

SWCNT 担持 Pt 電極触媒の化学結合状態分析

渡部 孝,MIFTAKHUL HUDA,松尾 豊 名古屋大学

キーワード:SWCNT, Ptナノ粒子, 燃料電池, 酸素還元反応, XAFS

1. 背景と研究目的

高結晶性を持つe-DIPS SWCNT に金属ナノ粒子をリンカー、テンプレートなど無しに担持することはこれまで困難であったが、我々は簡易なソルボサーマル法でe-DIPS SWCNT にPtナノ粒子などを担持することに成功した(Pt/SWCNT)。担体とする SWCNT が高い結晶性・空隙率を保つため、燃料電池のカソード触媒としての高活性や高耐久性の実現が期待される。高電位のパルス(1.0-1.5 V)に対して、市販の触媒では5,000 サイクル以下で劣化するが、Pt/SWCNT は10,000 サイクルまで高い耐久性を示す。この様に、Pt/SWCNT は燃料電池のカソード触媒として非常に有用であると期待されるが、Ptナノ粒子がどのように SWCNT に担持されているのか、物理的な担持の仕方または化学的な結合が SWCNT と Ptの間でどの様に起きているのか解っていない。本実験を通して Ptの電子状態や結合状態、周りの原子との相互作用などを明らかにすることを目的とする。

2. 実験内容

測定にはソルボサーマル法で作製した Pt/SWCNT-Sa9(3.5nm 粒子)と、それを 220° Cで annealing した Pt/SWCNT 220-Sa6、市販(Sigma-Aldrich)の Pt/C20 wtSA(<5nm 粒子)を用いた。Pt は L 吸収端(LIII, LI) を測定した。2 結晶分光器には Si(111)を採用し、ビームの集光には Rh コートミラーを用いた。ビーム 径は四象限スリットで 0.5x0.5mm 程度に調整。各試料は粉末をペレットへ成型し、Q-SCAN 透過法にて XAFS 測定した。

3. 結果および考察

Fig.1 にソルボサーマル法で形成した Pt/SWCNT Sa9 とそれを 220 $^{\circ}$ で annealing した Pt/SWCNT220sa6 の Pt L_{III} 端と Pt L_{I} 端の XAFS を示す。市販の Pt 20 wt%は両吸収端共にスペクトル上では 2 価と 4 価の間に現れ、ほぼ酸化状態であると推定される。SWCNT 上に担持した Pt/SWCNT-Sa9 の Pt は L_{III} 端の立ち上がりピーク高さとピーク位置により 0 価の Pt に近く、また、L1 端のピーク位置により SWCNT 上のPt ナノ粒子は 0 価の Pt に近いことから、ほとんど還元状態になっていることがわかる。また、220 $^{\circ}$ で annealing しても SWCNT 上の Pt ナノ粒子の酸化状態は L_{III} と L_{I} のスペクトルによりほとんど変わらないことがわかる。これは、酸化されている市販の Pt/C のカーボン担持体に比べて、SWCNT の表面は酸化されていない不活性であることから、形成した Pt ナノ粒子を安定化させ、還元状態に保ち、耐久性に優位な特性を表すことを反映したものと考えられる。

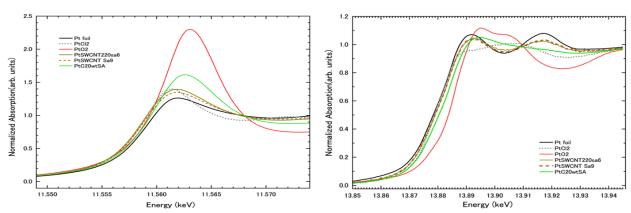


Fig. 1 ソルボサーマル法で形成した Pt/SWCNT Sa9 とそれを 220℃で annealing した Pt/SWCNT220sa6の Pt L_{III} 端 XAFS (左)と Pt L_I 端 (右) XAFS。(標準試料と市販の Pt/C も含む)