

1P083

サイズおよび組成の制御された金属クラスターの酸素還元能の評価

(東理大院総合化学¹, 東理大理²)

○前川 珠里¹, Bharat Kumar¹, 原澤 敦也¹, 藏重 亘^{1,2}, 根岸 雄一^{1,2}

Characterization of oxygen reduction reaction of size and chemical composition controlled metal clusters.

(Grad. Sch. of Chem. Sci. and Technol., Tokyo Univ. of Sci.¹, Fac. of Sci., Tokyo Univ. of Sci.²)

○Juri Maekawa¹, Bharat Kumar¹, Atsuya Harasawa¹, Wataru Kurashige^{1,2}, Yuichi Negishi^{1,2}

【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、またはその他の金属を用いて高い触媒活性を得ることが重要な課題となっている。金属粒子を微粒子化することは、その有効な手段の一つである。粒径 2~4 nm の白金微粒子を電極材料に用いると、反応に寄与する表面積の割合が増加し、触媒効率が高まる。そのため、こうしたサイズの白金微粒子が電極材料として用いられている。一方で東工大のグループは、独自に開発した特殊な球状高分子を用いて、更にサイズの小さな 1 nm 程度のサイズ領域で、粒径が制御された白金クラスターを精密かつ系統的に合成することに成功しており、これらの白金クラスターは、粒径 2~4 nm の白金微粒子よりも高い酸素還元触媒能を有することを明らかにした[1]。もしこうしたサイズの白金クラスターをより簡便な方法にて合成することができれば、実用化に向けた応用研究もさらに進展してゆくものと予想される。そこで本研究では、高い触媒活性が期待されるサイズ領域において、白金クラスターのサイズ選択的合成に取り組み、合成した白金クラスターの酸素還元触媒能について評価した。

【実験】

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、130℃にて様々な攪拌時間 (攪拌時間: 30~180 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 (0.20 mmol) とトルエンを混合させた溶液を加え、さらに 10 分攪拌し続けた。有機相を分取した後、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得た。白金クラスターの構成原子数については、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析により評価した。合成し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。最後にこの触媒インクを用いて電極を作成し、回転ディスク電極法と Koutecky-levich 式 (式 1) を用いて各クラスターの活性化支配電流を求めた。

Koutecky – Levich plot

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{lim}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

I_k : Kinetically-controlled current

I_{lim} : Limiting current

【結果と考察】

Figure 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、白金の原子数に由来する解離ピークが観測されており、攪拌時間が長くなるにつれて、クラスターサ

イズが増大してゆくことが分かった。得られたスペクトルから、白金クラスターの白金原子数はそれぞれ、Pt₅₀₋₆₀、Pt₆₂₋₇₂、Pt₇₇₋₈₇、Pt₁₄₅₋₁₅₅と見積もられた。このことは、本実験で用いた合成法により、目的のサイズ領域の白金クラスターを合成可能であること、また攪拌時間を調節することで、白金クラスターのサイズを容易に変化させられることを示している。

Figure 2には、白金クラスター担持後のカーボンブラックの代表的な透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。カーボンブラック上には非常に粒径の小さな白金クラスターが吸着している様子が見てとれる。このことは白金クラスターが、劣化および凝集することなくカーボンブラック上に吸着されることを示している。一方で Figure 3 には、カーボンブラックへ吸着後の白金クラスターの MALDI 質量スペクトルを示す。スペクトル中には、吸着前の白金クラスターと同程度の位置にピークが観測された(Figure 1)。この結果は、合成した白金クラスターのサイズだけではなく、化学組成もほぼ変化させることなく、カーボンブラック上に吸着可能であることを示している。

このようにして作成した白金クラスター担持電極を用いて、単位白金量当たりの活性化支配電流密度を求めた(Figure 4)。電流密度はPt₅₀₋₆₀からPt₆₂₋₇₂にかけて減少した後、Pt₇₇₋₈₇にかけて増加、その後Pt₁₄₅₋₁₅₅にかけて再び減少した。Pt₁₄₅₋₁₅₅については、Pt₇₇₋₈₇を含んではいるものの、電流密度が減少していることを考慮に入れると、Pt₁₄₅₋₁₅₅自身の電流密度はPt₇₇₋₈₇のそれよりも低いと考えられる。以上の結果は、こうしたサイズ領域において、Pt₇₇₋₈₇を電極材料として用いることが高い酸素還元能を実現させる上で有効な手段であることを示唆していると共に、電流密度は白金クラスターのサイズと共に連続的に変化するわけではなく、不連続であることを示している。金属クラスターは構成原子数が一原子異なるだけでその化学的、物理的性質が大きく変化する。本実験結果は、こうした量子サイズ効果の一例と考えることができ、高い酸素還元触媒能を有する白金クラスターを創製する上での設計指針に繋がると期待される。

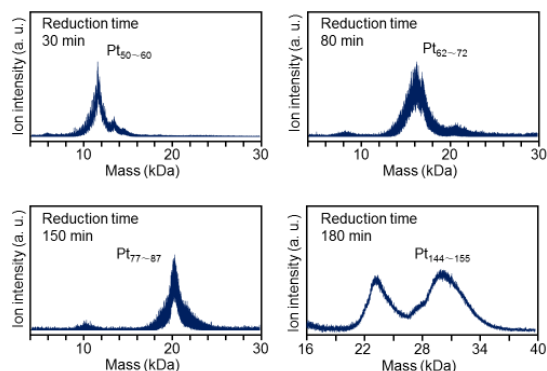


Figure 1. 各クラスターの MALDI 質量スペクトル。

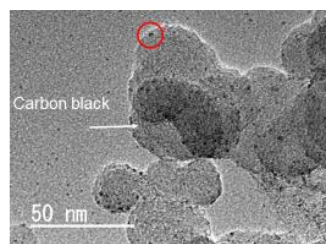


Figure 2. 白金クラスター吸着後のカーボンブラックの TEM 像。

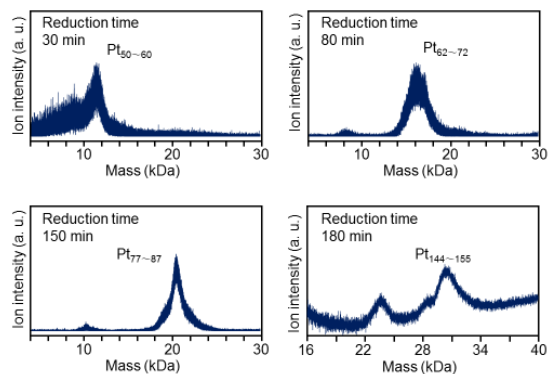


Figure 3. カーボンブラック上の白金クラスターの MALDI 質量スペクトル。

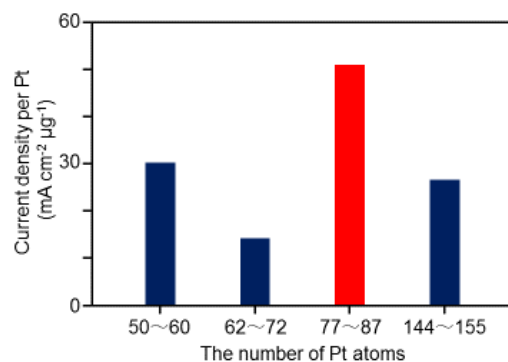


Figure 4. 活性化支配電流密度。