

2B10

in-situ 高速 AFM による四面体型 Pt ナノ微粒子溶解過程のリアルタイム観測

(千葉大院工) 亀山雅由、山田雄太、中村将志、星永宏

Real-time observation of dissolution process of tetrahedral Pt nanoparticle with In-situ high speed atomic force microscopy

(Chiba Univ. Graduate School of Engineering) M. Kameyama, Y. Yamada, M. Nakamura, N. Hoshi

【序】現在、燃料電池自動車の電極触媒には Pt ナノ微粒子が使用されているが、経年使用により Pt ナノ微粒子が高電位となる空気極で溶解し、酸素還元反応の有効表面積が減少・触媒活性が低下してしまう問題がある¹。燃料電池自動車のさらなる普及には Pt ナノ微粒子の耐久性の向上が必要不可欠である。Pt の溶解には酸化皮膜が関係しており、電位変動に伴う Pt 表面での酸化皮膜生成・還元を繰り返すにより Pt の溶解は進行すると考えられている²。また、Pt の酸化皮膜生成開始電位は表面構造に依存するため³、表面構造の規制による微粒子の耐久性の向上が期待されている。

本研究室の過去の研究において高速 AFM を用いて +0.1~1.6 V (RHE) の電位範囲、酸性溶液中での立方体、立方八面体型 Pt ナノ微粒子溶解過程が観測されている⁴。今回は、四面体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を観測した(Fig.1)。四面体型 Pt ナノ微粒子は Pt 基本指数面の中で酸化皮膜生成開始電位が一番高い Pt(111)面のみで構成されているため高耐久性が期待される。

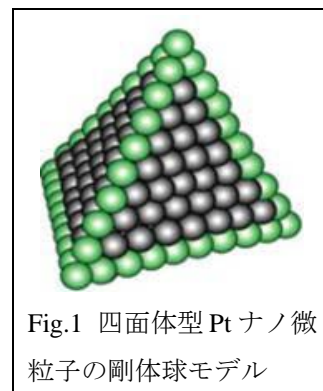


Fig.1 四面体型 Pt ナノ微粒子の剛体球モデル

【実験】四面体型 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^{5,6}。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。+0.1~1.6 V (RHE)の電位範囲を 2.0 V/s の速度で走査しながら、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、平均粒径が 9.2±1.3 nm の四面体型 Pt ナノ微粒子が収率 24%で合成されていることを確認した。Fig.2 に電位走査前の四面体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を示す。断面図の高さは TEM 像と等しいものの、幅が大きい。これは、AFM を用いてカンチレバー先端の曲率半径よりも小さいものを観測する際に、サンプルの幅にカンチレバー先端の直径が重畳される tip convolution effect が原因である⁷。

立方体・立方八面体型では得られたデータに先端曲率半径の補正を行うことにより実際の微粒子の幅を求めることができるが、四面体型では同様の補正は難しい。

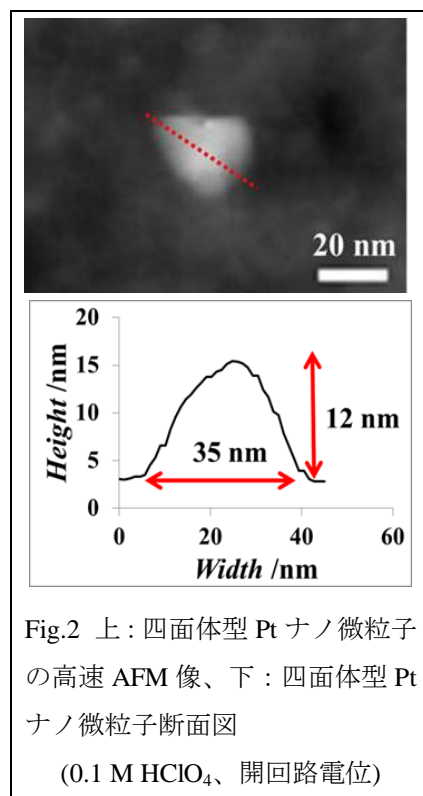


Fig.2 上：四面体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像、下：四面体型 Pt ナノ微粒子断面図

(0.1 M HClO₄、開回路電位)

よって本実験ではナノ微粒子の高さのみを指標にして、ナノ微粒子の溶解過程を追跡する。

電位走査中の四面体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を Fig.3 に示す。電位サイクル数が増加するにつれて、四面体型 Pt ナ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。

電位走査前の高さを1として規格化した構造規制 Pt ナノ微粒子の電位サイクル依存性を過去の研究結果とともに Fig.4 に示す。四面体・立方八面体型 Pt ナノ微粒子の場合、終始緩やかに溶解していくのに対し、立方体型 Pt ナノ微粒子はサイクル数が200回以上になると高さが急激に減少する。構造規制 Pt ナノ微粒子の高さの電位サイクル依存性を比較すると、耐久性は立方体型 < 立方八面体型 ~ 四面体型となる。

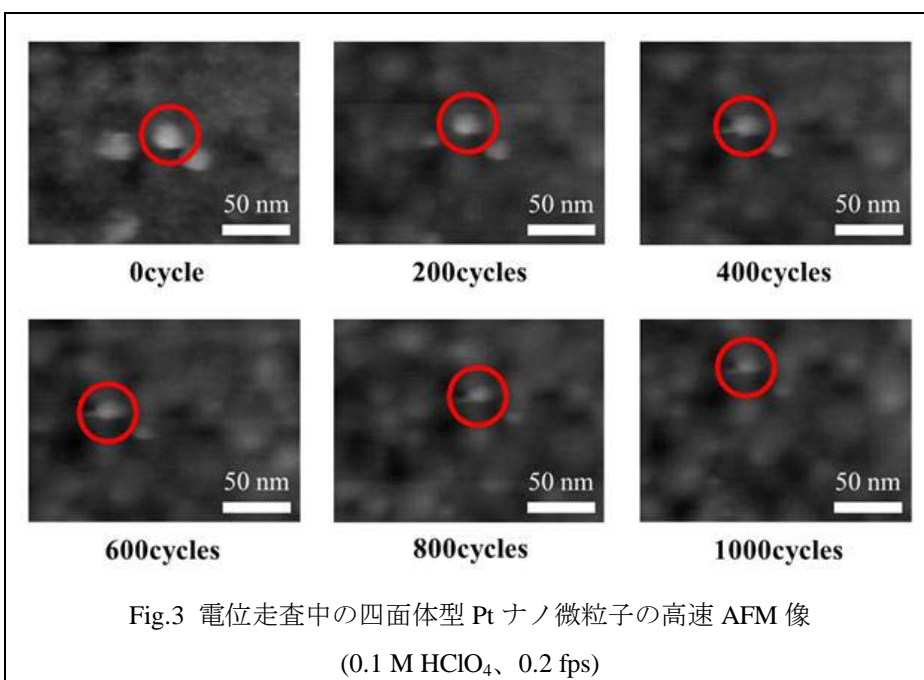


Fig.3 電位走査中の四面体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像
(0.1 M HClO₄, 0.2 fps)

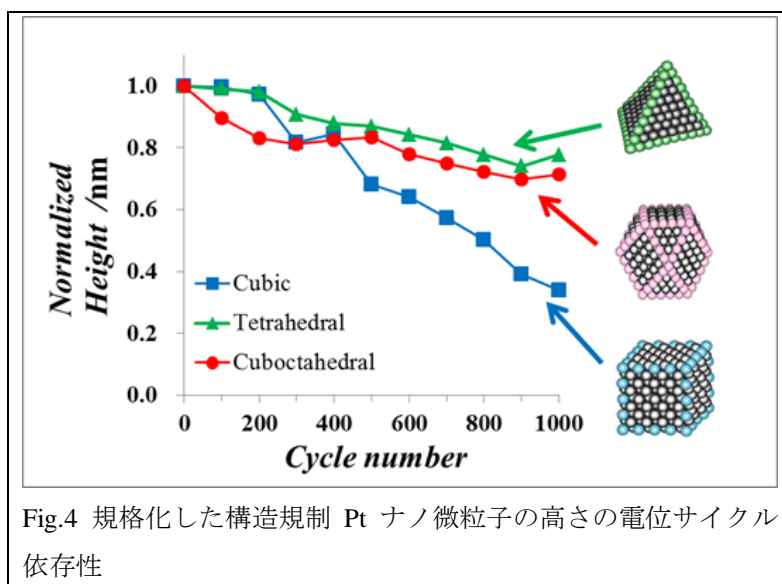


Fig.4 規格化した構造規制 Pt ナノ微粒子の高さの電位サイクル依存性

【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。

【参考文献】

1. Matumoto, M.; Miyazaki, T.; Imai, H. *J. Phys. Chem. C* 2011, 11, 11163.
2. Yasuda, K.; Taniguchi, A.; Akita, T.; Ioroi, T.; Siroma, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 746.
3. Motoo, S.; Furuya, N. *Ber. Bunsen-Ges, Phys. Chem.* 1987, 91, 457.
4. 星 永宏, 吉田 力, 山田雄太, 中村将志, 第5回分子科学討論会, 2D03. 2011.
5. Teranishi, T.; Kurita, R.; Miyake, M. *J. Inorg. Organometal. Polym.* 2000, 10, 145.
6. Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science* 1996, 272, 1924.
7. Fujita, D.; Itoh, H.; Ichimura, S.; Kurosawa, T. *Nanotechnology* 2007, 18, 084002.