

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13668

研究課題名(和文) 結晶配向制御した中空金属ナノ構造体の電極触媒活性

研究課題名(英文) Electrocatalytic Activity of Orientated Metal Nanoparticles

研究代表者

亀山 達矢 (Kameyama, Tatsuya)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：40646759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：白金触媒は化学的に安定で、種々の反応に対して優れた触媒活性を示すが、高価であるため、コアシェル化などにより使用量を低減する必要がある。また、触媒活性は、露出した結晶面に依存するため、高活性な結晶面を形成することも重要であるが、これらを同時に達成する方法は確立されていなかった。

本研究ではポリオール法により結晶面を制御したテンプレート粒子に、白金薄膜を析出させた触媒を作製した。酸素還元反応活性向上のため、反応が効率的に起こる白金(111)面をもつ白金層の析出を行い、触媒活性を大きく向上させた。また、コア粒子の表面局在プラズモンを励起すると、酸素還元反応を促進できることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Octahedral Au-core Pt-shell (Au@Pt) nanoparticles were successfully prepared via a galvanic replacement of Cu monolayer underpotentially deposited on Au core with a Pt monolayer. Thus-obtained octahedral Au@Pt nanoparticles showed larger electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction compared with spherical Au@Pt or commercial Pt nanoparticles. The visible light irradiation to Au@Pt nanoparticles-immobilized electrodes enlarged a cathodic current of oxygen reduction reaction, suggesting that the electrocatalytic activity of Pt shell layer was enhanced by the photoexcitation of localized surface plasmon resonance peak of octahedral Au-core particles

研究分野：ナノ材料合成

キーワード：酸素還元反応、電極触媒、異方性ナノ粒子、金八面体ナノ粒子、コアシェル構造、プラズモン、配向制御、アンダーポテンシャルデポジション

1. 研究開始当初の背景

きわめて大きな比表面積を有し、粒子サイズや形状により物理化学的特性が大きく変化する金属ナノ粒子が、高活性な触媒として広く研究されている。特に白金に代表される貴金属ナノ粒子は、化学的安定性と高い触媒活性を示すことから高活性触媒として利用されているが、一方で大型のデバイスへ組み込むには、製造コストを大幅に押し上げるため、いかに少ない金属使用量で高い触媒活性を実現するかが実用化への大きな課題となっている。特に白金は資源量がきわめて限られており、代替材料の探索も広く行われているものの、実際に実用レベルまで至るケースは限られる。

触媒反応は表面反応であり、ナノ粒子内部の金属は有効に活用されていない。しかし、比表面積増大のため、粒子のサイズを小さくしすぎると、表面エネルギーが高くなり、触媒が凝集してしまう。また、粒子径の減少は金属間の結合距離にも影響し、その結果比表面積は増えるものの、表面積当たりの触媒活性が低下してしまうケースも多い。そこで注目されているのが触媒のコアシェル化もしくは中空構造化である。利用できない触媒粒子内部(コア)を別の材料で置き換えることで、反応に関わる表面(シェル)だけに貴金属を用いて、金属使用量を削減し、また中空とすることで、これまで利用できなかった触媒粒子の内部にも、金属露出面を形成することが可能になる。これらは、触媒の重量比活性を向上させることにつながる。

また、触媒表面の結晶構造は反応基質の吸着挙動を変化させるため、触媒活性に大きく影響する。例えば、燃料電池の電極反応として重要な酸素還元反応(ORR)は白金の(111)面で最も活性であることが知られている(N. Markovic et. al, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1951 (1997))。すなわち、高活性な触媒を得るためには、表面に露出する結晶面の制御が重要となる。これまでに、触媒の中空構造化や表面構造制御による、触媒の高活性化の報告はあるものの、これらを同時に解決する方法はほとんど見出されていなかった。

2. 研究の目的

そこで、本研究では結晶面を制御して化学合成した金属ナノ粒子をテンプレートとする、電気化学的析出法によりこの課題に取り組むことを目的とした。(1) アンダーポテンシャルデポジションを用いる八面体金ナノ粒子上への白金析出、(2) 構造により変化する

る ORR 電極触媒活性について取り組み、またその中で新たに (3) 光照射による ORR 電極活性の向上についての新しい知見を得るに至った。詳細を以下に記す。

(1) アンダーポテンシャルデポジションを用いる八面体金ナノ粒子上への白金析出

再生可能エネルギーの利用が、今後の持続的な社会発展の為には必要不可欠である。なかでも、水素をキャリアとするエネルギー利用が経済性、エネルギーの安定供給と低環境負荷などの面から次世代エネルギーの有力な候補と考えられている。水素利用を考えたとき、最も重要な役割を果たすのが、燃料電池であり、電極上で起こる酸素還元反応をいかにして高効率化するかという課題は、資源の少ない日本においては至上命題である。現在は、高い過電圧を必要とする ORR を効率的に起こすため、電極触媒として高価な白金を用いている。前述したように、白金の埋蔵量は大きく制限されているため、この活性を向上させること、すなわち ORR に対して高活性な電極触媒の開発が重要となる。バルクでは白金の(111)面が、他の結晶面と比較し、高い電極触媒活性を持つことが知られている。通常用いられる球形の触媒粒子は、表面に露出する結晶面がランダムであり、特定の結晶面のみを表面に形成させることは出来なかった。そこで、(111)面を表面に露出させたコアシェル構造電極触媒を作製することにより、白金使用量の低減と高い触媒活性を両立した電極触媒となることが期待されるため、本研究でははじめにこのような粒子の作製に取り組んだ (Fig. 1)。

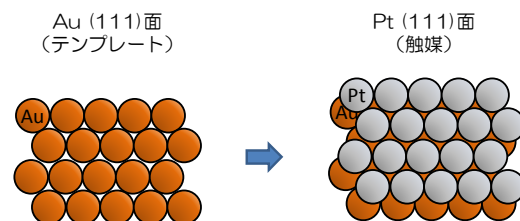


Fig. 1 金八面体粒子の結晶面を反映した白金析出。

(2) 構造により変化する ORR 電極触媒活性

結晶面に依存した ORR 電極触媒活性を明らかにするため、市販の白金触媒や球状の金ナノ粒子上に作製したコア-シェル型粒子の ORR 電極触媒活性との比較を行う。触媒のコア-シェル構造は、下地の金属の電子的な相互作用により白金の触媒活性を変化させる

可能性があるため、これらの比較によりコア-シェル形成と、結晶面（粒子形状）への依存性を切り分けて評価することが可能になる。

(3) 光照射による ORR 電極活性の向上

コアに用いる金ナノ粒子は、可視域にある波長の光の電場成分と、粒子表面の自由電子との共鳴により、粒子表面近傍に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) と呼ばれる近接場を形成する。このような共鳴により、粒子表面には振動する電場が発生し、この電場により、表面ラマン増強、色素や半導体ナノ粒子の発光が増強される、多光子反応が特異的に起こりやすくなるなどの効果が報告されている。最近この LSPR が触媒反応を促進させる可能性が示され (P. Christopher et al., *Nature Chem.*, 3, 467 (2011))、新たな光エネルギー利用方法として注目されている。そこで、前項までに作製した八面体金-白金コアシェル触媒においても、光照射による ORR 反応の高活性化を狙える可能性について検討した。

3. 研究の方法

(1) アンダーポテンシャルデポジションを用いる八面体金ナノ粒子上への白金析出

コア粒子としては、安定性と再現性の良さからコロイド法により作製する金八面体ナノ粒子を用いた。既存のポリオール法により、(111) 面に特異的に吸着するポリマー存在下で金を結晶成長させると、ポリマーが 111 方向への結晶成長を抑制する。その結果 (111) 面のみからなる金八面体ナノ粒子を得ることができる。具体的にはポリ (塩化ジアルルジメチルアンモニウム) 存在下で塩化金(III)酸をジエチレングリコールで還元することで八面体粒子を作製した。白金はコアとなる金八面体ナノ粒子表面に対して、出来る限り薄く被覆させることが好ましい。そこで酸化還元電位よりも正側の印加電位で、特定の金属表面に金属が単層析出するアンダーポテンシャルデポジション (UPD) を利用する。金の表面では銅が UPD 析出することが知られている。そこで、得られた金八面体ナノ粒子分散溶液をグラッシーカーボン電極上に滴下、乾燥することで電極を作製した。これを作用極として三極セルを組み、 $1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ を含む $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で、 $+0.26 \text{ V vs. RHE}$ の電位を印加することにより銅の UPD を行った。さらに析出させた銅を白金とガルバニック置換させることにより、白金薄膜を表面にもったコアシェル触媒を作製した。さらにこの

電極を $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{PtCl}_4$ を含む $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中に浸漬させ、ガルバニック置換反応により単層銅薄膜を白金に変換した。銅の UPD と白金の置換反応を複数回繰り返し、白金の析出量を制御した (Fig. 2)。電気化学的析出法により、結晶面の制御された中空構造金属粒子を作製し

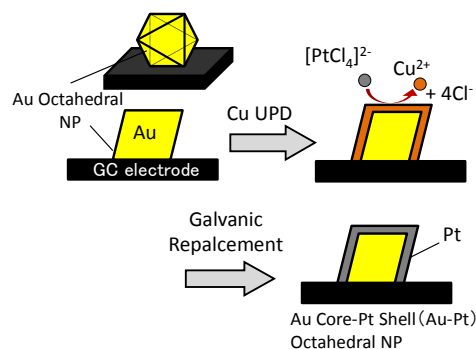


Fig. 2 UPD およびガルバニック置換反応を経由する金コア白金シェル八面体ナノ粒子の作製。

た報告は無い。

(2) 構造により変化する ORR 電極触媒活性

作製した金-白金八面体構造体の酸素還元反応 (ORR) 活性を飽和酸素雰囲気下 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ 溶液中で評価した。

(3) 光照射による ORR 電極活性の向上

金ナノ粒子は可視光領域にプラズモン共鳴を持つ。これを励起するため、可視光照射しながら、前項と同様に ORR 活性評価を行った。

4. 研究成果

(1) アンダーポテンシャルデポジションを用いる八面体金ナノ粒子上への白金析出

八面体金ナノ粒子は既報 (Chuncheng Li, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2, 9, 1760 (2008)) を参考にして、ポリオール法により合成した。合成時に添加したポリ (塩化ジアルルジメチルアンモニウム) が、発生した金核粒子の (111) 面に結晶面選択的に吸着し、金ナノ粒子の結晶成長を抑制する。これにより、(111) 面のみが表面に露出した八面体構造金ナノ

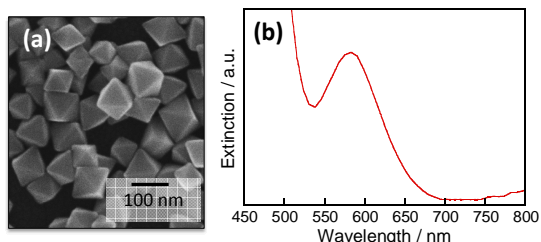


Fig. 3 八面体金ナノ粒子の SEM 像 (a) および消光スペクトル (b)。

粒子（一辺の平均長 65 nm）が得られた (Fig. 3a)。種々の反応条件検討により、最終的には高い収率 (> 90%) で八面体粒子を選択的に合成することができた。得られた粒子の消光スペクトルからは、局在表面プラズモン共鳴に由来する、580 nm にピークが観測された (Fig. 3b)。

この八面体金ナノ粒子を HOPG 電極上に滴下・乾燥させ Cu の UPD を行った。Fig. 4 には 1.0 mmol dm⁻³ CuSO₄ および 0.1 mmol dm⁻³ を含む水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す。+0.5 ~ +0.26 V vs. RHE での UPD に伴う酸化還元電流とそれ以下の電位領域におけるバルク析出が観測された。この結果から、UPD 電位を +0.26 V vs. RHE とし、10 秒間低電位印加することで UPD を行った。さらに、白金への置換操作は得られた銅シェル八面体粒子担持電極を 0.5 mmol dm⁻³ K₂PtCl₄ 水溶液に浸漬させることで行った。さらに、完全に白金で被覆するために上記の銅 UPD および白金置換の操作を 3 サイクルまで繰り返して行った。析出サイクルごとの SEM 像を Fig. 5 に示した。Fig. 3a と比較して、1 サイクルから表面に析出物が現れていることが確認できる。得られた SEM 像から八面体の平均長を求めたところ、線形的にサイズが増加し、3 サイクルで凡そ 4 nm 増加していることが確認された。

得られた金コア白金シェル八面体ナノ粒子の表面組成を電気化学的に確認するため、過塩素酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラム測定を行った (Fig. 6a)。八面体金ナノ粒子で見られていた、1.1 V vs. RHE 付近の

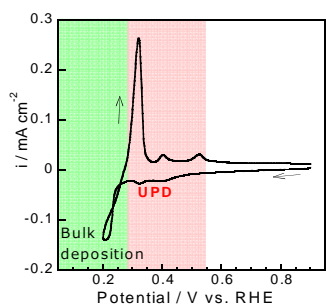


Fig. 4 金八面体担持 HOPG 電極の Cu イオン存在下でのサイクリックボルタモグラム。

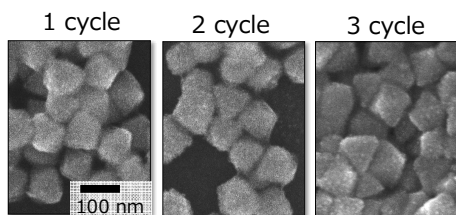


Fig. 5 析出サイクルを変えて作製した、金コア白金シェル八面体ナノ粒子の SEM 像。

金表面の酸化被膜還元電流ピークが、白金析出サイクルを重ねることにより減少し、それと同時に 0.2 V vs. RHE 付近の白金表面への水素吸脱着ピークが観測され、サイクルを重ねるごとに電流値が増加した。すなわち、白金を析出することにより、白金が金表面を被覆し、コア-シェル構造が形成されていることを示唆するものである。電気量から電気化学的活性表面積 (ECSA) を金および白金について算出し、表面の白金被覆率として Fig. 6b に示す。またこのとき EDX により求めた全体の組成に対する白金組成を同時に示した。粒子全体に対する白金量は 20% 程度であるのに対して、表面は 95% 以上が白金であり、このことから表面に白金が偏在したコア-シェル構造であることが確認された。

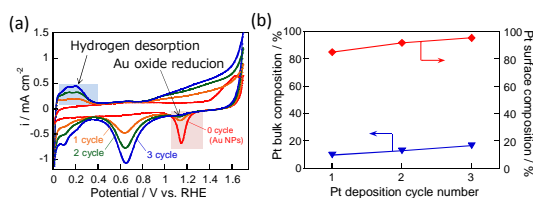


Fig. 6 (a)八面体金ナノ粒子および金コア白金シェル八面体ナノ粒子のサイクリックボルタモグラム。(b) ECSA および EDX から求めた粒子中の白金組成。

(2) 構造により変化する ORR 電極触媒活性

この金コア白金シェル八面体粒子触媒の ORR 活性を評価した。回転リングディスク電極上に、同様に構造体を作製し、ナフィオンをコートすることで評価電極とした。酸素飽和させた 0.1 mol dm⁻³ 過塩素酸水溶液中にて、回転数を変化させながら電極電位を掃引し、酸素還元反応に関わる電流を検出した。Koutechy-Levich plot から 0.7 V vs. RHE における反応電子数と電気化学的活性表面積あたりの活性化支配電流を求め Fig. 7 にまとめた。このとき、比較として種結晶成長法により、金八面体粒子と同程度の粒径 (64.7 nm) をもつ球状金粒子に対して、白金を 3 サイクル析出させたものも作製し評価した。反応電子数は白金析出サイクルが増加するのに伴って、3.5 から 4 電子反応へと向上した。通常、金表面では 2 電子反応により過酸化水素が、白金表面では 4 電子反応により水が生成物として得られる。すなわち、1 サイクルでは依然として金が表面に露出し、反応電子数を低下させていたが、サイクル数を増加させることにより完全に被覆でき、白金表面での 4 電子反応が進行したことになる。これは

ECSA による観察結果とも一致する。また、白金析出を2サイクル以上行った場合、市販の白金触媒や球状金ナノ粒子に同様の方法で白金を析出させた金コア白金シェル球状粒子と比べて、電気化学的活性表面積あたりの ORR 活性が向上した。白金(111) 面は他の結晶面と比較して、大きな ORR 活性を示すことが知られている。すなわち、(111) 面で構成される金ナノ粒子の結晶構造を反映してエピタキシャルに白金が析出したことが示唆される結果であると言える。

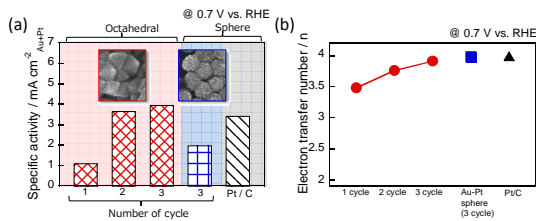


Fig. 7 種々の触媒における活性化支配電流 (a) と反応電子数 (b)。

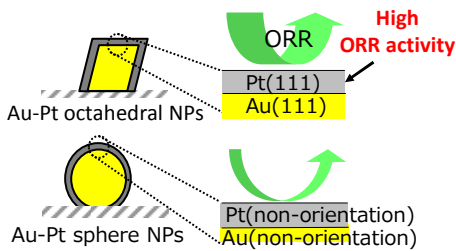


Fig. 8 粒子構造に依存して増強される ORR 電流のイメージ。

(3) 光照射による ORR 電極活性の向上

プラズモン励起による ORR 活性への影響を評価するため、前述した金コア白金シェル八面体ナノ粒子への光照射を行いながら、ORR 活性を評価した。酸素飽和させた 0.1 mol dm^{-3} 過塩素酸水溶液中で光照射 ($\lambda > 350 \text{ nm}$) あり、なしの条件で電位掃引した場合のサイクリックボルタモグラムを Fig. 9b に示した。市販のカーボン担持白金触媒 (Pt/C) においても、光照射により ORR 電流の増加が観測された。白金は可視域にプラズモン共鳴を示さないことから、これは、光照射に伴う電極近傍の温度上昇にともなうものと考えられる。一方で、2 サイクルの白金析出を行った電極では (Fig. 9a) より大きな電流の増強が確認され、この増強はプラズモン励起の効果であることが示唆された。暗時のピーク電流値を光照射時の電流値で割ることにより、光照射に伴う ORR 電流値の増強率を求め、Fig. 10 にまとめた。白金析出回数に関

わらず、市販の Pt/C 触媒よりも大きな増強率が確認され、プラズモン励起の効果が確認された。同様の事は3サイクル析出させた球状金コア白金シェル粒子についてもいえる。一方でその増強率は被覆率により異なり、2 サイクル析出させた、金コア白金シェル八面体粒子において最も高い値が得られた。白金シェルの形成は金の表面プラズモン共鳴を減少させることが知られており、3 サイクルまで析出回数を増加させた場合には、厚過ぎる白金層の影響で増強率が減少したものと考えられる。

このような電極触媒反応における、プラズモン励起に伴う電流増強効果はエタノール酸化反応について報告されているのみで (Q. Wang, et al., *J. Power Sources*, 316, 29 (2016))、これまでほとんど報告されておらず、その詳細は明らかではない。プラズモン励起により粒子近傍の温度が局所的に上昇している可能性や、励起電子が触媒表面に吸着した酸素の反結合性軌道に注入されることにより、酸素分子の乖離を促し、反応が増強される可能性などが考えられる。今後は増強メカニズムを明らかにするため、引き続き種々の検討を行っていく予定である。

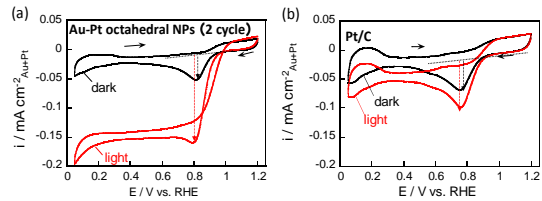


Fig. 9 暗時および光照射時の ORR 電流比較。(a) 金コア白金シェル八面体粒子および、市販の白金触媒 (b)。

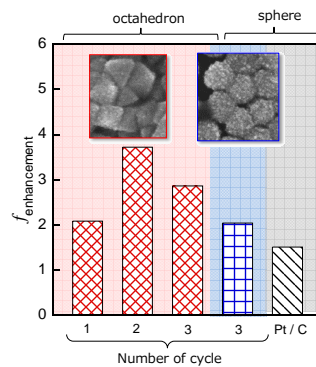


Fig. 10 光照射による ORR 電流増強率

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Tatsuya Kameyama, Kentaro Sato, Tsukasa Torimoto, Enhancement of Electrocatalytic

Activity of Octahedral Au@Pt Core-Shell Nanoparticles by the Surface Plasmon Excitation, *Proc. SPIE*, **2017**, 査読有 DOI# 10.1117/12.2274899

[学会発表] (計 6 件)

① Tatsuya Kameyama, Eisaku Kumazawa, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto, Preparation of Au-Ag Alloy Nanoparticles via Ionic Liquid/Metal Sputter Deposition and Their Application, *META 16* (招待講演), 2016 年 7 月 25 日, Malaga, Spain

② Tatsuya Kameyama, Eisaku Kumazawa, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto, Plasmon-induced Photosensitization of Prous Tio2 Electrodes with Au-Ag Alloy Nanoparticles Prepared by Liquid/Metal Sputter Deposition, *Optical Manipulation Conference 16*, 2016 年 5 月 18 日, パシフィコ横浜 (横浜)

③ 佐藤健太郎, 亀山達矢, 鳥本司, 八面体金ナノ粒子への白金析出による新規コア・シェル構造体の作製, *CSJ 化学フェスタ*, 2016 年 11 月 14 日, タワーホール船堀 (東京)

④ 佐藤健太郎, 亀山達矢, 鳥本司, 電気化学的手法を用いた金コア-白金シェル八面体ナノ粒子の作製と酸素還元活性, *電気化学会第 84 回大会*, 2017 年 3 月 15 日, 首都大学 (東京)

⑤ Tatsuya Kameyama, Kentaro Sato, Tsukasa Torimoto, Enhancement of Electrocatalytic Activity of Octahedral Au@Pt Core-shell Nanoparticles by the Surface Plasmon Excitation, *Optics and Photonics International Congress 2017*, 2017 年 4 月 19 日, パシフィコ横浜 (横浜)

⑥ Tatsuya Kameyama, Kentaro Sato, Tsukasa Torimoto, Enhancement of Electrocataytic Activity of Octahedoral Au-Core/Pt-Shell Nanoparticles by Visible Light Irradiation, *META 17* (招待講演), 2017 年 7 月 26 日, Incheon, Korea

[その他]

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-K-6/torimoto/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀山 達矢 (KAMEYAMA, Tatsuya)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号: 40646759