

特異的な酸素還元触媒能を有するサブナノ白金クラスター

○今岡 享稔¹、竹永 正裕¹、園井 厚憲¹、田 旺帝²、山元 公寿¹

¹慶應大理工、²国際基督教大

燃料電池用の白金触媒は、原子1000個程度からなる粒径約3nmの白金粒子が最適とされている。本研究では、当研究室で開発された精密金属集積高分子フェニルアゾメチン dendrimer を鋳型として、dendrimer 内部に個数を正確に制御した白金を集積して還元することで、従来まで合成できなかった原子数10~50個の精密サブナノ白金粒子を合成し、高活性触媒への応用を目指した。

塩化白金(IV)を白金個数を制御して dendrimer に集積した $(PtCl_4)_n@DPAG4$ ($n=12, 28, 60$) を水素化ホウ素ナトリウムで液相還元することにより、 $Pt_n@DPAG4$ を得た。UV-vis, XPS により、白金が0価微粒子まで還元されていることを確認した。

得られた dendrimer 内包白金粒子の TEM 像を観察すると、非常に小さくサイズのそろった粒子が見られた。特に $Pt_n@DPAG4$ ($n=12, 28$) はサブナノスケールの粒子が観察された。微粒子の合成に、dendrimer が有効なテンプレートとして作用していると考えられる。

電気化学的手法により、得られた白金微粒子の酸素還元触媒能を評価したところ、明確なサイズ依存性を示した。粒径が約3 nmの従来の市販白金触媒に対し、今回調製した白金微粒子は最大で13倍以上という、極めて高い酸素還元触媒能を持つことを見出した。

各種白金触媒 $Pt_n@DPAG4$ ($n=12, 28, 60$) と市販の Pt/C 触媒(粒径2-4 nm)それぞれについて EXAFS 測定を行った結果を Table.1 に示す。部分的に酸化を受けた微小クラスターの生成を確認した。Pt-Pt 配位数は市販と比較して小さく、ナノサイズ以下のクラスターであることが示され、また粒径の順列が制御されていることを確認した。

Table 1. Curve fitting results of EXAFS spectra

Sample	Bond	N	$r / 0.1 \text{ nm}$	$\Delta\sigma^2 / \text{\AA}^2$
Pt foil*	Pt-Pt	12	2.77	N/A
Pt_{12}/C	Pt-Pt	0.9 ± 0.5	2.75 ± 0.02	3.72×10^{-3}
	Pt-O	0.9 ± 0.6	1.95 ± 0.03	1.30×10^{-3}
	Pt-Cl	1.0 ± 0.3	2.32 ± 0.01	3.36×10^{-3}
Pt_{28}/C	Pt-Pt	1.9 ± 1.2	2.75 ± 0.03	8.10×10^{-3}
	Pt-O	1.0 ± 0.9	2.02 ± 0.04	6.76×10^{-4}
	Pt-Cl	0.4 ± 0.7	2.32 ± 0.08	1.02×10^{-3}
Pt_{60}/C	Pt-Pt	1.7 ± 0.7	2.73 ± 0.02	6.24×10^{-3}
	Pt-O	1.2 ± 0.4	1.99 ± 0.02	2.40×10^{-3}
	Pt-Cl	0.3 ± 0.3	2.35 ± 0.04	1.02×10^{-3}
Pt/C	Pt-Pt	2.7 ± 0.6	2.77 ± 0.01	3.84×10^{-3}
(commercial) Pt/C	Pt-O	1.7 ± 0.4	2.01 ± 0.02	3.14×10^{-3}

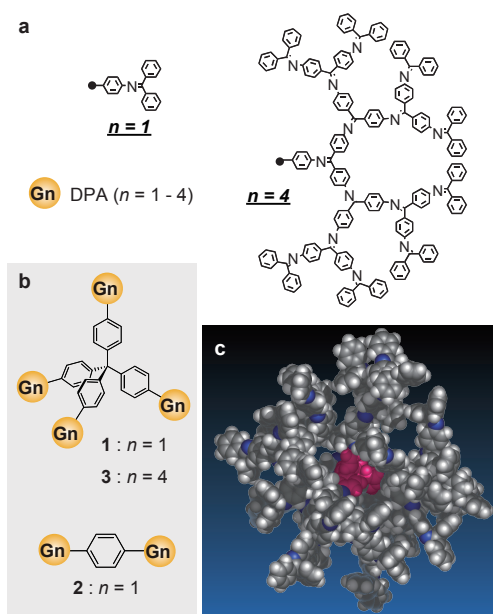


Fig. 1. (a, b) Structures of phenylazomethine dendrimers with a zinc porphyrin core. (c) The CPK model of G5-TBPP.

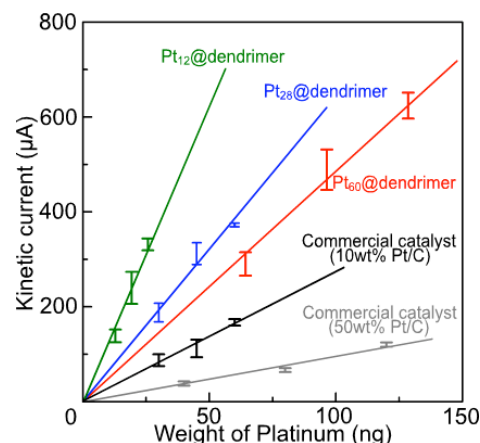


Fig. 2. Dependence of the kinetic current on the weight of the modified Pt obtained from the RDV measurements.

N , coordination number; R , bond distance between absorber and backscatterer atoms; $\Delta\sigma^2$, the Debye-Waller factor, which is relative to the Debye-Waller factor of the reference compound; ΔE_0 , the inner potential correction accounts for the difference in the inner potential between the sample and the reference compound; R factor is a goodness of curve fit