

走査型電子顕微鏡を用いた同一視野観察による 白金合金ナノ粒子の溶解機構解析

大井 梓*

1. はじめに

この度、第33回日本金属学会奨励賞を受賞でき、大変光栄に存じます。栄誉ある本賞を受賞できたのは、東京工業大学 水流徹名誉教授、西方篤名誉教授、および多田英司教授からの継続的なご指導の賜物です。先生方並びに研究活動を支えてくださった研究室の皆様へ、心より感謝申し上げます。また、本紙面に寄稿する機会を与えてくださった本会関係者の皆様にも感謝の意を表します。

2024年4月に東京工業大学 科学技術創成研究院に異動し、新たな研究室を立ち上げ、研究・教育活動をスタートいたしました。本稿では、今回の受賞題目であり筆者のライフワークでもある「ナノスケールでの金属溶解機構解明に関する研究」について、これまでの研究成果を振り返りつつ、今後の研究の方向性についても言及します。金属材料の溶解(腐食)劣化現象は、多くの工業プロセスや製品の耐久性に直結しています。そのため、金属材料の溶解機構を解明することは、腐食科学の進展はもちろん、広範な産業分野への応用が期待されます。本稿が、読者の皆様にとって有益な情報を提供し、少しでもお役に立てることを願っています。

2. 燃料電池触媒の溶解劣化とその評価手法

金属材料は、その用途の広さと多様性により、現代の工業社会において不可欠な素材である。周期表の約80%の元素が金属であり、これらはエネルギー・建築・運輸など様々な分野で中心的な役割を果たしている。特に、固体高分子燃

料電池(PEFC)では、正極触媒が極めて重要でありその性能が電池の発電効率に大きく影響する。本稿では、筆者が学部4年生で研究室に配属されて以来取り組んできた、「PEFC用正極触媒の溶解機構解明」に関する研究について紹介する。

PEFCは、自動車や定置用燃料電池としての利用が期待されているが、その広範な普及には幾つかの課題が存在する。その中でも、正極の酸素還元反応(ORR)を促進する白金(Pt)触媒の高コストは大きな障壁となっている。この問題を解決するために、Ptより安価な代替元素(M:コバルト(Co)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)など)を含むPt-M合金触媒が開発されている。これらの合金は、純Pt触媒に比べて高いORR活性を示すことが知られており⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、コスト削減と性能向上の双方が期待されている。しかし、PEFC作動環境下では、添加されたMがPtに比べて熱力学的に溶解しやすいという課題がある。この現象は触媒の早期劣化を招き、長期的な耐久性に悪影響を与える可能性がある。したがって、触媒の溶解挙動を正確に理解し、それに基づき触媒耐久性を向上させることが、PEFCの実用化に向けて不可欠である。

Pt-M合金触媒におけるMの溶解を課題として前述したが、PEFCが低pHと電位変動のある過酷な環境で作動することを考慮すると、通常熱力学的に安定とされるPtの溶解も無視できない問題である。特に、比表面積を増大するためにナノ粒子化されたPtは、溶解が促進される傾向にある⁽⁵⁾。一般的に宝飾品として使用されるPtが数10年もの長期間にわたってその美しさを保つのは対照的に、PEFC作動環境では超微量のPtが溶解する可能性がある。これは、実際にPEFCの性能低下に直結するため、極めて少量のPt

* 東京工業大学科学技術創成研究院; 准教授(〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259-R2-28)

Analysis of the Dissolution Mechanism of Platinum Alloy Nanoparticles Through Identical-location Scanning Electron Microscopy Observation; Azusa Ooi(Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

Keywords: identical-location scanning electron microscopy observation, platinum-copper nanoparticles, electro-deposition, dissolution, polymer electrolyte fuel cells

2024年4月16日受理[doi:10.2320/materia.63.487]

溶解を正確に検出する技術の開発が急務となっている。

金属 (Me) の溶解反応は、一般的に以下の反応式で示される。



この反応から金属の溶解量は、3つの物理量で評価可能である：①金属 (Me) の重量減少量、②溶解種 (Me^{n+}) のイオン濃度、③金属の溶解に伴う電流 (e^-)。ただし、Pt-M 合金触媒の場合、③の測定は副反応 (酸化物の形成・還元など) による電流が大きく困難である。この問題を打開するために、我々の研究グループでは、①を評価するために電気化学水晶振動子マイクロバランス法⁽⁶⁾を、②を評価するためにチャンネルフロー電極法⁽⁷⁾⁽⁸⁾やオンライン誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法⁽⁵⁾⁽⁹⁾を適用した。詳細は原著論文に説明を委ねるが、これら手法は極めて微量な Pt の溶解速度を検出可能である。例えば、オンライン ICP-MS 法において、Pt の検出限界は約 $0.13 \text{ pg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (5 ppt) である。

本稿では、これらの方法とは別に、溶解に伴う表面状態の変化や粒径減少を電子顕微鏡で直接観察し、ナノスケールで Pt-Cu 合金の溶解挙動を調査した例を紹介する。

3. Pt-Cu 合金の溶解挙動と表面形態変化

PEFC 作動環境を模擬した $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中における電位サイクル試験を、バルク材 Pt-50 at%Cu (Pt-50Cu) および Pt-75Cu に対して1000サイクル実施した⁽¹⁰⁾。この試験は、電位範囲 $0.05 \sim 1.4 \text{ V vs. SHE}$ (標準水素電極基準)、スキャン速度 100 mV s^{-1} で行った。100サイクル毎の溶解量は、ICP-MS によって定量され、Pt-50Cu および Pt-75Cu の Pt 溶解量 (Δm_{Pt}) はサイクルに関わらずほぼ一定であった (図 1(a))。特に、Pt-75Cu ではより大きな Δm_{Pt} であった。しかし、Cu の溶解量 (Δm_{Cu}) には顕著な差が見られた (図 1(b))。Pt-50Cu では、サイクル数の増加に伴い Δm_{Cu} は減少し、最終的にはほぼ一定値に安定した。対照的に Pt-75Cu では、 Δm_{Cu} は Δm_{Pt} と同様にサイクル依存性が見られなかった。両合金の最終的な Δm_{Cu} は大きく異なり、Pt-50Cu は約 40 ng cm^{-2} 、Pt-75Cu は $340 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ であった。したがって、Pt-50Cu と Pt-75Cu 合金の溶解挙動には大きく違いがあることが示唆される。さらに、 Δm_{Cu} が Δm_{Pt} より大きいことから、両合金において Cu が選択的に溶解していることが確認された。

電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) による観察によれば、Pt-50Cu は電位サイクル試験前後で表面形態にほとんど変化がなかった (図 2)。これは、Cu が選択溶解し、表面に Pt が濃化することで Pt 濃縮層が形成したため、Cu のさらなる溶解が抑制されたためと考えられる (図 1(b))。その結果、表面形態の変化が顕著になるほどの Pt と Cu の溶解は起こらなかった。一方、Pt-75Cu ではわずか100サイクル後に表面形態が大きく変化し、直径約 3 nm の無数の孔が形成したことが確認された (図 3)。この変化は Δm_{Cu} が Δm_{Pt} より極めて大きいことに起因し、多量の Cu が溶解した結

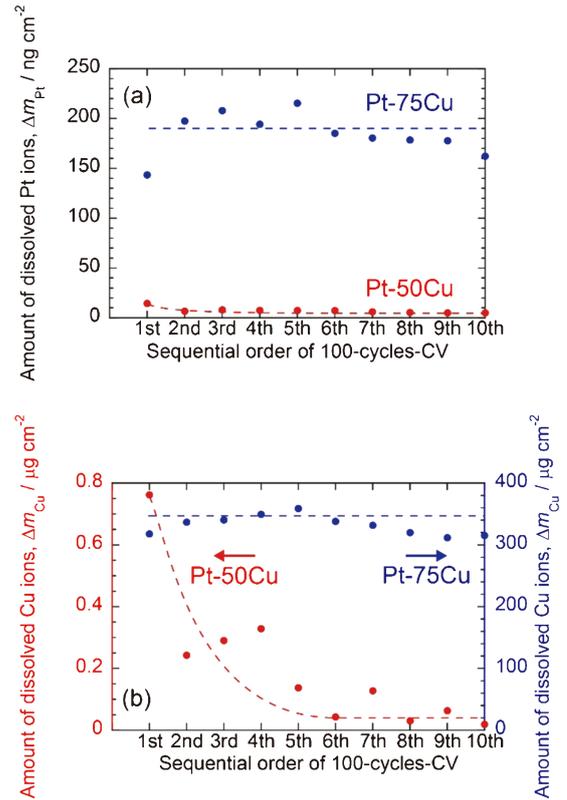


図 1 電位サイクル試験100サイクル毎の (a) Pt および (b) Cu 溶解量⁽¹⁰⁾。(オンラインカラー)

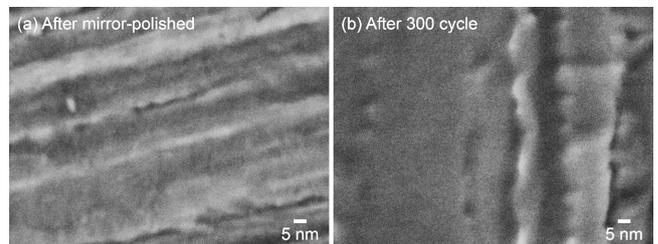


図 2 Pt-50Cu 表面の高倍率 FE-SEM 像：(a) 鏡面研磨後、(b) 300回の電位サイクル後⁽¹⁰⁾。

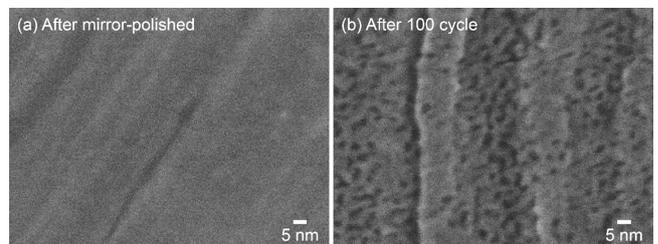


図 3 Pt-75Cu 表面の高倍率 FE-SEM 像：(a) 鏡面研磨後、(b) 100回の電位サイクル後⁽¹⁰⁾。

果、表面がポーラス構造化したと考えられる。これらの結果から、合金組成が溶解後の表面形態に与える影響が大きいことが明確になった。

4. Pt-Cu 合金ナノ粒子の溶解挙動と表面形態変化

(1) Pt-35Cu(Pt-rich)ナノ粒子

Pt-Cu 合金ナノ粒子の溶解挙動を詳細に調査するために、FE-SEM を用いて試験前後の同一視野 (IL) 観察を試みた⁽¹¹⁾。まず、試験基板上に Pt-Cu 合金ナノ粒子を電析し、その後、基板にピンセットを使用して X 型の印を付け、この印を目印として観察対象のナノ粒子を選定した (図 4)。次に、電位サイクル試験によりナノ粒子を溶解劣化させ、試験後も目印を参考に同一のナノ粒子を正確に特定し、IL 観察を実施した。この手法により、ナノ粒子の溶解前後の表面形態変化を捉えられる。

まず IL 観察とは別の試料を用いて、電位サイクル試験で Pt-35Cu ナノ粒子から溶解した Pt と Cu を ICP-MS で定量した (図 5)。溶解量 ($\Delta m_{\text{Pt, Acc.}}$, $\Delta m_{\text{Cu, Acc.}}$) は、試料作製時の電析量で正規化し、特定のサイクルまでの溶解した割合として表した。 $\Delta m_{\text{Pt, Acc.}}$ はサイクルに伴いほぼ直線的に増加し、5000 サイクル後に約 40% の Pt が溶解したことがわかった。一方、Cu はサイクル初期で約 30% が溶解し、この選択溶解によりナノ粒子表面に Pt 濃縮層 (Pt シェル) が形成したことが推察される。その後も Cu の溶解は継続しているが、初期と比較して溶解速度は徐々に低下した。これは、Cu の選択溶解により形成した Pt シェルが次第に溶解し、表面に露出

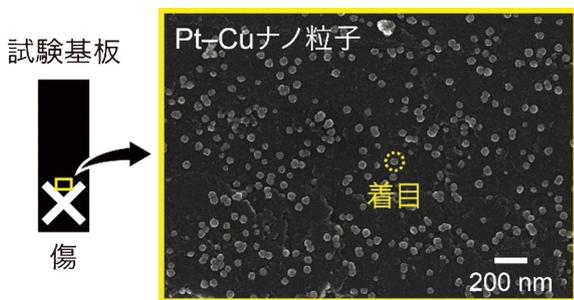


図 4 FE-SEM を用いた同一視野観察の実施方法概要。(オンラインカラー)

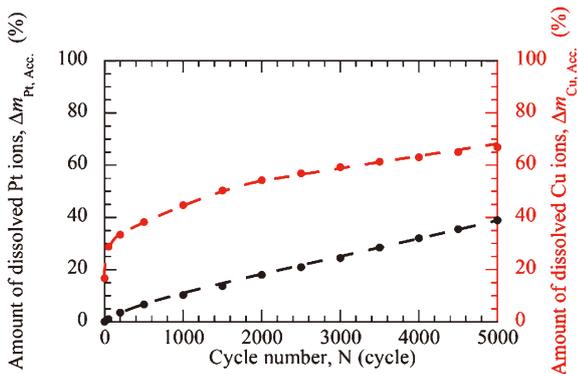


図 5 電位サイクル試験中に Pt-35Cu ナノ粒子から溶解した Pt および Cu 溶解量⁽¹¹⁾。(オンラインカラー)

した Cu が溶解する過程を反映していると推察される。

図 6 は Pt-35Cu ナノ粒子の FE-SEM 像を示しており、(a), (c), (e) は電位サイクル試験前 (電析後)、(b), (d), (f) はそれぞれ 50, 1000, 5000 サイクル後の同一視野像を示している。理想的には、同一のナノ粒子で連続して IL 観察をすることが望ましい。しかし、SEM の電子線照射によるナノ粒子の損傷により、複数回の IL 観察が困難であったため、特定のサイクル前後でナノ粒子の表面形態を比較した。電位サイクル数の増加に伴い、Pt-35Cu ナノ粒子の表面から徐々に凹凸が消滅し、滑らかになることが確認された。初期段階で、試験液がナノ粒子間の隙間に浸透し、1 次粒子が独立して溶解したと推察される。その後、Pt の溶解/再析出が進行して 1 次粒子の微細構造が崩壊し、より滑らかな 2 次粒子を形成した。ICP-MS の結果も、5000 サイクルにわたる電位サイクルの間に Pt と Cu が著しく溶解したことを示しており、これによりナノ粒子の平均粒径が約 55 nm から 38 nm へと著しく減少した。

(2) Pt-75Cu (Cu-rich) ナノ粒子

図 7 は、電位サイクル試験を通じて Pt-75Cu ナノ粒子から溶解した Pt および Cu の量を ICP-MS で定量した結果を示している⁽¹²⁾。縦軸の Δm_{Int} は、図 5 の $\Delta m_{\text{Pt, Acc.}}$ や $\Delta m_{\text{Cu, Acc.}}$ と同じ定義の値である。図 7 によると、Pt-75Cu ナノ粒子からの Pt および Cu の溶解の傾向は、Pt-35Cu ナノ粒子とほぼ同様であった。5000 サイクルの電位サイクル試験を経て、初期電析量の約 65% に相当する Pt が溶解した。一方、Cu は試験初期に初期電析量の約 40% が溶解し、

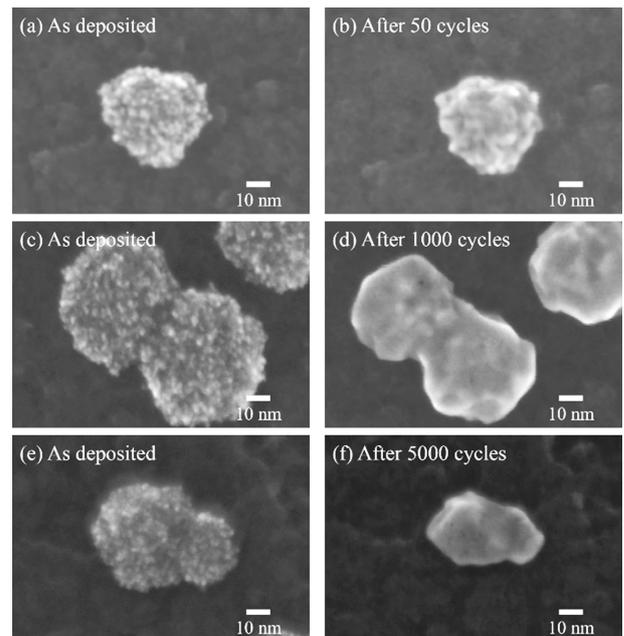


図 6 Pt-35Cu ナノ粒子の IL-SEM 像 : (a), (c), (e) は電析後、(b) 50 回の電位サイクル後、(d) 1000 回の電位サイクル後、(f) 5000 回の電位サイクル後。(a) と (b), (c) と (d), (e) と (f) は同一ナノ粒子を示す⁽¹¹⁾。

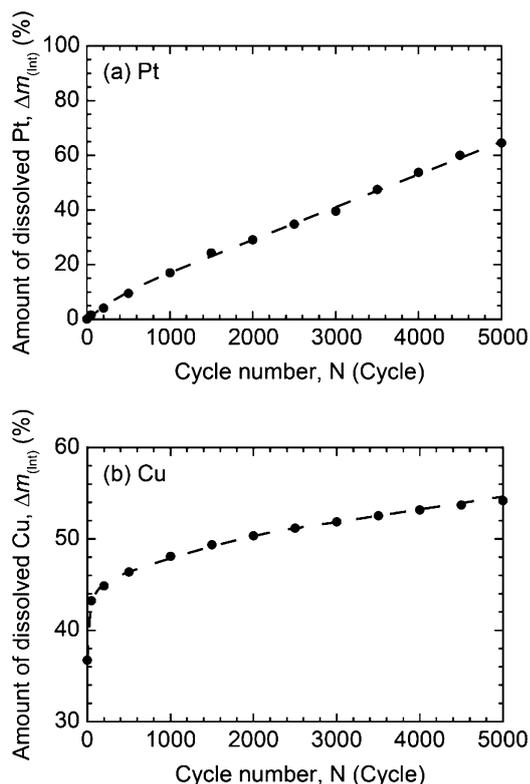


図7 電位サイクル試験中にPt-75Cuナノ粒子から溶解した (a) Pt および (b) Cu 溶解量⁽¹²⁾.

これがナノ粒子表面のPtシェル形成を示唆している。サイクル後期でも、Cuの溶解量は直線的に増加し続け、5000サイクル時点でもその抑制は見られなかった。したがって、Cu-richなナノ粒子でも、電位サイクルに伴うPtシェルの溶解が進むことで、Cuが表面に露出し溶解が続くことがわかった。

図8は、電位サイクル試験前後にPt-75Cuナノ粒子をFE-SEMでIL観察した結果を示している。わずか50サイクル後には、ナノ粒子表面の平滑化が進行していることが確認できる。電位サイクルが進むにつれて、この平滑化はさらに進行し、1000および5000サイクル後には、ナノ粒子に存在していた1次粒子の構造がPtの溶解/再析出により完全に消滅した。5000サイクルの電位サイクル試験を終えた時点で、PtとCuはそれぞれ約65%および約54%溶解しており、これらの溶解がナノ粒子の粒径を著しく減少させる主要因と考えられる。5000サイクル後のIL観察(図8(e), (f))によれば、粒径減少は約25%であり、この変化はICP-MS測定の結果から予想される粒径減少ともよく一致した。したがって、PtとCuの溶解はナノ粒子の粒径減少と強く相関していることは明らかである。

ここで観察されたナノ粒子の構造変化の中で最も注目すべき点は、ナノ粒子からCuが選択溶解するにも関わらずに、ポーラス構造を形成しなかった点である。第3章で示したように、同じPt-75Cu組成を持つバルク材では、Cuの選択溶解が進行すると合金表面に無数の孔が形成する。この結果

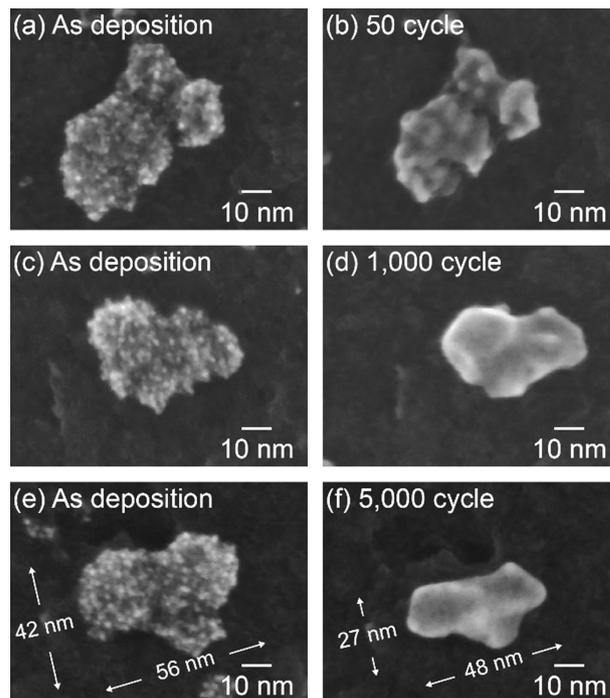


図8 Pt-75Cuナノ粒子のIL-FE-SEM像：(a), (c), (e)は電析後、(b) 50回の電位サイクル後、(d) 1000回の電位サイクル後、(f) 5000回の電位サイクル後。(a)と(b)、(c)と(d)、(e)と(f)は同一ナノ粒子を示す⁽¹²⁾。

は、ナノスケールとマクロスケールでPt-Cu合金の溶解挙動に違いがある可能性を示唆している。この違いは、ナノ粒子が持つ高い表面エネルギーが原因と推察される。

(3) Pt-75Cu(Cu-rich)ナノ粒子への熱処理の影響

電析後の複雑な粒子構造を単純化する目的で、Pt-75Cuナノ粒子に水素雰囲気下で熱処理を施した⁽¹²⁾。熱処理後のSEM像(図9(a), (c))から、電析直後に存在していた小さな1次粒子構造が消滅し、面心立方構造の低指数面($\{100\}$, $\{110\}$, および $\{111\}$)で構成される多面体形状にナノ粒子表面が再構成されたことが観察された。50サイクル後のPt-75Cuナノ粒子では、熱処理を施さない場合には見られなかった約3nmの小さな孔が表面に多数形成した(図9(b))。これらの孔は、1,000サイクル後には数が減少し、ナノ粒子の粒径も同時に小さくなっていくことが確認された(図9(d))。このように、熱処理の有無がCuの選択溶解とそれに伴う表面形態の変化に大きく影響を及ぼしていることが明らかになった。

このような変化が現れた理由を以下に述べる。電析後のナノ粒子は、1次粒子(<3nm)が凝集して2次粒子を形成している(図10(a))。初期の電位サイクルにおいて、非熱処理のPt-75Cuナノ粒子からCuが選択的に溶解する。ナノ粒子表面に孔が形成しなかったのは、1次粒子の粒径が極めて小さいため、Cuが選択溶解してもPtの表面拡散速度が非常に速く、ナノ粒子の表面エネルギーを低下させるように形成した孔が消滅するためと考えられる⁽¹³⁾。したがって、非

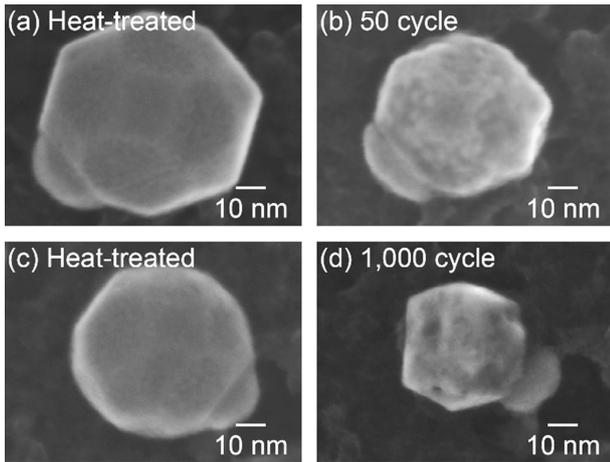


図9 熱処理を施した Pt-75Cu ナノ粒子の IL-FE-SEM 像：(a), (c) は電析後, (b) 50 回の電位サイクル後, (d) 1000 回の電位サイクル後. (a) と (b), (c) と (d) は同一ナノ粒子を示す⁽¹²⁾.

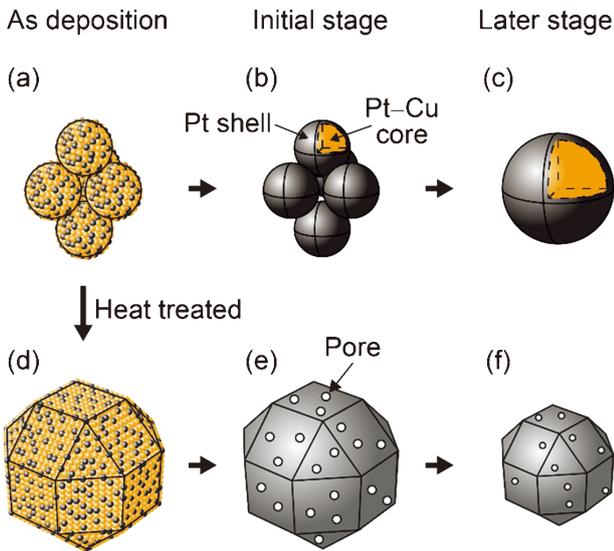


図10 電位サイクル試験における Pt-75Cu ナノ粒子の溶解メカニズムと表面形態変化の模式図⁽¹²⁾. (オンラインカラー)

熱処理の Pt-75Cu ナノ粒子は, Cu の選択溶解により各 1 次粒子が独立してコア/シェル構造を形成していると考えられる(図10(b)). コア/シェル構造を持つナノ粒子は, さらなる電位サイクルに伴う Pt の溶解/再析出により, 1 次粒子同士が徐々に併合合体していく. 最終的には, 1 次粒子の構造が完全に消滅し, 大きな単一のナノ粒子(2次粒子)へと変化する(図10(c)). 一方で, Pt-75Cu ナノ粒子に熱処理を施すと, 表面再構成により微細な 1 次粒子の構造が消滅し, 均質化した大きなナノ粒子が得られる(図10(d)). このため, 電位サイクル試験の初期段階でのナノ粒子からの Cu の選択溶解は, バルク材の挙動を示す. 結果として, 図10(e)に示すように無数の孔がナノ粒子表面に形成した. これらの孔は, さらなる電位サイクルによる Pt の溶解/再析出に伴い

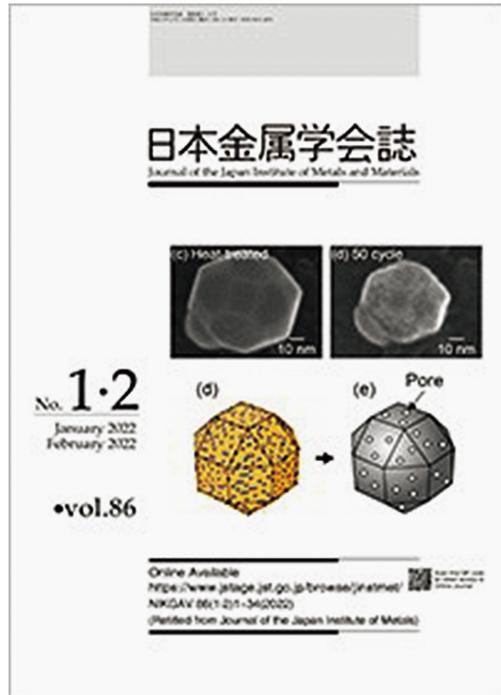


図11 日本金属学会誌86巻(2022年)の表紙. (オンラインカラー)

多孔質構造が崩壊し(図10(f)), 最終的には非熱処理のナノ粒子と類似した表面形態に変化することが予測される.

これらの成果が, 第 1 回 日本金属学会新進論文賞および本会誌の86巻(2022年)の表紙(図11)に選出されたことは, 筆者にとって研究活動の大きな励みとなっている.

5. おわりに

本稿では, FE-SEM を用いた IL 観察技術を活用し, Pt-Cu ナノ粒子の溶解挙動およびそれに伴う表面形態の変化に関する知見を紹介した. ICP-MS による溶解量の定量評価は, 電析後のナノ粒子群全体の平均的な情報を提供するが, IL 観察によりナノ粒子 1 つ 1 つの溶解挙動を直接観察できるようになった意義は大きいものと思われる. 本稿では, 紙面の都合上で割愛した内容も多数存在するため, 詳細な議論に興味のある方は原著論文をご一読いただければ幸いである.

限られた金属材料資源を効率的に活用するための 1 つの方法として, ナノ粒子化が挙げられる. ナノ粒子化により, 使用量を大幅に削減し, 比表面積の増加と化学的反応性の向上を図れる. したがって, ナノ粒子化は産業界全体で広範に応用され, 貴重な資源の有効活用が可能となる. FE-SEM を用いた IL 観察は, 本稿で紹介した数 10 nm 程度のナノ粒子には有効であるが, より小さな粒子に対しては分解能に限界がある. 現在は, 透過型電子顕微鏡と IL 観察の組み合わせにより, 数 nm オーダーのナノ粒子の溶解挙動を直接評価する新たな手法を検討している. 本技術が, 「金属材料のナノスケールでの溶解機構の解明」に役立つことを期待するとともに, 今後も様々な測定技術開発を基に腐食科学の研究発

