

# XAFSによる白金系ナノ粒子/炭素複合材料の化学状態評価と生成機構の解明 XAFS investigation of chemical states and formation mechanism in Pt-based nano-particle/carbon composites

中西真, 山下翔, 島本一弘, 藤井達生, 高田潤

岡山大学大学院自然科学研究科、〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

## 1 はじめに

固体高分子形燃料電池のアノード用触媒として Pt-Ru 合金ナノ粒子を炭素に担持させた複合材料 (Pt-Ru/C) が用いられている。本研究グループにおいては、金属錯体高分子を経由して、直接炭素マトリックスの形成と合金ナノ粒子の生成を連続的に行う新規プロセス[1,2]の本系への適用を検討してきた。これまでに、作製した Pt-Ru/C の結晶構造、微細構造等を検討した結果、このプロセスで作製した Pt-Ru/C は熱分解後の時点では炭素マトリックスに Ru が高分散した Pt/C の状態であり、炭化処理を行うことによって Pt に炭素中の Ru が固溶していることが推測された。しかし、化学状態を含めた生成機構の全体像を把握することは困難であり、特にその合金化機構の詳細は明らかとなっていない。そこで、本研究では種々の炭化処理後の Pt-Ru/C において、Pt と Ru のそれぞれの化学状態を XAFS によって明らかにすることで、合金化機構に関する知見を得ることを目的とした。

## 2 実験

ジニトロジアンミン白金(II) (Pt-DNDA)、酢酸ルテニウム(III)、クエン酸、アンモニア水を出発原料として、混合後 80°C で 24 時間加熱攪拌を行い均一な錯体溶液を得た。続いてエチレングリコールを添加し、180°C で 20 時間の重縮合を行い、金属錯体高分子を得た。得られた金属錯体高分子を窒素気流中 300°C で 3 時間熱分解を行い、Pt-Ru/C 前駆体を得た。さらに、前駆体を窒素気流中 500~1000°C で 1 時間炭化を行い合金化を進行させ、Pt-Ru/C を得た。

種々の炭化条件で得られた Pt-Ru/C 粉末を BN と混合しペレット成型したものを試験片とし、9A および NW10A において、透過法により Pt-L<sub>III</sub> および Ru-K 端の XAFS 測定を行った。

## 3 結果および考察

図 1 に標準試料、Pt-Ru/C 前駆体および種々の温度で炭化処理をして得られた Pt-Ru/C の Pt-L<sub>III</sub> 端および Ru-K 端の XANES スペクトルを示す。Pt では炭化温度 800°C 以上で吸収端が高エネルギー側にシフトし、Ru では同じ炭化温度 800°C 以上で低エネルギー側へとシフトする振る舞いが確認できた。

吸収端エネルギーが価数と直線関係にあると仮定して、標準試料の吸収端を基に吸収端エネルギーから平均価数を見積もった。その結果、炭化温度が 800°C 以上になると、Pt の平均価数は 0 価に近い状態から 2 価側へと増加し、一方 Ru の平均価数は 3 価側から 0 価側へと減少することが明らかとなった。これまでの知見と合わせると、前駆体および低温側では炭素マトリックスに Ru がイオン化した状態で高分散した Pt/C の状態であり、温度を上げることによって炭素中の Ru の還元と Pt への合金化が進行することを示唆している。また、高温では一部の Pt が炭素マトリックスへ拡散していることが確認されていたが、これが Pt のイオン化によって起こっていることも示唆された。

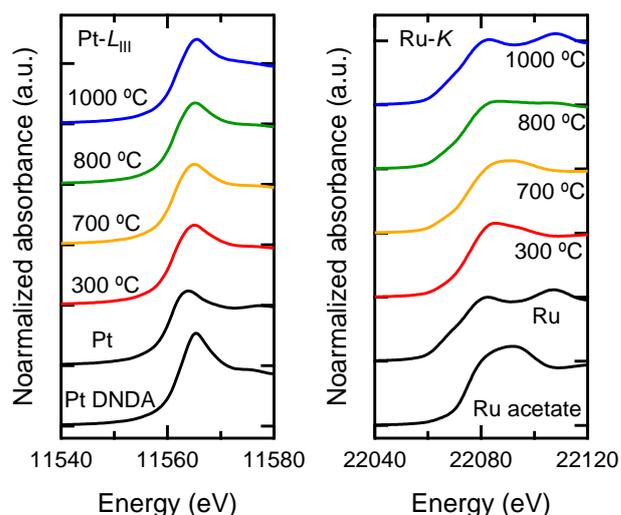


図 1 : 標準試料と種々の温度で炭化した Pt-Ru/C の Pt-L<sub>III</sub> 端および Ru-K 端 XANES スペクトル

## 4 まとめ

Pt-Ru/C の Pt-L<sub>III</sub> 端および Ru-K 端の XAFS 測定により、プロセス中の Pt および Ru の化学状態変化が明らかとなり、本系での Pt-Ru 合金ナノ粒子の合金化機構に関するモデルが得られた。

## 参考文献

- [1] 中西 他, 炭素 **228** (2007) 158.  
[2] 内田 他, 粉体および粉末冶金 **52** (2005) 640.

\* mnaka@okayama-u.ac.jp