

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京理科大学 理学部応用化学科	教授	根岸雄一

研究テーマ

金属クラスター精密制御技術を駆使した水分解光触媒及び固体高分子型燃料電池の高機能化

研究報告

1. 研究の背景と目的

【背景】

水素は貯蔵・輸送が可能であり、利用段階で二酸化炭素等の有害物質を排出しないため、エネルギー・環境問題の解決に向けた新たなエネルギー源として大きな期待を集めている。しかし現在の水素製造方法では、化石資源を消費することに加え、二酸化炭素を副生成物として排出するため、この方法にて水素を製造し続けたのでは、エネルギー・環境問題のどちらについても本質的な解決には繋がらない。本質的な解決をするためには、水分解光触媒(図1)もしくは電極触媒を用いて水と太陽光エネルギーから水素を製造し、燃料電池(固体高分子型燃料電池; 図2)によりその水素を利用して電力を得るシステムを構築する必要がある。

近年の研究により、水分解光触媒と固体高分子型燃料電池のいずれも、その活性部位(担持金属クラスター)の化学組成を微細領域(< 2 nm)にて制御することが極めて有効な手段であることが明らかとなった。担持金属クラスターの制御には、液相法にて合成した金属クラスターを材料に吸着させ、その配位子を除去する方法が極めて有効であるが、極微細な金属クラスターの物理的・化学的性質はサイズや組成に依存して大きく変化するため、それらの担持では、前駆体となる金属クラスターを原子精度にて精密に合成することが不可欠となる。それに対して、申請者らは金属クラスターに対して既に、そうした精密合成法と精密担持法(Nanoscale 2013, J. Phys. Chem. C 2015, 2018; 他)の両方の確立に成功している。

【目的】

申請者らの技術により、水分解光触媒と固体高分子型燃料電池の活性部位(金属クラスター)を極微細領域(< 2 nm)にて厳密化学組成制御することで、水分解光触媒と固体高分子型燃料電池の両方について高活性化を実現する。具体的には、申請者らの精密合成及び精密担持技術により、活性部位を厳密に制御する。得られた精密金属クラスター担持材料の活性及び構造評価を行うことで、高活性化へのキーファクターを明らかにするとともに、その情報を活用することで、更なる高活性化に適した担持金属クラスターを設計する。こうした「高活性化へのキーファクターの解明」とそれに基づく「高活性化に適した金属クラスターの精密合成及び精密担持」を繰り返すことで、水素エネルギー社会への移行を可能にする、高活性な水分解光触媒及び固体高分子型燃料電池の創出を実現する。

2. 研究成果および考察

【水分解光触媒】

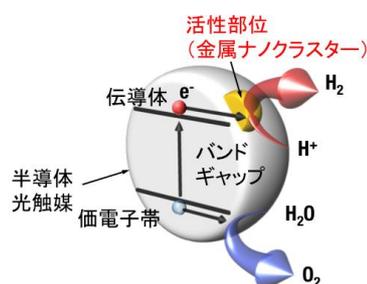


図1. 水分解光触媒の模式図.

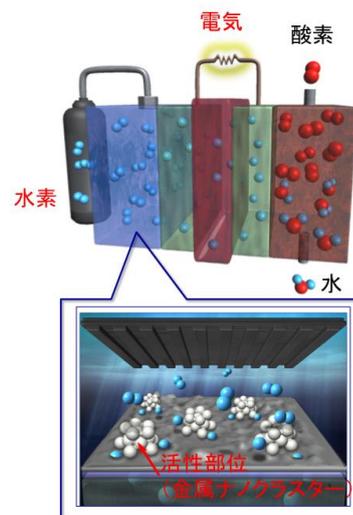


図2. 固体高分子型燃料電池の模式図.

本研究では、太陽光を効率よく利用することを視野に入れて、可視光応答光触媒 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) の高活性化の実現を試みた。具体的には、サイズ及び化学組成を制御した白金 (Pt) クラスタを活性部位の前駆体として合成した後、Ptクラスタを $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上に攪拌吸着させた。電気炉により、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ (減圧下) の加熱処理をすることで、Ptクラスタ上の保護配位子の一部を除去して目的の光触媒とした (**本手法**)。光触媒研究において、一般的に用いられる活性部位の担持方法 (光電着法、含浸法) との比較を行った。

まず、活性部位の担持方法の違いが担持金属粒子の粒径と電子状態に及ぼす影響について調査した (図3a-d)。透過型電子顕微鏡 (TEM) 像より、本手法で担持したPt粒子の平均粒径は $1.2\pm 0.2\text{ nm}$ (図3a) であり、光電着法 ($2.1\pm 0.5\text{ nm}$; 図3b) や含浸法 ($1.5\pm 0.6\text{ nm}$; 図3c) で担持したPt粒子と比較して、微細かつ単分散に担持されていることが確認された。またPt L_3 殻X線吸収端近傍構造 (XANES) の結果から、本手法で担持したPt粒子は、光電着法や含浸法よりも金属的な電子状態を有していることが分かった (図3d)。得られた光触媒の水素生成活性を比較したところ、本手法で調製した光触媒は、光電着法で調製した光触媒よりも3.5倍、含浸法で調製した光触媒よりも13倍高い水素生成速度を示した (図3e)。

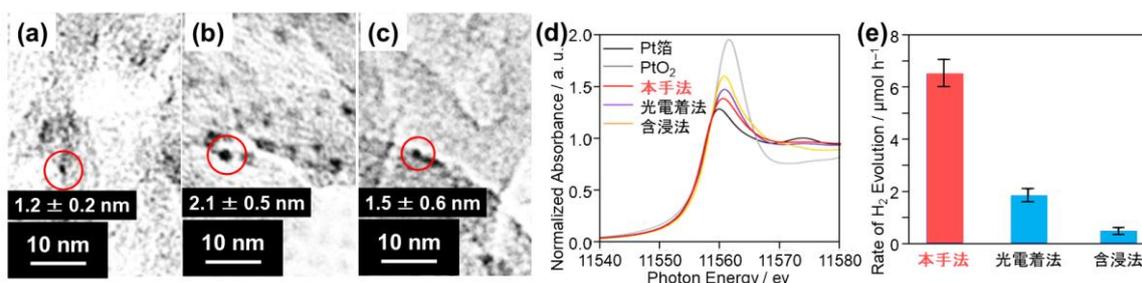


図3. 各手法で調製した光触媒の (a-c) 透過型 TEM 像 (a: 本手法、b: 光電着法、c: 含浸法)、(d) Pt L_3 殻 XANES スペクトルと標準試料 (Pt 泊と PtO_2)、および (e) 水素生成速度の比較

こうした活性向上のメカニズムを追求するために、過渡吸収分光測定により、励起キャリア (電子と正孔) の挙動を観測した (図4)。また水分解反応時における挙動を、さらに調査するために、窒素 (N_2) と水蒸気 (H_2O) の両方の雰囲気中で測定した。

励起電子 (自由/浅いトラップ電子) に帰属される波長 2500 nm での N_2 及び H_2O 雰囲気下における吸収の変化を示す (図4a-c)。本手法と光電着法は共に、 H_2O 雰囲気下にて吸収が大きく減衰した (図4ab)。Pt粒子へ電子が捕捉されると、光触媒中の電子による吸収が減衰するため、この挙動は、自由/浅いトラップ電子がPt粒子へと素早く移動したことが示唆される。一方で、含浸法は N_2 雰囲気下と比べて、 H_2O 雰囲気下では吸収の寿命が伸びた (図4c)。これはPt粒子へ正孔が移動し、主に水の酸化反応が起きたことで光触媒中の電子が生き残ったと言える。Pt酸化物は酸素生成に有利な活性部位としても働き、含浸法で担持したPt粒子が最も酸化的な電子状態からも矛盾はない。

正孔に帰属される波長 667 nm における過渡吸収強度の減衰曲線 (図4d) から、光電着法および含浸法は吸収が大きく減衰した。これは、光電着法で担持したPt粒子は電子と正孔を共に捕捉し、粒子内でキャリアが再結合していることを示唆している。つまり、光電着法で担持されたPt粒子は一部酸化された電子状態を有しており、電子と正孔の捕捉してしまうため、水素生成効率が悪いと推察される。

以上から本手法で担持したPtクラスタは1) 微細化による活性部位の増大と、2) 金属的な電子状態で担持されているためキャリア再結合を抑制し、活性が向上したと結論した。

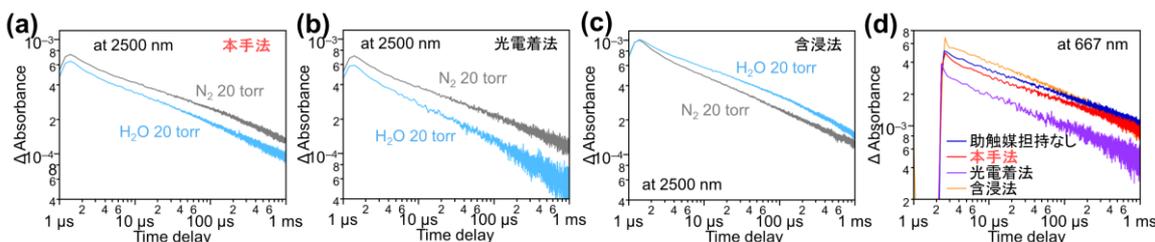


図3. (a-c) 波長 2500 nm 付近における過渡吸収スペクトルと (d) 波長 667 nm 付近における過渡吸収スペクトル (a: 本手法、b: 光電着法、c: 含浸法)

【固体高分子型燃料電池】

本研究では、サイズ及び化学組成を制御した白金 (Pt) クラスタを用いた高活性な燃料電池電極触媒の創製を試みた。Ptクラスタはポリオール還元を用いて合成した。還元時間を変化させることで3

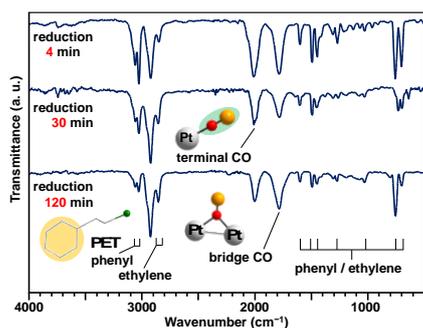


図 4. 3 種の Pt クラスタの FT-IR スペクトル

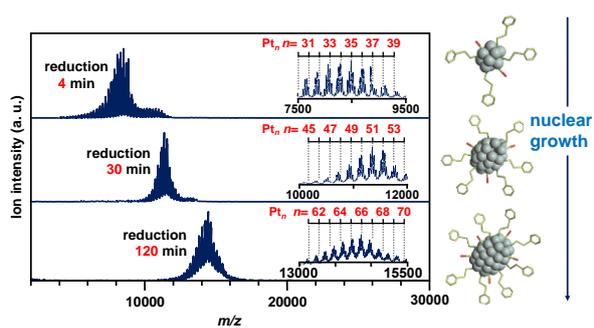


図 5. 3 種の Pt クラスタの MALDI 質量スペクトル

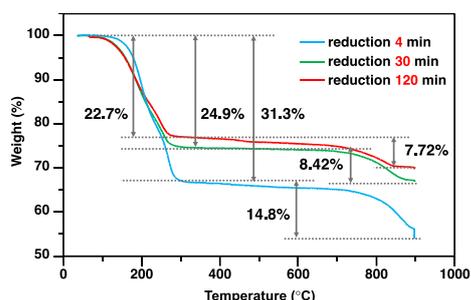


図 6. 3 種の Pt クラスタの TGA カーブ

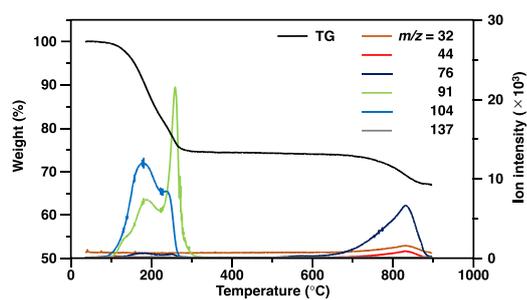


図 7. 還元時間 30 分で合成した Pt クラスタの TG-MS

種のPtクラスタの合成に成功した。図4に3種のPtクラスタのFT-IRスペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいてもフェニル由来のものに加え、カルボニル由来のピークも観測された。このことは、これら3種のPtクラスタは、フェニルエタンチオラートと、ポリオール還元時に発生したカルボニルの両方により保護されていることを示している。図5に3種のPtクラスタのMALDI質量スペクトルを示す。各質量スペクトルには、異なる質量領域にて狭い分布幅のピークが観測された。3つのスペクトル間には殆どピークのオーバーラップがない。このことは、還元時間を変化させることで、3種類のPtクラスタの作り分けに成功したことを意味している。図6に3種のPtクラスタのTGAカーブを示す。TGAカーブより、各Ptクラスタは2段階にて重量減少することが確認された。図7に還元時間30分で合成したPtクラスタのTG-MSを示す。熱重量質量分析から1段階目の重量減少ではフェニルエタンチオラート基の炭素鎖部が脱離し、2段階目の重量減少ではS及びCOが脱離していることが示唆された。先程のMALDI-MSスペクトルから、各Ptクラスタに含まれている白金原子数を推定することができる。これら全ての情報をつきあわせることで、各Ptクラスタに含まれている白金原子数、フェニエタ

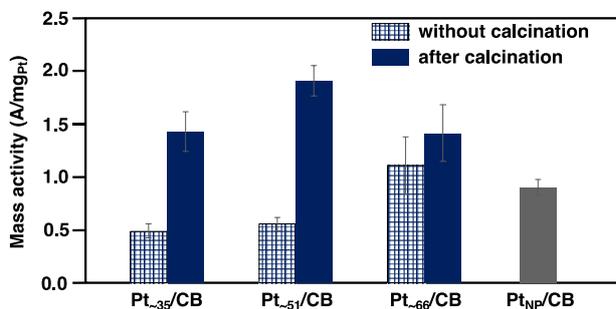


図 8. 白金電極触媒の ORR 質量活性

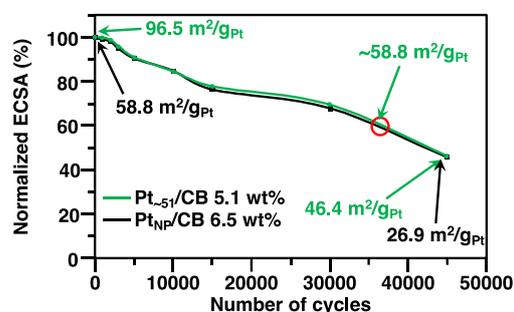


図 9. 白金電極触媒の耐久試験

ンチオラート数、カルボニル数を見積もった。その結果、各Ptクラスタにそれぞれ、35個、51個、66個の白金原子が含まれていると見積もられた。これらのPtクラスタは、白金数の換算でそれぞれ、21.6%、48.8%、78.4%の比較的高い収率で得られたことも明らかになった。

こうして得られたPtクラスタを用いて、Ptクラスタ担持触媒を作製した。まず、合成したPtクラスタをトルエンに溶解させ、そこにカーボンブラックを加え、溶液を攪拌することで、Ptクラスタ

をカーボンブラック上に吸着させた。得られたサンプルを電気炉にて減圧下、200 °Cで焼成することにより、Ptクラスターの配位子の大半をクラスター表面から除去した。得られたPtクラスター担持触媒について、そのORR活性を測定した。各サイズの白金クラスター担持触媒のORR質量活性を図8に示す。焼成後のPtクラスター担持触媒では焼成前より活性が向上しており、このことは高活性を得るためには配位子の部分的な除去が不可欠であると示唆された。焼成後のPtクラスター担持触媒は、粒径のより大きな白金ナノ粒子が担持された市販の触媒よりも、高いORR質量活性を示した。このことは、粒径の微細化は確かにORR質量活性を向上させることを示している。また、耐久試験の結果を図9に示します。この試験では、繰り返し電位を操作することで触媒を劣化させた。その結果、Ptクラスター担持触媒は、市販触媒と同程度の耐久性を示した。Pt₋₅₁/CBについては、赤い丸で示したように35000回のCV回転後も、耐久試験前の市販触媒と同程度のECSAの値を有していた。これらの結果は、今回調製したPtクラスター担持触媒は、実用材料として使用可能なレベルの耐久性を有していた。

3. 将来展望

【水分解光触媒】

本研究では、活性部位の「粒径」と「電子状態」を共に制御した担持技術を確立し、可視光応答水分解光触媒の一つであるg-C₃N₄の高活性化に成功した。しかし、水分解光触媒の実用化には更に高活性な光触媒を創生する必要がある。そこで、今後はPtクラスターの保護配位子（疎水性）を異なる配位子（親水性）に交換手法を駆使することで、他の高活性な可視光応答水分解光触媒にも応用する予定である。

【固体高分子型燃料電池】

本研究では、Ptクラスターの粒径サイズを維持した液相吸着法により電極触媒を作製し、粒径のより大きな白金ナノ粒子が担持された市販の触媒よりも高いORR質量活性及び耐久性を得た。今後の課題として、実用材料に更に近づけるためには高担持量にて電極触媒を作製することが挙げられる。新たなPtクラスター吸着様式の検討やPtクラスターの保護配位子除去プロセスの最適化を進めていく予定である。

4. 研究発表

学術論文

1. "Simple and High-Yield Preparation of Carbon-Black-Supported ~1-nm Platinum Nanoclusters and Their Oxygen Reduction Reactivity", T. Kawawaki, N. Shimizu, K. Funai, Y. Mitomi, S. Hossain, S. Kikkawa, D. J. Osborn, S. Yamazoe, G. F. Metha, Y. Negishi, *Nanoscale*, **13**, 14679–14687 (2021).
2. "Supported, ~1-nm-Sized Platinum Clusters: Controlled Preparation and Enhanced Catalytic Activity", T. Kawawaki, N. Shimizu, Y. Mitomi, D. Yazaki, S. Hossain, Y. Negishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 2853–2870 (2021).
3. "金属クラスター研究における電気化学測定法", 根岸雄一, *化学と工業*, **74**, 840 (2022).
4. "Development and Functionalization of Visible-light-driven Water-splitting Photocatalysts", T. Kawawaki, M. Kawachi, D. Yazaki, Y. Akinaga, D. Hirayama, Y. Negishi, *Nanomaterials*, **12**, 344 (2022).
5. "Metal-nanocluster Science and Technology: My Personal History and Outlook", Y. Negishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 7569–7594 (2022).
6. "金属クラスターの研究における電気化学測定法", 川脇徳久, 根岸雄一, *電気化学*, **90**, 45–52 (2022).

学会発表 (受賞発表抜粋)

1. "サイズ制御したPtクラスターの簡便な合成とORR触媒活性評価", 三富優介, ナノ学会第19回大会, 2021年, 若手ポスター賞受賞.
2. "サイズ制御された白金クラスターの燃料電池カソード電極触媒への応用", 三富優介, 第12回触媒科学研究発表会, 2021年, 優秀ポスター賞受賞.
3. "Ptナノクラスター助触媒担持による高活性な水分解光触媒の創製", 矢崎大地, 第72回コロイドおよび界面化学討論会, 2021年, ポスター賞受賞.
4. "サイズ制御されたPtクラスターの簡便な合成とORR触媒活性評価", 三富優介, 第72回コロイドおよび界面化学討論会, 2021年, ポスター賞受賞.
5. "金属ナノクラスター助触媒担持による高活性な水分解光触媒の創製", 矢崎大地, 第11回CSJ化学フェスタ2021, 2021年, 優秀ポスター発表賞受賞.
6. "極微細な白金助触媒ナノ粒子担持による可視光応答水分解光触媒の高活性化", 川地正将, 第31回日本MRS年次大会, 2021年, 奨励賞受賞.