

# XAFS による PtRu 二元系ナノ粒子の構造解析と触媒活性 の相関

大阪大学工学研究科

山本孝夫

XAFS Structure Analysis and Catalysis of PtRu bimetallic Nanoparticles  
Grad. School Eng., Osaka Univ. Takao A. Yamamoto

## はじめに

携帯電子機器の電源に向け開発が進む直接メタノール型燃料電池 (DMFC) の課題のひとつが、アノードでのメタノール酸化反応の触媒の高活性化であり、触媒物質として PtRu が良く研究されている。触媒活性を向上させるには、微粒子化して比表面積を高める以外に、合金粒子を構成する原子の配列 (特に表面での) が効果を及ぼすことが報告されている。メタノール酸化の過程で生成する CO 分子が Pt に強く吸着し次の反応を阻害する (被毒)。一方、Ru は Pt の助触媒とされ、水の化学吸着によって Ru 上に OH 基が生成し、この OH 基が Pt に吸着した CO を CO<sub>2</sub> へと酸化する。この合金系で最適の触媒を開発するには、原子配列状況を制御したナノ粒子合成技術、粒子表面での原子配列状況の解析技術、表面原子配列が反応に及ぼす効果の科学、が必須である。本発表は主に に関連するもので、本シンポの課題に含まれる に直結はしないが話題提供とする。

## 実験

Pt と Ru の供給源に Pt(acac)<sub>2</sub>、Ru(acac)<sub>3</sub>、担体としてカーボンナノ粒子 (Vulcan XC72R) を用い、アルコール還元法によってナノ粒子 PtRu 触媒を合成した。粒子微細化のため NaPH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を合成系内に添加した。得られた触媒のメタノール酸化活性を Linear Sweep Voltammetry (LSV) で評価した。触媒の粒径、結晶構造、組成をそれぞれ TEM、XRD、XRF で評価した。XAFS 測定は、Pt の L<sub>III</sub> 端測定を KEK-PF の BL-7C で、Ru の K 端測定を SPring-8 の BL19B2 で行った。すべての測定は室温、大気中で行い、入射・透過 X 線強度は電離箱で測定した。

## 結果と考察

TEM 観察によれば、平均 4nm で比較的分布の広い試料(A)に加え、2nm に鋭い分布を持つ 4 試料 (B~E) を得た。また、カーボン上への担持状

況や粒子形状の差異はB～Eには認められなかった。LSV 測定によると、Aの活性が最低でB～Eはそれぞれ有意に異なる活性を示した。XRFによるとRuを20～40%含むが、XRDはPtのFCC相しか示さない。標準物質を含めて行ったXANES測定の結果によれば、PtよりもRuの方が有意に高原子価状態であった。RuとPtの酸化還元電位の序列からすると、Pt→Ruの順に還元されるため、粒子の中心部はPtリッチで外周はRuリッチでRuのかなりは酸素と結合している、と合理的に推測される。

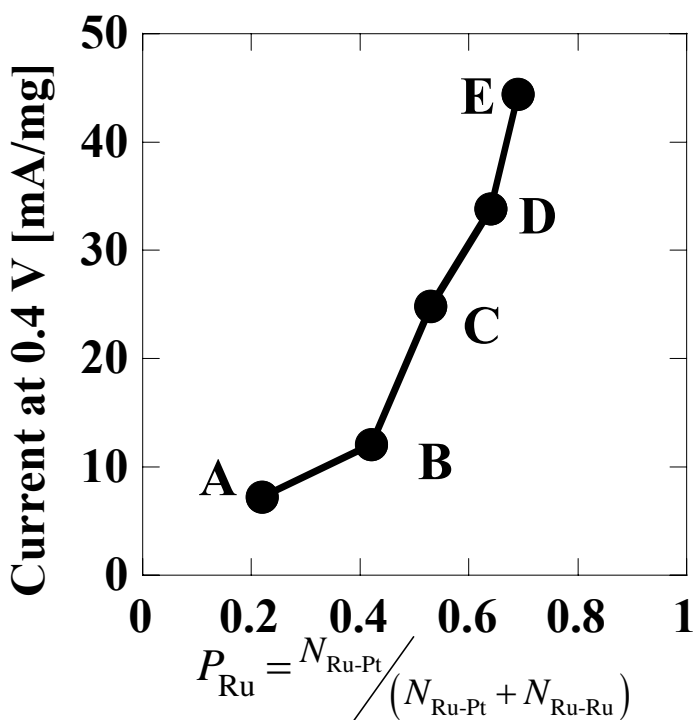
Ru-K端とPt-L<sub>III</sub>端のEXAFS解析から、Ru、Pt原子からそれらの周辺にあるRu、Pt原子それぞれへの原子間距離と配位数を算出した。原子間距離のデータには特段の特徴がなかったが、これらの配位数から計算される次の指標  $P_{Ru}$  が、測定された触媒特性の序列と明瞭な相関を持つことを見出した。

$$P_{Ru} = \frac{N_{Ru-Pt}}{N_{Ru-Pt} + N_{Ru-Ru}}$$

この相関を図に示す。この  $P_{Ru}$  は、Ru原子の周辺にPt原子が隣接する頻度を示す。上に述べたように、この粒子はおそらく表面がRuリッチであるが、さらに表面近傍でPtとRuが隣接するような原子配列のものが触媒活性が高い、と考えられる。これは冒頭に記したRuが隣接するPtの被毒を解消する機構と整合性がある。このような極微サイズの合金粒子の特に表面の原子配列構造の安定性や表面への分子吸着現象、さらにはそれらの反応性の解明が望まれる。

### 謝辞

本発表は、XAFS測定・解析については中川貴助教授（現東工大）、仁谷浩明学振特別研究員、院生の本田裕祐君、小泉亜希子君、さらに試料合成と触媒特性評価については大門英夫氏（日立マクセル株）との共同研究の成果です。



配位数から算出された指標  $P_{Ru}$  と触媒活性との相関