

4P060

高速 AFM による構造規制 Pt ナノ微粒子溶解の電位依存性の観測

(千葉大院工) ○亀山雅由、山田雄太、中村将志、星永宏

Real-time observation of the dissolution of shape-controlled Pt nanoparticles at various potentials

(Chiba University) ○M. Kameyama, Y. Yamada, M. Nakamura, N. Hoshi

【序】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、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る。

酸性溶液中における急激な微粒子の溶解を観測するために、本研究では従来の AFM よりも走査速度が速い高速 AFM を導入した。高速 AFM を用いて立方体、立方八面体および正四面体型 Pt ナノ微粒子の電位サイクルによる溶解過程をリアルタイムで観測した。前回は電位走査の下限電位を変化させて還元的溶解の電位依存性を検討した。今回は、電位走査範囲の上限を変化させて電位サイクルを行うことにより、高電位側で生成する酸化皮膜種の構造規制 Pt ナノ微粒子溶解に与える影響を検討する。本研究室における過去の研究において、微粒子の耐久性は高さ・幅を用いて比較していた。本研究では構造規制 Pt ナノ微粒子の体積を指標として耐久性の高いナノ微粒子の形状を検討した。

【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。参照極には RHE を用いた。電位走査範囲は下限電位を 0.05 V に固定し、上限を 1.2~1.6 V の間で変化させた。電位を 2.0 V/s の速度で走査しながら、構造規制 Pt ナノ微粒子の構造変化をリアルタイムで観測した。

【結果と考察】図 1 に作製した各形状の構造規制 Pt ナノ微粒子の TEM 像を示す。構造規制 Pt ナノ微粒子の平均粒径は立方体が 11.2±1.4 nm、立方八面体が 14.3±1.2 nm、正四面体が 9.2±1.3 nm となった。図 2 に電位走査前の正四面体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を示す。

断面の高さは 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

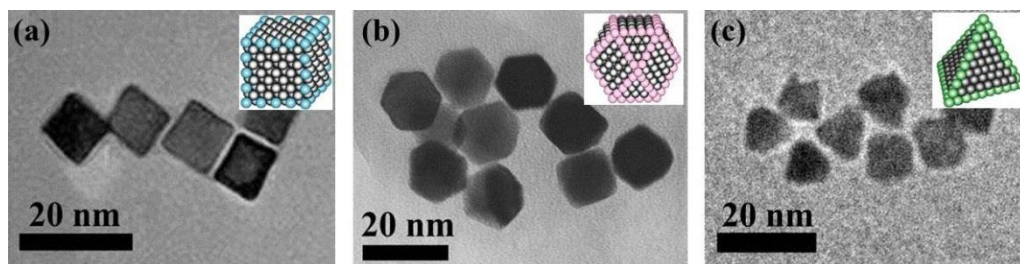


図 1. 構造規制 Pt ナノ微粒子

(a) 立方体型, (b) 立方八面体型, (c) 正四面体型

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⁶。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

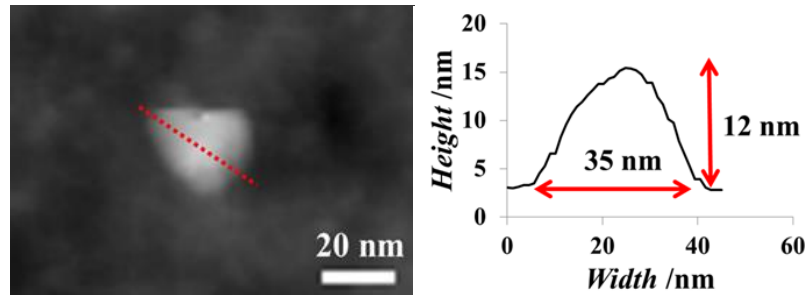


図 2. 正四面体型 Pt ナノ微粒子
左：高速 AFM 像 右：断面図

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。よって本実験では従来の高さ・幅ではなく、体積を指標にして、ナノ微粒子の耐久性を評価する。

図 3 に 1000 サイクル後の微粒子の体積を上限電位に対してプロットしたものを示す。微粒子の体積は電位走査前の値を 1 として規格化されている。各形状の構造規制白金微粒子において上限電位 1.4~1.6 V 間での溶解速度に大きな差を確認した。正四面体型は 1.4 V を境に溶解が少しずつ進行しているのに対し、立方体・立方八面体型は 1.5 V を境に急激に溶解が進行している。1000 サイクル後の規格化した体積の序列は、上限電位が 1.4 V(RHE)で正四面体 = 立方八面体 < 立方体、1.6 V(RHE)で立方八面体 < 立方体 < 正四面体となった。過去の研究によ

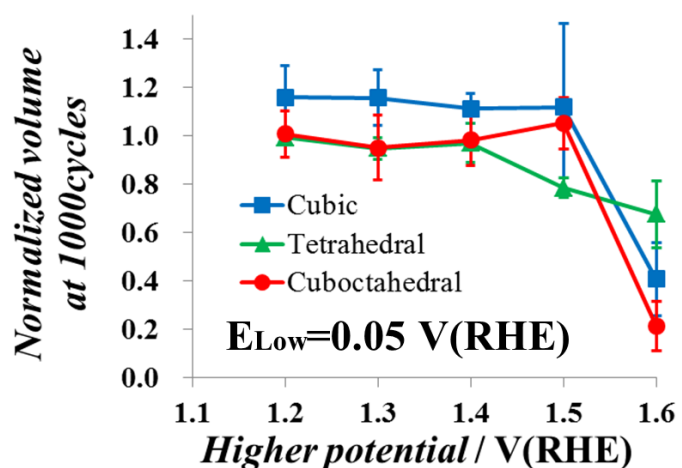


図 3. 立方体、立方八面体および正四面体型 Pt ナノ微粒子の溶解速度の上限電位依存性

ると高電位領域において生成する酸化皮膜種は 1.4 V 付近を境に変化する。この結果は生成する酸化皮膜の種類が Pt ナノ微粒子の溶解速度に影響する可能性を示唆している。

【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. Teranishi, T.; Kurita, R.; Miyake, M. *J. Inorg. Organometal. Polym.* 2000, 10, 145.
5. Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science* 1996, 272, 1924.
6. Fujita, D.; Itoh, H.; Ichimura, S.; Kurosawa, T. *Nanotechnology* 2007, 18, 084002.