13122

高活性触媒白金ナノ粒子の精密合成法の確立

Precise Synthesis of High Active Catalytic Pt Nanoparticles

研究代表者 Research leader: 根岸 雄一 Yuichi NEGISHI

東京理科大学理学部 准教授

Faculty of Science, Tokyo University of Science, Associate Professor

E-mail: negishi@rs.kagu.tus.ac.jp

抄録

本研究では、高い酸素還元触媒能を有する新規白金クラスターの合成に取り組んだ。配位子にはテトラオクチルアンモニウムブロミドとフェニルエタンチオラートを用い、クラスター合成にはポリオール還元法を用いた。その結果、反応時間という非常に単純なパラメーターを調節することで、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。また、配位子にフェニルエタンチオラートを用いた際、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MALDI質量分析より明らかになった。このようにし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ところ、白金クラスターを用いると、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。

ABSTRACT

In this work, we attempted to synthesize the novel small platinum cluster via common ligand (tetraoctylammonium and phenylethanethiolate) and polyol reduction procedure. Then, some clusters were synthesized size-selectively by modulating the simple parameters, *i.e.* reaction time. MALDI analysis revealed that minimum phenylethanethiolate protected platinum cluster contained 54-57 platinum atoms and 12-16 sulfur atoms. Finally, we tested catalytic activity of oxygen reduction regarding obtained clusters. The results indicated that the catalytic activity of small cluster is about 1.5 times higher than that of conventional platinum nanoparticle.

研究背景と目的

エネルギー資源の有効利用と地球環境保全は現在、人類に課せられた大きな緊急課題である。燃料電池（図1）は物質が持つ化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電装置であ

り、火力発電などの熱機関に比べて効率が高く環境にも優しい。なかでも、固体高分子型燃料電池は小型軽量で原理的に高出力密度化や低コスト化が可能であるため、電気と熱を併給する家庭用据え置き用途、燃料電池自動車や移動・携帯用電源として大きな注目を集めており、現

Figure 1 Fuel cell and role of Pt cluster.

在，世界的な研究・開発競争が繰り広げられている。実際，エネファーム，レジャー用電源だけではなく，燃料電池自動車についてもすでに実用化が始まっている。しかしながら，自動車用，家庭用の燃料電池がエネルギー・環境問題の真の救世主となるためには，現在のシステムを改良，量産化対応と併せて，電極材料，電解質膜，及び周辺部材における“革新的な新材料”開発を行い，一層の高性能化，低コスト化を図ることが必須である。

現在，燃料電池の電極材料としては，白金が広く利用されている（図1）。しかしながら，白金は極めて高価な貴金属であるため，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。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。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（Yamamoto K. et al., 2009）。このことは，粒径1 nm程度の白金クラスターを燃料電池の電極材料に応用した場合，従来の白金触媒を用いた場合よりも，効率的に電流を取り出すことが可能であることを示している。一方で，彼らの合成法では特殊な高分子の使用が不可欠であるため，他の研究グループが同じ白金クラスターを合成することは極めて難しいことが問題点として挙げられる。そのため，こうしたサイズの白金クラスターを実際に燃料電池へと応用するためには，簡便な方法にて白金クラスターを合成することが必要である。また，合成した白金クラスターの化学組成を厳密に決定することが出来れば，サイズだけではなく，構成原子数と触媒活性との相関についても明らかにすることが可能となる。本研究ではこうした研究背景の下，簡便な方法にて，高活性な酸素還元触媒能を有する白金クラスターの新規精密合成法の確立を目指した。

研 究 方 法

1 テトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターの合成

白金クラスターの合成には，市販の有機分子であるテトラオクチルアンモニウムブロミド（ $C_{32}H_{68}BrN$ ）（図2（a））と，溶媒（エチレングリコール）の還元力を利用したポリオール還元法を用いた（Wang Y. et al., 2000）。まず，0.20 mmolの塩化白金酸をエチレングリコール溶液に溶解させた。この溶液に水酸化ナトリウム（2.5 mmol）を加え，大気下，130℃にて攪拌し続け（30分，1時間，2時間），得られた

Figure 2 Ligands used for synthesis; (a) tetraoctylammonium ion, (b) phenylethanethiolate.

黒褐色の溶液に配位子となるテトラオクチルアンモニウムブロミド (0.20 mmol) とトルエンの混合溶媒を徐々に加えた。混合溶媒を全て加えた後、常温にて 30 分間攪拌し続けた。この溶液に超純水を加え、溶液を二相に完全に分離させた後、有機相を分取し、超純水によってエチレングリコール、未反応の塩化白金酸を取り除いた。真空乾燥後、メタノールを加えることで過剰のテトラオクチルアンモニウムブロミドを洗浄し、テトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターを得た。

2 フェニルエタンチオラート保護白金クラスターの合成

フェニルエタンチオラート (C_2H_4PhS) (図 2 (b)) 保護白金クラスターについても、テトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターと同様の方法を用いた (Wang Y. et al., 2000)。変更したのは、配位子にフェニルエタンチオール (C_2H_4PhSH) を 4.0 mmol を使用した点である。

3 白金クラスターの評価

合成した白金クラスターの粒系について調べるために、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観測を行った。また、クラスターの化学組成について調べるために、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量スペクトルを測定した (Murray R. W. et al., 2008)。

4 酸素還元触媒能の評価

合成した白金クラスターをカーボン上に吸着させて、白金クラスター修飾電極を作成した。

Figure 3 Instrument used for this work.

その後、回転ディスクボルタンメトリー (図 3) により得られた電流値から、Koutecky-Levich 式 (式 1) を用いて白金クラスター修飾電極の質量活性を求め、酸素還元触媒能について調べた。

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

ここで I_k は活性化支配電流、 I_{lim} は限界電流、 ω は回転数である。

研究成果

1 テトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターの合成と評価

図 4 に、反応時間 30 分にて合成したテトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターの TEM 像を示す。粒径約 1 nm の粒子が観測され、粒径分布も狭いことが確認された。このことは、本実験手法を用いることで、目的のサイズの白金クラスターが合成されたことを

Figure 4 TEM of tetraoctylammonium protected Pt cluster.

Figure 5 MALDI mass spectra of tetraoctylammonium protected Pt cluster.

示している。

こうして合成されたテトラオクチルアンモニウムブロミド保護白金クラスターの化学組成について決定するため、MALDI 質量スペクトルの測定を行った。過去の研究より、MALDI 質量分析が様々な有機配位子保護金属クラスターの化学組成を決定する上で、非常に有効な手段であることが明らかにされている (Negishi Y. et al., 2012a, 2012b, 2013, 2014, Jin R. et al., 2012)。MALDI 質量分析とは、目的物質とマトリックスを混合し、特定の波長のレーザー光を照射することで、目的物質を非破壊の状態でイオン化する方法である。図5に反応時間を30分、1時間、2時間として合成した白金クラスターのMALDI 質量スペクトルを示す。スペクトル中には、12 kDa, 14 kDa, 16 kDa の位置にブロードな1本のピークが観測され、これらのクラスターはそれぞれ、白金約60原子、70原子、80原子から構成されていることが分かった。このことは反応時間を長くすることで、粒子が特定のサイズへと変換してゆくことを示している。言い換えると、反応時間を調節することで、様々なサイズの白金クラスターをサイズ選択的に合成できることを示している。しかしながら、テ

トラオクチルアンモニウムブロミドを配位子に用いた場合には、白金と配位子の結合が弱い場合、MALDI 質量分析を用いた場合においても、解離を含んだピークとして観測されてしまう。そのため、白金クラスターの白金原子数を見積もることは可能であるが、配位子の数を含めた化学組成については、決定することが困難であった。

2 フェニルエタンチオラート保護白金クラスターの合成と評価

私たちは合成した白金クラスターの化学組成を厳密に決定するために、白金との結合が強固になると期待されるフェニルエタンチオラートを配位子に用いてクラスターを合成した。図6に、反応時間30分にて合成したフェニルエタンチオラート保護白金クラスターのMALDI 質量スペクトルを示す。テトラオクチルアンモニウムブロミドを用いた場合とは異なり、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。実際、チオラートによ

Figure 6 MALDI mass spectrum of phenylethane protected Pt cluster.

て保護された白金 55 原子，硫黄 6–24 原子から構成されるクラスターの存在が，理論的に予測されている (Lee H. M. et al., 2011). 本実験にて合成した白金クラスターの白金原子数および硫黄原子数は，これとよく一致していた。このことは，理論計算によって予測されている白金クラスターが，化学的に合成された可能性を示唆している。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の報告 (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。

3 酸素還元触媒能の評価

最後に，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。図 7 に，Koutecky-Levich 式により求めた，白金クラスターおよび市販の白金ナノ粒子の質量活性を示す。白金クラスターを用いることで，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。一方で，一粒子あたりの活性を計算すると，白金クラスターの方が市販の白金ナノ粒子よりも低いことが分かった。白金クラスターおよび市販の白金ナノ粒子を，バルクの白金と同じ fcc 構造を有していると仮定して表面原子数を計算したところ，白金クラスターは市販の白金

ナノ粒子よりも 4 倍近い表面原子数をもつと見積もられた (Negishi Y. et al., 2015). しかしながら，活性の増大は 1.5 倍程度であったことを考慮に入れると，粒径の微小化は，必ずしも白金クラスター自体の活性を向上させるわけではないことが示唆された。サイズの小さな白金クラスターの利用は，粒子自体の活性を低下させるものの，同じ白金使用量で全体の反応表面積を大きく増大させることが出来るため，結果として触媒活性は向上したと解釈される。

参考文献

- [1] Dass A., Stevenson A., Dubay G. R., Tracy J. B., Murray R. W., Nanoparticle MALDI-TOF mass spectrometry without fragmentation: $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$ and mixed monolayer $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18-x}(\text{L})_x$, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 5940–5946.
- [2] Kurashige W., Munakata K., Nobusada K., Negishi Y., Synthesis of stable $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}$ nanoclusters ($n = 1-9$) using selenolate ligands, Chem. Commun., 49 (2013), 5447–5449.
- [3] Kurashige W., Niihori Y., Sharma S., Negishi Y., Recent progress in the functionalization methods of thiolate-protected gold clusters, J. Phys. Chem. Lett., 5, 2014, 4134–4142.
- [4] Kurashige W., Yamaguchi M., Nobusada K., Negishi Y., Ligand-induced stability of gold nanoclusters: thiolate versus selenolate, J. Phys. Chem. Lett., 3 (2012) 2649–2652.
- [5] Negishi Y., Igarashi K., Munakata K., Ohgake W., Nobusada K., Palladium doping of magic gold cluster $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$: formation of $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ with higher stability than $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$, Chem. Commun., 48 (2012) 660–662.
- [6] Negishi Y., Matsuura Y., Tomizawa R., Kurashige W., Niihori Y., Takayama T., Iwase A., Kudo A., Controlled loading of small Au_n clusters ($n = 10-39$) onto $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ photocatalysts: toward an understanding of size effect of co-catalyst on water splitting photocatalytic activity, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 11214–11232.
- [7] Qian H., Jiang D.-e., Li G., Gayathri C., Das A., Gil R. R., Jin R., Monoplatinum doping of gold nanoclusters and catalytic application, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 16159–16162.
- [8] Ryu J. H., Han S. S., Kim D. H., Henkelman G., Lee H. M., Ligand-induced structural evolution of Pt_{55} nanoparticles: amine versus thiol, ACS Nano., 5 (2011)

Figure 7 The comparison of activity.

- 8515–8522.
- [9] Wang Y., Ren J., Deng K., Gui L., Tang Y., Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nano-clusters with small particle size in organic media, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1622–1627.
- [10] Yamamoto K., Imaoka T., Chun W. J., Enoki O., Katoh H., Takenaga M., Sono A., Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions, *Nat. Chem.*, 1 (2009) 397–402.

外部発表成果

論文発表

1. Niihori Y., Kikuchi Y., Kato A., Matsuzaki M., Negishi Y., Understanding ligand-exchange reactions on thiolate-protected gold cluster by probing isomer distributions using reversed-phase high-performance liquid chromatography, *ACS Nano*, 9 (2015) 9347–9356 (2015).
2. Sharma S., Kurashige W., Nobusada K., Negishi Y., Effect of trimetallization in thiolate-protected $\text{Au}_{24-n}\text{Cu}_n\text{Pd}$ Clusters *Nanoscale*, 7 (2015) 10606–10612.
3. Negishi Y., Nakazaki T., Malola S., Takano S., Niihori Y., Kurashige W., Yamazoe S., Tsukuda, T., Häkkinen H., A critical size for emergence of nonbulk electronic and geometric structures in dodecanethiolate-protected Au clusters, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 1206–1212.

口頭・ポスター発表

1. Negishi Y., “Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters”, PACIFICHEM 2015 (Waikiki, USA, Dec.15-Dec.20, 2015).