



# 小角 X 線散乱を用いた白金ナノ粒子形成過程のその場観察

吉宗航, 桑木聡, 草野巧巳, 松永拓郎  
株式会社 豊田中央研究所

キーワード：小角 X 線散乱, 燃料電池, 形態制御触媒, 形成過程

## 1. 測定実施日

2020年9月15日 BL8S3 (2シフト)  
2020年10月21日 BL8S3 (2シフト)  
2020年11月26日 BL8S3 (2シフト)

## 2. 概要

形態制御された白金ナノ粒子は極めて高い触媒活性を示し、燃料電池触媒への応用が期待されている。本研究では、オレイルアミン中の界面活性剤により形成されたミセルを鋳型として白金錯体を還元することにより白金ナノ粒子を合成した。白金ナノ粒子の形成過程を時分割小角 X 線散乱測定により評価した結果、核生成後にロッド状のナノ粒子に核成長することが明らかになった。円筒モデルを用いたデータ解析によって、ナノ粒子形成過程における形状、サイズ、数密度、反応収率、比表面積の変化を追従することができた。これらの結果は、燃料電池の性能を最適化のための触媒粒子設計において重要な知見である。

### 1. 背景と研究目的

形態制御された白金ナノ粒子は極めて高い触媒活性を示し、燃料電池触媒への応用が期待されている<sup>[1]</sup>。燃料電池応用に向けて、粒子成長メカニズムに基づいた戦略的な形態制御手法の提案が重要となるが、粒子形成過程を調べた研究は報告されていない。そこで、本研究では、時間分割小角 X 線散乱(SAXS)測定を用いて形成過程を明らかにし、反応条件最適化のための知見を得ることを目的とした。

### 2. 実験内容

白金(II)アセチルアセトナート Pt[acac]<sub>2</sub> を 10 mg, ニッケル(II)アセチルアセトナート Ni[acac]<sub>2</sub> を 6.4 mg, ヘキサカルボニルモリブデン Mo[CO]<sub>6</sub> を 3 mg, セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTAC)を 32mg、5cc のオレイルアミン(Oleylamine)中に投入し、1 時間超音波分散させた後、直径 2mmφのカプτονチューブに液体を注入し、エポキシ樹脂で封をした。封止したサンプルをホットステージ(LK-600PM、Linkam Scientific Instruments Ltd.)上で加熱して白金ナノ粒子の合成反応を開始させ、その形成過程を時間分割 SAXS 測定(BL8S3)により評価した。ここまでの手順を図 1 に示す。

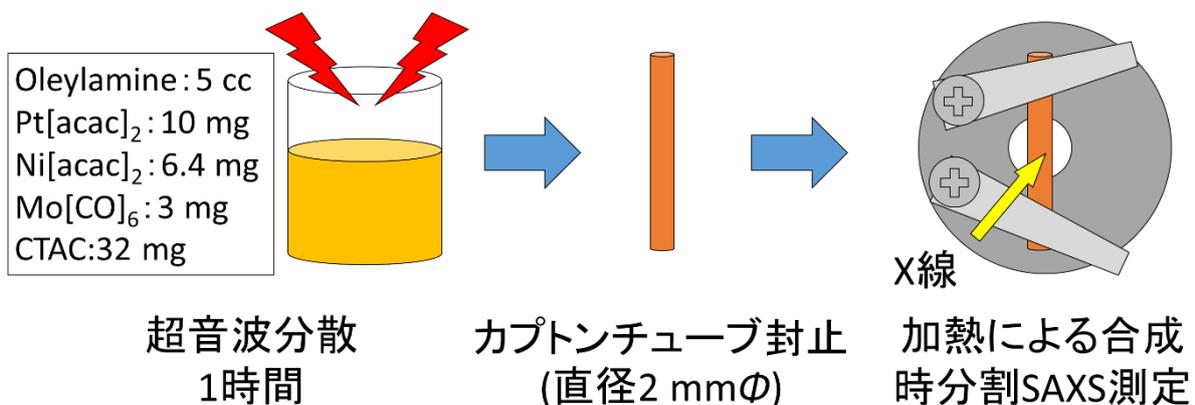


Fig.1 サンプル調整及びマウント方法。

本報告では、反応温度  $T_R$  を  $25^\circ\text{C}$  から  $160^\circ\text{C}$  まで  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温させながら測定した結果を示す。時間分割 SAXS 測定における各スキャン時間は 60 秒(露光時間は 58 秒)、X 線エネルギーは 13.5 keV、カメラ長は 1.1 m とし、検出器は PILATUS を用いた。このとき、測定領域は  $0.04 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  に対応する。ここで、 $q$  は散乱ベクトルを表し、 $q \equiv 4\pi\sin\theta/\lambda$  で定義され、 $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は X 線波長である。得られた 2 次元散乱データを円環平均、絶対散乱強度化することで 1 次元散乱プロファイルを得た。相対散乱強度を絶対散乱強度化するためには、米国国立標準技術研究所(NIST)から提供された校正済みのグラッシーカーボンをリファレンスとして用いた<sup>[2]</sup>。

### 3. 解析モデル

時間分割 SAXS 測定により得られたデータから、粒子形状、サイズ、数密度、比表面積、収率を解析するために、白金ナノ粒子を円筒モデルと仮定して解析した。オレイルアミン中に分散した白金ナノ粒子による絶対散乱強度  $I_{\text{abs}}(q)$  は、式(1)で表すことができる。

$$I_{\text{abs}}(q) = (\rho_{\text{Pt}} - \rho_{\text{OAm}})^2 NV^2 P(q) S(q) + I_{\text{bkg}}(q) \quad (1)$$

ここで、 $\rho_{\text{Pt}} [\text{cm}^{-2}]$  と  $\rho_{\text{OAm}} [\text{cm}^{-2}]$  は白金とオレイルアミンの散乱長密度とした。 $N [\text{particles cm}^{-3}]$  と  $V [\text{cm}^3]$  は、ナノ粒子の数密度と体積を表す。 $P(q)$  と  $S(q)$  はナノ粒子の形状因子と構造因子であり、 $I_{\text{bkg}}(q)$  は主に分散媒に由来する散乱強度である。本検討では、 $P(q)$  をロッド状粒子の散乱関数、 $S(q)$  を 1、と仮定してモデル化した。ロッド径  $R [\text{\AA}]$  およびロッド長  $L [\text{\AA}]$  が参照軸に対して角度  $\alpha$  の方向に傾いたロッド状粒子の場合、散乱振幅  $A_{\text{rod}}(q)$  は式(2)で与えられる。

$$A_{\text{rod}}(q) = \frac{2J_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} \frac{\sin(q(L/2)\cos\alpha)}{q(L/2)\cos\alpha} \quad (2)$$

ここで、 $J_1(x)$  は第一次ベッセル関数である。形状因子は式(3)で記述できる。

$$P_{\text{rod}}(q) = |A_{\text{rod}}(q)|^2 \quad (3)$$

ロッド状粒子が分散媒体にランダムに分布していることを考えると、形状因子は配向平均する必要がある、式(4)に修正することができる。

$$P_{\text{rod}}^{\text{random}}(q) = \int_0^{\pi/2} P_{\text{rod}}(q; \alpha) \sin\alpha \, d\alpha / \int_0^{\pi/2} \sin\alpha \, d\alpha \quad (4)$$

ロッド状粒子の体積、表面積、体積分率は以下の式(5–7)で記述できる。

$$V = \pi R^2 L \times 10^{-24} \quad (5)$$

$$S = 2\pi R(R + L) \times 10^{-16} \quad (6)$$

$$\phi_{\text{Pt}} = NV \quad (7)$$

ここで、 $S [\text{cm}^2]$  と  $\phi_{\text{Pt}} [-]$  は、ロッド状粒子の表面積と体積分率である。反応収率  $Y [\%]$  と比表面積  $SSA [\text{mPt}^2\text{gPt}^{-1}]$  は、仕込みの白金体積分率  $\phi_{\text{Pt}}^0 [-]$  を用いて、式(8,9)で記述できる。

$$Y = \frac{\phi_{\text{Pt}}}{\phi_{\text{Pt}}^0} \times 100 \quad (8)$$

$$SSA = \frac{S}{VD_{\text{Pt}}} \times 10^2 \quad (9)$$

ここで、 $D_{\text{Pt}} [\text{g m}^{-3}]$  は白金密度であり、 $21.45 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$  とした。

#### 4. 結果および考察

Fig. 2(a)に時分割 SAXS 測定結果を示す。低角領域の散乱強度は 100°C 前後で立ち上がり始めた。Pt[acac]<sub>2</sub> が還元されることで白金ナノ粒子が核形成及び核成長したことを示している。なお、 $0.1 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  の領域で観測されたピークは、界面活性剤の自己組織構造を反映している。フィッティングモデルの検討によって、低角領域の散乱強度は円筒モデルと良く合致することがわかった。フィッティング結果を代表例するものとして Fig. 2(b)に反応収率  $Y[\%]$  を示す。反応時間  $t_R$  が 40 分(160°C に到達して 13 分後)までは反応収率が単調に増加し、以降の反応収率は 30% で収束した。反応収率 30% という値は、別途実施した合成反応において、分散液を蒸発させて、残留物を洗浄乾燥することによって得られた粒子重量から見積もった反応収率とおおよそ合致している。これまで、本プロセスによる加熱プロセスには数時間必要<sup>[3]</sup>とされていたが、実際には数十分で反応が終了することが明らかになった。

本報告では、反応温度  $T_R$  を 25°C から 160°C まで 5°C/min で昇温させながら測定を実施した結果を示した。この測定条件のほかに、(1)反応温度  $T_R$  を 25°C から 160°C まで 100°C/min で昇温させた過程と (2)反応温度  $T_R$  を 25°C から 100°C まで 5°C/min で昇温させて 100°C で 1 時間保持した後、160°C まで 5°C/min で昇温させた過程の時間分割 SAXS 測定を実施した。今後は、温度プログラムを制御して測定したこれらのデータを詳細に解析することで、白金ナノ粒子の成長メカニズムを示す予定である。

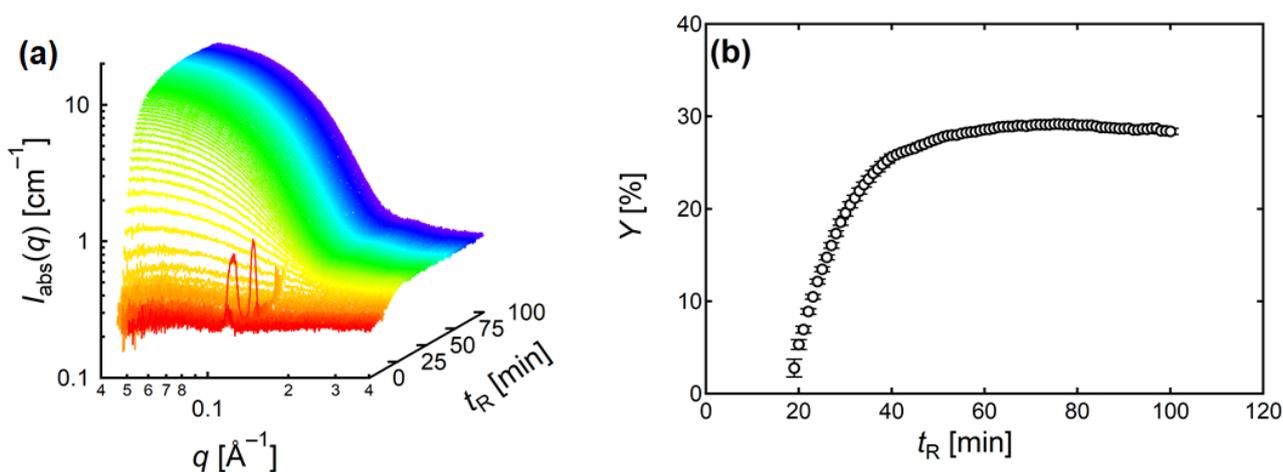


Fig.2 (a) 時間分割 SAXS 測定結果、(b) 反応収率  $Y(\%)$ 。

#### 5. 参考文献

1. L. Pan, S. Ott, F. Dionigi, P. Strasser, *Curr. Opin. Electrochem.* **18** (2019), 61.
2. A. J. Allen, F. Zhang, R. J. Kline, W. F. Guthrie, J. Ilavsky, *J. Appl. Cryst.* **50** (2017), 462.
3. K. Jiang, D. Zhao, S. Guo, Xu, Zhang, X. Zhu, J. Guo, G. Lu, X. Huang, X. *Sci. Adv.* **3**, (2017), e1601705.