3P026

酸素還元反応における Au-Pt コアシェル型ナノ粒子のコアサイズ効果

(千葉大院・融合*, 日大・文理**)　○廣瀬紗希*, 畠山義清**, 十代健**, 森田剛*, 西川惠子*

Core size Effect of Au-Pt Core-Shell Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction

(Chiba Univ.*, Nihon Univ.**)

○Saki Hirose*, Yoshikiyo Hatakeyama**, Ken Judai**, Takeshi Morita*, Keiko Nishikawa*

【序】Au-Pt コアシェル型ナノ粒子は、白金使用量削減において魅力的なナノ粒子である。またその触媒活性に注目すると、酸素還元活性において市販白金ナノ粒子担持カーボンブラック(Pt/C)を上回ることが報告されている[1]。また、コアとなる金ナノ粒子(AuNP)の粒径により Au-Pt コアシェル型ナノ粒子の耐久性に違いが生まれることも報告されている[2]。5 nm の AuNPs をコアに用いた場合、10 nm 程度のコアと比較し耐久性に優れる[2]。そこで、本研究では粒径の小さな数種の AuNPs を調製し、白金シェルを Cu のアンダーポテンシャル析出(UPD)を用いて形成した。コアの粒径が酸素還元反応に与える影響を検討することが最終目的であるが、現在実験を行なっている。そこで本要旨では、メタノール酸化反応における活性を議論することとした。

【実験】金のスパッタデポジションにより、イオン液体(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, Fig. 1)中に AuNPs を調製した[3]。イオン液体の温度は、AuNPs の粒径を決める重要なパラメータである[4]。そのため、本研究ではイオン液体の温度を変え、粒径の異なる数種の AuNPs を得た。AuNPs 含有イオン液体とカーボンブラック(CB)を混練し、アセトン洗浄、真空乾燥後、AuNPs 担持 CB(Au/CB)を得た。

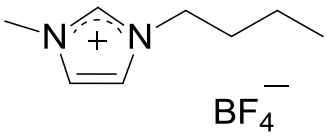

Fig. 1 イオン液体の構造

Au/CB を 2-プロパノールと超純水混合液に分散させたのち、グラッシーカーボン(GC)電極へ一定量滴下した。室温乾燥後、2-プロパノールとナフィオン混合液を滴下し、Au/CB 担持 GC 電極を得た[5]。白金シェル形成には Cu の UPD を用いた[6]。上記 GC 電極を、Ar 脱気した $CuSO_4$+硫酸水溶液に浸し Cu の UPD を行なった。その後、電極を K_2PtCl_4 + 硫酸水溶液へと浸し、白金シェルの形成を行なった。Au/CB の粒径分布は、小角 X 線散乱測定(SAXS)により求めた。また電気化学測定により Au-Pt/CB の触媒活性を評価した。

【結果と考察】Fig. 2 に SAXS から求めた、Au/CB の粒径分布を示した。熱重量測定の結果、Au の担持量は 20wt%以上である。

Fig. 3 は、Ar で脱気した 0.5 M 硫酸水溶液中でのサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果である。Au/CB では、0.95 V 付近に金に特徴的な還元ピーク(Fig. 3 ①)が見られた。UPD を 1 回行なうと、金の還元電流は減少し、新たに 0.45 V 付近に白金特有の還元ピーク(②)が現れるとともに、ブロードな水素吸着波(③)も見られた。UPD を重ねるごとに、金の還元ピークが消失しバルクの白金に近い CV となっている。そのため、UPD によりコアの AuNPs

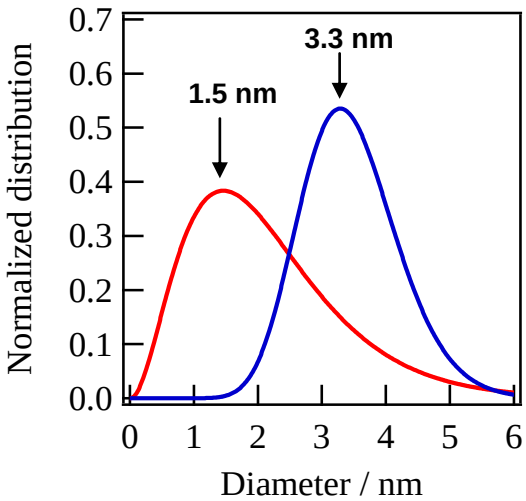

Fig. 2　Au/CB の粒径分布

に白金シェルの形成が行なわれ、回数を重ねることでシェルの厚みを変化させることが出来たと考えられる。

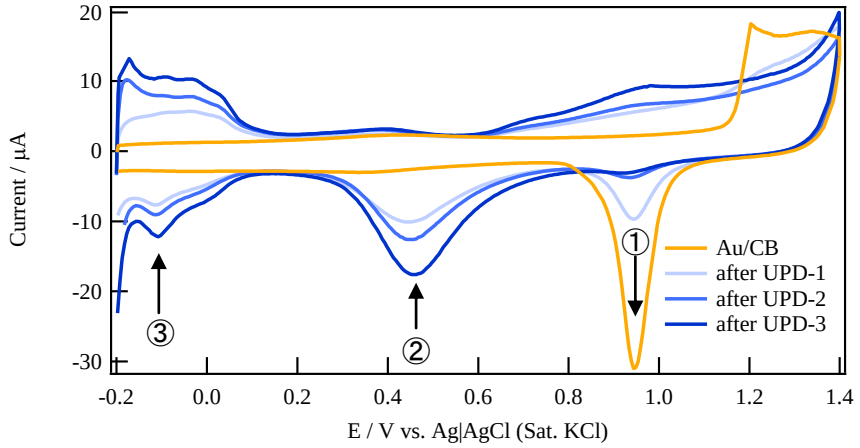

Fig. 3　Ar 飽和硫酸水溶液中での CV

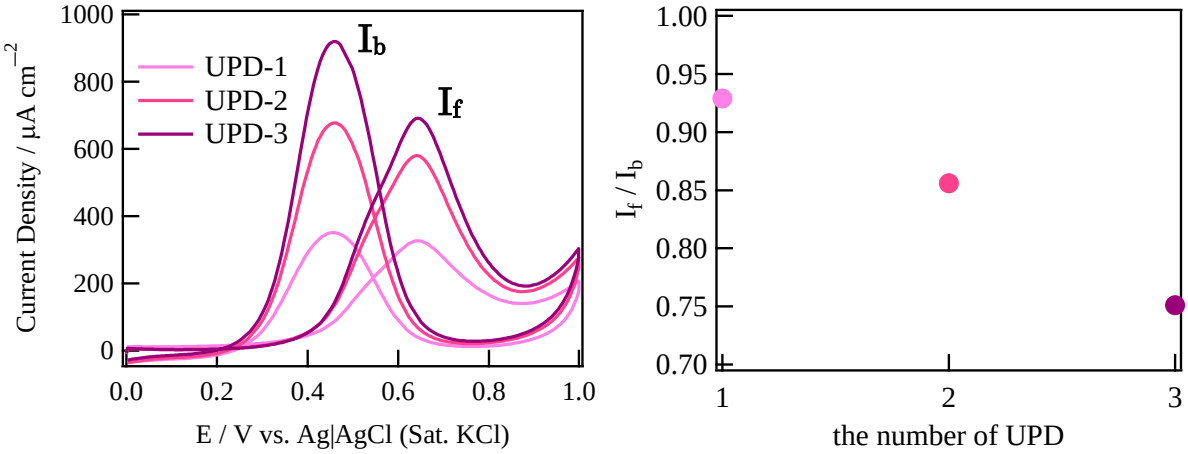

Fig. 4(a)　0.5 M メタノール+硫酸水溶液中での CV　　(b)　UPD の回数における If / Ib

Fig. 4(a)に、1.5 nm の AuNPs をコアに用いた際の 0.5 M メタノール ＋ 0.5 M 硫酸水溶液中での CV を示した。電流値は白金の表面積によって規格化した。また、Fig. 4(b)に正方向への走査におけるメタノールの酸化ピーク(I_f)と負方向への走査での酸化ピーク(I_b)の比である、I_f / I_b を示す。この比は被毒種に対する触媒耐性の指標であり、高い I_f / I_b は触媒表面からの被毒種の効果的な除去を意味する[7]。よって、1.5 nm のコアサイズにおいては、UPD を 1 回行なった UPD-1 が最も被毒に対して耐性があると考えられる。この結果は先行研究[8]と一致しており、AuNPs が完全に白金で覆われていない UPD-1 では、白金原子の近接の金が被毒耐性を向上していると考えられる。

【今後の予定】　回転電極を用いた酸素還元活性の結果について、当日報告する予定である。

References

[1] X. Li, J. Liu, W. He, Q. Huang, and H. Yang, *J. Colloid. Interf. Sci.* **344**, (2010) 132.

[2] Inaba et al. *ECS Transactions*, **33**, 1, (2010) 231.

[3] Torimoto et al. *Appl. Phys. Lett.* **89**, (2006) 243117.

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

[5] Wang et al. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, (2013) 5938.

[6] Brankovic et al. *Surf. Sci.* **474**, (2001) L173.

[7] Mu et al. *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005) 22212.

[8] Khosravi et al. *Int. J. HYDROGEN ENERG*. **35**, (2010) 10527.