

白金クラスターのサイズ選択的合成手法の確立とそれらを用いた 白金クラスター担持触媒の開発および酸素還元触媒能の評価

東理大院理

○清水暢之, 原澤敦也, 藏重亘, 根岸雄一

Establishment of Size Selective Synthesis Method of Platinum Cluster and Development of Platinum Cluster Loaded Catalysts and Evaluation of Their Oxygen Reduction Catalytic Ability

○Shimizu Nobuyuki, Harasawa Atsuya, Kurashige Wataru, Negishi Yuichi
Graduate school of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Platinum is used for electrode material of the fuel cell, and rarity of platinum inevitably makes fuel cells costly. Therefore, low-cost and highly-active catalysts are desired. Miniaturization of platinum nanoparticles is one of the effective method to achieve high activation of electrode material. In this work, we aimed to establish size-selective and systematic synthesis of platinum clusters with simple method, and to evaluate the oxygen reduction ability of the catalysts on which obtained clusters were loaded. Thus activity test indicates that removal of ligands is essential to show high activity, and the 14 kDa cluster shows the highest activity among the obtained clusters in this work.

【序】燃料電池の電極材料には、白金が広く利用されている。しかし、白金は極めて高価な貴金属であるため、白金使用量を極限まで抑えながら触媒活性を高めることが、重要な課題である。その解決策の一つとして、「白金の微粒子化」が挙げられる。触媒反応に寄与する表面積の割合が増加することで触媒活性が高まるため、現在では、粒径2~4 nmの白金ナノ粒子が電極材料として用いられている。一方で白金ナノ粒子が更に微細化された白金クラスターは、従来の白金微粒子よりも高い酸素還元触媒能を有することが報告されている^[1]。こうした領域の白金クラスターを簡便な方法にて、サイズ制御しながら合成することができれば、触媒として最も適したサイズの白金クラスターを炙り出すことが可能となり、高活性な燃料電池開発に繋がると考えられる。本研究ではこうした期待の下、粒径が1~2 nmまで微細化された白金クラスターのサイズ選択的合成法の確立、およびその酸素還元触媒能の評価に取り組んだ。

【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(3.4 mmol)を溶解させ、125°Cにて、様々な反応時間で反応を進行させた。その後、配位子であるフェニルエタンチオール(2.0 mmol)を加えて攪拌し、超純水とメタノールにより不純物を取り除くことで、目的の白金クラスターを得た。白金クラスターは、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析^[2]、熱重量分析(TGA)、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)などにより評価した。続いて白金クラスターをカーボンブラックに吸着させ、焼成により配位子を除去した。最後に、焼成前後の白金クラスター担持触媒を用いて電極を作成し、回転ディスク電極法により各触媒の酸素還

元触媒能を評価した。

【結果・考察】Fig. 1 には、得られ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、それらのピークは反応時間の経過と共に、高質量側にシフトした (8 kDa、11 kDa、14 kDa)。このことは本手法において、反応時間を調節するだけで、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 には、得られた各クラスターの FT-IR スペクトルを示す。スペクトル中には、フェニルエタンチオラート由来のピークに加えて、カルボニルに帰属されるピークも観測された。このことは、これら白金クラスター中には配位子としてフェニルエタンチオラートだけでなく、溶媒に用いたエチレングリコール由来のカルボニルも含まれていることを示している。また TGA からも、フェニルエタンチオラートとカルボニルの存在が確かに確認された。Fig. 3 には、各クラスターが担持された触媒の質量活性を示す。いずれの触媒においても、配位子を除去することで活性が大きく向上した。このことは、配位子の存在は活性を低下させることを示しており、高い活性を創出する上では、配位子の除去が不可欠であることを示している。さらに配位子除去後の触媒の中では、14 kDa の白金クラスターが担持された触媒が最も高い質量活性を示し、市販の白金触媒よりも約2倍の活性を示すことが明らかとなった。このように本研究から、こうしたサイズの白金クラスターを燃料電池の電極材料として利用することが、高い酸素還元触媒能を有する電極材料を創製する上で、有効な手段である可能性が示唆された。

【参考文献】

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

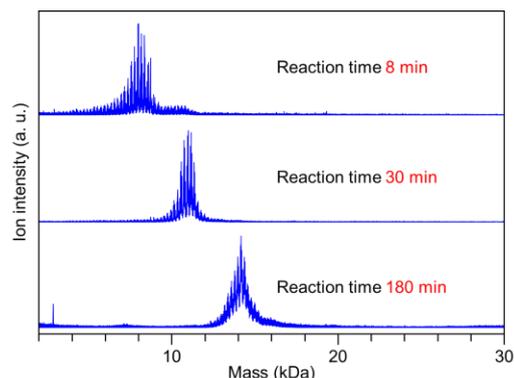


Fig. 1. MALDI-mass spectra of obtained clusters.

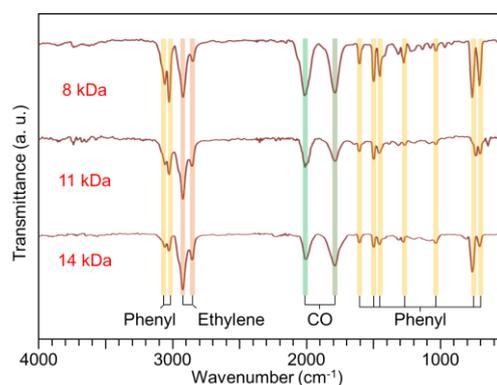


Fig. 2. FT-IR spectra of obtained clusters.

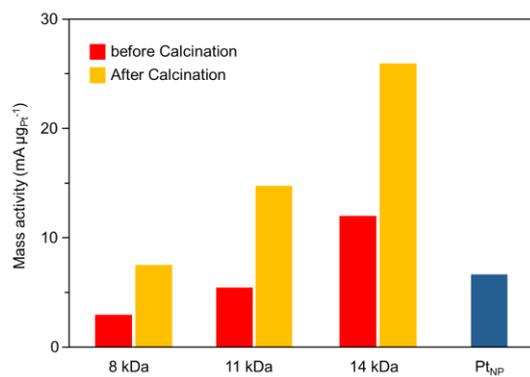


Fig. 3. Comparison of Oxygen reduction ability of catalyst prepared using Pt clusters.