

1P034

Au-Pt コアシェル型ナノ粒子の 触媒活性に及ぼすコアサイズ効果

(千葉大院・融合¹⁾, 日大・文理²⁾ ○廣瀬紗希¹⁾, 畠山義清²⁾, 十代健²⁾, 西川恵子¹⁾

Effect of core size on electrocatalytic activity of Au-Pt core-shell nanoparticles

(Chiba University¹⁾, Nihon University²⁾)

○Saki Hirose¹⁾, Yoshikiyo Hatakeyama²⁾, Ken Judai²⁾, Keiko Nishikawa¹⁾

【序】白金は、環境、エネルギー面における触媒として不可欠な金属である。しかしながらその価格、採掘可能埋蔵量等の問題から、使用量削減が急務となっている。そこでコアシェル型ナノ粒子が注目されており、本研究では金をコア、白金をシェルとしたコアシェル型ナノ粒子を調製し、触媒活性に対するコアサイズの影響を明らかにすることを目的とした。構造解析は、小角 X 線散乱(SAXS)測定、X 線回折(XRD)、走査透過電子顕微鏡(STEM)観察、およびエネルギー分散型 X 線分析(EDS)を行い、触媒活性はサイクリックボルタンメトリー(CV)により評価した。

【実験】イオン液体に金のスパッタデポジションを行い、金ナノ粒子を調製した^[1]。金ナノ粒子の粒径は、スパッタ時のイオン液体 (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) の液温によって制御することができる^[2]。そのため、本研究ではイオン液体の温度を、25, 40, 60, 80 °C に設定し、4 グループの金ナノ粒子を調製後、それぞれをカーボンブラック(CB)と混練し、金ナノ粒子を担持した。その後、イオン液体、また担持されていない金ナノ粒子を除去するため、アセトン洗浄ろ過を行い、真空乾燥した。これらの金ナノ粒子担持カーボンブラック(Au/CB)に、 NaBH_4 ^[3]処理を行い、金原子と等モルの K_2PtCl_4 を含む水溶液中^[4]で攪拌した。還元されなかった白金イオンを除去するため、アンモニア含有エタノール水溶液で洗浄し、真空乾燥した (Au-Pt/CB)。粒子の形状とその元素分析は STEM 観察、EDS、XRD により、詳細な粒径分布は SAXS 測定により決定した。触媒活性を議論するため、サンプルとカーボンペーストを混ぜ合わせ、カーボンペースト電極を作製し、メタノール-硫酸水溶液中において、CV を測定した。

【結果と考察】 図 1(a)が暗視野 STEM 像である。図 1(b), (c)には Au および Pt のマッピングを示した。金ナノ粒子表面だけではなく、CB 表面にも微小な白金粒子が析出していることが確認できた。しかしながら、白金は均一に析出したわけではなく、一定程度金ナノ粒子表面に選択的

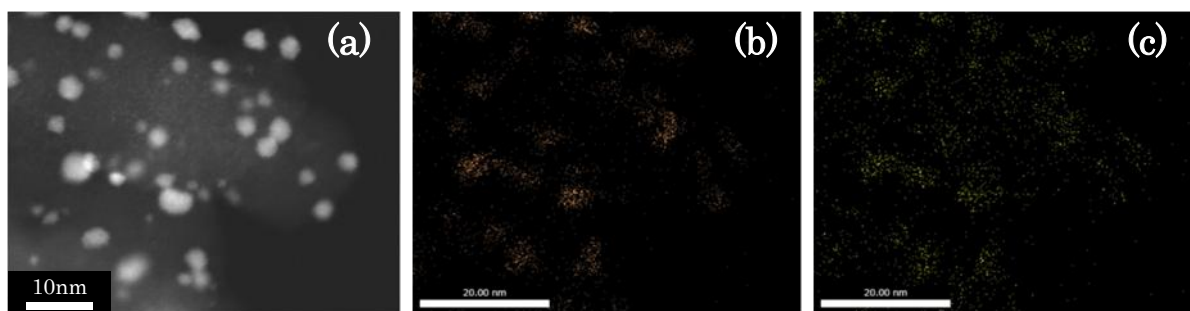


図 1(a) 暗視野 STEM 像

(b) Au マッピング

(c) Pt マッピング

に析出している。これらの STEM 観察の結果からは、完全にコアシェル型となっているとはまだ言えず、現段階では金ナノ粒子表面で微小な白金粒子が多核発生したと考えている。

図2が Au/CB および、白金処理後の Au-Pt/CB の粒径分布である。スパッタ時のイオン液体温度が 25 °C のときの粒径分布を示した。白金処理後に、Au/CB のときより小さい粒径のものが増えていることは、STEM 観察の結果から考えて、白金粒子によるものと考えられる。また、図 1(b), (c) のマッピングを比較しても、金ナノ粒子以外の部分で、白金が集合し金ナノ粒子程度の大きさに成長している様子はみられない。

以上の結果から、図 2 において、Au/CB の粒径よりも増大した粒径については、金ナノ粒子表面に白金が析出したことによる増加と考えられる。図 1(a) の STEM 像より、CB 上で粒子は凝集して

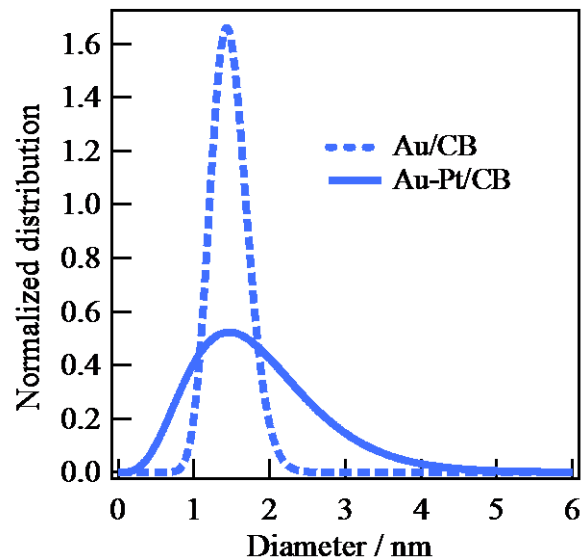


図 2 粒径分布

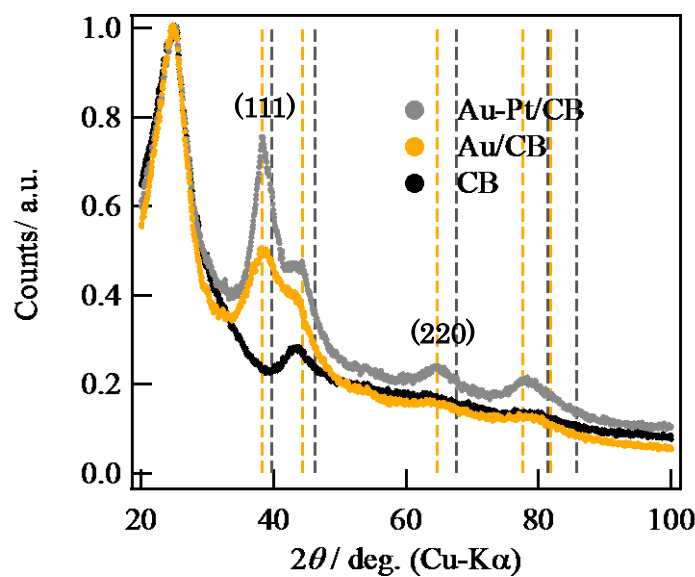


図 3 XRD パターン

いないことから、Au-Pt/CB の粒径分布幅の広がり、金ナノ粒子の凝集ではなく白金処理に由来すると考えられる。

図 3 に、図 2 のときに用いた 25 °C スパッタにより調製した Au-Pt/CB、Au/CB、および担体 CB の XRD パターンを示した。得られた XRD パターンと共に、金、白金の格子定数から計算した回折角を点線で示してある。25°付近のピークは CB(002)によるものである。各 XRD パターンは、CB(002)の強度で規格化して表示した。測定した Au-Pt/CB では、白金由来の回折ピークと断定できるものは見られなかった。

しかし、白金が存在することにより、特に(111), (220)の金のピーク強度が増大した。(111)では、金と白金の回折角が近いため、重なって現れていると考えられる^[5]。

[1] T. Torimoto, K. Okazaki and T. Kiyama, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006).

[2] Y. Hatakeyama, S. Takahashi and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11098 (2010).

[3] J. Das, S. Patra and H. Yang, *Chem. Commun.*, 4451 (2008).

[4] S. Patra, J. Das and H. Yang, *Electrochimica Acta*, **54**, 3441 (2009).

[5] S. Suzuki, T. Suzuki, Y. Tomita, M. Hirano, K. Okazaki, S. Kuwabata and T. Torimoto, *CrystEngComm*, **14**, 4922 (2012).

謝辞 本研究の STEM 観察をしてくださった、東北大学大学院環境科学研究科 田路和幸教授、本宮憲一技官に深く感謝申し上げます。