

# 電子線還元法で合成したカーボン担持 PtRh 及び PtSn ナノ粒子の構造解析 Structure Analysis on Carbon Supported PtRh and PtSn Nanoparticles Synthesized by Electron Beam Irradiation Method

中川貴<sup>1</sup>, 岡崎倫久<sup>1\*</sup>, 草分剛瑠<sup>1</sup>, 清野智史<sup>1</sup>, 山本孝夫<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大阪大学大学院, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1

Takashi Nakagawa<sup>1\*</sup>, Tomohisa Okazaki<sup>1</sup>, Takeru Kusawake<sup>1</sup>, Satoshi Seino<sup>1</sup>, Takao Yamamoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, 565-0871, Japan

## 1 はじめに

直接エタノール型燃料電池の燃料であるエタノールは炭素間結合を有する。燃料の化学エネルギーを活用するためには炭素間結合を解離させ、完全に酸化する触媒が必要である。先行研究では、カーボン担体に PtRh 合金と SnO<sub>2</sub> の両方が担持した、PtRh-SnO<sub>2</sub>/C ナノ粒子触媒が高いエタノール酸化活性を示したことを報告している [1]。本研究では PtRh-SnO<sub>2</sub>/C ナノ粒子の構造を制御する第一歩として、カーボン担体に PtRh 及び PtSn ナノ粒子が担持したナノ粒子を合成し、その構造を解析した。

本研究ではナノ粒子合成に電子線還元法を採用した。電子線還元法は金属イオンや担体を含む出発原料水溶液に電子線を照射することで担体上に金属ナノ粒子を生成するナノ粒子合成法である。強力な還元種が水溶液に均一に生成するため、先行研究では PtRu 系や PtCu 系合金ナノ粒子合成に用いられている [2,3]。本研究では Pt, Rh, Sn の酸化還元電位の違いを利用することで PtRh 合金と SnO<sub>2</sub> を一度の電子線照射で合成できると考えた。

## 2 実験

Pt と Rh、Pt と Sn のイオンを含む出発原料水溶液を調製し、20 kGy の電子線を照射した。組成分析を ICP-AES で、結晶構造を X 線回折法で、微細構造を XAFS 法で調べた。Pt-L<sub>III</sub> 端、Rh-K 端、及び Sn-K 端の XAFS 測定を、PF-AR ビームライン NW10A で、透過法により行った。モノクロメータは、Rh-K 端、Sn-K 端では Si(311)、Pt-L<sub>III</sub> 端には Sn(111)を使用した。予め合成した PtRh、PtSn 触媒粉末を直径 7 mm のペレットに形成し、カプトンテープで固定し測定した。

## 3 結果および考察

組成分析結果より、投入した金属イオンは還元され、担体上に担持したことがわかった。X 線回折測定で PtRh 試料では Pt ピークがシフトしていたことより、合金を形成していることがわかった。PtSn 試料ではピークはシフトしておらず、Pt と Sn が合金を形成していないことがわかった。XAFS 測定では、PtRh 試料では Pt と Rh は両方主に金属として存在し、

その金属に対する酸化物の割合が概ね等しかった。一方、PtSn 試料では Pt は主に金属だが、Sn は全て SnO<sub>2</sub> として存在していることがわかった。これらの結果は X 線回折結果と矛盾しない。また、PtRh 試料の EXAFS 解析結果を図 1 に示す。Pt、Rh の両方の原子について Pt、Rh、O の結合が見られた。この結果から、PtRh はコアシェルではなく、均一な合金構造を有すると考察される。今後の研究では、本研究の成果を用いて PtRh 合金と SnO<sub>2</sub> がカーボン担体に担持したナノ粒子触媒を合成する。

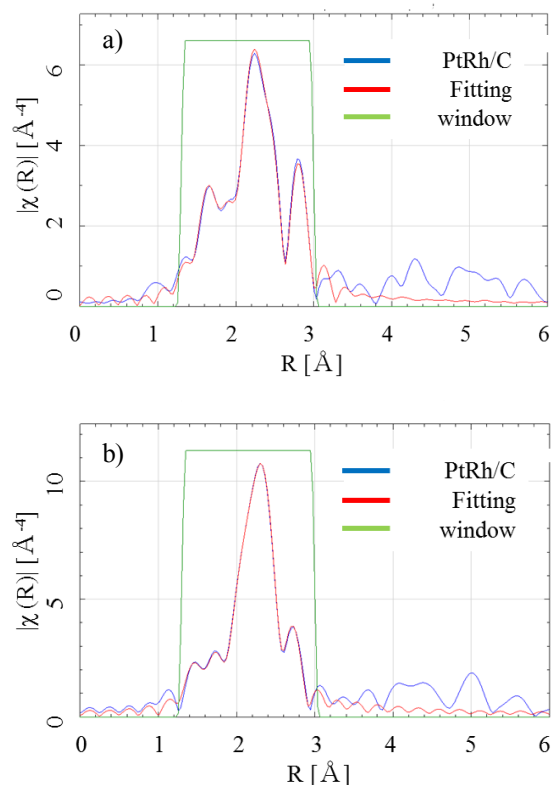


図 1 PtRh 試料の動径構造関数 a)PtRh/C の Pt-L<sub>III</sub> 端、b)PtRh/C の Rh-K 端

## 4 まとめ

電子線還元法で合成した PtRh 及び PtSn ナノ粒子の微細構造を XAFS 法にて解析した。その結果、PtRh は合金、PtSn は Pt と SnO<sub>2</sub> に分かれて存在して

いた。本研究は電子線還元法を用いた合金-助触媒ナノ粒子合成への第一歩である。

参考文献

- [1] A. Kowal *et al.*, *Nat. Mater.*, **8** (2009).
- [2] S. Kageyama *et al.*, *J. Nanopart. Res.* **13**, 5275 (2011).
- [3] J. Kugai *et al.*, *Appl. Catal.* **406**, 43 (2011).

\*t-okazaki@mit.eng.osaka-u.ac.jp