

# 電子線還元法で合成した PtRu/C 触媒の局所構造解析と触媒活性

○景山 悟<sup>1</sup>, 山本 孝夫<sup>1</sup>, 中川 貴<sup>1</sup>, 清野 智史<sup>1</sup>, 大門 英夫<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> 阪大院工, <sup>2</sup> 日立マクセル

## 1. はじめに

カーボン担持 PtRu 触媒 (以下 PtRu/C と記述する) は高いメタノール酸化活性を示すことが知られている。しかしながら, 液相法を用いて合成された PtRu 粒子は, Pt と Ru との酸化還元電位の違いから, Pt リッチコア/Ru リッチシェル構造をとることが示されている<sup>[1]</sup>。本研究では, ナノ粒子合成法である電子線還元法<sup>[2]</sup>による PtRu/C の合成を試み, 合成条件が PtRu 粒子の局所構造へ与える影響を XAFS 測定により調査した。本合成法により, PtRu 粒子の局所構造を制御できることが示された。PtRu 粒子の局所構造とメタノール酸化活性との相関について調査した。

## 2. 実験

超純水中に, Pt 及び Ru の前駆体として  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ,  $RuCl_3 \cdot nH_2O$  ( $n=1\sim3$ ) を, カーボン担体として Vulcan XC-72R を, 錯化剤として DL-酒石酸を, 微粒子化剤として  $NaPH_2O_2 \cdot H_2O$ <sup>[3]</sup> を, 還元補助剤として 2-プロパノールを投入した。溶液の pH を NaOH により 7 に調整した。この溶液に電子線 (日本電子照射サービス株式会社関西センター, 総照射線量: 約 20kGy) を照射することで Pt イオン及び Ru イオンを還元し, カーボン担体に PtRu 粒子を析出担持させた。遠心分離により固形分を回収し, 水洗, 乾燥することで PtRu/C 粉末を得た。XRD 測定 (X線源: Cu-K $\alpha$ ) により, 結晶構造解析を行った。さらに, Pt- $L_{III}$  端と Ru- $K$  端の XAFS 測定を透過法により行った。Pt- $L_{III}$  端を Photon Factory ビームライン BL9C で測定した。モノクロメーターに Si(111)面を使用し, 高次光は 60%デチューンにより除去した。Ru- $K$  端を SPring-8 ビームライン BL14B2 で測定した。モノクロメーターに Si(311)面を使用し, 高次光は Rh コートミラーにより除去した。また, メタノール酸化活性は LSV により評価した。

## 3. 結果と考察

第一近接原子に関する Pt- $L_{III}$  端の EXAFS 解析結果を表 1 に示す。 $N_{Pt-Pt}$ ,  $N_{Pt-Ru}$ ,  $N_{Pt-O}$  はそれぞれ Pt-Pt 配位数, Pt-Ru 配位数, Pt-O 配位数である。Pt 原子に対して Ru 原子が隣接する頻度を表す指標として,  $P_{Pt}$  を導入した。これは,  $P_{Pt} = N_{Pt-Ru} / (N_{Pt-Pt} + N_{Pt-Ru})$  と定義される。表 1 に示すように, 原料溶液への DL-酒石酸の投入量を調整することで,  $P_{Pt}$  を制御し得ることが示された。さらに PtRu 粒子の局所構造とメタノール酸化活性との関係について調査した。図 1 に  $P_{Pt}$  と 0.5 V (vs. NHE) における PtRu 重量当たりのメタノール酸化活性との相関を示す。 $P_{Pt}$  の増加に伴いメタノール酸化活性が向上していることが確認できる。

本報告では, Pt- $L_{III}$  端に加えて, Ru- $K$  端の EXAFS 解析, XANES, XRD, XRF, TEM 観察の結果を総合し, 詳細に議論する。

表 1. Pt- $L_{III}$  端における EXAFS 解析結果

	DL-酒石酸投入濃度 (Pt, Ru, P濃度: 0.5 mMで固定)					
	1 mM	2 mM	3 mM	4 mM	5 mM	6 mM
$N_{Pt-Pt}$	5.2	6.6	5.8	6.6	5.7	4.2
$N_{Pt-Ru}$	0.1	0.5	1.0	0.8	1.0	0.9
$N_{Pt-O}$	2.0	1.7	0.8	1.1	1.0	1.2
$P_{Pt}$	0.02	0.07	0.14	0.10	0.15	0.18

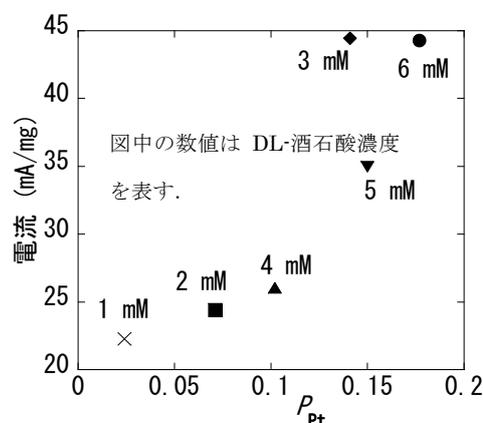


図 1.  $P_{Pt}$  とメタノール酸化活性。

## 参考文献

- [1] H. Nitani, T. Nakagawa, H. Daimon, Y. Kurobe, T. Ono, Y. Honda, A. Koizumu, S. Seino and T. A. Yamamoto, *Appl. Catal. A Gen.*, 326, 194 (2007).
- [2] S. Seino, T. Kinoshita, T. Nakagawa, T. Kojima, R. Taniguchi, S. Okuda and T. A. Yamamoto, *J. Nanopart. Res.*, 10, 1071(2008).
- [3] H. Daimon, and Y. Kurobe, *Catal. Today*, 111, 182(2006).