

カーボン担持 PtRh ナノ粒子合成における DL 酒石酸の添加効果 Analysis on the Effect of DL-Tartaric Acid Addition in Carbon Supported PtRh Nanoparticles Synthesis

中川 貴^a, 岡崎 倫久^a, 松浦 祥之^a, 代永 彩夏^a,
松谷 耕一^b, 清野 智史^a, 山本 孝夫^a

Takashi Nakagawa^a, Tomohisa Okazaki^a, Yoshiyuki Matsuura^a, Ayaka Yonaga^a,
Koichi Matsutani^b, Satoshi Seino^a, Takao Yamamoto^a

^a大阪大学, ^b田中貴金属工業株式会社

^aOsaka University, ^bTanaka Kikinzoku Kogyo K.K.

直接エタノール型燃料電池用触媒として注目されている PtRh 系ナノ粒子を電子線還元法を用いて合成した。出発原料水溶液に DL 酒石酸を添加したことで、添加しない場合と比べ異なるナノ粒子構造を得た。XAFS 解析により、DL 酒石酸の添加が無い場合は PtRh 合金、DL 酒石酸を添加した場合は Pt コア Rh シェル構造を有することを明らかにした。得られた構造の違いを電子線還元法における金属イオンの還元挙動から議論した。

キーワード： Pt、Rh、XAFS、燃料電池触媒

背景と研究目的：

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。先行研究では、電子線還元法を用いて PtRu 系ナノ粒子を合成した場合、出発原料水溶液に DL 酒石酸を添加することでその合金組成が変化することが報告されている[1]。本研究ではカーボン担持 PtRh ナノ粒子合成における DL 酒石酸添加による影響を評価した。

カーボン担持 PtRh ナノ粒子は固体高分子型燃料電池の一種である直接エタノール型燃料電池のアノード触媒として有望視されている。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。そのため、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、カーボンに PtRh 合金ナノ粒子が担持した構造がエタノールの炭素間結合を解離させることを報告している[2][3]。本研究では PtRh ナノ粒子の構造を制御することを目的に、出発原料水溶液に DL 酒石酸を添加した影響を評価した。

実験：

電子線照射還元法によりカーボン担体に PtRh ナノ粒子が担持した触媒を合成した。出発原料水溶液に DL 酒石酸の添加が無い試料(PtRh/C)と DL 酒石酸を添加した試料(PtRh/C_DL)のそれぞれにおいて組成分析を 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_{III}端及び Rh-K 端の XAFS 測定を、SPring-8 ビームライン BL14B2 で、透過法により行った。モノクロメータは、Rh-K 端では Si(311)、Pt-L_{III}端には Si(111)を使用した。予め合成した PtRh 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。

結果および考察：

組成分析結果より、電子線還元法によって全ての試料で Pt と Rh が担体上に担持したことを確認した。図 1(a)、(b)に合成した触媒と参照試料の Pt-L_{III}端及び Rh-K 端の XAFS スペクトルをそれぞれ示す。また、XANES から Pt と Rh の化学状態を導出した結果を表 1 に示す。PtRh/C では、Pt と Rh の金属に対する酸化物の割合が概ね等しいことがわかった。DL 酒石酸添加の有無で比べることで、DL 酒石酸の添加により Pt は金属の割合が多く、Rh は酸化物の割合が多くなることがわかった。これは、Pt が粒子のコアに、Rh が粒子のシェルに偏在していることを示唆する。

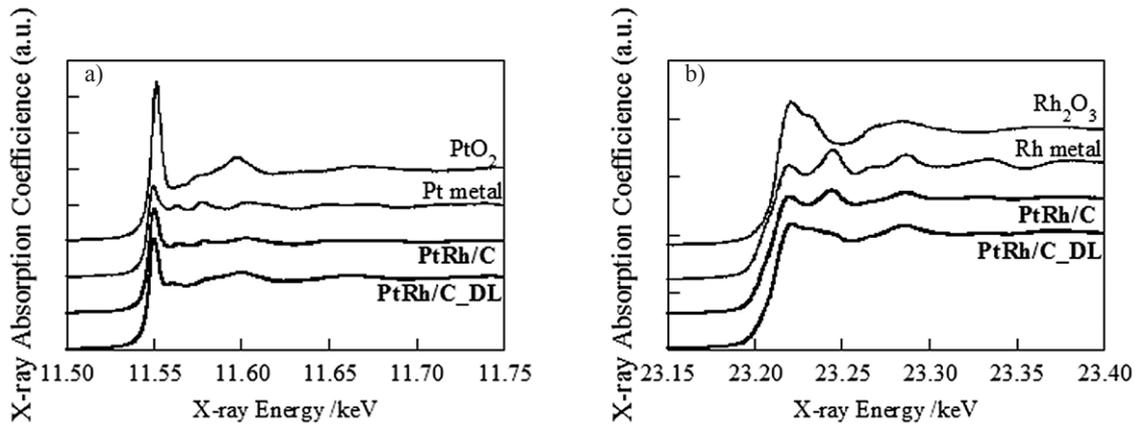


図 1. PtRh 試料の(a)Pt-L_{III}端、(b)Rh-K 端 XAFS スペクトル

表 1. 試料の Pt と Rh の化学状態割合

	Pt の化学状態(%)		Rh の化学状態(%)	
	Pt	PtO ₂	Rh	Rh ₂ O ₃
PtRh/C	82	18	86	14
PtRh/C_DL	92	8	67	33

それぞれの試料について EXAFS 解析を行った。図 2 に横軸を波数とした EXAFS 振動を、図 3 に動径構造関数 RSF を、表 2 に求めた配位数を示す。DL 酒石酸を添加したことで、Pt-Rh 配位数及び Rh-Pt 配位数が減少し、Rh-O 配位数が増加した。XANES 結果と合わせて考えると、PtRh_C では均一な合金が、PtRh/C_DL では Pt コア Rh シェル構造を形成していると推察される。

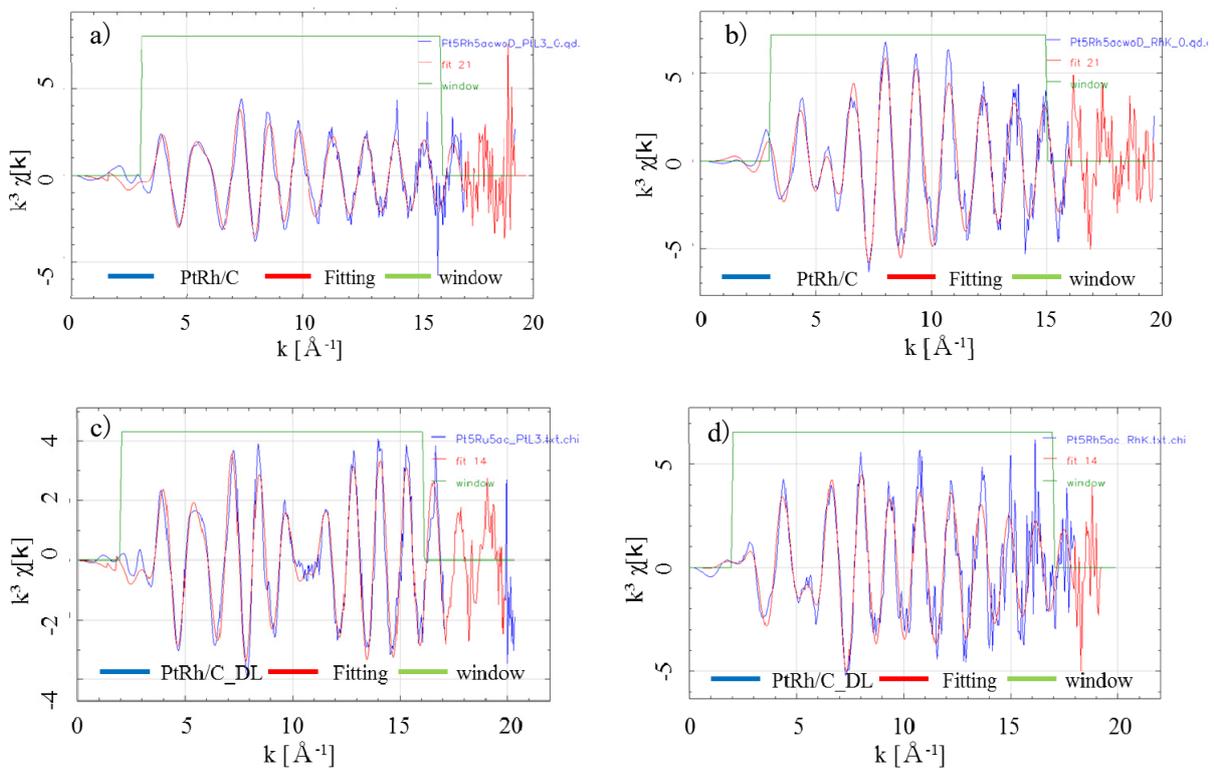


図 2. 試料の EXAFS 振動 a)PtRh/C の Pt-L_{III}端、b)PtRh/C の Rh-K 端、c)PtRh/C_DL の Pt-L_{III}端、d)PtRh/C_DL の Rh-K 端

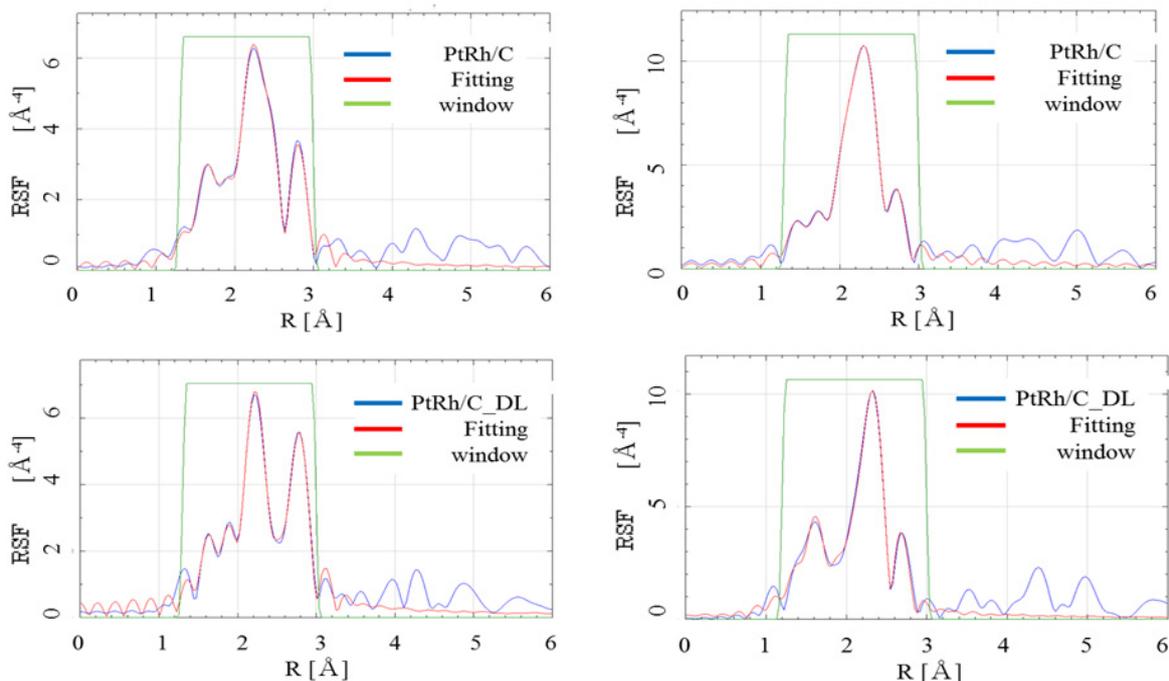


図 3. 試料の動径構造関数 a)PtRh/C の Pt-L_{III}端、b)PtRh/C の Rh-K 端、c)PtRh/C_DL の Pt-L_{III}端、d)PtRh/C_DL の Rh-K 端

表 2. 試料の Pt 及び Rh の配位数

	Pt の配位数			Rh の化学状態(%)		
	Pt-Pt	Pt-Rh	Pt-O	Rh-Rh	Rh-Pt	Rh-O
PtRh/C	3.6	1.5	1.1	3.8	3.3	0.8
PtRh/C_DL	4.3	1.4	0.8	3.1	2.0	1.7

図 4 に X 線回折結果を示す。DL 酒石酸添加の有無に関わらず、Pt のピークがシフトしており、Pt と Rh は合金を形成していることがわかった。ピークの半値幅からシェラーの式[4]を用いて粒径を評価したところ、DL 酒石酸を添加していない試料で粒径は 4.7 nm、DL 酒石酸を添加した試料で粒径は 5.3 nm であった。図 5 では、横軸に組成分析結果から求めた Rh 分率、縦軸に X 線回折結果から求めた格子定数をプロットした。実線はベガード則により求めた全体組成と合金組成が一致した場合に得られる格子定数を示す。DL 酒石酸添加の有無に関わらず、試料はベガード則に従った。しかし、XAFS 解析結果より、PtRh/C は均一な合金構造、PtRh/C_DL は Pt コア Rh シェル構造を有することが示唆されている。XAFS 解析を行うことで X 線回折測定では評価できていなかった PtRh 粒子構造の変化を評価することが可能となった。

DL 酒石酸添加による粒子生成機構への影響を考察する。先行研究では、電子線還元法における PtRu/C ナノ粒子合成において DL 酒石酸を添加することで Pt イオンと Ru イオンが錯体を形成し、Pt と Ru の合金形成を促進したことが報告されている[1]。しかし、本研究では逆の傾向が観察された。従って、PtRh 系ナノ粒子合成の場合、DL 酒石酸は合金形成を促進しないことがわかった。また、DL 酒石酸はめっき等の用途で還元剤として用いられている。本研究において、DL 酒石酸を添加したことで電子線照射前に一部金属イオンが還元し、担体に担持したことで合金ではなくコアシェル粒子が生成したと推定した。

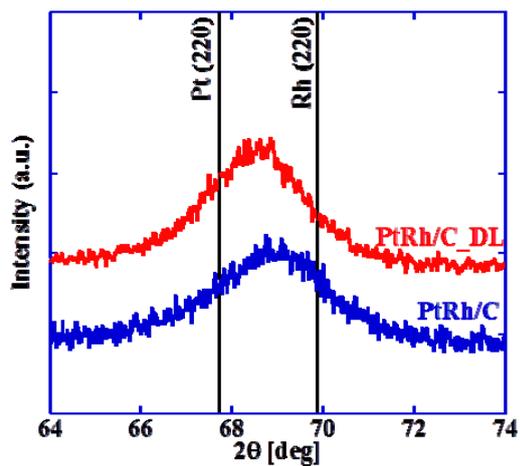


図 4. PtRh 試料の XRD パターン

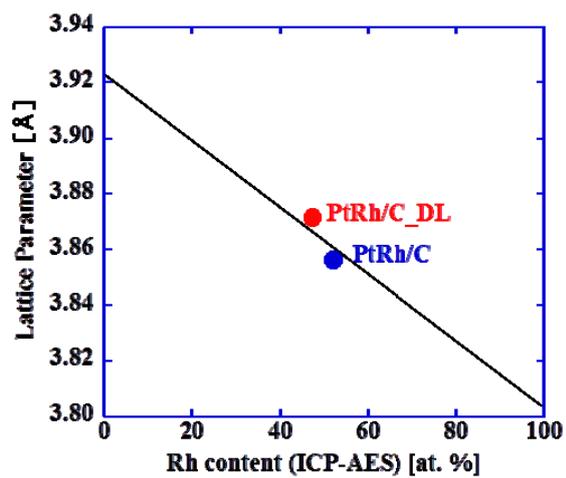


図 5. PtRh 試料の格子定数

参考文献：

- [1] S. Kageyama et al., *J. Nanopart. Res.* **13**, 5275 (2011).
- [2] J. P. I. de Souza et al., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9825 (2002).
- [3] Y. M. Choi and Ping Liu, *Catal. Today*, **165**, 64 (2011).
- [4] A. L. Patterson, *Physical Review*, **56**, 978 (1939).