [2] 梅ら S P r i n g - 8 戦略課題利用報告書 2006A0118

キーワード

燃料電池、触媒、DMFC、XAFS