



## 放射線還元法で合成した PtCu ナノ粒子触媒の化学状態解析

清野智史, 上垣直人, 田邊貴裕, 藤枝俊, 中川貴, 山本孝夫  
大阪大学

キーワード：Pt, Cu, ナノ粒子, 触媒, XAFS

## 1. 背景と研究目的

固体高分子型燃料電池の動作には高価な白金系触媒ナノ粒子が必須であり、その使用量低減が求められている。性能向上の一手段として、白金と銅との合金化が提案されている。我々の研究グループでは、PtCu 合金ナノ粒子触媒の合成法として、放射線を利用した手法の開発を行っている[1]。適用するカーボン担体の種類が Pt および Cu の化学状態に及ぼす影響を、XAFS 解析により評価を試みた結果を報告する。

## 2. 実験内容

出発原料として、 $H_2PtCl_6$ 、 $CuCl_2$ 、2-プロパノールを含む水溶液を調整し、カーボン担体と共にガラス製バイアルビン中に封入し、加速器電子線 (4.8 MeV, 20 kGy) を照射した。Pt と Cu の組成比は 1:1 とし、市販の 3 種類のカーボンナノ粒子 (SUNBLACK X15, Vulcan XC-72R, Ketjen black EC300J) を担体として用いた。照射済の溶液から吸引ろ過・乾燥処理を経て粉末試料を回収し、材料解析を行った。あいちシンクロトロン BL5S1 を利用し、Pt- $L_3$  端および Cu- $K$  端の XANES 解析を行った。

## 3. 結果および考察

電子顕微鏡観察を行ったところ、カーボン担体の表面に粒子径数 nm の PtCu 粒子が担持析出している様子が確認された。XRD 解析では全試料で Pt(111)ピークが高角度側へシフトしており、Pt と Cu のランダム合金が生成していることが分かった。ピークシフトから推算試算したところ、SUNBLACK > Vulcan > Ketjen の順に Cu の組成比が高い合金が得られたことが推測されている。

XANES スペクトルの一例を右図に示す。Pt は主に金属状態で存在していることが分かった。先行研究により、Pt ナノ粒子の表面は Pt 酸化物が形成されることが報告されている[2]。リニアフィッティングにより組成比を算出すると、Ketjen black を担体として用いた場合に  $PtO_2$  の割合が比較的高かった。これは、TEM 観察において同試料の PtCu 粒子径が最も小さかったことに対応していると考えている。一方 Cu は、金属の割合が低く、主に酸化物として存在していることがわかった。同様に組成比を算出すると、SUNBLACK を担体とした場合に金属 Cu の割合が最も高く、Ketjen black の場合で最も低かった。XRD の結果と併せて考えると、PtCu ナノ粒子中の Cu は金属状態として存在し、また投入した Cu の一部は合金化せず酸化物の状態で試料中に存在していると推測される。適用する担体によりこれらの違いが生じるのは、出発原料イオンのカーボン表面への吸着挙動によるものと考えている。さらなる調査により、その要因を解明したい。

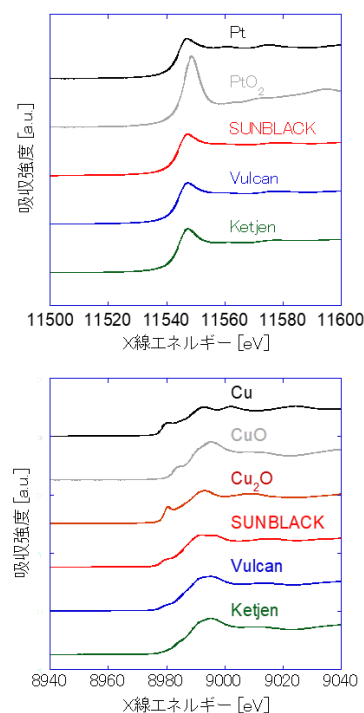


図 XANES スペクトル  
(上:Pt- $L_3$  端, 下:Cu- $K$  端)

## 4. 参考文献

1. T. Okazaki et al., *Radiation Physics and Chemistry*, 133, 67-71 (2017)
2. T. Tanaka et. al, *Japanese Journal of Applied Physics* 38,30-35 (1999)