

合金化/脱合金化法による 白金板表面へのナノポーラス構造形成

袴田 昌高¹ 千野 靖正² 馬 渕 守¹

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻

²独立行政法人産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 1 (2011), pp. 42-46
Special Issue on Toward New Perspective for Realization of Functionality in Elements
© 2011 The Japan Institute of Metals

Formation of Nanoporous Structure on Pt Plate Surface by Alloying/Dealloying Technique

Masataka Hakamada¹, Yasumasa Chino² and Mamoru Mabuchi¹

¹Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Kyoto 606-8501

²Materials Research Institute for Sustainable Development, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Nagoya 463-8560

For the application of high-surface-area nanoporous platinum (Pt) to catalytic device, electrodes and sensors, dealloying technique, which can synthesize nanoporous Pt, was combined with surface alloying technique. As a result, nanoporous structure with ligament and pore sizes below 10 nm was successfully fabricated on the Pt plate surface. Cyclic voltammetry in H₂SO₄ indicated that the nanoporous structure increases the true surface area by 170 times. The approximation by spherical pore model suggested that the nanoporous surface layer has a thickness of 200 nm.

(Received August 19, 2010; Accepted September 16, 2010)

Keywords: dealloying, nanoporous structure, platinum, cyclic voltammetry, surface area, surface alloying

1. 緒 言

白金(Pt)はクラーク数が 5×10^{-7} と極めて低く、しかも鉱床の偏在が著しくその生産の75%以上は南アフリカからの生産である¹⁾ことから、金属資源のなかでもきわめて希少である。加えて、近年の環境問題の高まりを受けて自動車排ガス浄化用触媒としての需要が急激に高まったことから、Ptの価格が高騰するなど、Ptの供給は不安定化した。

触媒としてPtが用いられる際には、ナノ粒子としてメソポーラスシリカなどのポーラス体に担持させる手法が主流である²⁾。Ptの触媒作用はPt表面で起こるため、Pt粒子のサイズをナノメートルオーダーまで小さくすることで比表面積が大きくなり、少ない使用量で大きな触媒活性を得ることが可能である。

ナノメートルオーダーにまで寸法を小さくすることで表面積を稼ぐもう一つの手法として、Ptそのものをナノポーラス化することが挙げられる^{3,4)}。ナノポーラス化の手法として簡便なのが脱合金化法である⁵⁾。脱合金化法では貴な金属と卑な金属の2元系合金から卑な金属のみを酸などの電解液中で溶解除去することで、溶解せずに残った貴な金属がナノメートルオーダーの孔径の開気孔構造を形成する。これまでの研究により、Pt^{3,4)}やAu⁵⁾をはじめ、Pd⁶⁻⁸⁾、Cu^{9,10)}、Ni¹¹⁾など種々の金属をナノポーラス化することができることがわ

かっている。

脱合金化により作製されるナノポーラスPtは約5 nmかそれ以下の超微細孔径を有し^{3,4)}、ナノ粒子に匹敵する高い比表面積を有している。また、他のポーラス体にPtナノ粒子を担持させる手法ではリサイクル時に担体とPtナノ粒子を分離する必要があるが、ナノポーラスPtではPtそのものがナノポーラス構造を有しており担体との分離が不要であることから、リサイクル時の回収が容易である。しかし、一般に脱合金化で作製されるナノポーラス金属はもろく^{12,13)}、取り扱いの多くを粉体状に限ることとなる。

金属のナノポーラス構造を触媒や電極・センサなどとして用いる場合、金属のごく表面だけが多孔質化していれば、その機能を発揮できると考えられる。つまり、バルク全体をナノポーラス化するのでなく、表面のみを必要最低限だけナノポーラス化しさえすれば、板材や線材として利用可能であるから扱いが非常に容易になり、応用可能性を広げられる。そこで本研究では、Pt板の表面を合金化したのち脱合金化することで、Pt板表面にナノポーラス構造を形成させることを試みた。

2. 実 験 方 法

合金化/脱合金化によるPt表面のナノポーラス化の模式図をFig. 1に示す。まず、真空室内の黒鉛電極間に、表面

を 4000 番で研磨した Pt 板(田中貴金属製, 厚さ約 0.7 mm)の上に市販の Cu 箔(ニラコ製, 厚さ約 30 μm)を重ねた試料を配置し, 2.6 kN の荷重で電極間に固定したうえで 973 K $\cdot$ 10 分間の通電加熱を行うことにより, Pt および Cu の相互拡散により表面を合金化した. 通電加熱には放電プラズマ焼結装置(住友石炭鉱業製)を用いた. その後, 表面を合金化した試料を作用電極, 対極を Pt 板, 基準電極を飽和カロメル電極(SCE)とした三極式の電解セルを用いて 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中 +1.1 V (SCE 基準, 以降電位は SCE 基準で記述する)で定電位電解を 22 時間行った(脱合金化). この電解の過程で, 合金化した表面から Cu が溶解除去されると同時に, 溶解しない Pt は固体/電解液界面で拡散・自己集積し, ナノポーラス構造を形成する^{3,4)}. 電解後の試料は純水

で洗浄し, 以下に述べる観察・分析に供した.

電解前後の試料についてエネルギー分散型 X 線分光(EDXS)分析装置を備えた電解放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で表面構造観察および元素分析を行った. また, 試料表面の X 線回折(XRD)分析により表面の相を同定した.

さらに, ナノポーラス化にともなう表面積増加率の測定をサイクリックボルタンメトリ(CV)により行った¹⁴⁾. 表面を 4000 番まで研磨した平滑 Pt 板表面および合金化/脱合金化によりナノポーラス化したナノポーラス Pt 板表面の一定面積(12 mm²)を露出させて作用電極とし(残りの部分は保護テープで被覆した), 5 mV/s の走査速度で +1.30 V から -0.25 V まで電位を走査した際の電流応答を測定した. 電解液は 0.1 mol/L H_2SO_4 を用いた. 脱合金化のための定電位電解・表面積増加率測定のための CV はいずれもポテンシヨスタットを用いて室温(298 K)で行われた.

ナノポーラス構造の比較参照のため, アーク溶解炉で調製後に冷間圧延により薄板状にした $\text{Pt}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}$ 合金も同条件で脱合金化に供し, 粉末状のナノポーラス Pt を得た. 得られたナノポーラス Pt 粉末は樹脂埋め・切り出し・イオン研磨により薄片化し, 透過電子顕微鏡(TEM)による微細構造観察を行った.

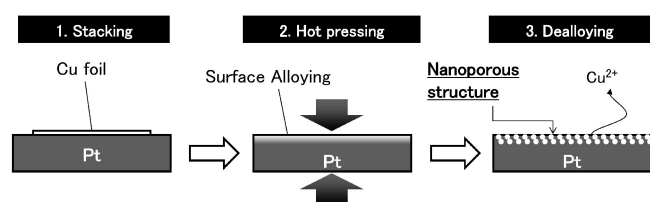


Fig. 1 Fabrication of nanoporous architecture on Pt plate surface by alloying/dealloying technique.

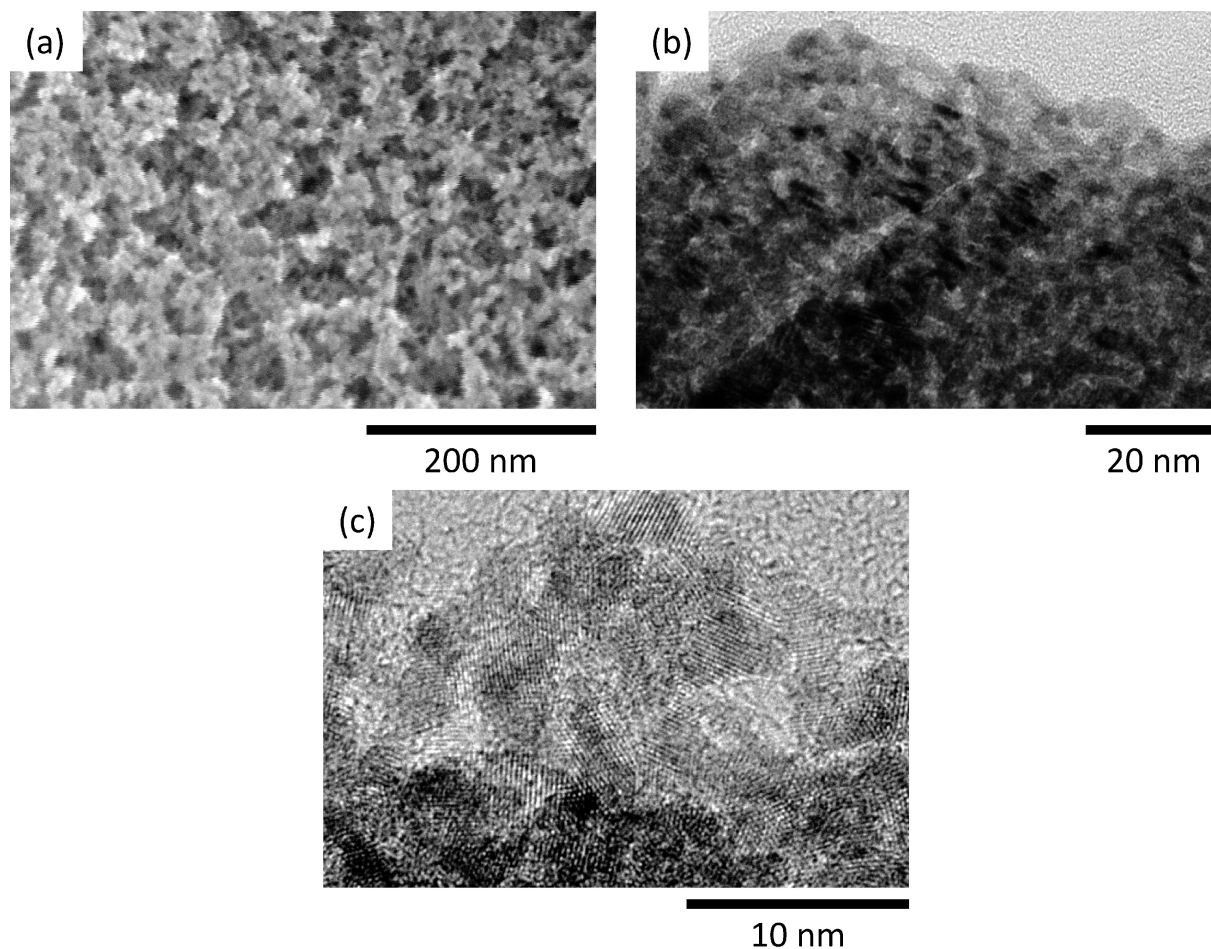


Fig. 2 (a) Scanning electron micrograph of nanoporous structure fabricated on nanoporous Pt plate surface by alloying/dealloying technique. (b) and (c) Transmission electron micrograph of powdery nanoporous Pt fabricated by dealloying of $\text{Pt}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}$ for comparison.

3. 結果および考察

脱合金化中の電流変化を測定した結果、電解初期には検出できる程度の大きさの電流が流れたものの時間とともに電流は小さくなり、22 時間後には電流がほとんど検出されなくなった。また、通電加熱後・脱合金化前の試料表面は Cu の赤褐色を呈していたのに対し、脱合金化後の試料表面は黒色であった。Pt ナノ粒子の凝集多孔質体である白金黒も同様の黒色を呈することから、これらの結果は 22 時間の脱合金化で溶解しきれだけの Cu が溶解・除去され、Pt のナノポーラス構造が形成されたことを示唆している。

合金化/脱合金化法により処理した Pt 板表面の FE-SEM 写真を Fig. 2(a) に示す。像が明瞭ではないものの、径が 10 nm かそれ以下のリガメントが三次元的につながり、ポーラス構造を形成していることが推測される。Fig. 2(b) および (c) に TEM 写真を示すように、比較対象として $\text{Pt}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}$ を同条件で脱合金化して得られたナノポーラス Pt においても径 10 nm 以下のリガメントがつながったナノポーラス構造が観察された。

1. 緒言でも述べたように、過去の研究により、Pt-Cu 合金の脱合金化により孔径あるいはリガメント径が 3 nm 程度のナノポーラス Pt が形成されることが明らかにされている^{3,4)}。今回の合金化/脱合金化法においても過去の研究と同様のメカニズムで、通電加熱時により表面に形成した Pt-Cu 合金層を脱合金化することにより 10 nm 以下の孔径のナノポーラス Pt 構造を表面に構築することができたと考えられる。

脱合金化前後の試料表面の EDXS 分析結果を Fig. 3 に示す。脱合金化前の表面からは主に Cu が検出されたが、微量

ながら Pt のピークも検出されており (Fig. 3(a))、通電加熱中に Pt および Cu が相互拡散したことを示唆している。一方、脱合金化後の試料表面からは Pt が主成分として検出され、Cu は検出されなかった (Fig. 3(b))。H₂SO₄ 中での脱合金化により Cu が溶解除去される一方、溶解せずに残った Pt が Fig. 2(a) に示すようなナノポーラス構造を形成していることが示唆される。

脱合金化前後の試料表面の XRD 分析結果を Fig. 4 に示す。EDXS 分析結果と同じく、脱合金化前の表面からは Cu 相が検出された。一方脱合金化後の試料表面からは強度が著しく低いものの Pt 相のピークが検出され、また確定的ではないものの、PtCu 相に相当すると思われる低強度かつブロードなピークも検出された。強度の低い Pt 相ピークの検出は、Pt によるナノ構造の存在を示唆する¹⁵⁾。また、脱合金化時に電流がほとんど流れなくなるまで Cu を除去したものの、EDXS では検出できない程度の微量の Cu が PtCu として残留している可能性がある。これは Fig. 5 に模式図を示すように、相互拡散による表面合金化の際に濃度が深さ方向に傾斜分布し、脱合金化によりナノポーラス Pt を形成できる Cu 濃度の下限である約 55 at%¹⁶⁾を下回る深い領域では Cu が溶解されずに材料中に残存するためであると推測される。

Fig. 6 に平滑 Pt 板表面および合金化/脱合金化によりナノポーラス化したナノポーラス Pt 板表面を作用電極として用いた CV 測定結果を示す。どちらの CV 曲線の形も Pt を作用電極として H₂SO₄ 中で測定した際の典型的なものの形と一致する¹⁷⁾。このことより、上で述べたナノポーラス Pt 表面の残留 Cu が Pt 表面の電気化学的性質を大きく変えるほどの影響をもっていないことを推測できる。一方で、脱合金化により作製されるナノポーラス Pt の電気化学的特性に残留 Cu がよい影響を及ぼすという報告もある¹⁷⁾。Fig. 6 に

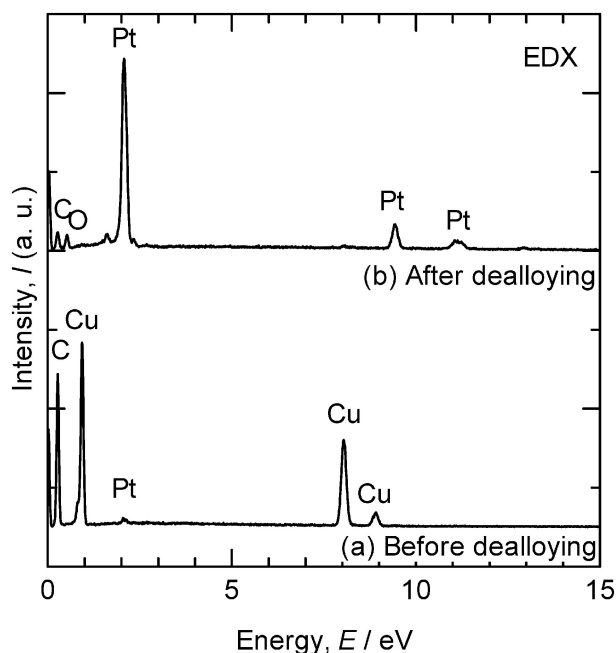


Fig. 3 Energy-dispersive X-ray spectra of Pt surface (a) alloyed with Cu by hot pressing and (b) subsequently dealloyed in H₂SO₄.

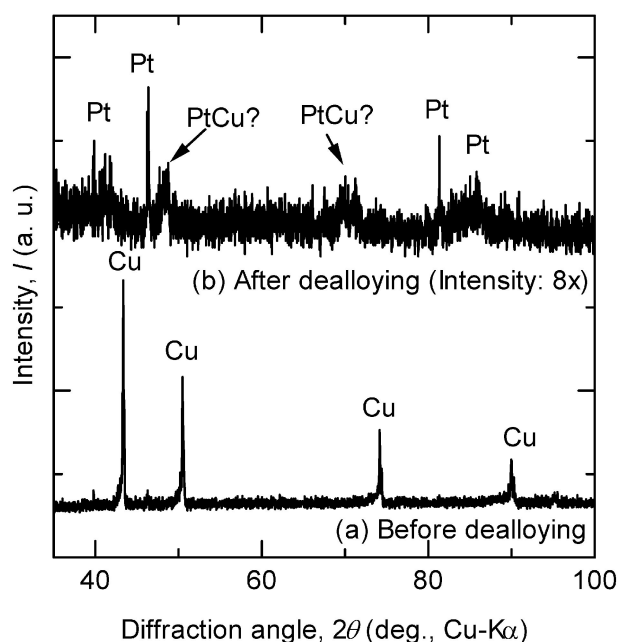


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Pt surface (a) alloyed with Cu by hot pressing and (b) subsequently dealloyed in H₂SO₄.

いて、+0.5 V から +1.2 V までの正方向の電位走査時の電流増加は表面酸化被膜生成を示す¹⁸⁾が、電流が増加する立ち上がりの電位はナノポーラス Pt 板表面を作用電極として用いた場合のほうが低く、これが残留 Cu の影響である可能性もある。

Fig. 6 の縦軸の値に注目すると、ナノポーラス Pt 板表面を作用電極として用いた場合、平滑 Pt 板表面に比べて 100 倍以上の大きさの電流が流れていることがわかる。これは合金化/脱合金化により板の実効表面積が拡大したことによると考えられる。水素吸着を示す 0 V から -0.25 V までの負方向の電位走査時のピークの積分値(ただし電気二重層の寄与を補正する)から、以下の式により表面積が平滑面の何倍

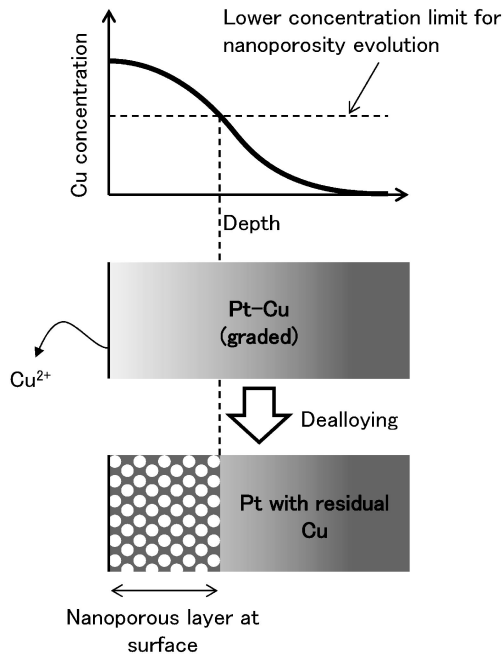


Fig. 5 Depth profile of Cu concentration at alloyed surface of Pt which causes residual Cu after dealloying.

かを算出できる¹⁴⁾。

$$A_{np}/A_{flat} = Q_{H,np}/Q_{H,flat} \quad (1)$$

ここで A は実効表面積、 Q_H は水素吸着を示す CV 曲線のピーク積分値であり、添え字 np および flat はナノポーラス板表面および平滑板表面を表す。式(1)に従い、Fig. 6 の CV 曲線から表面積の増加率 A_{np}/A_{flat} を計算すると約 170 である。

試みとして、表面のナノポーラス層厚さが孔径の何倍かを、Fig. 7 に示す単純なモデルにもとづいて考察する。ナノポーラス構造の孔を直径 d の球で近似すると、孔の表面積は πd^2 である。この孔が表面積 A の平滑表面層に孔 1 層分だけ導入されポーラス構造を形成するとした場合、表面積増加率は $\pi d^2 N/A$ (ただし N は表面 1 層に含まれる孔の数) である。一方表面ポーラス層内の気孔率(気孔の占める体積比率)を p とすると $p = \pi d^2 N/6A$ であるから、結局孔 1 層分のポーラス層による表面積増加率は $6p$ と計算される。層数 L のポーラス層による表面積増加率は $6pL$ であるから、式(1)で求められる表面積増加率を R とすると

$$L = R/6p \quad (2)$$

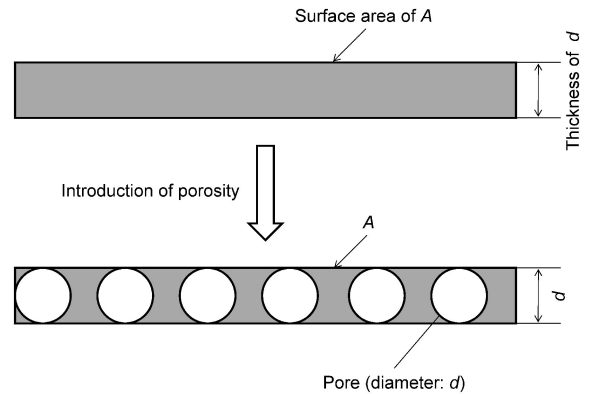


Fig. 7 Estimation of increase in surface area by spherical pore model.

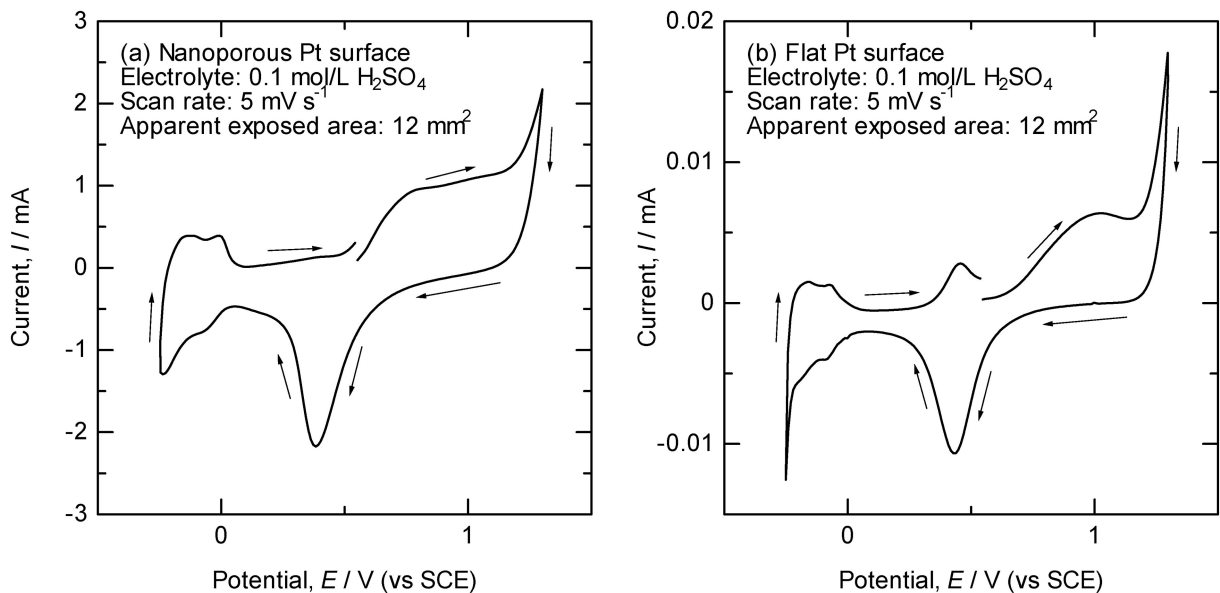


Fig. 6 Cyclic voltammetry curves for (a) flat and (b) nanoporous Pt surfaces measured in 0.1 mol/L H_2SO_4 .

である。今回の結果では $R=170$ であり、仮に気孔率 $p=0.7$ とする(表面合金化をした時点で Cu 濃度は Fig. 5 のように深さ方向に傾斜しているため、脱合金化によって得られるナノポーラス層の気孔率も深さ方向に傾斜していると考えるのが妥当であるが、粗い近似としてナノポーラス金属で一般的に実現可能な気孔率を採用する)と L は約 40 と計算される。Fig. 2 より孔径を約 5 nm とするとナノポーラス層の厚さは $5 \times 40 = 200$ nm 程度と見積もられる。

Liu らは Pt-Cu めっき膜を脱合金化する手法でナノポーラス Pt を作製し、CV 測定の結果、700 を超える表面積増加率を実現している¹⁹⁾。今回の表面積増加率の値 170 は Liu らの表面積増加率に比べると小さいが、これは主としてナノポーラス層の厚さが異なることによるものと推測される。表面合金化の条件を変えて合金層厚さをより大きくすることにより最終的に得られるナノポーラス表面層の厚さも大きくすれば、実効表面積をさらに大きくできるものと考えられる。

4. 結 言

通電加熱を利用した合金化/脱合金化法により、Pt 板表面に 10 nm 以下の孔径を有する三次元ナノポーラス構造を簡単に構築できた。CV 測定の結果、ナノポーラス Pt 板表面の実効表面積は平滑 Pt 板表面に比べ約 170 倍に拡大されていることがわかった。この結果をもとに気孔を球で近似した大まかな推算では、ナノポーラス表面層の厚さは 200 nm 程度であると見積もられた。

本研究の一部は(独)日本学術振興会科学研究費補助金(課題

番号 22656155)の助成を受けて実施された。

文 献

- 1) D. Jollie: *Platinum 2010*, (Johnson Matthey, Royston, 2010) pp. 4-5.
- 2) R. M. Rioux, H. Song, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang and G. A. Somorjai: *J. Phys. Chem. B* **109**(2005) 2192-2202.
- 3) D. V. Pugh, A. Dursun and S. G. Corcoran: *J. Mater. Res.* **18**(2003) 216-221.
- 4) D. V. Pugh, A. Dursun and S. G. Corcoran: *J. Electrochem. Soc.* **152**(2005) B455-B459.
- 5) A. J. Forty and P. Durkin: *Philos. Mag. A* **42**(1980) 295-318.
- 6) M. Hakamada and M. Mabuchi: *Mater. Trans.* **50**(2009) 431-435.
- 7) M. Hakamada and M. Mabuchi: *J. Alloy. Compd.* **479**(2009) 326-329.
- 8) M. Hakamada, K. Tajima, K. Yoshimura, Y. Chino and M. Mabuchi: *J. Alloy. Compd.* **494**(2010) 309-314.
- 9) U.-S. Min and J. C. M. Li: *J. Mater. Res.* **9**(1994) 2878-2883.
- 10) J. R. Hayes, A. M. Hodge, J. Biener, A. V. Hamza and K. Sieradzki: *J. Mater. Res.* **21**(2006) 2611-2616.
- 11) M. Hakamada and M. Mabuchi: *J. Alloy. Compd.* **485**(2009) 583-587.
- 12) R. Li and K. Sieradzki: *Phys. Rev. Lett.* **68**(1992) 1168-1171.
- 13) S. Parida, D. Kramer, C. A. Volkert, H. Rösner, J. Erlebacher and J. Weissmüller: *Phys. Rev. Lett.* **97**(2006) 035504.
- 14) S. Trasatti and O. A. Petrii: *J. Electroanal. Chem.* **327**(1992) 353-376.
- 15) M. Hakamada and M. Mabuchi: *Nano Lett.* **6**(2006) 882-885.
- 16) D. M. Artymowicz, J. Erlebacher and R. C. Newman: *Philos. Mag.* **89**(2009) 1663-1693.
- 17) S. Koh and P. Strasser: *J. Am. Chem. Soc.* **129**(2007) 12624-12625.
- 18) D. T. Sawyer and J. L. Roberts, Jr.: *Experimental Electrochemistry for Chemists*, (John Wiley and Sons, New York, 1974) p. 67.
- 19) H. Liu, P. He, Z. Li and J. Li: *Nanotechnology* **17**(2006) 2167-2173.