

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 9 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710099

研究課題名（和文）構造規制ナノ微粒子の実用化に向けた研究

研究課題名（英文）Study for the practical use of shape controlled nanoparticles

研究代表者

中村 将志（NAKAMURA MASASHI）

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70348811

研究成果の概要（和文）：電極触媒の反応活性は触媒表面の原子配列に依存する。高活性な表面構造をもつ構造規制ナノ微粒子の開発は、燃料電池触媒に使われる Pt 使用量を大幅に削減することができる。しかし、触媒表面の溶解などにより表面構造が乱れると触媒活性の低下につながる。本研究では、表面構造の再生方法の確立のために、矩形波電位パルス法により微粒子表面の構造制御を試みた。立方体型および立方八面体型 Pt ナノ微粒子上に燃料電池で重要な酸素還元反応に活性な(110)面を構築することができ、電位パルスにより活性化することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The catalytic activity strongly depends on the atomic structure of the catalyst surface. Shape-controlled nano-particles, of which surfaces are composed of active structures, can reduce the amount of Pt loading in fuel cell. However, the dissolution of surface atoms of shape-controlled particles reduces the catalytic activities remarkably. Reproduction method of surface structure was investigated using rectangular wave potential pulse. The (110) facet, the active structure for the oxygen reduction reaction (ORR), was constructed on the cubic and cuboctahedral Pt particles by the potential pulse. The ORR activity of Pt particles was improved by the potential pulse.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ表面・界面、ナノ粒子、電極触媒

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池は自動車や家庭用として実証研究の段階にあり、環境負荷を大きく低減できる技術である。しかし電極触媒には、Pt など貴金属を使用するため、資源量やコストが普及を妨げる原因の一つとなっている。燃料電池触媒のような不均一触媒反応の活性は、表面構造に大きく依存する。そこで、高活性な表面構造をもつ構造規制ナノ粒子を触媒として用いることができれば、大幅に使用量を削減することができる。近年、さまざまな形状をもつ微粒子合成法が報告されている。しかし、このような構造規制ナノ粒子を用いた場合には、触媒の劣化が重大な問題となる。燃料電池の起動や停止により、微粒子の表面原子の溶解や再析出が起こることが知られており、構造規制ナノ微粒子の表面構造が変化した場合は、劇的に活性が低下する場合がある。活性が低下した場合には、燃料電池自体を新しいものと交換するしかない。Pt はリサイクル可能だが、燃料電池からPt を取り出すには、多くの過程が必要でありコストの問題も大きい。

また、構造規制ナノ微粒子を実用化するためには、粒子サイズの問題がある。現在の合成法では、粒径が 12 nm 程度であるため、Pt 使用量の大幅な削減には、より小さな粒径の微粒子を用いる必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、劣化と粒径の2つの課題を解決することを目的とする。劣化については、燃料電池スタックを交換することなく定期的に劣化した燃料電池触媒を再生する手法を開発する。Pt 電極は酸化還元により、表面原子が溶解-再析出によって平坦性が失われることが知られているが、この溶解-再析出を利用した微粒子の形状制御方法が報告されている(N. Tian et al. Science, 316, 732 (2007).)。よって、外部から適切なパルス電圧を印加すれば、表面形状を再生することができる。また、表面と相互作用する吸着種の存在により結晶成長速度が異なる。そこで、表面保護剤の添加や印加電位の条件探索を行い、電気化学的な簡易再生法を確立することを目的とする。

2つ目の粒子サイズの微小化については、従来の合成法を見直し、添加剤の分子量や合成温度を最適化することにより微小化に取り組んだ。合成した微粒子は酸素還元反応活性から触媒性能を評価した。

## 3. 研究の方法

構造規制Ptナノ粒子については、立方体

型および立方八面体型の微粒子を合成した。ポリアクリル酸ナトリウム(PAA)の分子量により、形状を作り分けた。50 ml の 0.1 mM  $K_2PtCl_4$  水溶液に PAA (立方体型の場合には分子量 1200 のものを 0.005 M、立方八面体型は分子量 2100 のものを 0.01 M) を 0.5 ml を添加する。さらに試料溶液が pH=9.0 になるように NaOH を添加する。添加後、暗下で約 1 時間攪拌する。

試料溶液をフラスコに移し恒温槽(立方体型に合成する場合には約 50 °C、立方八面体型に合成する場合には約 42 °C) に静置する。アルゴンで 30 分間パージ後、水素ガス(150 ml/min)で5分間バブルしPtイオンの還元を開始する。密閉後、12 時間保持する。Ptイオンが還元されPt微粒子が形成され始めると徐々に褐色に変化する。

合成した微粒子分散溶液にNaOHを添加し微粒子を沈殿させ、複数回洗浄する。その後2-ブタノールを添加し再分散させたものを透過型電子顕微鏡(TEM)測定および電気化学測定に使用した。Ar 下のボルタモグラム測定では、Au 電極を基板とし、O<sub>2</sub> 下のボルタモグラム測定では、グラッシカーボンを基板にし、これらの表面に懸濁液を滴下して使用した。Pt 微粒子の表面積は硫酸溶液中のボルタモグラムの水素吸脱着波から見積もった。

## 4. 研究成果

## (1) 触媒劣化に対する再生法の確立

図1に立方八面体型Ptナノ微粒子の硫酸溶液中でのサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。電位サイクル前(薄線)は、立方八面体型に特有な(100)テラス上の水素吸脱着波が 0.35 V 付近に(100)テラスエッジ上の水素吸脱着波が 0.25 V 付近に観測されている(M. Nakamura et al. ChemPhysChem, 10, 2719 (2009).)。また(111)テラス上の硫酸イオンの吸脱着ピークが 0.43 V に現れている。この微粒子に 0.1 V ~ 1.40 V vs RHE の条件で電位サイクルすると、これらのピークは減少していく。最終的には多結晶電極と同様なボルタモグラムが得られ、表面が多結晶構造化する。

種々の電解質溶液および表面保護剤を添加しパルス印加した。硫酸溶液中において最も顕著な変化が現れた。0.5 ~ 0.98 V で 10 Hz、4 時間パルス印加したところ、(100)由来のピークが減少していき、(110)面構造由来のピーク(0.10 V)が成長する(図1黒線)。過塩素酸溶液中でも同様な傾向であったが、硫酸中で 0.10 V のピークが最大となった。Pt(110)は酸素還元活性が高い表面のため、

パルス後の微粒子は酸素還元反応触媒に有効である。

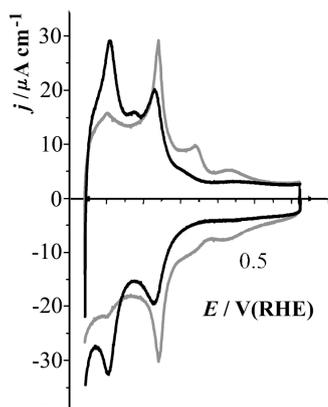


図1 立方八面体型ナノ微粒子のパルス印加前（薄線）および後（黒線）のCV

パルス印加により微粒子形状の変化を確認するためにTEM測定を行なった。図2にパルス前後のTEM像を示す。パルス印加によって微粒子の形状には大きな変化は見られない。このTEM像では、0.2 nm程度の単原子分解能はないが、立方八面体の形状を保っているため、パルス印加により表面層だけが変化していると考えられる。

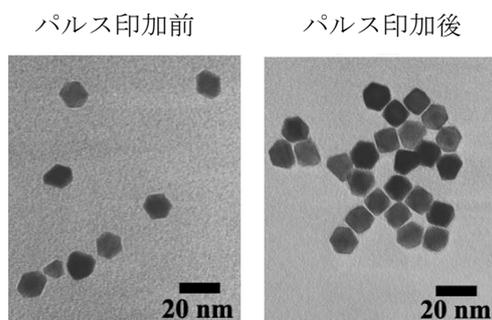


図2 パルス印加前後の立方八面体型ナノ微粒子のTEM像

0.1 ~ 1.40 Vの電位サイクルを印加し多結晶構造化した微粒子でも、0.5 ~ 0.98 Vのサイクルを繰り返すことにより(110)由来のピークが増大してくことが分った。本手法が表面構造の再生に有効であることが判明した。

立方体型ナノ微粒子についても、同様なパルス印加を行なった。図3に立方体型ナノ微粒子のパルス印加前後のCVを示す。過塩素酸溶液中において0.0 ~ 1.00 Vで50Hz、30分間パルス印加したところ、(111)面構造由来のピーク(0.43 V)が成長していくことが明らかとなった。立方八面体型では(110)面が主に形成されたが、立方体型では

(111)面も形成される。パルス法は種々の表面構造を形成できる可能性がある。

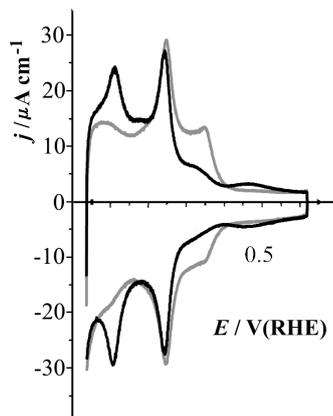


図3 立方体型ナノ微粒子のパルス印加前（薄線）および後（黒線）のCV

パルス印加前後の立方体型および立方八面体型Ptナノ微粒子の酸素還元反応活性を図4に示す。両方の微粒子とも、パルス印加後に酸素還元反応活性が増大している。立方体型の増加はとくに大きい。パルス後の活性については、立方八面体型の方が高活性であった。立方体型はパルス印加後においても0.25 Vの(100)テラスエッジ上の水素吸脱着のピークが大きく観測されており、酸素還元反応に高活性なサイトは立方八面体型の方が多いことを示唆している。

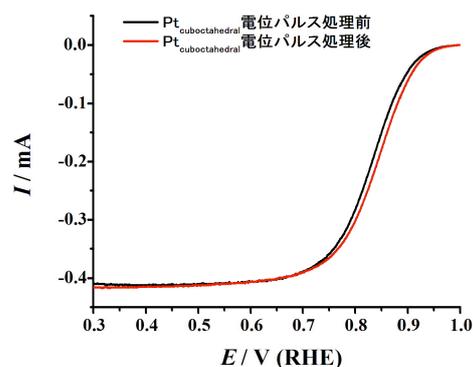
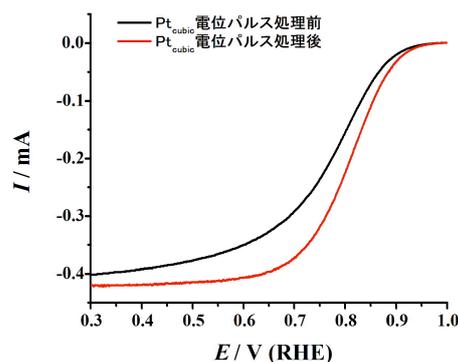


図4 立方体型（上）および立方八面体型ナノ微粒子（下）のパルス印加前後の酸素還元反応ボルタモグラム

## (2) 添加剤の効果

0.1 M塩酸溶液中にポリアクリル酸ナトリウムを添加した溶液中でパルス印加したところ、2時間以上のパルスにより作用極のPt表面積が増加した。これは対極のPtが溶解し、作用極に再析出したためと分ったが、添加剤の影響により溶解しやすさが異なることが判明した。

## (3) 粒径の微サイズ化

酸素還元反応で高活性を示す立方八面体型ナノ微粒子の微小化を行なった。分子量5100のPAAおよび合成温度を70°Cにすることにより図5に示すように平均粒子径7.5 nmの微粒子合成に成功した。酸素還元活性を調べたところ粒径12 nmの立方八面体型と比べ表面積に対する活性は変わらないが、質量活性は向上しており、微小化が触媒使用量の削減に有効であることを示した。

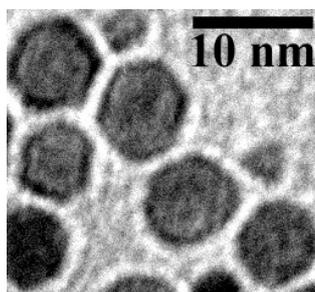


図5 微小化した立方八面体型ナノ微粒子のTEM像

## (4) まとめ

パルス印加により活性が低下することなく、高活性を維持することができ、また微粒子表面が多結晶構造化したものについても、パルス印加により(110)優勢な微粒子に再生することができることが判明した。さらに構造規制ナノ微粒子の微小化が触媒使用量の削減に有効であることを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

① M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata, “Outer Helmholtz plane of the electrical double layer formed at the solid electrode – liquid interfaces” *ChemPhysChem*, 査読有, 12, 1430-1434 (2011). DOI:10.1002/cphc.201100011

② M. Nakamura, T. Kobayashi, N. Hoshi, “Structural dependence of intermediate species for the hydrogen evolution reaction on single crystal electrodes of Pt” *Surf. Sci.*, 査読有, 605, 1462-1465 (2011). DOI:10.1016/j.susc.2011.05.014

③ M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata, “Structure of the electrical double layer on Ag(100) : Promotive effect of cationic species on Br adlayer formation” *Phys. Rev. B*, 査読有, 84 165433 (2011). DOI:10.1103/PhysRevB.84.165433

〔学会発表〕(計7件)

① 丸山和也、中村将志、星永宏 “構造規制した白金ナノ微粒子の触媒活性の評価” 電気化学会第79回大会、平成24年3月29日、浜松

② **依頼講演** 中村将志 “固液界面の電気二重層構造と電極反応における役割” 電気化学会第79回大会、平成24年3月29日、浜松

③ **特別講演** 中村将志 “固液界面の電気二重層構造と電極反応における役割” 日本化学会第92回春季年会、平成24年3月25日、横浜

④ 丸山和也、五十嵐寛真、中村将志、星永宏 “白金ナノ微粒子の構造制御と酸素還元反応の活性評価” 第31回表面科学学術講演会、平成23年12月17日、東京

⑤ M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Hoshi, O. Sakata, “Structure of the outer Helmholtz plane on Ag(100) in CsBr” *European Conference on Surface Science 28, 30th, Aug. 2011, Wroclaw, Poland.*

⑥ **Invite** M. Nakamura, “Structure of electric double layer at electrode/electrolyte interface” *Surface Science Colloquia Autumn 2010, University of Liverpool, 20th, Oct. 2010, Liverpool, UK.*

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：赤外分光測定装置及びそれを用いた赤外分光測定方法

発明者：中村将志、星永宏

権利者：国立大学法人千葉大学

番号：特願2012-088153号

出願年月日：平成24年4月9日

国内外の別：国内

## 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・助教

研究者番号：70348811