

高速 AFM による構造規制 Pt ナノ微粒子溶解過程のリアルタイム観測

(千葉大院・工) ○星 永宏・吉田 力・山田雄太・中村将志

【序】 燃料電池の電極触媒である Pt ナノ微粒子は、高電位となる空気極側で溶解し、燃料電池の活性が低下する。燃料電池の普及のためには、電極触媒の耐久性の向上が重要である。Pt の溶解には酸化被膜が関連する¹。Pt 単結晶電極を用いた研究により、酸化被膜の生成電位は表面構造に大きく依存することが分かっている²。したがって、Pt ナノ微粒子の表面に酸化被膜の生成が起こりにくい構造を構築すれば、実用触媒の耐久性が飛躍的に向上する可能性がある。そのためには、構造規制 Pt ナノ微粒子の溶解過程を *in-situ* でリアルタイム観測することが重要である。

我々は Pt ナノ微粒子の溶解が遅い中性溶液中で、立方体型 Pt ナノ微粒子の溶解機構を原子間力顕微鏡(AFM)で明らかにした³。しかし、燃料電池反応のモデル水溶液は酸性溶液である。酸性溶液中の Pt ナノ微粒子の変化は速く、1 画面の測定に 10 分以上を要する通常の AFM では溶解過程を追跡できない。今回は、1 画面を最速 0.09 s で測定可能な高速 AFM を導入し、電位制御した酸性溶液中で、立方体型および立方八面体型 Pt ナノ微粒子の溶解過程を観測した。

【実験】 構造規制 Pt ナノ微粒子は、ポリアクリル酸ナトリウム(PAA)を保護剤とし、塩化白金酸イオンを H₂ ガスで還元して作製した^{4,5}。高速 AFM 測定には、生体分子計測研究所製の Nano Live Vision を用いた。電解液は空気飽和した 0.1 M HClO₄ である。-0.05~1.6 V (RHE)の電位範囲を 2.0 V s⁻¹の速度で掃引しながら、実構造の変化をリアルタイムで観測した。

【結果と考察】 TEM 測定により、10 nm サイズの立方体型および立方八面体型 Pt ナノ微粒子が合成されていることを確認した。図 1 に電位走査前の立方体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を示す。高さ 10 nm・幅 40 nm のナノ微粒子が明瞭に観測されている。カンチレバー先端の曲率半径(15 nm)を補正すると、AFM 像は 10 nm サイズの立方体であることが分かる。

Pt 電極上の酸化被膜は 1.0 V (RHE)付近から生成し始める。電位を 1.6 V (RHE)まで走査した場合、生成した酸化被膜は、0.4 V (RHE)以下の電位で完全に還元される。電位の下限を酸化被膜が完全に還元されない 0.6 V (RHE)とし、0.6 ~1.6 V (RHE)の範囲で電位走査を行ったところ、構造規制ナノ微粒子は溶解しなかった。

次に、電位の下限を酸化被膜が完全に還元される -0.05 V(RHE)とし、-0.05~1.6 V(RHE)の範囲で電位走査を行った。その際の立方体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を図 2 に示す。大きい球状のものは保護剤の PAA であり、小さい四角形状のものが立方体型 Pt ナノ微粒子である。電位サイクル数が増加するにつれて、立方体型 Pt ナ

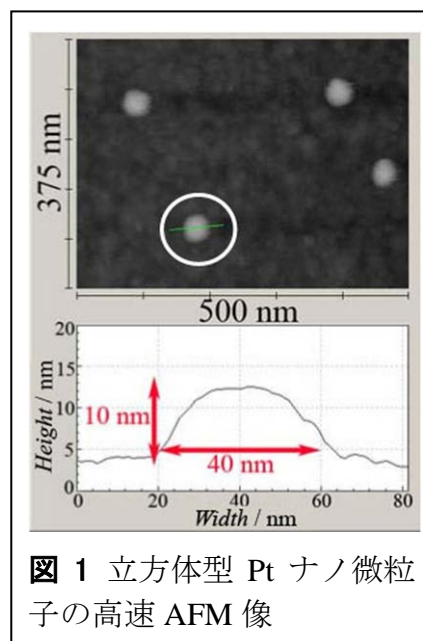


図 1 立方体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像

ノ微粒子のサイズが小さくなっており、溶解が進行していることが分かる。このことは、酸化被膜の還元が Pt ナノ微粒子の溶解引き起こしていることを示す。一方、電位の上限が 1.3 V (RHE)以下では、Pt ナノ微粒子は溶解しなかった。酸化被膜の化学種は 1.3 V (RHE)では PtO, 1.6 V (RHE)では PtO₂とされている⁶。以上のことから、PtO₂の生成と還元が、Pt ナノ微粒子の溶解の駆動力となっていることが示唆される。立方八面体型 Pt

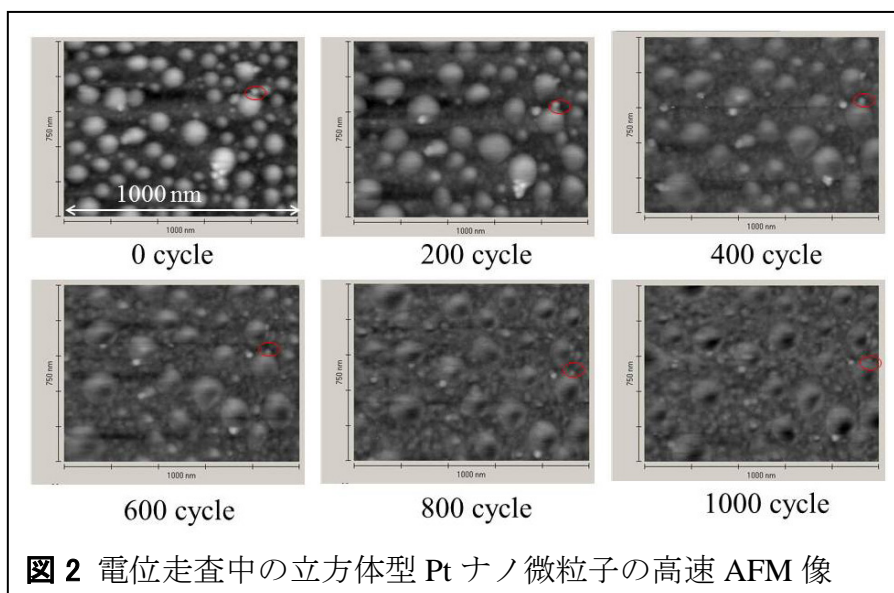


図2 電位走査中の立方体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像

ナノ微粒子でも同様の結果が得られた。これらの AFM 測定結果は Nishikata らの報告⁶を支持する。

電位走査前の構造規制ナノ微粒子の高さと幅を 1 に規格化したナノ微粒子の電位サイクル依存性を図 3 に示す。立方体型 Pt ナノ微粒子の場合、サイクル数が 200 回以上になると高さ・幅ともに急激に減少するのに対し、立方八面体型の変化量は少ない。この結果は、立方体型と比べて立方八面型の耐久性が高いことを示している。

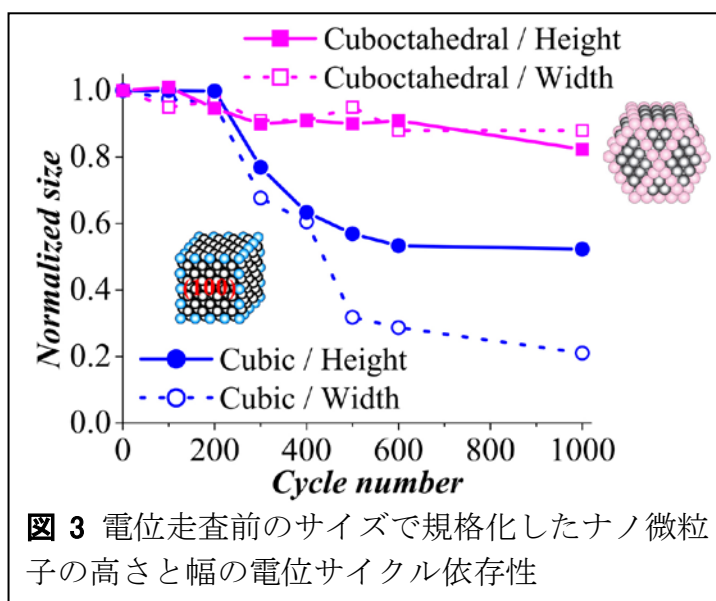


図3 電位走査前のサイズで規格化したナノ微粒子の高さと幅の電位サイクル依存性

【謝辞】本研究は、NEDO・固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／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. H. Kikuchi, W. Ouchida, M. Nakamura, C. Goto, M. Yamada, N. Hoshi, *Electrochem. Commun.* **12**, 544 (2010).
4. M. Yamada, S. Kon, M. Miyake, *Chem. Lett.* **34**, 1050 (2005).
5. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **272**, 1924 (1996).
6. A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.* **156**, C253 (2009).