

# 電子線照射還元法により合成した PtRu/C ナノ粒子の微細化 ～ホスフィン酸ナトリウムの添加と pH 調整の効果～

## Size Down of PtRu/C Nanoparticles Synthesized by Electron Beam Irradiation Reduction Method ～Effect of pH Control with the Addition of Sodium Phosphinate～

大久保雄司<sup>1)</sup>, 景山悟<sup>1)</sup>, 清野智史<sup>1)</sup>, 中川貴<sup>1)</sup>, 久貝潤一郎<sup>1)</sup>, 上野浩二<sup>2)</sup>, 山本孝夫<sup>1)</sup>  
(阪大院工<sup>1)</sup>, 日本電子照射サービス<sup>2)</sup>)

**Abstract :** Metal nanoparticles immobilized on carbon supports are easily obtained by irradiating precursor aqueous solutions containing metal ions and carbon particles. In this study, nanoparticle catalysts of PtRu supported on carbon particles (PtRu/C) for the direct methanol fuel cell (DMFC) anode were synthesized by the electron beam irradiation reduction method. Effect of pH control in the precursor solution with the addition of sodium phosphinate on size down of PtRu particles was investigated.

**【諸言】**メタノールを燃料として使用する直接メタノール型燃料電池 (DMFC) には、アノード触媒としてカーボン担体に担持した PtRu 複合ナノ粒子 (PtRu/C) が搭載されている。しかし、貴金属原料のコストが高過ぎるため、DMFC の普及が妨げられている。この問題を解決するためには、PtRu/C の触媒活性を向上させ、電池に搭載する触媒量を低減させる必要がある。一般に、触媒の活性を高めるためには、触媒を微粒子化し、その比表面積を高めることが有効である。先行研究として、ポリオール法による PtRu/C 合成時にリン(P)の出発原料であるホスフィン酸ナトリウムを添加することにより、得られた PtRu 粒子の粒径が減少したという報告<sup>[A]</sup>がある。本研究では、ポリオール法に代わって、担体粒子に担持した金属ナノ粒子をグラムオーダーで得られる電子線照射還元法<sup>[B]</sup>により PtRu/C を合成し、ホスフィン酸ナトリウムの添加と pH 調整の効果を調査した。

**【実験】**溶媒として超純水を、Pt と Ru の金属塩水和物として  $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1\sim3$ ) を、担体としてカーボンナノ粒子 (Vulcan XC-72R) を、還元補助剤として 2-プロパノールを、錯体剤として DL-酒石酸を、微粒子化剤としてホスフィン酸ナトリウムを、そして pH 調整剤として水酸化ナトリウムを使用した。これらをバイアル瓶 (容量: 100 mL) に入れ、Ar ガス置換し溶存酸素を除去した後、超音波を照射して攪拌した。次に、加速エネルギー 4.8 MeV、総吸収線量 20 kGy の条件で、出発原料水溶液を入れたバイアル瓶に高エネルギーの電子線を照射し、Pt イオンと Ru イオンを還元してカーボン担体上に析出させた。吸引過により溶液と粉末試料を分離し、インキュベーターで乾燥することにより PtRu/C を得た。TEM、XRD、ICP-AES により PtRu/C のキャラクタリゼーションを行った。

**【結果・考察】**Fig. 1 に pH=3 で合成した PtRu/C の TEM 像を示す。PtRu 粒子がカーボン上に担持していることがわかる。そして、PtRu 粒子の平均粒径を比較すると、P の添加により粒径は半分以下になっている。ポリオール法と同様に、電子線照射還元法においても P 添加による微粒子化効果が認められた。Fig. 2 に PtRu/C の粒度分布を示す。出発原料水溶液の pH により、微粒子化効果に違いが見られる。このことから、溶液プロセスで金属ナノ粒子を合成する場合、P 添加による微粒子化効果を高めるためには、pH 調整が有効であることを見出した。

**【文献】** [A] H. Daimon and Y. Kurobe, *Catalysis Today* **111** (2006) 182-187.

[B] S. Seino et al., *Journal of Nanoparticle Research* **10** (2008) 1071-1076.

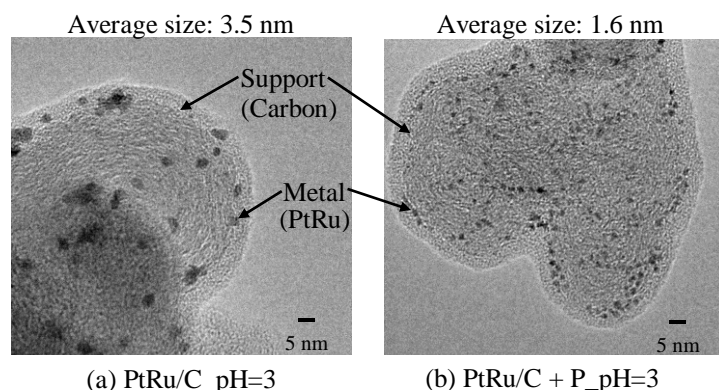


Fig. 1 TEM images of PtRu/C.

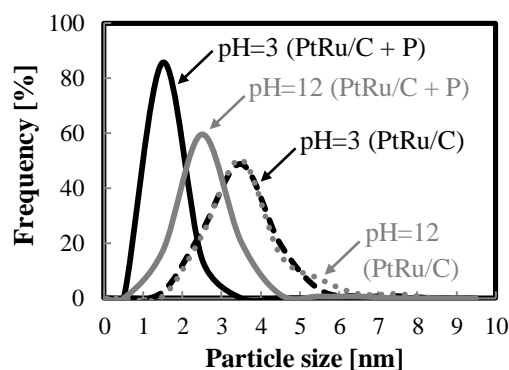


Fig. 2 Particle size distribution of PtRu/C.

<sup>1)</sup> Yuji Ohkubo, Satoru Kageyama, Satoshi Seino, Takashi Nakagawa, Junichiro Kugai, Takao A. Yamamoto: Graduate school of Engineering, Osaka University, Suita city, Osaka 565-0871.

<sup>2)</sup> Koji Ueno: Japan Electron Beam Irradiation Service, Kansai Center, Izumiotsu city, Osaka 595-0074.