

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 12 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600002

研究課題名(和文)Ptナノ粒子の表面構造観測

研究課題名(英文)Observation of surface structure of Pt nano particles

研究代表者

中村 将志(Nakamura, Masashi)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70348811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：構造規整ナノ微粒子の表面構造を観測するために、探針先端上に微粒子を担持し電界イオン顕微鏡(FIM)および電気化学測定を行った。微粒子の合成では、新規のキャッピング剤を用いて粒径の異なる立方八面体型Pt微粒子の合成を行った。Au探針上にPt微粒子を担持させ電気化学測定を行ったところ、構造規整された立方八面体型Pt粒子に特有なボルタモグラムが観測された。酸素還元反応活性を調べたところ回転ディスク電極の測定よりも高活性であり、構造が均一な微粒子が担持されていることがわかる。FIM測定には担持方法の検討が必要である。

研究成果の概要(英文)：Surface structure of the shape controlled Pt particle has been investigated by filed ion microscopy and electrochemical measurements. Cuboctahedral Pt particles with different size are synthesized using new capping reagents. The electrochemical measurement was performed using Pt particles loaded on the Au probe. The voltammograms show characteristic behavior of shape controlled Pt particle. The activity for the oxygen reduction reaction is higher than that using rotating disk electrode because uniform shape particles are loaded on Au probe. For the FIM measurement, the improvement of loading method is needed.

研究分野：表面化学

キーワード：Pt微粒子 表面構造

1. 研究開始当初の背景

形状を規制したナノ粒子の合成が可能となり、触媒だけでなく高密度磁気デバイスへの応用や効率的なプラズモン共鳴を利用した光学デバイスなど幅広い分野で期待されている。しかし、形状の制御は可能だが、テラス・ステップ構造を作り分けるなどの表面原子配列の制御までは至っていない。近年、PtNi や PtCo などが燃料電池反応に高活性であることが報告され、単結晶電極の研究では表面構造により 1 桁程度の活性の違いがある (V. R. Stamenkovic et al, *Science*, 315, 493 (2007))。このように合金触媒などにおいても粒子の形状だけではなく、表面原子配列の制御が早急な課題となっている。

微粒子の構造制御が難しい理由の 1 つに粒子表面の原子配列を直接観測する手法が限られていることもある。Pt 粒子では、水素イオンが吸脱着する電極電位から表面原子配列を推測することができる。立方体型および立方八面体型の Pt 粒子の電気化学測定を行うと特徴的な水素吸脱着波が観測され、単結晶電極との比較から微粒子表面にはステップ構造を有していることを報告した (*ChemPhysChem*, 10, 2719 (2009))。しかし、微粒子を大量に担持した状態なので、構造規制されていない微粒子の情報も含まれている。同一形状の微粒子の純度を向上させる必要があり汎用的ではない。

2. 研究の目的

本研究では、はじめに均一なサイズおよび形状制御した Pt 微粒子の合成法を確立する。ナノ粒子からの表面の構造を観測するために、Au 探針先端上に微量の Pt 微粒子を担持させ、透過電子顕微鏡(TEM)で担持された微粒子の形状を観測する。目的の微粒子が担持されたことを確認後、電気化学測定および電界イオン顕微鏡(FIM)からナノ粒子の表面構造の観測を試みる。また、均一に担持されたナノ粒子からの酸素還元反応(ORR)を調べ表面構造と触媒活性との関連性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

構造規整ナノ粒子の合成

キャッピング剤には従来から用いられている Polyacrylic acid(PAA)および新規に Citric acid を混合した合成法を用いた。K₂PtCl₄水溶液を調製し、キャッピング剤を混合した。NaOH 水溶液で pH を調整し Ar で脱気した。PAA の場合は還元剤に H₂、Citric acid を混合したものは NaBH₄ を用いた。

Au 探針は電気化学エッチングにより作製した。電解質溶液は HCl(37%)+EtOH(99.5%)を用い、カソード極には Au リング電極を浸した。アノード極に直径 0.25 mm の Au 線 2 mm をリング電極の中心となるように浸した。交流電源 10

V を印加することで Au 線が溶出し先鋭化する。Au 探針にはマニキュアコーティングを施し微小電極とした。

Pt 粒子の担持にはコーティングした Au 探針を Pt 粒子懸濁液に複数回浸すことで担持した。担持後に超純水に浸し過剰な微粒子を取り除いた。担持回数を変化させることで微粒子の担持量を変化させた。

表面構造を確認するための電気化学測定では、0.5 M H₂SO₄ 溶液を用い、ORR 活性評価には 0.1 M HClO₄ を用いた。通常 ORR 測定には、反応物の供給を十分にするため回転ディスク電極(RDE)が使われる。しかし、本研究では、微量の微粒子を担持した微小電極となるため、RDE による電極回転を必要としない。

4. 研究成果

PAA を用いて合成した立方八面体型 Pt ナノ粒子の TEM 観測の結果を図 1 に示す。立方八面体型に特徴的な六角形の形状が多数観測された。温度およびキャッピング剤の添加量を最適化することにより立方八面体形優勢に合成された。無作為に選んだ 300 個の微粒子の粒径分布と形状分布を求めたところ、立方八面体率 77.2%、平均粒径 10.8 nm となった。しかし、PAA だけを用いた合成法では粒子径の制御は困難であり、合成法の改良を行った。

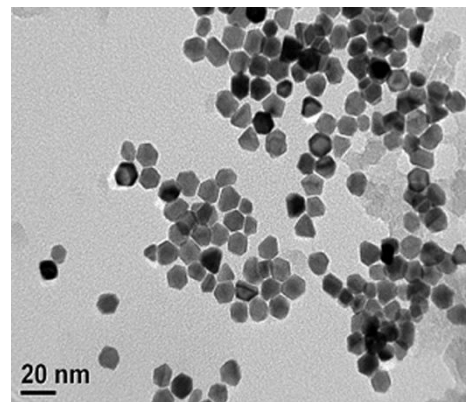


図 1 キャッピング剤に PAA を用いて合成した立方八面体型 Pt 微粒子の TEM 像

そこで、Citric acid を添加した合成法を試みた。図 2 にキャッピング剤である Citric acid の添加量に対する構造規整率の変化をまとめた。キャッピング剤として PAA に加え Citric acid を導入することで、粒径 10 nm 以下の粒径を得ることができた。Citric acid のカルボキシル基が Pt 粒子の粒子成長を安定化したことと、弱い還元力が作用したものと考えられる。さらに Citric acid の Pt に対する物質比を最適化することで、異なる粒径をもつ構造規整 Pt ナノ粒子を得ることに成功した。図 3 に粒径が最小であった Pt : Citric acid = 1 : 6 の構造規整 Pt ナノ粒子の TEM 像を示す。平均粒径は 4.5 nm

であり、60%が構造規整されている。しかし、クエン酸を添加した場合には、ポリアクリル酸ナトリウムのみには比べ形状制御は劣っている。

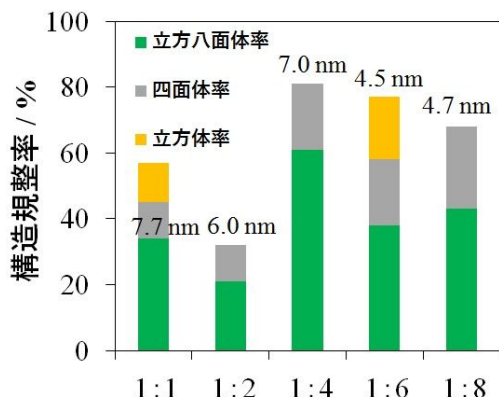


図2 Citric acid 添加量変化による構造規整率の変化

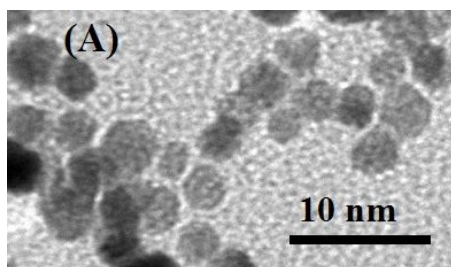


図3 Citric acid 添加により合成した立方八面体型 Pt 粒子の TEM 像

FIM 観測や電気化学測定するために探針先端上に微粒子を担持させる必要がある。Pt 粒子の電気化学測定には、電気二重層領域の広い Au 電極が適している。そこで Au ワイヤを電解し探針作製を行った。図4に Au 探針の TEM 観測の結果を示す。印加電圧や電解液の最適化により先端曲率が 10 nm 以下の探針を作製することが可能となった。



図4 Au 探針の TEM 像

Au 探針上へ担持した Pt ナノ粒子の TEM 像を図5に示す。担持回数は5~100回行った。担持回数が増大に伴い担持量が増大し、凝集した。特に、担持回数50回以上においては微粒子の凝集が顕著であった。TEM 観

測から構造規整された微粒子が担持された探針を選び硫酸溶液中のボルタモグラム測定を行った。0.25 V に(100)ステップ、0.35 V に(100)テラス上での水素吸脱着波が観測され、0.5 V 付近には(111)面上への硫酸イオンの吸脱着波が観測されており、微量の微粒子担持においても立方八面体型微粒子の表面構造に由来する電気化学応答を観測することができた。

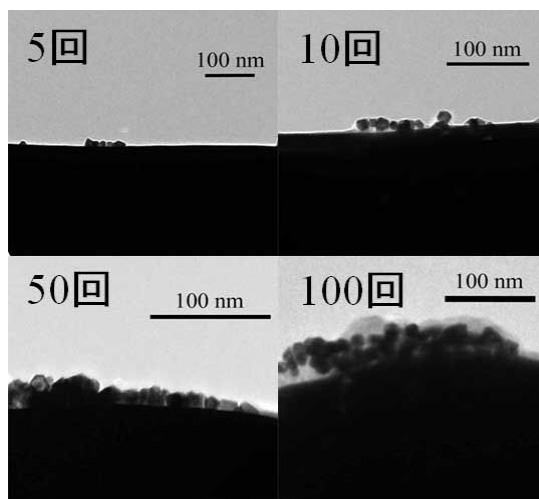


図5 Au 探針に担持した Pt ナノ粒子の TEM 像

立方八面体型 Pt ナノ粒子は粒径の縮小に伴い欠陥サイトである稜原子の密度が増大する。単結晶高指数面を用いた研究では、ステップ構造と ORR 活性に関係があることが報告されており、ステップ原子密度の増加により高活性化する。このため立方八面体型微粒子についても粒径の減少によりステップ原子に相当する稜原子密度が増加するので面積比活性値は増大することが予想される。そこで Au 探針に担持した立方八面体型 Pt 粒子の ORR 活性を従来の RDE 法で測定された結果と比較した(図6)。

各粒径において RDE 法より ORR 面積比活性値は向上した。Au 探針担持法では担体としてカーボンを用いないため、反応物が十分に Pt 表面に供給できる。より真の活性値に近いといえる。とくに粒径 7 nm では ORR 面積比活性の顕著な向上がみられた。それぞれの粒径における表面積あたりの稜原子密度に対して比活性をプロットしたグラフを図7に示す。また、図7には高指数面 n(111)-(111)系列の結果もプロットしてある。稜原子密度の増加に伴う比活性の増加が確認でき、単結晶高指数面と類似の傾向であった。

FIM の測定を行ったところ Au 探針とは異なるパターンが観測されたが、正確な帰属には至っていない。探針先端に担持させることが困難であるため、今後より精密な担持方法を検討していく。

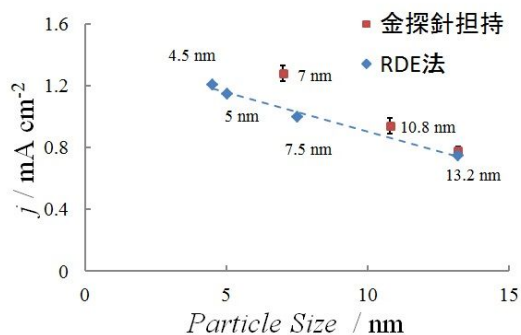


図6 ORR 活性の粒子径依存性

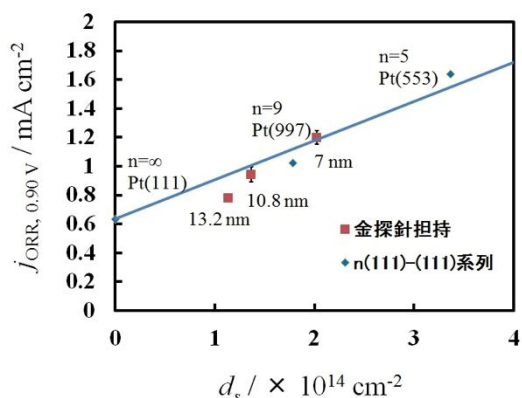


図7 稜原子密度およびステップ原子密度に対する ORR 活性

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計3件)

鈴木勇介, 中村将志, 星永宏, “粒径及び構造規整したPtナノ微粒子のORR活性”電気化学会第83回大会, 2016年3月29日, 大阪大学

Yusuke Suzuki, Nagahiro Hoshi, Masashi Nakamura, “Activity for the oxygen reduction reaction of shape controlled Pt nano-particles” Joint Workshop on Chirality in Chiba University and Soft Molecule Activation, 2016年3月17日, Chiba University

矢野善規, 中村将志, 星永宏, “構造規整Ptナノ粒子のORR活性と耐久性における粒子サイズ効果”電気化学会第82回大会, 2015年3月16日, 横浜国立大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb13/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中村 将志 (NAKAMURA MASASHI)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70348811