

放射線を用いて合成した PtRu ナノ粒子の XAFS 解析

○仁谷 浩明^{*1}・本田 裕祐^{*1}・堀岡 亮^{*1}・大門 英夫^{*2}・中川 貴^{*3}
 小原 孝介^{*1}・川口 卓也^{*1}・清野 智史^{*1}・山本 孝夫^{*1}
 阪大院工^{*1}・日立マクセル(株)^{*2}・東工大院理工^{*3}
h-nitani@mit.eng.osaka-u.ac.jp

1. 緒言

直接メタノール型燃料電池(DMFC)は、小型・軽量化が容易であり低温での動作が可能なことから、携帯電子機器や電気自動車などの次世代電源としての開発が進められている。DMFC のアノード(燃料極)では、メタノール酸化触媒として耐 CO 被毒性を有する PtRu が使用されている。しかし、メタノール酸化反応の活性化エネルギーが高く、その実効電池電圧は熱力学的な理論起電力である 1.2 V を大きく下回っているのが現状である。よって、アノード触媒として用いられている PtRu のさらなる高活性化が DMFC 実用化における最重要課題の一つである。我々はこれまでの研究において、アルコール還元法を用いて PtRu ナノ粒子の合成を行い、それらの XAFS 解析を行った。この結果、PtRu ナノ粒子の表面構造がランダム合金に近づくにつれて高い活性を示すことを発見し、粒子の内部構造の制御が高活性 PtRu ナノ粒子合成のキーポイントであることを示した[1]。ナノ粒子の内部構造を制御可能な合成法の一つに放射線照射によるナノ粒子合成プロセスが挙げられる。この手法は、用いる放射線の線量率を制御することで金属イオンの還元速度を制御し、粒子の内部構造を変化させることが出来ると考えられる。本発表では、この放射線を用いたナノ粒子合成プロセスを用いて PtRu ナノ粒子を合成し、放射線照射条件による PtRu ナノ粒子の内部構造の変化を XAFS 解析により明らかにする。また、粒子の内部構造と触媒活性との相関関係についても考察する。

2. 実験

出発溶液として、 H_2PtCl_6 、 RuCl_3 を含む水溶液に担体として市販のカーボンナノ粒子(Vulcan XC72R)を混合し、少量の 2-プロパノールを添加したものを用意した。この溶液をバイアル瓶に詰め、内部の空気を Ar ガスで置換した後、放射線を照射することにより、PtRu ナノ粒子をカーボン担体上に合成した。照射に使用した放射線源は ^{60}Co ガンマ線もしくは 5 MeV の電子線であり、照射線量を一定にするため、ガンマ線照射は約 3 時間、電子線照射は約 1 秒とした。合成したナノ粒子の触媒活性は Linear Sweep Voltammetry (LSV)によってメタノールの酸化活性を評価した。粒子の粒径、結晶構造、組成はそれぞれ TEM 観察、XRD 測定、ICP 測定を用いて評価した。XAFS 測定は Pt の L_{III} 端測定を SPring-8 の BL01B1 で、Ru の K 端測定を KEK-PK の BL-7C でそれぞれ行った。測定には共にモノクロメータとして Si(111)を用い、室温、大気中で行った。入射および透過 X 線強度は電離箱で測定した。EXAFS 解析ソフトウェアには、IFEFFIT 1.2.9 および FEFF 7.02 を使用した。

3. 結果と考察

TEM 観察の結果、ガンマ線および電子線を照射して得られた PtRu ナノ粒子はともに平均粒径が約 3 nm であり、XRD 測定からは Pt の fcc 構造由来のブロードなピークが観

測された。図は両者の XANES スペクトルである。この結果から、両者の Pt と Ru の原子価を比較すると、Ru はともに酸化状態であり両者に大きな違いはなかった。しかし、Pt ではピークの形状から、電子線を用いて合成した試料の方が、ガンマ線よりも高い酸化状態であることが示された。表は両者の EXAFS 解析から得られた構造パラメータの一部である。ガンマ線照射によって合成した試料では、Pt-O 結合の成分が得られなかった。また、電子線照射によって合成した試料ではガンマ線のものに比べて Pt-Ru 結合の配位数が大きいという結果が Pt-L_{III} 端、Ru-K 端の両方で確認できた。さらに、ガンマ線照射によって合成した試料では、Ru 近傍でのデバイワラー因子が Pt 近傍に比べて大きいことと、XANES 解析の結果も考慮すると、ガンマ線による粒子は Pt コア・Ru シェルの内部構造を持ったナノ粒子であり、電子線によるものはそれよりもランダム合金構造に近いものであると結論づけられる。これは、電子線がガンマ線に比べて極めて高い線量率であるため、酸化還元電位によって決定される貴金属イオンの還元順序に従わずに、Pt と Ru が同時に還元したためであると考えられる。また、EXAFS 解析から得られた配位数を用いて計算した Pt と

Ru の結合指標 $P_{Ru} = N_{Ru-Pt} / (N_{Ru-Pt} + N_{Ru-Ru})$ は、LSV 測定によって決定した触媒活性とよい相関を示した。この結果は、これまでに報告したアルコール還元法を用いて合成した PtRu ナノ粒子の場合と同様であり[2]、粒子内部の合金化度が触媒活性に大きく影響することを再確認した。

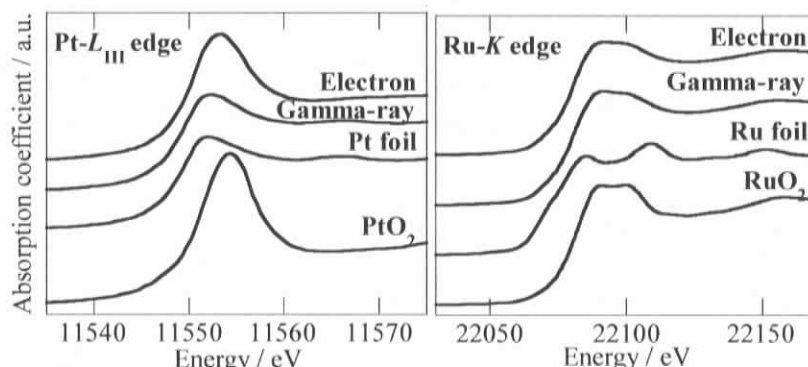


図. Pt/Ru ナノ粒子と標準試料の XANES スペクトル。
(左:Pt-L_{III} 端測定, 右:Ru-K 端測定)

表. EXAFS 解析によって得られた PtRu ナノ粒子の構造パラメータ

	Bond	Pt-L _{III} edge			Ru-K edge			
		R/nm	N	σ^2 / nm^2	Bond	R/nm	N	σ^2 / nm^2
ガンマ線	Pt-O	-	-		Ru-O	0.200	4.9	
	Pt-Ru	0.272	0.1	6.4×10^{-5}	Ru-Ru	0.270	2.5	9.0×10^{-5}
	Pt-Pt	0.276	9.1		Ru-Pt	0.272	1.7	
電子線	Pt-O	0.200	0.4		Ru-O	0.200	2.9	
	Pt-Ru	0.273	1.5	6.4×10^{-5}	Ru-Ru	0.268	2.8	7.6×10^{-5}
	Pt-Pt	0.275	8.3		Ru-Pt	0.273	2.6	

参考文献

- [1] Hiroaki Nitani, et al., *Applied Catalysis A: General*, **326** (2007) 194.
 [2] 仁谷浩明 他, 第 9 回 XAFS 討論会講演要旨集 (2006) 37.