

参照触媒の EXAFS 解析

1. 実験条件

・評価した触媒

Table 1 に評価した電極触媒のリストを示す。Table 1 中の分析値は、サンプル供給いただいたメーカーより提供されたデータである。

Table 1. 解析した各触媒の特性

メーカー	触媒名	C wt%	Pt wt%	Co wt%	C担体	触媒比表面積 (m ² /g)	金属比表面積 (m ² /g-Pt)	Pt 粒径 (Å)
石福金属興業	FC-I1	60.6	30.4	0	バルカン XC72R	120	58.6	—
石福金属興業	FC-I2	60.5	39.5	0	ケッチェンブラック EC300J	406	89.2	—
石福金属興業	FC-I3	52	42.5	5.5	ケッチェンブラック EC300J	340	34.2	—
田中貴金属工業	TEC10E50E-HT	49.2	50.8	0	ケッチェンブラック EC300J	376	36.5	48
ジョンソンマッセイ	Hi-SPEC4000	60	40	0	カーボンブラック	—	66	32

・実験内容

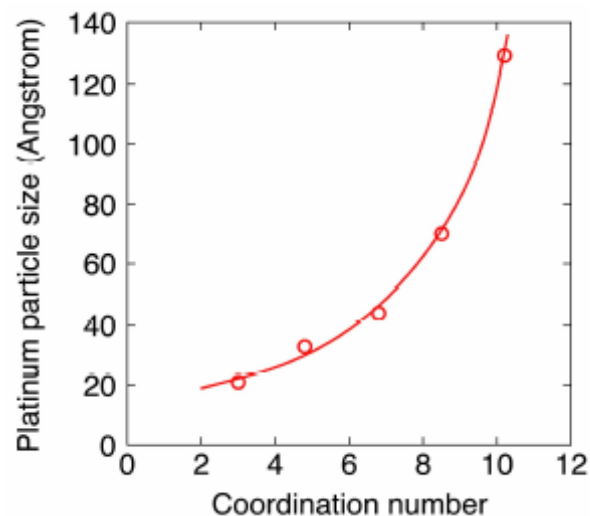
高エネ研（つくば市大穂）のビームライン 7C, 9C, 12C で得られる放射光 X 線を用いて、Pt L₃ 吸収端および Co K 吸収端 XAFS (X 線吸収微細構造) スペクトル測定を行なった。データ解析は XDAP バージョン 2.2.7 (XAFS Services International, The Netherlands) を用いて行なった。カーブフィット解析には、Pt 金属, PtO₂, Co 金属, CoO についての EXAFS スペクトルから抽出したパラメーターおよび ab initio 計算ソフトウェア FEFF バージョン 8.4 を用いて CoPt₃ クラスタから理論的に得たパラメーターを用いた。詳細は文献 1 に記した。

2. 実験結果

Table 2. EXAFS 解析と各触媒の特性の比較

	結合	N	$\Delta\sigma^2$ (\AA^2)	R (\AA)	ΔE_0 (eV)	goodness of fit	EXAFS より見積もった白金粒径 (\AA)
FC-I1	Pt-Pt	8.36 (± 0.40)	0.00204 (± 0.00020)	2.777 (± 0.001)	-3.27 (± 0.12)	135630	66
	Pt-O	3.55 (± 1.27)	0.00623 (± 0.00442)	1.957 (± 0.002)	8.94 (± 0.31)		
FC-I2	Pt-Pt	6.57 (± 0.23)	0.00376 (± 0.00165)	2.775 (± 0.001)	-4.51 (± 1.19)	458050	45
	Pt-O	4.15 (± 0.72)	0.00990 (± 0.00220)	1.991 (± 0.000)	0.17 (± 0.53)		
FC-I3	Pt-Pt	10.91	0.00464 (± 0.00464)	2.775	-16.09 (± 1.91)	42017	>102
	Pt-Co	4.38 (± 2.50)	-0.00122	2.664	-16.0		
	Co-Co	0.84	-0.00113 (± 0.00171)	2.54 (± 0.09)	30.84 (± 24.65)	6498	
	Co-Pt	1.08 (± 0.43)	-0.00724 (± 0.00222)	2.641	9.1 (± 6.3)		
	Co-O	1.89 (± 0.31)	0.00014 (± 0.00121)	2.131	-22.07 (± 0.29)		
TEC10E50E-HT	Pt-Pt	8.6 (± 0.1)	0.00101 (± 0.00005)	2.789 (± 0.001)	-4.98 (± 0.26)	1238700	79
	Pt-O	0.8 (± 0.1)	-0.00074 (± 0.00090)	1.86 (± 0.01)	22.53 (± 1.63)		
HiSPEC4000	Pt-Pt	8.19 (± 0.74)	0.0026 (± 0.0005)	2.79 (± 0.00)	-4.74 (± 0.11)	1434000	63
	Pt-O	2.74 (± 0.21)	0.00341 (± 0.00073)	1.893 (± 0.006)	14.88 (± 1.73)		

Table 2 に各参照電極触媒についての Pt L_{3} 吸収端および Co K 吸収端 EXAFS 解析結果をまとめた。統計的にデータ処理し、得られた代表値についての標準偏差を括弧内に示した。電極触媒で鍵となる金属比表面積（金属粒径）を見積るために文献 2 で報告されている配位数と Pt 粒径との関係を Figure 1 に示す。



配位数 N	粒径 (Å)
3.0	21
4.8	33
6.8	44
8.5	70
10.2	129

Figure 1. EXAFS より得た配位数と Pt 粒径との関係（文献 2）

この関係より、今回標準電極触媒について Table 2 にまとめた EXAFS 解析結果を基に金属粒径を見積った。その結果も Table 2 に示した。

3. 考察

XAFS 解析により得た Pt-Pt 結合を基に各触媒の粒径を比較すると、小さい方から順に

FC-I2 (45 Å) < HiSPEC4000 (63 Å) < FC-II (66 Å) < TEC10E50E-HT (79 Å) < FC-I3 (102 Å 以上)

となった。これはメーカーからご提供いただいた Table 1 の金属比表面積の大きい順

FC-I2 (89.2 m²/g-Pt) > HiSPEC4000 (66 m²/g-Pt) > FC-II (58.6 m²/g-Pt) > TEC10E50E-HT (36.5 m²/g-Pt) > FC-I3 (34.2 m²/g-Pt)

と一致した。Table 1 の触媒比表面積の大きい順は

FC-I2 (406 m²/g) > TEC10E50E-HT (376 m²/g) > FC-I3 (340 m²/g) >> FC-II (120 m²/g)

となり、FC-II のみがほかの触媒とは違う傾向を示した。白金前駆体からの表面固定化（含浸、液相還元等）法や炭素担体表面の性質の違いによるものと推定する。

次に、EXAFS により得た Pt-O 結合の配位数をみると、Pt 粒径が小さい触媒ほど Pt-O 配位数は大きい傾向が明らかである（Table 1）。今回の評価はメーカーより得た電極触媒についてそのままスペクトル測定しているが、EXAFS によれば、白金ナノ粒子表面が酸化されている程度を各処理・反応条件で見ることができる。

最後に Pt-Co 合金触媒についての解析結果では、Pt を吸収端とするスペクトルでの Pt-Co 結合、Co を吸収端とするスペクトルでの Co-Pt 結合が有意に存在した。原理上、同一の触媒試料について、Pt の含有率 (42.5 %) × Pt-Co 結合についての配位数 (4.38±2.50) = Co の含有率 (5.5 %) × Co-Pt 結合についての配位数 (1.08±0.43)、の関係が成り立つはずだが、今回の解析結果は解析時の統計的誤差を考慮しても成り立たなかった。理由は不明であるが、理論パラメーターを用いた際のデバイ温度の見積りが外れ、Pt-Co 結合についての配位数を多めに評価してしまった可能性があり、合金電極触媒については標準合金についても XAFS 測定を行ない、データの検証を行なうことが望ましい。

文献

1. K. Oka, Y. Shibata, T. Itoi, Y. Izumi, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*(2), 1260 – 1267.
2. B. J. Kip, F. B. M. Duivenvoorden, D. C. Koningsberger, R. Prins, *J. Catal.* **1987**, *105*, 26 – 38.