

## SPring-8 戦略活用プログラム課題：戦略活用プログラム課題利用報告書

1. 課題番号：2005B0894
2. 課題名：固体高分子形燃料電池用形状制御白金触媒作製における添加物の影響  
(Effects of Additives in Preparation of Shape-Controlled Pt Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells)
3. 実験者氏名及び所属機関：  
実験責任者：稲葉 稔 (Inaba, Minoru) 同志社大学 工学部 教授 (0015064)  
共同実験者：初代 善夫 (Shodai, Yoshio) 同志社大学 特別研究員(PD) (0007946)  
松沢 幸一 (Matsuzawa, Koichi) 株式会社けいはんな 博士研究員(PD) (0016354)  
山田 裕久 (Yamada, Hirohisa) 同志社大学大学院工学研究科 D2 (008776)  
有友 宏樹 (Aritomo, Hiroki) 同志社大学大学院工学研究科 M2 (0013741)  
後藤 隆 (Goto, Takashi) 同志社大学大学院工学研究科 M2 (0016545)  
徳永 純子 (Tokunaga, Junko) 同志社大学大学院工学研究科 M2 (0016548)  
畑中 碧 (Hatanaka, Aoi) 同志社大学大学院工学研究科 M1 (0016356)  
長谷川 誠 (Hasegawa, Makoto) 同志社大学大学院工学研究科 M1 (0016551)  
新名 史治 (Niina, Fumiharu) 同志社大学大学院工学研究科 M1 (0016547)
4. 使用ビームライン：BL04B2
5. 実験結果：以下に添付

The size and surface orientation of Pt nanoparticles greatly affect the catalytic activity for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells. To understand the effects of size and surface orientation, Pt nanoparticles with controlled size and surface orientation were prepared. When the sodium polyacrylate (PAA) as a capping polymer and iodine ion ( $I^-$ ) as a specific absorption anion were added in a molar ratio of Pt/Poly/ $I^- = 1/12/5$ , tetrahedral Pt nanocrystals were successfully prepared at a yield of 70%. The adsorption state of PAA and  $I^-$  ion on Pt nanoparticles was investigated by high-energy X-ray diffraction at SPring-8 (BL04B2).

### 1. 緒言

現在、固体高分子形燃料電池(PEFC)は燃料電池自動車用あるいは家庭用小型コージェネレーションへの用途に向けて、研究開発が進められている。PEFCの電極触媒には、カーボン上に多結晶体の白金(Pt)ナノ粒子(約 2-3 nm)を担持させたものを使用している。一般に、固体触媒の性能は触媒粒子の形状(面方位)とサイズに依存することから、PEFCの酸素還元反応機構のモデル触媒として、形状および粒径の制御されたPtナノ粒子の作製が重要となる。

白金ナノ粒子の形状制御法として、塩化白金酸カリウム水溶液( $K_2PtCl_4$ )とポリアクリル酸ナトリウム水溶液(ポリマー)を混合し、 $H_2$ ガスを流通させ、 $Pt^{2+}$ の還元を行う方法が報告されている<sup>1,2)</sup>。

この方法では、ポリマーの添加量を変化させることで形状の異なる Pt ナノ粒子の作製が可能であると報告されているが、再現性、粒径分布の課題が残るとともに、この形状制御の詳細なメカニズムは未だ明らかになっていない。また、このように液相法によるナノスケールでの特異的な形状発現には Pt 粒子上へのポリマーや特異吸着アニオンの吸着、0 価金属原子どうしの結合などが、協奏的に作用していると考えられるが、表面結合について検討もあまりなされていない<sup>3)</sup>。

本研究では選択的に Pt(111) 面に吸着するとされている特異吸着アニオンを添加することで、Pt(111) 面上での粒子成長速度を抑制し、形状制御された Pt ナノ粒子の作製と、そのメカニズムの解明を目指した。今回は特異吸着アニオンとして、ハロゲンアニオンの中で Pt 結晶表面に最も強く吸着するヨウ化物イオン<sup>4,5)</sup>に着目して NaI をポリマーとともに添加した。そして形状発現機構の解明のために白金表面での吸着の表面結合状態を明らかにする必要があることから SPring-8 の BL04B2 ランダム系ステーションの二軸回折計を用いて、ポリマーや特異吸着アニオンの Pt 上での配位、吸着状態を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 白金ナノ粒子の作製

塩化白金酸( $K_2PtCl_4$ , 和光純薬工業製)水溶液にポリアクリル酸ナトリウム ( $[-CH_2CH(CO_2Na)-]_n$ , Aldrich 社製) 水溶液と特異吸着アニオンとしてヨウ化物イオンを所定のモル比で混合し、pH=7 に調整して、25°C の恒温槽内に入れた。使用したポリアクリル酸ナトリウムの平均分子量 ( $M_w$ ) は 5100 である。この混合溶液を十分に攪拌しながら、溶液に Ar ガス (太陽東洋酸素, G2 純度 99.9995%) を 90 分間流し、十分に脱気を行い、その後  $H_2$  ガス(水素製造装置, Round Science, RHG-1000)で 10 分間流通し、 $Pt^{2+}$  の還元を行った。反応温度は 25°C とした。 $H_2$  ガス流通後、そのままフラスコを密閉し一晩攪拌し、Pt ナノ粒子のコロイド溶液を作製した<sup>2)</sup>。

作製した Pt コロイド溶液は透過型電子顕微鏡 (TEM, HITACHI 製:H-9000) によって粒子の形状と粒径の観察を行った。TEM 観察には、Cu メッシュ 200 (ホルムバールマイクログリッド) に水を滴下し室温で乾燥することで親水化させた後、Pt コロイド溶液を滴下し、室温で乾燥させ、試料とした。

### 2.2 白金ナノ粒子の電気化学評価

電気化学測定には、ディスク電極がグラッシーカーボン(GC)、リング電極が Pt からなる回転リングディスク電極(RRDE)を用いた。Pt コロイド溶液を遠心分離法により濃縮し、GC 上にキャスト後、30°C、2 時間空気中で乾燥させたものを作用極として用いた。遠心分離(TOMY, GRX-220)は 20,000 rpm で 17 分間行い、温度は 15°C とした。対極に Pt 線、参照極が可逆水素電極 (RHE)の三極式セルを、電解液には 0.5 M  $H_2SO_4$  (多摩化学工業, 98%, 超高純度)を用いた。循環式低温恒温水槽 (AS ONE, LTB-125) を用いて、セルの温度を 25°C 一定とした。

0.5 M  $H_2SO_4$  溶液中に Ar ガスを 30 分間バブリングし、溶存酸素を除去した。次に、Ar 雰囲気下でリング電極を電位走査を繰り返して活性化させた。また、ディスク電極では高電位範囲まで電位走査を行うと、電極上にキャストした Pt ナノ粒子の結晶面が乱れてしまう可能性があるため<sup>6)</sup>、電位範囲 0.05 ~ 1.4 V を 50 mV  $s^{-1}$  で 15 サイクル行い電極を活性化させ、その後は 0.05 ~ 0.85 V の電位範囲で、安定なボルタモグラムが得られるまで電位走査を繰り返した。

### 2.3 高エネルギーX線回折による電解質の構造解析

測定試料は、Pt コロイド溶液を石英サンプルチューブ( $\phi 2.5$  mm)に封入することで作製した。高エネルギーX線回折実験は、SPring-8の高エネルギーX線回折ビームラインBL04B2で非晶質物質用に開発された二軸回折計<sup>7)</sup>を用いて行った。E=113.4 eV( $\lambda=0.1093$  Å)の単色光を用い、走査範囲を $Q=15$  Å<sup>-1</sup> ( $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ )とし、透過法で $\theta-2\theta$ のステップスキャン法で行った。Igor Pro 4.08JおよびBL04B2 analysis program v13を用いることで得られたデータから構造因子 $S(Q)$ および全相関関数 $T(r)$ を求め、測定試料の近距離構造の情報を得た。

## 3. 結果および考察

### 3.1 白金ナノ粒子の形状・粒径評価

Pt ナノ粒子はTEM像から粒子の形状についていくつか報告がなされている。Table 1にPtナノ粒子の形状に関する一覧を示す<sup>8,9)</sup>。これらを参考にして、作製したPtナノ粒子の評価を行った。Fig. 1にPt/PAA/T = 1/12/5 ( $10^4$  M)の条件で作製したPtナノ粒子のTEM像を示す。truncated tetrahedral (TT) Ptナノ粒子は見られず、約10 nm程度のtetrahedral Ptナノ粒子が約5割近く確認できた。また、4-5 nm程度の小さなものも多く見られた。Pt/PAA/T = 1/12/3の条件で作製した場合、cubo-octahedral以外の形状としてtetrahedralが約1割、TTが約5割観察できたが、全体的に見るとtetrahedralの割合が少ないので添加量を増加した。その場合、三角形の形状は約1割に減少し、再びTTが約3割できてしまい、粒子の形状、粒径ともに不均一なものが多かった。その後、添加量をPt/PAA/T = 1/12/100と増加させると、TEM観察の結果から確認できる粒子の数が極端に減少した。この理由として、粘性を持っている溶液の影響で粒子が成長できなかったからと考えられる。従って、Ptナノ粒子の形状だけに注目するとPt/PAA/T = 1/12/5の条件で作製したものが最も揃っていると判断した。

また、特異吸着アニオンを用いずにPtナノ粒子も作製した。Pt/PAA = 1/50 ( $10^4$  M)の場合、粒径については約10 nm程度であったが、形状については不定形のものも多く見られた。

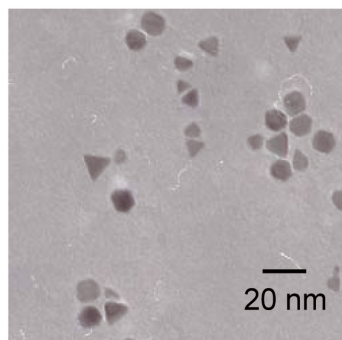


Fig. 1 TEM image and shape distribution Pt nanoparticles prepared by H<sub>2</sub> reduction. Pt/Poly./T = 1/12/5.

Table 1. Structure of various shape of Pt nanoparticle<sup>8-9)</sup>.

Name	cubo-octahedral	Truncated Tetrahedral	Cubic	Tetrahedral
Structure				
TEM				

### 3.2 白金ナノ粒子の電気化学評価

Fig. 2 に Pt/PAA/I = 1/12/5 ( $10^{-4}$  M)、Pt/PAA = 1/50 ( $10^{-4}$  M) の条件で作製した Pt ナノ粒子および、それを電位サイクリングして多結晶化させたサイクリックボルタモグラムの結果を示す。白金の単結晶電極のサイクリックボルタモグラムについては 0.55 V に Pt(111) 面、0.27 V に Pt(100) 面、0.12 V に Pt(110) 面に起因する水素吸脱着波が現れると報告されている<sup>10-11</sup>。Pt/PAA/I = 1/12/5 の場合、サイクル初期には水素吸脱着波は見られなかった。これは、特異吸着イオンであるヨウ化物イオンが Pt(111) 面への吸着力が強すぎて Pt(111) 面上を覆ってしまっている可能性があると考え、水素電位側 (-0.1-0.05 V) で 10 サイクル行い、ヨウ化物イオンを Pt(111) 面から脱着して測定したところ<sup>12</sup>、0.55 V 付近に Pt(111) 面に起因すると考えられる水素吸脱着波が現れた。この結果、Pt/PAA/I = 1/12/5 の条件で作製したものは Pt(111) 面を持つ tetrahedral Pt ナノ粒子であると考えられる。しかし、その水素吸脱着波は顕著なものではなかった。その理由として脱着したヨウ化物イオンが再び Pt(111) 面に吸着している可能性がある。また、Pt/PAA = 1/50 ( $10^{-4}$  M) の条件で作製した Pt ナノ粒子について多結晶 Pt の特徴である 0.13 V と 0.27 V の電位にブロードな水素吸脱着波が見られ、多結晶粒子であると考えられる。

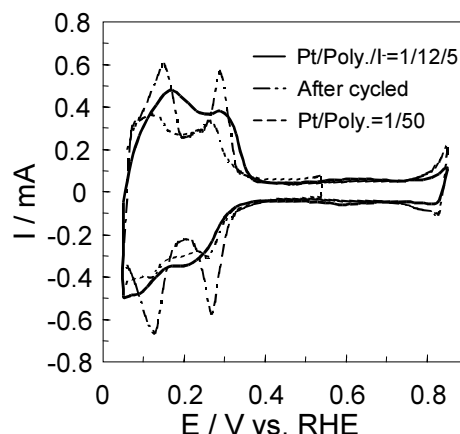


Fig. 2 Cyclic voltammograms of Pt nanoparticles before and after repeated potential cycling at  $50 \text{ mVs}^{-1}$  in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  under Ar atmosphere.

### 3.3 白金ナノ粒子の構造解析

Pt/Poly./I = 1/12/5 ( $10^{-4}$  M) の条件で作製した Pt ナノ粒子溶液の構造因子  $S(Q)$  を一例として Fig. 3 に示す。  $Q < 6 \text{ \AA}^{-1}$  に非常に鋭いピークが多数観測された。これらのピークは、ポリアクリル酸ナトリウムのみを水に溶解させた試料に対しても観測されており、ポリアクリル酸ナトリウムが無秩序に分散しているのではなく、溶媒中に一定の長距離秩序を保って存在していることを予測させた。

得られた  $S(Q)$  をもとに全相関関数  $T(r)$  を算出し、その結果を Fig. 4 に示す。ポリマー内に存在する C-H 相関や水分子内に存在する O-H 相関は、水素の散乱能が低いためほとんど確認されない。1.6 Å 付近に見られる相関は、ポリマー内に存在する C-C 相関に相当する。Pt-Pt の結合間距離は約 2.7 Å<sup>16</sup> と報告されているが、今回の測定では、溶媒として用いた水の O-O 相関(約 2.9 Å) と重なることが予測された。しかしながら、Fig. 4(a) の Pt が存在する  $T(r)$  では、相関ピークが 3 Å から 2.8 Å にシフトしていることが観測され、Pt-Pt 相関の存在を示唆した。4 ~ 6 Å の範囲で相関ピークに違いが見られた。FT-IR の結果からポリアクリル酸を用いて作製した Pt ナノ粒子では Pt 原子の上にか

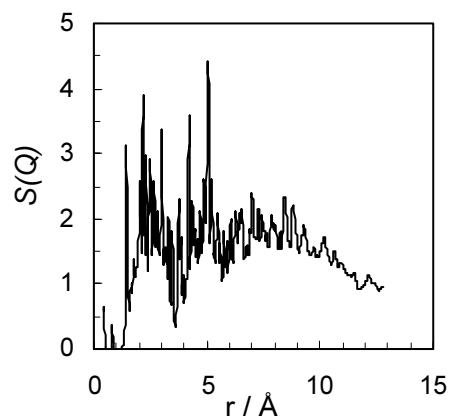


Fig. 3 Structure factor ( $S(Q)$ ) of Pt nanoparticle colloids of Pt/Poly./I = 1/12/5 ( $10^{-4}$  M).



ルポキシル基のO原子が結合していると報告されており<sup>3)</sup>、その相関に相当すると期待されたが、濃度の高い系 Pt/Poly. = 1/50 ( $10^{-2}$  M)に対する  $T(r)$ 中(Fig.4(b))では、その相関が十分に観測されておらず、断定するには至らなかった。

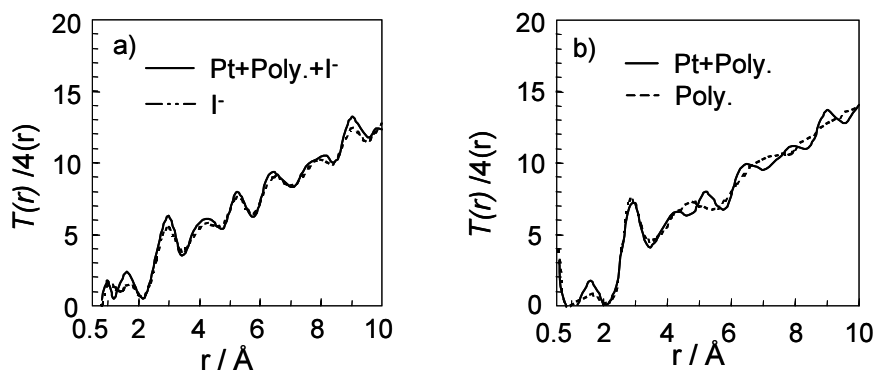


Fig. 4 Total correlation function ( $T(r)$ ) of Pt nanoparticle colloids of a) Pt/Poly./I<sup>-</sup> = 1/12/5 ( $10^{-4}$  M) and b) Pt/Poly. = 1/50 ( $10^{-2}$  M) with and without Pt nanoparticle.

#### 4. 結言

PEFCの酸素還元反応機構のモデル触媒を目指して、形状の制御されたPtナノ粒子の作製を試みた。特異吸着アニオンとして、ヨウ化物イオンを用い、Pt/PAA/I<sup>-</sup>=1/12/5の条件で、tetrahedral Ptナノ粒子が約7割程度作製された。電気化学測定によってPt(111)面によって構成されるPtナノ粒子であることが確認された。しかしながら、構造的な解析からはポリマーと特異吸着アニオンとの添加の有無による差は見られず、tetrahedral Ptナノ粒子の形成の根拠となる吸着状態は顕著に確認できなかった。

#### 参考文献

- 1) L. D. Rampino and F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2745 (1941).
- 2) T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein and M. A. El-Sayed, *Science*, **272**, 1924 (1996).
- 3) J. M. Petroski and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3316 (1998).
- 4) T. J. Schmidt, V. R. Stamenkovic, C. A. Lucas and M. Nenad, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3879 (2001).
- 5) J.-H. Chen, S.-L. Yau and S.-C. Chang, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9079 (2002).
- 6) V. Stamenkovic, N. M. Marković and P. N. Ross, Jr., *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 44 (2001).
- 7) S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki and I. Sakai, *Nucl. Instr. Meth. A*, **467-468** 1030 (2001).
- 8) J. M. Petroski, Z. L. Wang, T. C. Green and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3316 (1998).
- 9) Z. L. Wang, T. A. Ahmadi and M. A. El-Sayed, *Surf. Sci.*, **380**, 302 (1997).
- 10) A. A. El-Shafei, *J. Electroanal. Chem.* **380**, 269 (2001).
- 11) B. N. Grgur, N. M. Markovic and P. N. Ross, *Can. J. Chem.* **75**(11), 1465 (1997).
- 12) N. M. Marković, R. R. Adžić, B. D. Cahan and E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 249 (1994).

- 13) B. Hellquist, L. A. Bengtsson, B. Holmberg, B. Hedman, I. Persson and L. I. Elding, *Acta Chem. Scand.* **45**, 449 (1991).
- 14) H. Imai, R. Yuge, K. Izumi and Y. Kubo, 206th Electrochemical Society Meeting Abstract, #1498, Oct. 2004.
- 15) R. Ayala, E. S. Marcos, S. Díaz-Moreno, V. A. Sole and A. Muñoz-Páez, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7588 (2001).
- 16) M. G. Debije, M. P. De Haas, J. M. Warman, M. Fontana, N. Stutzmann, M. Kristiansen, W. R. Caseri, P. Smith, S. Hoffmann and T. I. Sølling, *Adv. Funct. Mater.*, **14**(4), 323 (2004).