

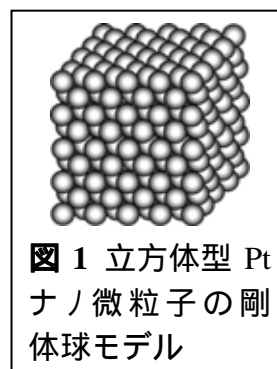
## 固液界面における立方体型 Pt ナノ微粒子の実構造変化の AFM 観測

(千葉大院・工) 星 永宏・菊地広晃・中村将志・後藤千絵

**【序】** 燃料電池の電極触媒には Pt ナノ微粒子が使用されている。空気極での Pt ナノ微粒子の溶解・凝集が燃料電池の性能低下の原因となっており、溶解・凝集しにくい Pt ナノ微粒子の開発が重要である。

Ptの溶解には酸化皮膜の生成が関与していると考えられる<sup>1</sup>。酸化皮膜の生成電位は、Ptの表面構造に依存する<sup>2</sup>。したがって、表面構造を規制した構造規制ナノ微粒子を用いれば、溶解・凝集しにくいナノ微粒子を開発できる可能性がある。

今回は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、立方体型 Pt ナノ微粒子(図 1)の溶解機構を電気化学環境下でその場測定した。立方体型 Pt ナノ微粒子の溶解機構は、担持基板により大きく異なる。

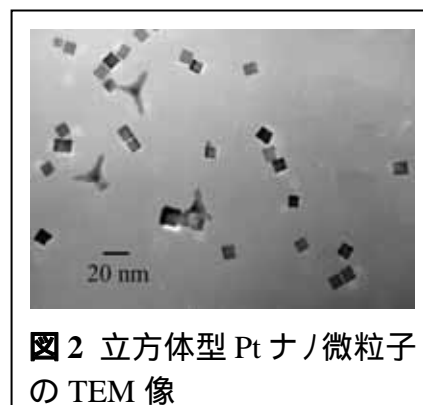


**【実験】** 塩化白金酸カリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウムをモル比 1 : 1 : 1 で混合した水溶液を調製し、塩化白金酸イオンを H<sub>2</sub> ガスで還元して立方体型 Pt ナノ微粒子を作製した<sup>3</sup>。

AFM にはアジレント社製の PicoSPM を使用し、水の粘性による共振ピークの鈍りを改善するために Q コントローラーを用いた。電解液には空気を飽和した 0.1 M 過塩素酸ナトリウム、参照極には飽和 Ag/AgCl を用いた。

**【結果と考察】** 図 2 に作製した立方体型 Pt ナノ微粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。平均粒子径は  $9.3 \pm 0.1$  nm、立方体の収率は 64.8%であった。

<Pt基板上> Pt基板上に担持した立方体型Ptナノ微粒子のAFM像を図3に示す。0.2~1.1 Vでは、高さが約 10 nm、幅が約 30 nmのAFM像が観測されている。幅がTEMで測定したサイズよりも大きいのは、カンチレバー先端の直径(20 nm)分だけ、ナノ微粒子が大きく観測されるためである(Tip Convolution Effect)<sup>4</sup>。カンチレバー先端の直径を補正すると、10 nmサイズの立方体となる。



電位が酸素発生の手前の 1.2 Vになると、立方体の高さが  $1.2 \pm 0.7$  nm増加するが、幅は変化しない。ボルタモグラムによると、1.2 VはPt酸化物が大量に生成する電位である。また、1.2 VからPt酸化物が完全に還元される-0.4 Vに電位に戻すと、ナノ微粒子の高さは元に戻る。これらの結果から、生成したPt酸化物がナノ微粒子の奥に潜り込んで高さが増加したと考えられる<sup>5</sup>。

電位が 1.3 V になると、立方体の上面テラスから溶解が進んで高さのみが減少する。

1.5 V ではナノ粒子の形状は完全に崩れる。

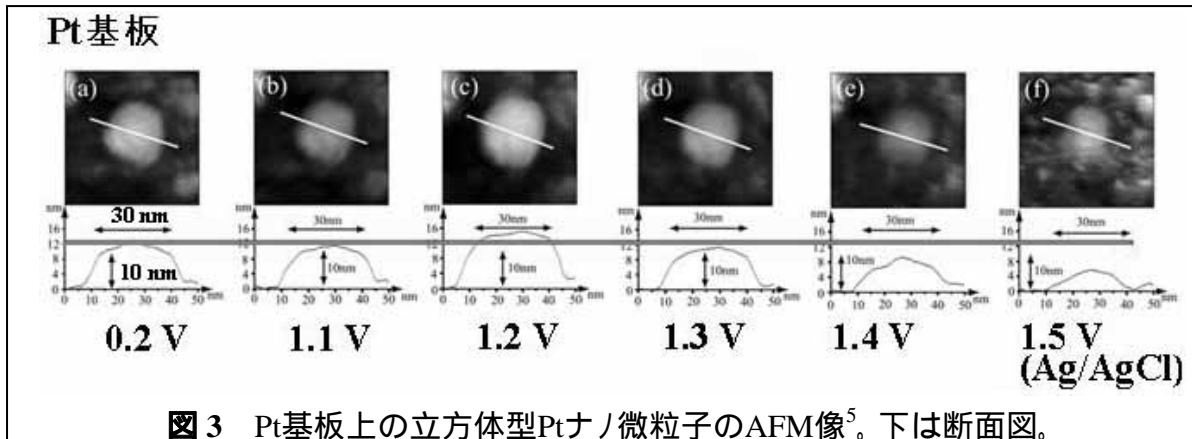


図3 Pt基板上的立方体型Ptナノ粒子のAFM像<sup>5</sup>。下は断面図。

<C基板上> 図4に炭素基板上に担持した立方体型Ptナノ粒子のAFM像を示す。0.1～0.8 Vまでは、約10 nmサイズの立方体の形状を保っているが、0.9 Vになると高さが約1 nm増加する。1.2 V以上の電位になると、Pt基板上とは異なり、高さはほとんど変化せず、ナノ粒子の幅が減少する。このことは、C基板上では、立方体型Ptナノ粒子は側面から溶解していることを示す。

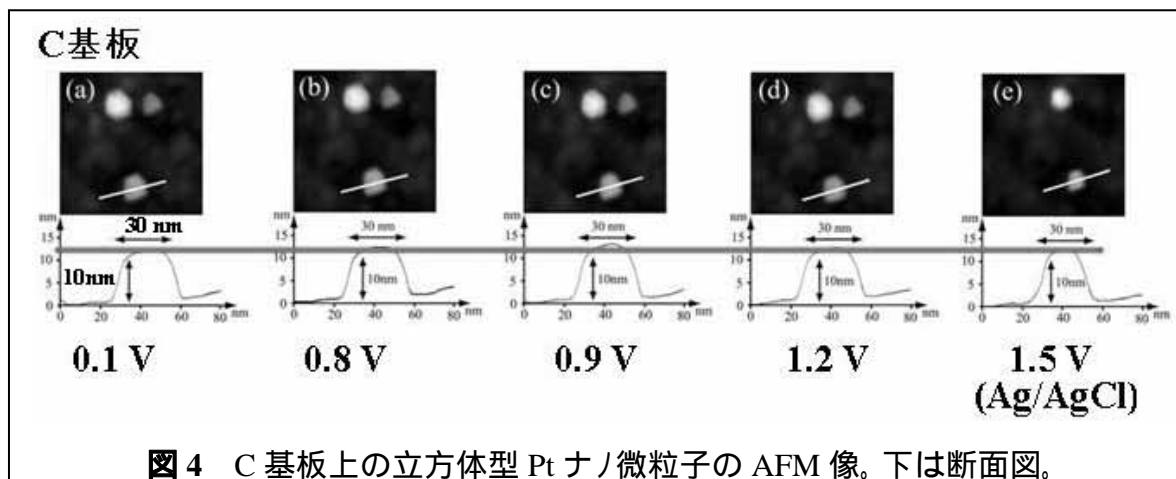


図4 C基板上の立方体型Ptナノ粒子のAFM像。下は断面図。

Pt基板上とC基板上では、立方体型Ptナノ粒子の溶解機構が大きく異なる。Pt基板の場合、高電位では基板のPtも溶解するため、ナノ粒子の側面周辺のPtイオンが高濃度となるのに対し、C基板からはPtイオンが溶出しないので、ナノ粒子の側面周辺のPtイオン濃度が低いことが影響していると考えられる。

**【謝辞】** 本研究は、NEDO・固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発 / 要素技術開発 / 低白金化技術の委託を受けて実施された。

### 【文献】

1. R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1523 (2003).
2. S. Motoo, N. Furuya, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* **91**, 457 (1987).
3. M. Yamada, S. Kon, M. Miyake, *Chem. Lett.* **34**, 1050 (2005).
4. D. Fujita, H. Itoh, S. Ichimura, T. Kurosawa, *Nanotech.* **18**, 084002 (2007).
5. H. Kikuchi, W. Ouchida, M. Nakamura, C. Goto, M. Yamada, N. Hoshi, *Electrochem. Commun.* **12**, 544 (2010).