



## Cu-Pt/TiN の ORR 活性評価と XAFS による局所構造解析

松井公佑, 庄司麻子  
名古屋大学大学院理学研究科

キーワード : 固体高分子形燃料電池, XAFS, 局所配位構造

### 1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) のカソード電極触媒は、デバイス駆動下で強酸性、高酸素濃度、高電位の厳しい環境に晒されるため、触媒担体の腐食、金属溶出・凝集などによる、触媒の劣化が深刻である。そこで、従来のカーボンに代わり、窒化チタン (TiN) を触媒担体とした Pt 電極触媒の開発が検討されており、中でも、Cu を導入した触媒において飛躍的な活性の向上が見られることが知られている。本研究では、Pt と Cu を共担持した TiN 電極触媒における酸素還元反応 (ORR) 活性を調べるとともに、透過電子顕微鏡 (TEM) や X 線回折 (XRD)、X 線吸収微細構造 (XAFS) による局所構造解析を実施し、触媒の活性化・高耐久化に関連する構造の解析を行う。

### 2. 実験内容

TiN 粒子 (粒径: 20 nm) に対して、Pt, Cu 前駆体の割合を変化させた試料を調製し (Cu-Pt/TiN; 金属担持量: 20 wt%)、回転ディスク電極 (RDE) による ORR 活性評価を行った。導入された Cu/Pt 比に対して、ORR 反応活性は火山型の分布が示され、Cu/Pt 比が 1 となる試料において最大活性が得られた。そこで、火山型プロットの頂点・両端に相当する、Cu/Pt 比が 0, 1, 2.4 の試料に関して、Pt L<sub>III</sub> 端、Cu K 端透過 XAFS 計測・解析を実施し、担持金属の局所構造解析を行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に Cu/Pt 比を 0, 1, 2.4 とした Cu-Pt/TiN における Pt L<sub>III</sub> 端 XANES スペクトルを示す。11566 eV 付近のホワイトラインピークは、Pt 酸化数に対してほぼ線形に強度変化することがよく知られており、Pt 酸化数の算出に用いることができる。3 つの試料で比較したところ、強度にほぼ変化が見られず、導入された Cu は Pt に対して電子供与をしていないことが示唆された。一方、STEM-EDS, XRD, EXAFS の解析の結果、Cu と Pt は合金ナノ粒子を形成していることが確認された。Pt(111) XRD ピークのシフト幅には、合金組成と格子定数に関するヴェガード則が成り立ち、また、EXAFS 解析によって Cu-Pt 結合の存在が示唆されたことから、Cu-Pt 合金ナノ粒子の形成が示唆された。両解析より Cu-Pt 合金組成を算出したところ、Cu/Pt 比が 1 以下では、合金組成がほぼ線形に変化し、1 以上で、ほぼ収束していることが明らかになった。この際、導入された Cu の 4 割程度が Pt ナノ粒子中に取り込まれており、半数以上が TiN 表面もしくは Cu-Pt 合金ナノ粒子表面で原子状に高分散している様子が確認された。RDE による ORR 活性評価との比較の結果、Cu の導入による Pt 格子の歪みが ORR を活性化させており、過剰な Cu の導入は、Pt 触媒表面の活性点を被うため、不活性化することが明らかになった。

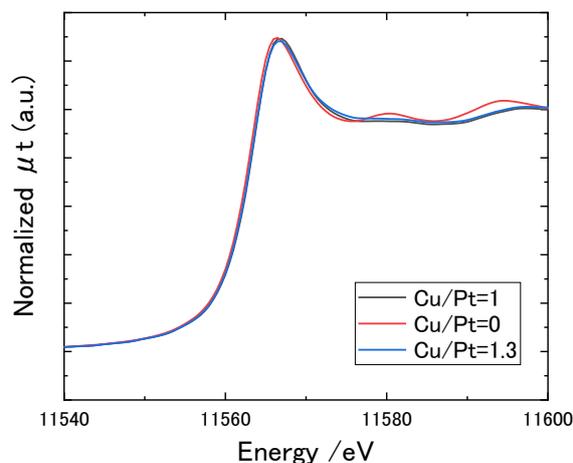


Fig. 1 Cu/Pt 比を変化させた Cu-Pt/TiN における Pt L<sub>III</sub> 端 XANES スペクトルの比較。