

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K13805

研究課題名(和文)希土類-貴金属合金ナノ粒子の液相精密合成と電極触媒への応用

研究課題名(英文)Preparation of Pt-based alloy nanoparticles via solution phase methods and application to electrocatalysts

研究代表者

鳥本 司(Torimoto, Tsukasa)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60271029

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)：燃料電池の電極触媒としてPtY合金ナノ粒子が注目されている。しかしYの酸化還元電位が非常に負であるために、PtY合金ナノ粒子の液相化学合成は非常に困難である。本研究では、イオン液体/金属スパッタリング法を利用し、触媒として働くPtをより酸化されやすいYとともにイオン液体にスパッタしてサイズのよくそろったPtYナノ粒子を作製した。さらに得られたPtY粒子の酸素還元反応に対する電極触媒活性を評価した。

研究成果の概要(英文)：Alloy nanoparticles composed of Pt and Y have attracted much attention for the application to the electrocatalysts in fuel cells. However these particles could be hardly prepared via solution-phase chemical methods, because of considerably negative redox potential of Y. In this study, we tried to prepare PtY alloy nanoparticles using a simultaneous sputtering deposition of Pt and Y in ionic liquids and then evaluated their electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction.

研究分野：電気化学

キーワード：電極触媒 合金ナノ粒子 イオン液体 スパッタリング 酸素還元反応 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池の高活性化・低価格化を目指して Pt 代替触媒の開発が活発に行われている。その1つとして、Pt と他の遷移金属との合金ナノ粒子を作製する方法がある。しかし、PtNi ナノ粒子のように Pt よりも高い活性を示しても燃料電池の電解質溶液の中で分解することが多く、安定性に乏しいものであった。これに対してごく最近、高活性かつ高安定性を示すナノ粒子として、Pt_xY ナノ粒子の作製が報告された⁽¹⁾。Pt_xY ナノ粒子は、酸性溶液中でも安定性が高く、Pt 粒子よりも高い酸素還元活性を示す。しかし Pt_xY ナノ粒子の合成は非常に困難であり、合成に成功したのはこれまでにわずかである。例えば I. Chorkendorff たちは、高真空中に気化させた Pt および Y 原子をそのまま融合させてナノ粒子とし、そのサイズを質量フィルターにより分離するという、高度なドライプロセスを用いてナノ粒子を合成した。この方法では精度よくサイズを制御できるものの、高価な真空設備が必要であり、実用デバイスに使用できるような十分な量の Pt_xY ナノ粒子を得ることができない。一方、一般的な貴金属ナノ粒子やその合金ナノ粒子は液相化学合成法を用いて作製されており、前駆錯体の熱分解や化学還元により金属ナノ粒子が作製される。この液相化学還元法により、Pt_xY ナノ粒子を合成しようとしても、Y³⁺の還元電位 (-2.4 V vs NHE) が極めて負電位であるために溶媒の分解が同時に進行し、高品質な Pt_xY ナノ粒子を得ることは困難である。

これまでに私たちは、蒸気圧が極めて低いイオン液体が高真空下でも液体状態を保つことに着目し、減圧下でイオン液体に対して金属スパッタリングを行い、種々の金属ナノ粒子を合成した (イオン液体-金属スパッタリング法)⁽²⁾。この方法では、金属を化学還元する必要が無く、どのような金属もナノ粒子化が原理的に可能である。これまでに、単一金属ターゲットからのスパッタ蒸着により Ag, Au, Cu, Pd, Pt などの貴金属ナノ粒子が合成でき、さらに交互配列二元金属ターゲットからのスパッタ蒸着では AuCu, AuAg, AuPd, AuPt などの合金ナノ粒子を作製することに成功した。

2. 研究の目的

本研究では、私たちが独自に持つ手法であるイオン液体/金属スパッタリング法を用いて、PtY ナノ粒子などのこれまでは合成が困難であった貴金属合金ナノ粒子の作製を試みる。金属プレートが交互配列した Pt-Y 複合ターゲットを用いて、種々のイオン液体に Pt および Y の同時スパッタ蒸着を行う。得られた粒子の組成および TEM 観察からスパッタ条件が粒子組成と形状に及ぼす影響を評価する。さらに、得られた PtY 合金ナノ粒子の酸素還元反応に対する電極触媒活性を評価する。この方法では、一般的な液相化

学合成のような還元剤添加の必要が無く、金属の価数が増えない合成法であるため、従来には液相合成が困難であった貴金属ナノ粒子の合成が可能である。

参考文献

- (1) I. Chorkendorff, *et al.*, *Nature Chemistry*, **6**, 732-738 (2014).
- (2) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, *Adv. Mater.*, **22**, 1196-1221 (2010).

3. 研究の方法

イオン液体として、butylmethylimidazolium hexafluorophosphate (BMI-PF6) あるいは N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (PP13-TFSA) を用いた。アセトン:エタノール=1:1の混合溶液中で超音波洗浄したスライドガラス(26 mm × 38 mm)上に、減圧下 100 °C で乾燥させたイオン液体 0.60 cm³ を均一に塗布した。金属ターゲットには、扇形の Pt プレートおよび Y プレートを放射状に配列させた円形 Pt-Y 交互配列ターゲットを用いた (図 1)。Pt:Y の面積比は 1:3 とした。このターゲットをイオン液体に対して Ar スパッタリングした。金属のスパッタ蒸着にはスパッタ蒸着装置(サンユー電子 SC-701HMC)を用い、スパッタ条件は、Ar ガス圧力 3.0 Pa、スパッタ電流 20 mA、スパッタ時間 30 分とした。

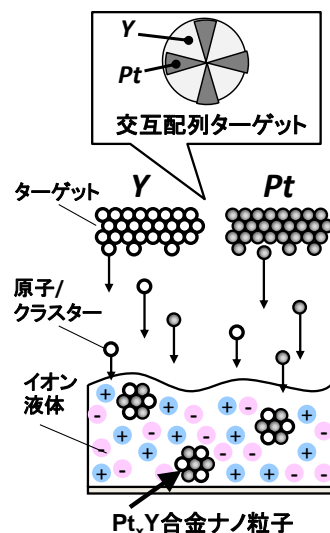


図1 Pt と Y のイオン液体への同時スパッタ蒸着による合金ナノ粒子合成。

作製した PtY ナノ粒子含有イオン液体 0.10 cm³ を、カーボンブラック(CB)を分散させたアセトニトリル溶液 (0.30 mg/cm³) 0.10 cm³ に加えて混合したのち、アセトニトリルを減圧留去した。さらに容器内を N₂ 置換し、ホットスターラーを用いて攪拌しながら 150 °C で 1 時間加熱を行うことで、PtY ナノ粒子を CB に担持させた (PtY/CB)。加熱後、アセトニトリルを加えて遠心分離すること

により、PtY/CB 粒子をイオン液体から分離した。得られた沈殿にアセトニトリル 0.10 cm³ を加え分散させ、以下の実験に用いた。

作製した PtY/CB 粒子分散アセトニトリル液体 (5.0 mm³) をグラッシーカーボン (GC) ディスク電極 (RDE 用 GC ディスク電極、BAS) の GC 部分に塗布し乾燥させ、その上から 0.1 wt% ナフィオン溶液 2.5 mm³ を塗布することで電極をコーティングした。これを作用極とし、対極に Pt コイル、参照極に可逆水素電極 (RHE) を用いた三極セルを組んだ。酸素飽和させた 0.10 mol/dm³ HClO₄ 水溶液を電解質溶液とし、電気化学アナライザー (BAS Model660A) を用いて対流ボルタンメトリー測定を行った。

4. 研究成果

図 2a にスパッタ蒸着によってイオン液体中に生成した PtY ナノ粒子の TEM 像を示す。イオン液体中に生成した PtY 粒子は球状であり、その平均サイズは約 1.5 nm であった。また、TEM 像からは Y の酸化物粒子が観察されなかったことから、Pt と Y は複合化して合金を形成していることが示唆された。Pt のみをイオン液体にスパッタ蒸着することによって得た Pt 粒子のサイズは約 1 nm であったことから、Pt と Y を同時スパッタ蒸着した場合には、Pt が Y と複合化することによって粒子成長が促進されることが示唆される。

図 2b は、PtY 粒子を担持させた CB 粒子の TEM 像である。PtY 粒子を担持する際の熱処理 (150°C) によって粒子がいくぶん融合し、平均サイズが約 4 nm に増大したことがわかった。

粒子の組成を XRF 測定により求めたところ、スパッタ蒸着により合成した直後の粒子組成は Pt:Y = 0.68 : 0.32 であったのに対し、CB に担持後の粒子では Pt:Y = 0.76 : 0.24 となり、より Pt リッチな組成となった。酸化物は CB

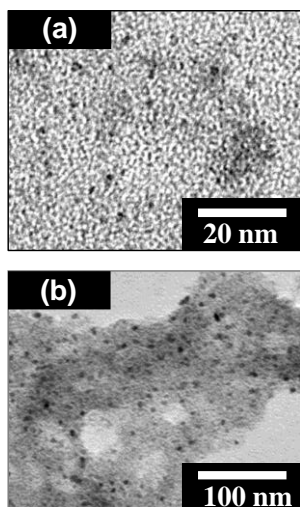


図 2 イオン液体中に生成した PtY ナノ粒子 (a) およびそれを担持した CB 粒子 (b) の TEM 像

に担持されにくいことを考えると、PtY 合金に参与しなかった Y 金属が、酸化物となりイオン液体中に残留したことが示唆される。また PtY の XRD パターンには明瞭な回折ピークは現れなかった。これは、粒径が小さいために回折ピークが非常にブロードになったためか、アモルファスの PtY 合金が生成しているためと考えられる。XPS 測定から、PtY 合金粒子中にはゼロ価の Y に加えて酸化物を形成している +3 価の Y 原子の存在が確認された。このことは、純粋な PtY 合金ナノ粒子のみではなく、YO_x 粒子も混在していることを示唆する。

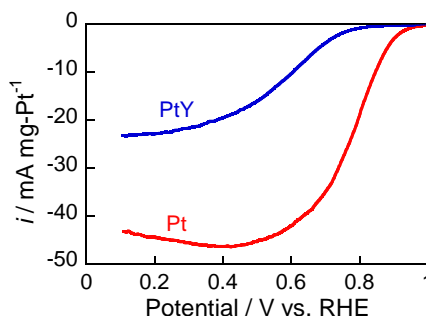


図 3 PtY/CB および Pt/CB を電極触媒とする ORR の対流ボルタンメトリー。電極回転数: 2500 rpm。

作製した PtY/CB 粒子を電極触媒として用い、ORR に対する触媒特性を評価した。この際、純 Pt 粒子担持 CB 粒子 (Pt/CB) も比較として作製した。酸素を飽和させた 0.10 mol/dm³ HClO₄ 水溶液に触媒を担持した回転リング・ディスク電極を浸漬し、対流ボルタンメトリー測定を行った。得られたボルタグラムを図 3 に示す。Pt/CB の ORR 開始電位が約 0.9 V であったのに対し、PtY/CB は約 0.8 V ととなり、PtY/CB が ORR に対してより大きな過電圧を示すことがわかった。Koutecky-Levich プロットにより求めた活性支配電流 (印加電位: 0.6 V vs. RHE) は、Pt/CB および PtY/CB において、それぞれ 49.2 および 12.4 mA/mg(Pt) と求まり、PtY の電極触媒活性がより小さいことが明らかとなった。Pt と Y が複合化して合金粒子となった場合には、より高い ORR 活性となることがすでに報告されている。今回作製した PtY 粒子の触媒活性が Pt 粒子よりも向上しなかった原因として、PtY の表面状態が影響していると考えられる。TEM 像において、PtY の周りを Y₂O₃ が取り囲んでいるコア/シェル粒子構造の粒子がいくつか観察された。このことを考慮すると、Y₂O₃ シェルで被覆されることによって、溶液中の酸素分子が PtY 粒子表面に拡散することが阻害され、PtY 粒子の活性が低下したと考えられる。今後は、未修飾な PtY 粒子表面あるいは酸素分子の阻害を引き起こさない Y₂O₃ シェルをもつ PtY ナノ粒子電極触媒の開発を行う予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) Daisuke Sugioka, Tatsuya Kameyama, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, “Single-step Preparation of Two-dimensionally Organized Gold Particles via Ionic Liquid/Metal Sputter Deposition”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 13150-13159 (2015), (査読有) . DOI: 10.1039/C5CP01602A
- (2) 鳥本 司, 亀山 達矢, 桑畑 進, “イオン液体/金属スパッタリングによる金属ナノ粒子複合体の合成とサイズ・組成の精密制御”, *溶融塩および高温化学*, **58**, 111-118 (2015), (査読無)

[学会発表] (計 6 件)

- (1) 鳥本 司, “イオン液体への金属スパッタリングによる金属ナノ構造体の創製と機能材料への応用”, グリーンケミストリー研究会, 2015.5.8, 大阪 (招待講演)。
- (2) 鳥本 司, 亀山達矢, 桑畑 進, “イオン液体/金属スパッタリング法を用いる金属ナノ粒子の合成と電極触媒特性”, 第 188 回溶融塩委員会, 2015.11.23-24, 名古屋 (招待講演)。
- (3) 杉岡 大輔, 亀山 達矢, 桑畑 進, 鳥本 司, “イオン液体/金属スパッタ蒸着法により作製した AuPt 複合ナノ粒子単層膜の電気化学特性”, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 2015.09.10-12, 鹿児島 (口頭)。
- (4) 板谷 和哉, 亀山 達矢, 桑畑 進, 鳥本 司, “イオン液体/金属逐次スパッタリング法により作製した Au-Ir 合金ナノ粒子の電極触媒活性”, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 2015.09.10-12, 鹿児島 (口頭)。
- (5) 杉岡大輔, 亀山達矢, 桑畑進, 鳥本 司, “イオン液体を用いる ITO ナノ粒子の合成とその光学特性制御”, 日本化学会 第 96 春季年会, 2016.3.24-27, 京田辺 (口頭)。
- (6) 栗山 裕紀, 板谷 和哉, 亀山 達矢, 桑畑 進, 鳥本 司, “金属スパッタリングにより作製した Ru-Ni 複合ナノ粒子の尿素酸化活性”, 電気化学会 第 83 回大会, 2016.3.29-31, 吹田 (口頭)。

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

鳥本 司 (TORIMOTO, Tsukasa)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60271029

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし