

サイズ制御された白金クラスターの選択的かつ系統的な合成と その酸素還元能の評価

¹東理大院総合化学, ²東理大院理

○前川珠里¹, 原澤敦也², 清水暢之², 藏重亘^{1,2}, 根岸雄一^{1,2}

Synthesis of size controlled and systematic Pt clusters and characterization of these oxygen reduction reaction

○Juri Maekawa¹, Atsuya Harasawa², Nobuyuki Shimizu²,
Wataru Kurashige^{1,2}, Yuichi Negishi^{1,2}

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science, Japan

² Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Platinum is used for electrode materials of fuel cell. However, we need to increase catalytic activity and decrease usage of platinum since platinum is expensive. Recently, it was reported that subnanometer Pt clusters exhibit higher catalytic activity than conventional Pt catalysts. In this work, we synthesized Pt clusters size selectively, and evaluate oxygen reduction reaction (ORR) activity of these clusters. Pt clusters were synthesized by a polyol reduction method, and the size of Pt clusters was controlled by reduction condition. The results of FT-IR spectroscopy and TG revealed that Pt clusters contain phenylethane thiolate and carbonyl group. The number of constituent Pt atoms in clusters was estimated to Pt~39, Pt~51, Pt~78, Pt~96 by MALDI mass spectrometry. Additionally, it was revealed that oxygen reduction reaction activity Pt~96 is highest among these clusters.

【序】

白金は燃料電池の電極材料として広く利用されている。しかしながら、白金は極めて高価な貴金属であるため、コスト低減には少ない白金使用量にて高い触媒活性を得ることが重要な課題となっている。粒子の微細化は、その有効な手段の一つである。実際、粒径 1 nm 程度の微細な白金クラスターは、高い酸素還元能を有することが明らかにされている^[1]。このようなサイズの白金クラスターを簡便な方法にて合成できれば、高活性かつ低コストな電極触媒の創製を実現しうると期待される。そこで本研究ではまず、比較的簡便な方法で微細な白金クラスターをサイズ選択的に合成する方法の確立に取り組んだ。また、得られた白金クラスターの酸素還元能を明らかにした。

【実験方法】

白金クラスターはポリオール還元法を用いて合成した。始めに、エチレングリコールに塩化白金酸 (0.20 mmol) と水酸化ナトリウム (2.5 mmol) を溶解させ、125°Cにて有機合成装置またはオイルバスを用いて様々な反応時間 (反応時間: 5~120 分) で反応を行った。次に、配位子であるフェニルエタンチオール (2.0 mmol) を加え、超純水とメタノールにより不純物を取り除き、目的の白金クラスターを合成した。白金クラスターの構成原子数は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析^[2]、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) および熱重量分析 (TG) より見積もった。その後、得られた白金クラスターをカーボンブラックに吸着させ、2-プロパノール、超純水および Nafion 分散液を加えて触媒インクを調製した。最後に調製した触媒インクを用いて電極を作成し、回転ディスク電極法を用いてそれらの酸素還元能を評価した。

【結果・考察】

Fig. 1 に、合成した白金クラスターの MALDI 質量スペクトルを示す。いずれのスペクトル中にも、白金クラスター由来の解離ピークが観測されており、これらのピークは反応条件によって変化した。このことは反応条件を変化させるだけで、白金クラスターをサイズ選択的に合成できることを示している。Fig. 2(a), (b) には、9kDa の白金クラスターの FT-IR スペクトルおよび TG の結果を示す。FT-IR スペクトル中には、フェニルエタンチオラートおよびカルボニル由来のピークが観測されていることから、白金クラスターはこれらの配位子によって保護されていることが分かった。TG では二段階の重量減少が確認され、100 °C ~ 300 °C の低温側はフェニルエタンチオラート、300 °C 以上の高温側はカルボニルに帰属された。これらの結果を基に、白金、フェニルエタンチオラートおよびカルボニルの重量比を概算したところ、最も強いイオン強度にて観測されたピークについては、 $\text{Pt}_{39}(\text{CO})_{13}\text{S}_{27}$ と見積もられた。また同様の方法にて、他のサイズのクラスターについても、 $\text{Pt}_{51}(\text{CO})_{6}\text{S}_{31}$ 、 $\text{Pt}_{78}(\text{CO})_{6}\text{S}_{27}$ 、 $\text{Pt}_{96}(\text{CO})_{10}\text{S}_{48}$ とそれぞれ見積もられた。このことは、本実験手法を用いると、合成される白金クラスターのサイズを変化させられること、それゆえ、目的のサイズの白金クラスターをサイズ選択的に合成できることを示している。Fig. 3 には、各クラスターにおける単位白金量当たりの活性化支配電流密度を示す。本研究にて合成した白金クラスターの中では、 $\text{Pt}_{96}(\text{CO})_{10}\text{S}_{48}$ が最も高い電流密度を示した。このことは、 $\text{Pt}_{96}(\text{CO})_{10}\text{S}_{48}$ を燃料電池の電極材料に用いると、高い酸素還元能を有する電極材料を創製できる可能性を示唆している。一方、クラスターの安定化には配位子は不可欠であるが、配位子の存在は白金クラスターの酸素還元能を低下させると推測される。従って、今後は、適切な条件にて焼成処理を行い、それにより、白金クラスターの配位子を除去することで、更なる高活性化を実現したいと考えている。

【参考文献】

- [1] K. Yamamoto, *et al.*, *Nat. Chem.*, **1**, 397–402, (2009).
 [2] Y. Negishi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1206–1212, (2015).

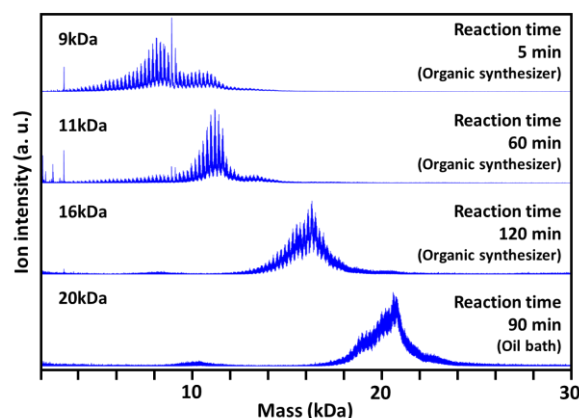


Fig. 1. MALDI mass spectra.

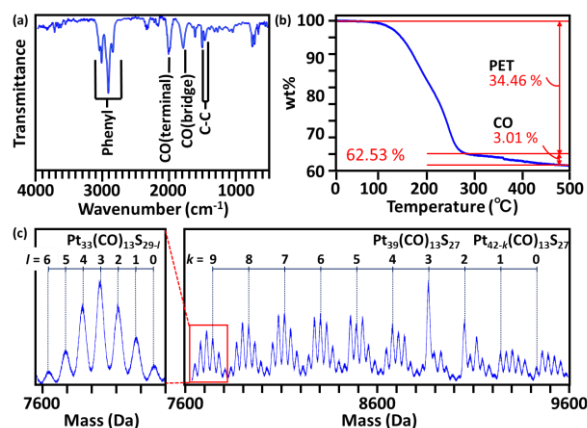


Fig.2 (a)FT-IR spectra, (b)TG, (c)MALDI mass spectra of 9kDa Pt cluster

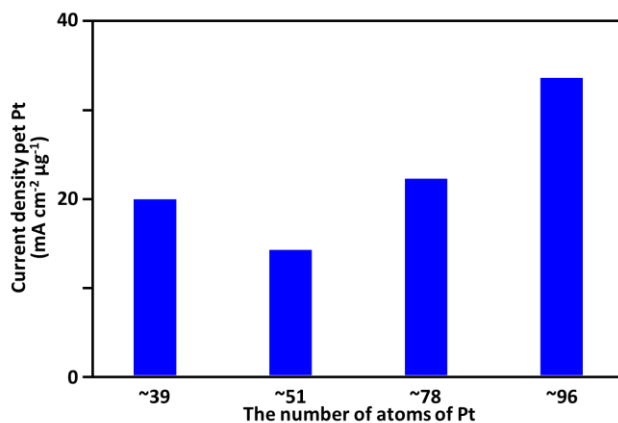


Fig.3 Current density