

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 10 月 1 日現在

機関番号：24201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600028

研究課題名(和文)白金使用量抑制を目指した形態設計可能なNiベース合金触媒創製

研究課題名(英文) Designed Synthesis of Pt Concentration Controlled Nickel-based Alloy Catalysts

研究代表者

B J E Y A D E V A N (Balachandran, Jeyadevan)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：80261593

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)：本研究では、少ないPt使用で高い触媒活性を示す形態制御可能なPt原子が特異的に粒子の辺と頂点に偏在したNi-Pt-Pdナノ粒子やNi-Ptナノ粒子の開発を目指した。しかし、粒子の収率は非常に低く、合成法の改善が必要であった。したがって、合成機構に関する知見を実験的に解明し、Ni-Pt粒子の生成においてPt粒子が先に析出し、その表面にNi原子が析出することで、PtコアNiシェルナノ粒子が生成し、その後時間経過と共に粒子内でPtが拡散しケージ構造が形成することが明らかにした。また、立方体Ni-Ptナノ粒子を硝酸に溶解し得られたNi-Ptナノケージの触媒活性は市販のPt触媒と比較して3倍であった。

研究成果の概要(英文)：Designed synthesis of highly catalytic Ni-Pt and Ni-Pt-Pd nanoparticles was attempted. Though these unique particles were cubic-shaped and their edges and corners were decorated with Pt, the yield was very poor and modification of the synthesis process was needed. As a consequence, the knowledge on the formation mechanism was elucidated experimentally. The results suggested that in the case of Ni-Pt particles, Pt is deposited first and subsequently Ni precipitate on the surface of Pt particles. However, as the reaction progressed, Pt atoms diffused outward and reached the corners and edges of the particle, whose shape changed from nearly spherical at the initial stages of the reaction to a perfect cube at the end of the reaction, forming a Ni rich cube (core)-Pt(cage). The hollow cage obtained by dissolving Ni was composed mainly of Pt and the Ni content was 12%. Mass activity of the Ni-Pt cage was about three times that of the commercial catalyst.

研究分野：材料科学

キーワード：Ni-Pt nanoparticles catalysts alcohol reduction cyclic voltammetry Ni-Pd-Pd nanoparticles Alloy nanoparticles Core-shell nanoparticles Atomic diffusion

1. 研究開始当初の背景

Pt代替材料の探索は古くから行われてきているが、未だ発見されておらず、Pt使用量の低減が一番重要な課題である。また、Ptの触媒能を超える材料を探索することも同時に進めるべき課題であるが、喫緊の課題としてPt使用量を減量化した新規触媒の開発とその触媒の持つ新規機能の発現について探索することが必須課題である。

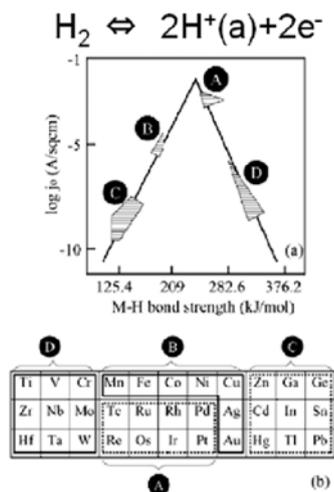


Fig. 1 Hydrogen-Oxidation catalytic efficiency of metals

Fig. 1に各種金属の水素酸化能を示す。貴金属以外の材料で高い触媒活性を示す原子は、Bグループに分類される金属である。その中から数種類の元素を抽出し、Fe-Pt系・Ni-Pt系・Co-Pt系に焦点を絞り白金系合金微粒子の創製を遂行した結果、斬新な磁性Ni-Pt合金ナノ粒子の合成に成功した。更に自動車触媒としてガス活性に有効と言われているPd含有新規粒子の合成を試みた結果、Ni-Pt-Pdの合成にも成功した。Ni-PtおよびNi-Pt-Pdナノ粒子の有するユニークなPt分布は国内外においても唯一無二な研究成果であった。

2. 研究の目的

近年申請者らは、立方体の形状を持った斬新な磁性Ni-Pt合金ナノ粒子合成に成功すると共にその触媒活性を確認している。その粒子に対する更なる研究を行った結果、予想外にも粒子中に含んでいる白金が通常

の合金の場合とは異なって、特異的にナノ粒子の角および接線のみ分布していた。また、Ni-Pt-Pdにおいても同様な結果が得られた。そこで本研究課題では、そのユニークな粒子の生成機構の解明を図り、デザイン可能な触媒粒子の合成技術開発を行い、高機能化学/燃料電池電極/自動車分野での応用を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、アルコール還元法を用いてNi-PtおよびNi-Pt-Pdナノ粒子を合成し、電気化学測定を用いて触媒活性を評価することにした。ナノ粒子合成手法の詳細について、Ni-Ptナノ粒子合成を例に説明する。Ni-Ptナノ粒子合成の詳細は下記の通りである。金属前駆体を直鎖アルコール中に溶解し、界面活性剤の存在下で加熱することでナノ粒子を得るアルコール還元法を用いた。1-ヘプタノールにニッケルおよび白金前駆体と界面活性剤を加え、窒素雰囲気下で攪拌をしながら10分間で室温から120℃まで加熱し、2h保持した後、10分間で170℃まで加熱し、2h保持した。反応後は、反応溶液を室温まで大気中で冷却し、トルエンとメタノールの混合液を加え、粒子の洗浄を行った。また、反応系が170℃に達して時点から経過した時間を反応時間とした。得られた生成物の結晶構造解析にはX線回折装置を用い、粒子中の元素の割合については、誘導結合プラズマ装置を用いて分析を行った。また、粒子の形態分析には透過型顕微鏡を、さらに、粒子中のNiおよびPtの元素分布分析には高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF STEM) 像を用いた。また、粒子表面での界面活性被覆に関する情報にはフーリエ変換赤外分光装置を用いた。また、Ni-Ptナノ粒子およびナノケージの触媒活性において三電極電気化学セルを用いたサイクリック・ボルタンメトリー曲線を測定し評価を行った。

4. 研究成果および考察

(a) Ni-Pt 粒子中の元素分布について

立方体 Ni-Pt ナノ粒子中の Ni および Pt 元素の分布を高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF STEM) 像や STEM EDX による分析を行った結果を Fig. 2(a)~(d)に示す。Ni-Pt 粒子は、合金と言う予想とは反して、元素分布結果からは単純な合金ではなく、立方体の角と接線に Pt が偏在した特異な構造を有していることが判明した。従って、既に代表者ら報告された 1-オクテンの水素化反応における高い触媒活性を示した背景には、立方体 Ni-Pt ナノ粒子の Pt が角と接線に偏在した特異な構造に起因していると考えられる。

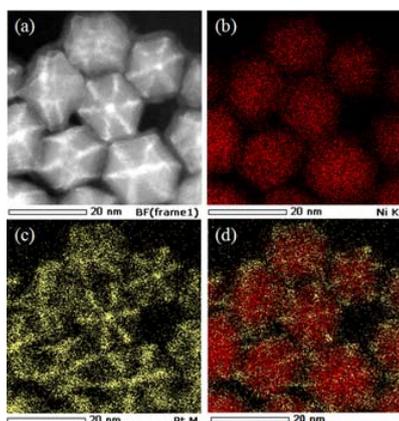


Fig. 2 (a) STEM-HAADF image, and (b-d) EDS elemental mapping images of the Ni-Pt NPs; (b) Ni K edge, (c) Pt M edge, and (d) overlay of Ni and Pt mapping results.

多面体粒子の触媒活性は部分的に異なっており、頂点>辺>面の順に触媒活性が高いと報告されている。この立方体 Ni-Pt ナノ粒子は、触媒活性が高いサイトである立方体の角と接線の大部分を Pt が占めており、少ない量の Pt 原子を触媒活性が高いサイトに配置することで、Pt 原子 1 個当たりの触媒活性を高くすることができ、結果として、少ない Pt 使用量で高い触媒活性を発現することに成功したと考えられる。合成された Ni-Pt 粒子を 30 vol.% の硝酸水溶液に異なる時間浸出させ粒子中の Pt 元素の偏析状況を確認した結果、Fig. 2 に示すように、立方体の頂点と辺の部分に偏在した

Pt が溶けずに残り、ナノケージが得られた。このことから、Pt が、立方体 Ni-Pt ナノ粒子の角や接線に偏在していることが証明された。しかし、得られたケージ元素分布分析を行った結果 Pt のほか Ni 元素の存在も確認された。また、得られたナノケージの組成を、ICP を持って評価した結果はおおよそ 25 at.% Ni, 75 at.% Pt から構成されていることがわかった。しかし、上記の実験や解析結果からは本研究で合成された Ni-Pt 粒子の合成機構に関する知見あまり得られなかった。

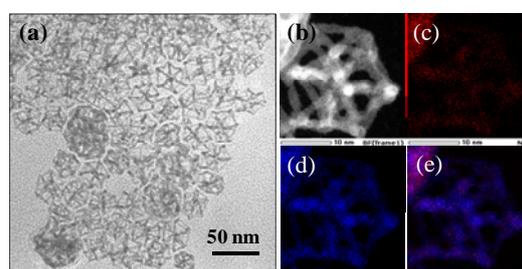


Fig. 3 (a) TEM image of Ni-Pt cage, (b) STEM-HAADF image, and (c-d) EDS elemental mapping images of the Ni-Pt NPs; (c) Ni K edge; (d) Pt M edge and (e) overlay of Ni and Pt.

一方で、本報告に似た結果として、金属前駆体として、硝酸ニッケル(II)・6H₂O と H₂PtCl₆・6H₂O を用い、オレイルアミンを還元剤および反応溶媒として、270°C の高温で Ni₃Pt ナノ粒子を合成し、得られた粒子を、クロロホルムなどを含む溶液中で加熱することで Ni-Pt ナノケージが得られることが報告されている。このナノ粒子の XRD パターンは、本研究で得られたナノケージが Ni-Pt 合金の XRD パターンを示すのに対して、NiPt₃ のパターンを示した。また、内側に存在する Ni を溶かした Ni-Pt ナノケージは高い触媒活性を有するとされている。しかし、その生成過程に関する報告されていなかった。本研究が目指す触媒ナノ粒子の形態設計や大量合成可能にするためには、生成過程の解明は重要である。そこで、Pt が頂点と辺に偏在した立方体 Ni-Pt ナノ粒子の生成過程の解明を行うことにした。

(b) 立方体 Ni-Pt ナノ粒子合成における因子について

高触媒機能を持ったナノ粒子を設計・合成する上で、粒子の形状や粒子を構成する原子類の特異的な分布の制御が最も重要であると考えられる。従って、本研究で扱っている立方体 Ni-Pt ナノ粒子中の形状や Pt 原子の特異的な分布を引き起こす要因について追求する必要があった。立方体形状を持った Ni-Pt ナノ粒子の生成には塩化物イオン、Pt⁴⁺イオンおよびオレイルアミンが起用していると確認されている^[12]。そこで、立方体の生成条件に関する更なる知見を目的として Ni および Pt 金属の単独合成やオレイルアミンが存在するあるいは存在しない条件下など様々な条件で合成などを行い、粒子の生成条件や形状について調べた。Ni-Pt ナノ粒子を合成する時と同じ条件下で Ni ナノ粒子、Pt ナノ粒子をそれぞれ合成し、得られた粒子の形状について TEM を用いて評価した。オレイルアミンの存在下で合成された Pt 粒子の大きさは数 nm 程度であり、形状は立方体ではなくデンドライト形態に近かった。また、オレイルアミンが存在しない条件下で生成された粒子と比較してオレイルアミンの存在下で合成された Pt 粒子の生成には高温での加熱が必要とされた。その原因として、オレイルアミン-白金錯体形成が考えられる。また、白金が存在しない状態では、大きさ数十 nm の Ni 粒子が生成されたが不そろいな形を有した。オレイルアミンが存在しない条件ではバルクの Ni が得られた。上記の全ての実験においていえることは、合成された Pt および Ni ナノ粒子は立方体形状を持つことはなかったことである。そこで、Ni-Pt ナノ粒子を合成する時と同じ条件下でオレイルアミン濃度を変化させて合成を行い、Ni-Pt ナノ粒子の形状におけるオレイルアミンの影響を調べることにした。Ni/Pt のモル比、反応

温度、加熱速度、還流時間などの条件を固定し、オレイルアミンの濃度のみを変化し合成された Ni-Pt ナノ粒子の TEM 像からある特定のオレイルアミン濃度に達した時点で不定形な形状から立方体に変化していることが確認できた。特に、低いオレイルアミン濃度条件下では粒子径の分布は広く、立方体粒子より大きい粒子の割合が多かった。その結果からも判るように Ni-Pt ナノ粒子の形状決定におけるオレイルアミンの影響が大きいことが確認できた。それは、オレイルアミンの結合特性により金属原子を保護するためである。また、驚くことに粒子の形状とは関係なく、粒子表面の辺の箇所に白金が偏析していることが確認できた。Pt が粒子の外側に存在すること、頂点や辺に Pt が集中していることが元素分布解析から確認できた。そのことから、オレイルアミンは立方体 Ni-Pt ナノ粒子の形状制御には影響するが、Pt 原子の角および接線での偏析について、形状は関係なく、オレイルアミンが関係するかどうかは不明である。上記の一連の実験結果をまとめると下記のことが言える。第一に立方体の形成にはオレイルアミンが重要な役割をしていること、第二には、反応系にオレイルアミンが存在することで Pt の析出が遅らされる可能性があることである。それらの知見を参考に生成過程を考えると一つの案として、立方体の Ni 粒子が生成した後に遅れて Pt が角と接線に偏析したと予想される。しかし、上記の一連の実験から得られた知見のみでは新奇な立方体 Ni-Pt ナノ粒子の生成機構に関する納得できる説明には至らない。従って、最終手段として、最適な立方体 Ni-Pt 合成実験における時間分解サンプリングおよび得られた粒子の元素分布分析を試みることにした。その結果を次の節に報告する。

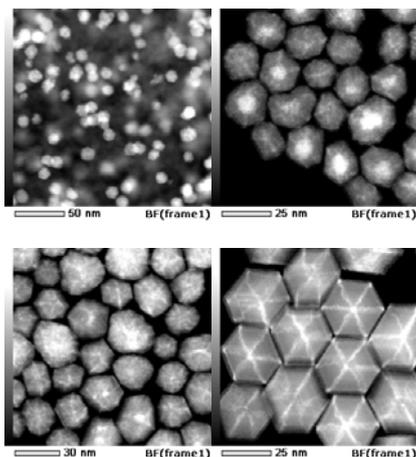


Fig. 4 TEM images time resolved products obtained for a reflux time of (a) 0, (b) 10, (c) 20 and (d) 120 min at 170 C during the synthesis of Ni-Pt NPs.

(C) 立方体 Ni-Pt 合成における時間分解解析について

代表的な実験手順では、1-ヘプタノールに金属前駆体と界面活性剤を加え、窒素雰囲気下で攪拌をしながら 10 分間で室温から 120°C まで加熱し、2 h 保持した後、10 分間で 170°C まで加熱し、30 min 保持している。また、反応系が 170°C に達して時点から経過した時間を反応時間としている。それらの手順は、様々な条件下で粒子合成を行い得られた結果を基にしたものである。そこで、本実験では、170°C まで加熱した後、120 min 保持し、反応時間 0, 10, 20, 30, 60, 120 分でのサンプリングを行い得られた粒子の形状および元素分布分析を行うことにした。反応中の溶液をサブリングすることで、反応時間の異なる Ni-Pt ナノ粒子を合成し、STEM-EDX 分析を行うことで立方体形状の生成過程の観察を試みた。反応時間を変化させ、合成されたナノ粒子の STEM 観察結果を図 4 に示す。反応初期では、粒子の形状は球状に近い形を取っているが、時間経過とともに粒子の形状が徐々に立方体に近づいていくことが見て取れる。また、原子のコントラストの違いからも判るように反応時間 10 分経過後の粒子は、コアシェル構造を持っていることが確認できる。それら

の粒子の元素分布マッピング結果を Fig. 5 に示す。

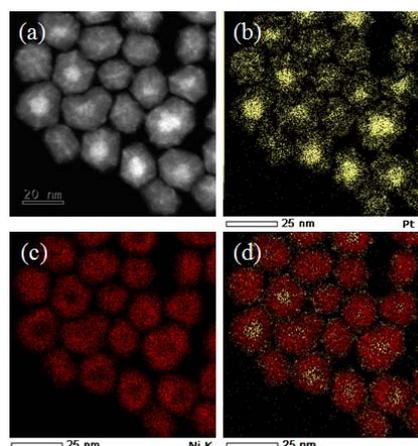


Fig. 5 STEM-HAADF image, and (b-d) EDS elemental mapping images of the Ni-Pt NPs: (b) Pt M edge, (c) Ni K edge and (d) overlay

その結果からは Pt 原子からなる粒子がコアになっていることが確認できた。その結果を参考に Fig. 4(c) および (d) を観察すると更なる時間の経過に伴ってコアにあった Pt 外部に向けて拡散していることが判る。それと同時に、粒子形も球状から立体形状へ変化していること確認できる。また、これらの粒子の元素マッピング画像と反応時間 30 min で得られた Ni-Pt ナノ粒子の元素マッピングからは、反応時間 30 min 以上で得られたナノ粒子は立方体形状を有しており、Pt が立方体の辺と頂点の部分に偏在した、特異な構造を形成していることが分かるこのことから、反応時間の経過とともに Pt 原子がナノ粒子の外側に拡散し、最終的に立方体ナノ粒子のコーナーとエッジの部分に集ったと考えられる。

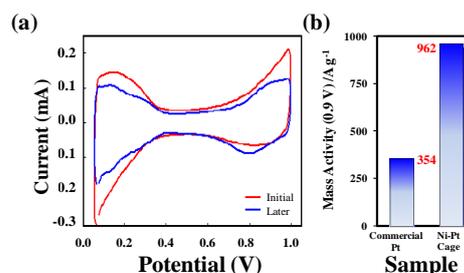


Fig. 6 (a) Cyclic voltammety curves of Ni-Pt cage. (b) Comparison of mass activities between available Pt catalysts and Pt-Ni cage.

(D) Ni-Pt ナノケージの電気化学特性

Ni-Ptナノケージの電気化学特性評価結果をFig. 6に示す。Ni-Pt ナノ粒子やナノケージの HClO_4 中でのサイクリック・ボルタメトリー曲線を測定した。Fig. 6示すようにPtに起因するOH層の生成や吸着・脱着プロセスに伴う特色のポテンシャル領域が確認できる。吸着・脱着領域に溜まった電荷を基に算出した初期および時間経過後電気化学的活性表面は、 $39 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ および $27.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であった。理由はまだ不明ではあるがNi-Ptナノケージの電気化学的活性表面の値は標準資料、Pt/C触媒の50%であった。しかし、質量活性は標準触媒のおよそ三倍であった。

まとめ

少量のPtを含む立方体Ni-Ptナノ粒子は立方体の頂点と辺にPtが偏在しているために高い触媒活性を示すことを明らかにした。このような構造は、粒子内でPt原子が拡散することにより生成することを、異なる反応時間で得られたNi-Ptナノ粒子の元素マッピングをEDXにより測定することで明らかにした。粒子内でのPtの拡散現象は比較的低温で起こり、高温での熱処理を必要としなかった。また、立方体NiPtナノ粒子を酸処理することでNiPtナノケージを得ることができた。本研究で明らかにしたケージの生成過程はガルバニック置換反応や電気化学析出による生成ではなく、Pt原子の粒子内拡散によりケージができるという新しい生成過程であり、粒子の合成時に粒子内でPtの拡散が起こり、テンプレートをを用いず、1ステップでPtのケージを作ることが可能である。今回、研究成果の詳細は、インパクトファクターの高い *RSC Advances* (2014) や *Nanoscale* (2015) 学術雑誌に掲載されているが観察された生成過程は未解明な部分も多く、今後、さらなる研究が必要である。その一貫とし

て、分子動力学法を用いてNi-Ptナノ粒子内におけるPt原子の拡散特性を解析し、Ni-Ptナノ粒子の生成メカニズムを解明を試みている。今後、生成機構が解明された場合、本研究で発見された生成機構は、他の金属を用いた系へ応用され、様々な組成と新しい形状を持ったナノ材料の開発のために使用されることが期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

(1) **Novel Nickel-palladium catalysts encased in platinum nanocage**, B. Jeyadevan, et al. *RSC Advances*, 4, 26667-72 (2014)

(2) **Formation of Pt decorated Ni-Pt Nanocubes Through Low Temperature Atomic Diffusion, - Time-resolved Elemental Analysis of Nanoparticle Formation -** A. Nagao, B. Jeyadevan, et al. *Nanoscale*, 7, 9927-34 (2015)

[学会発表] (計 5 件)

(1) **形態設計可能なNi-Ptナノ粒子の創製と触媒活性**、長尾 歩、岩本 多加志、ジョンクヤ、前之園 信也、宮村 弘、B. Jeyadevan、日本化学会第94春季大会、2014年3月27日～30日、名古屋大学、名古屋

(2) **Novel Nanoparticles and Nanowires using Polyol/alcohol-based Techniques**, B. Jeyadevan, 8th Intl. Conf. on Energy-Material-Nanotechnology (INVITED TALK), 2014年11月22日～25日、Orlando, Florida, USA

(3) **Pt骨組みに囲まれたNiナノ粒子生成過程の解明**、長尾 歩、岩本 多加志、ジョンクヤ、前之園 信也、宮村 弘、B. Jeyadevan、日本化学会第95春季大会、2015年3月26日～29日、日本大学理工学部舟橋キャンパス、船橋市

(4) **ポリオール還元法はナノ材料開発の開拓に貢献できるのか**、B. Jeyadevan、ナノ学会 (招待講演) 2015年5月11日～13日、東北大学サクラホール、仙台市

(5) **Ni-Ptナノ粒子におけるPt拡散特性の分子動力学的特性解析**、長尾 歩、石元 孝佳、古山通久、宮村弘、ジョンクヤ、B. Jeyadevan、コンピューター化学会、2015年5月28日～29日、東京工業、東京都

[その他]

ホームページ等

<http://metal1.mat.usp.ac.jp/~metal-labo/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

B. Jeyadevan (B. Jeyadevan)
滋賀県立大学 工学部 教授
研究者番号：80261593