

低コスト燃料電池を実現する高活性白金触媒の精密合成法の開発

研究代表者

根岸雄一 東京理科大学 理学部第一部応用化学科 准教授



1. 研究の背景と達成目標

白金は燃料電池の電極材料として広く利用されているが、極めて高価な貴金属であり、燃料電池のコスト低減には触媒活性を向上させ、その使用量を極限まで抑えることが重要な課題となっている。白金を微粒子化することはその有効な手段の一つである。微粒子化によって反応に寄与する表面積の割合が増加し、触媒効率が高まるため、現在では粒径 2~4nm の白金微粒子が燃料電池の電極材料として広く利用されている。本研究ではまず、過去に我々が開発した合成方法を用いることで、さらに微細なサブナノ領域の白金クラスターを精密かつ系統的に合成する。合成した一連のクラスターの酸素還元触媒能の測定および構造の評価を行うことで、サブナノ領域の白金クラスターにおける、1) 触媒機能の構成原子数依存性、及び 2) 触媒機能と構造の相関（触媒機能の発現メカニズム）を明らかにする。こうした研究を通して、高活性白金クラスターを特定しそのサイズ選択的合成法を確立するとともに、より高活性な触媒クラスターの開発に対して明確な設計指針を打ち立てることを目的とする。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・ポリオール還元法を用いることで、様々なサイズのテトラオクチルアンモニウムブロミド ($C_{32}H_{68}BrN$) およびフェニルエタンチオラート (C_2H_4PhS) 保護白金クラスターを、サイズ選択的に合成することに成功した。
- ・MALDI 質量分析および ESI 質量分析を用いることで、最小の白金クラスター中には白金が 54-57 原子、硫黄が 12-16 原子含まれていることが明らかとなった。
- ・合成した白金クラスターを用いて電極を作成し、白金クラスターの酸素還元触媒能について調べたところ、市販の白金ナノ粒子を用いた場合よりも活性が約 1.5 倍程度向上することが分かった。

本研究により、粒径が 1 nm 程度の白金クラスターについて、簡便な方法にてサイズ選択的に合成することが可能となった。また、合成した白金クラスターは高い酸素還元触媒能を有することから、2~4 nm の白金触媒を使う場合と比べ、より少量の白金使用量で同量以上の電流を取り出せることも期待される。そのため、本研究は燃料電池のコスト削減及び希少元素の使用量削減につながる研究であり、学術的、社会的両面において極めて意義深いものと考えられる。

3. 研究成果

①白金クラスターのサイズ選択的合成と評価

白金クラスターの合成にはポリオール還元法を、配位子にはテトラオクチルアンモニウムブロミド ($C_{32}H_{68}BrN$) およびフェニルエタンチオラート (C_2H_4PhS) を用いた。まずエチレングリコールの還元力を利用し、溶液中で塩化白金酸を加熱することで白金クラスターを合成した。白金クラスターを安定に取り扱うために、テトラオクチルアンモニウムブロミドおよびフェニルエタンチオラートを加え、これらの有機分子によって保護された白金クラスターを得た。本実験では、反応時間や反応温度などを最適化する

ることで、様々なサイズの白金クラスターをサイズ選択的に合成することに成功した。具体例として図 1 に、フェニルエタンチオラートによって保護された最小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、非常に鋭い複数のピーク群が観測された。これらのピークの間隔は全て、白金原子および硫黄原子のピーク間隔と一致した。最も強いイオン強度にて観測されたピークについては、 $\text{Pt}_{54-57}\text{S}_{12-16}$ と帰属された。このことは、こうしたサイズ領域の白金クラスターは、白金 54-57 原子、硫黄 12-16 原子から構成されていることを示している。質量分析によるこうした精度での白金クラスターの帰属については、特殊な有機配位子を用いた東工大のグループ (Yamamoto K. et al., 2009) を除いて、私達の知る限り初めての報告である。

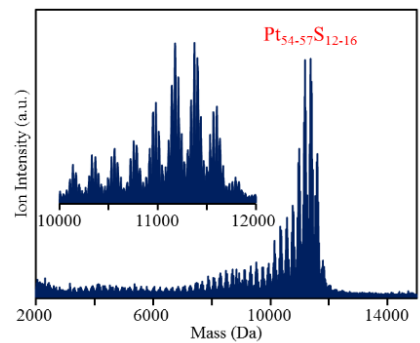


Figure 1. MALDI mass spectrum of phenylethane protected Pt cluster.

②白金クラスターの酸素還元触媒能の評価

本研究にて合成した白金クラスターを用いて電極を作成し、白金クラスターの酸素還元触媒能について調べた。その結果、白金クラスターを用いると、活性が約 1.5 倍程度向上することが分かった。これは、同じ白金使用量で、約 1.5 倍程度の電流を取り出すことが可能であることを強く示唆している。

4. 今後の展開

本研究では、高活性な触媒能を有することが期待される白金クラスターを、市販の試薬で、また非常に簡便な方法でサイズ選択的に合成することに成功した。このことは今後、これらの白金クラスターを用いて研究を行うことで、最も高い触媒活性を有する白金クラスターが原子精度にて明らかとなり、燃料電池における白金使用量の減少へ大きく貢献できると考えられる。一方、今回我々が用いた手法は微小化、ナノ化が期待されている他の金属種に対しても有効な手段と考えられることから、本研究はそのような分野においてもインパクトを与えるものであると予想される。

5. 発表実績

1. W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, Y. Negishi
Coord. Chem. Rev., (2016) in press.
2. Y. Niihori, C. Uchida, W. Kurashige, Y. Negishi
Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective), 18, 4251-4265 (2016). Selected as "Outside Front Cover".
3. S. Yamazoe, S. Takano, W. Kurashige, T. Yokoyama, K. Nitta, Y. Negishi, T. Tsukuda
Nat. Commun. 7, 10414 (2016).
4. Y. Niihori, Y. Kikuchi, A. Kato, M. Matsuzaki, Y. Negishi
ACS Nano, 9, 9347-9356 (2015). Highlighted in "IN NANO"
5. S. Sharma, W. Kurashige, K. Nobusada, Y. Negishi
Nanoscale, 7, 10606-10612 (2015). Selected as "Back Cover"
6. Y. Negishi, Y. Matsuura, R. Tomizawa, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo
J. Phys. Chem. C, 119, 11224-11232 (2015).
7. Y. Negishi, T. Nakazaki, S. Malola, S. Takano, Y. Niihori, W. Kurashige, S. Yamazoe, T. Tsukuda, H. Häkkinen
J. Am. Chem. Soc., 137, 1206-1212 (2015). Highlighted in "Nature Nanotechnology"
8. W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, Y. Negishi
J. Phys. Chem. Lett. (Perspective), 5, 4134-4142 (2014). Selected as "Outside Front Cover".