

## 《様式B》

研究テーマ 「超強度化白金クラスター分子のセルロースナノファイバーへの精密導入による白金担持多孔性炭素材料の創製」

研究責任者 所属機関名 国立大学法人 静岡大学

官職又は役職 准教授

氏 名 加藤 知香 メールアドレス kato.chika@shizuoka.ac.jp

共同研究者 所属機関名 静岡県工業技術研究所

官職又は役職 主任研究員

氏 名 菊池 圭祐

(平成 28 年度募集) 第 29 回 助成研究 完了報告書

### 1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

本研究では、白金ナノ構造の凝集を抑制する高強度化白金粒子担持炭素材(以下、**Pt-C** と略す)の開発を目的とした。まず、二核白金サイトを有するケギン型ポリオキソメタレート ( $\text{Cs}_4[\text{SiW}_{11}\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2\text{O}_{39}]$ ; 以下、**Cs-Pt-1** と略す)の焼成処理下での白金およびタングステート部位の構造変化について検討した。その結果、従来の白金種であれば配位子の気化と白金ナノ粒子の凝集が進行してしまう高温領域( $\sim 700^\circ\text{C}$ )での加熱処理下でもタングステート部位が消失せず「分子壁」として機能し、白金ナノ構造の凝集が抑制されることが分かった。また、低温領域( $\sim 300^\circ\text{C}$ )での焼成処理により水溶性の新規白金-タングステート構造体が得られることを偶然見出ししており、得られた焼成体が可視光照射下での水からの水素製造に対して高い水素発生効率を示すことも確認した。一方、白金ナノ構造のさらなる利用効率向上を目指して、二核白金サイトを有するドーソン型ポリオキソメタレート ( $\text{Cs}_6[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]$ ; 以下、**Cs-Pt-2** と略す)および単核白金サイトを有するケギン型ポリオキソメタレート化合物 ( $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\{\text{Pt}(\text{Me}_2\text{ppz})\}_0\text{O}_{39}]$  ( $\text{Me}_2\text{ppz}$  = dimethylpiperazine); 以下、**TMA-Pt-3** と略す)を新規合成し、焼成処理前のサンプルではあるが、これらが二核白金化合物よりも高い光触媒活性を示すことを確認した【特願 2018-127351】。さらに、セルロースナノファイバー(以下、**CNF** と略す)の網目構造内に **Cs-Pt-1** を導入後、フリーズドライ-還元炭化処理を施すことで、ポリオキソタングステート部位の「分子壁効果」と **Cs-Pt-1/CNF** との「複合化効果」が相乗的に作用した **Pt-C** の作製にも取り組んだ。得られた試作品の電子顕微鏡観察結果では、**Cs-Pt-1** が **CNF** 全体に高分散担持されていることを確認しており、今後は、燃料電池用電極触媒、環境浄化触媒、有機合成用固体触媒等の分野への応用を進めていく予定である。

## 2. 実施内容および成果の説明

本研究課題を達成するために、下記 I.～III. のテーマについて研究を遂行し、研究成果を得たので報告する。

### I. 二核白金サイトを有するケギン型ポリオキソメタレートの焼成処理による白金-タングステート部位の構造変化および光触媒活性

二核白金サイトを有するケギン型ポリオキソメタレート ( $\text{Cs}_4[\text{SiW}_{11}\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2\text{O}_{39}]$ ) (図 1; 以下, **Cs-Pt-1** と略す) を空气中,  $300\sim 900^\circ\text{C}$  の温度範囲で焼成処理し, 得られた固体の組成および構造について元素分析, 熱分析, X 線光電子分光分析, 粉末 X 線回折分析, 核磁気共鳴分光分析, フーリエ変換赤外分光分析, 紫外可視分光分析, 電子顕微鏡観察等を用いて検討した。その結果, 低温度から高温へへの焼成処理の過程で, まず 2 個の白金サイトに配位していた 4 個のアンモニア分子が完全に気化(消失)し, その後, 白金ナノ粒子が形成することが分かった。

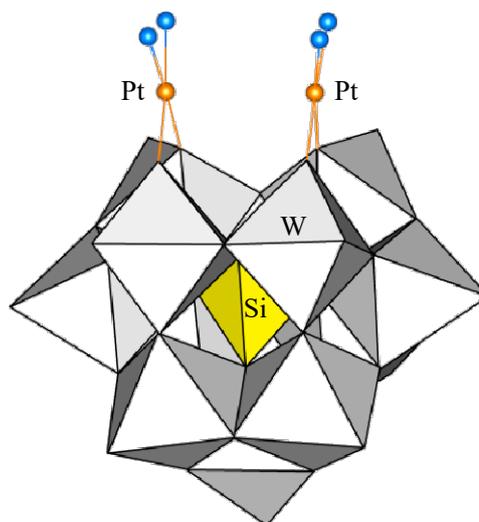


図 1. **Cs-Pt-1** の分子構造(多面体モデル)

一方, ポリオキソタングステート部位は, 昇温過程でセシウムタングステートへと構造変化していた。

空气中, 低温度域( $\sim 300^\circ\text{C}$ )での加熱処理によって, 水溶性の新規白金-タングステート構造体が単一種として得られることも偶然発見した(本焼成条件で得られた構造体を以下, **Cs-Pt-1-300C** と略す)。**Cs-Pt-1-300C** ( $0.6\ \mu\text{mol Pt}$ )を光触媒として用い, 酸化チタン存在下, 20w%メタノール水溶液からの可視光照射( $\lambda = \geq 400\ \text{nm}$ )による水素発生実験を行ったところ, 12 時間後の水素発生量は  $2003\ \mu\text{mol}$ , ターンオーバー数 ( $\text{TON} = 2[\text{発生した水素のモル数}]/[\text{触媒に含まれる白金のモル数}]$ )は 6676 に達し, 優れた水素発生効率を示すことも確認した。尚, 水素発生は未焼成サンプルを用いた場合にも観測されたが, 同反応条件下での 12 時間後の水素発生量は  $954\ \mu\text{mol}$ , TON は 3180 であり, 焼成処理後のサンプルのほうが高活性を示した。

$700^\circ\text{C}$  の高温域での加熱処理では(本焼成条件で得られた構造体を以下, **Cs-Pt-1-700C** と略す), 電子顕微鏡観察および粉末 X 線回折結果から, 数ナノオーダーの白金(0)ナノ粒子の形成が観測された(図 2 参照)。**Cs-Pt-1-700C** は高白金量(約 11wt%)かつ担体不使用でありながら,

均質なナノ粒径を維持しており、高い凝集抑制効果を発揮することが分かった。

## II. 二核白金サイトを有するドーソン型ポリオキソメタレートおよび単核白金サイトを有するケギン型ポリオキソメタレートの新規合成と光触媒活性

上述のように、Cs-Pt-1 を焼成処理することで、優れた光触媒活性を示す水溶性白金-タングステート構造体への誘導が可能であることや、タングステート部位の存在が白金ナノ粒子の凝集抑制に効果を発揮することなどを明らかにしてきた。

一方、このような Cs-Pt-1 の特異的な物性・機能は、無機配位子として用いる欠損型ポリオキソメタレートや出発原料として用いる白金錯体の種類に左右されることが分かってきた。

そこで、ドーソン型一次欠損ポリオキソメタレートを配位子として用いた二核白金化合物 ( $\text{Cs}_6[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]$ ; Cs-Pt-2) (図 3(a)) およびジクロロジメチルピペラジン白金(II) を出発錯体として用いた単核白金サイトを有するケギン型ポリオキソメタレート化合物  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\{\text{Pt}(\text{Me}_2\text{ppz})\}_3\text{O}_{39}]$  ( $\text{Me}_2\text{ppz}$  = dimethylpiperazine); TMA-Pt-3) (図 3(b)) の新規合成を行った。

得られた化合物は、元素分析、熱分析、核磁気共鳴分析、フーリエ変換赤外分光分析、紫外可視分光分析等のキャラク

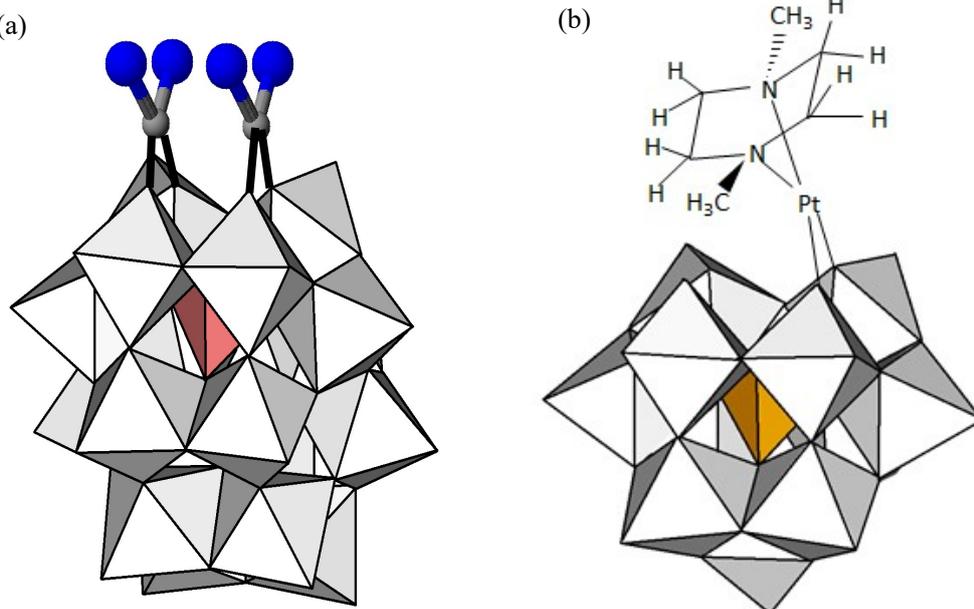


図 3. (a) Cs-Pt-2 および (b) TMA-Pt-3 の分子構造(多面体モデル)

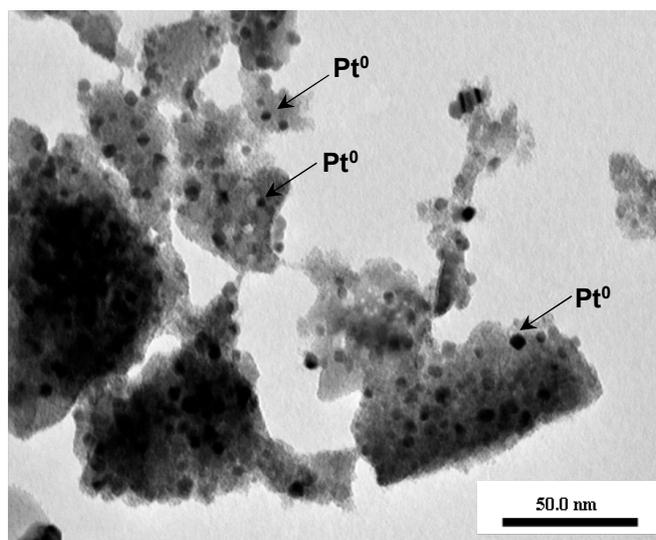


図 2. Cs-Pt-1-700C の TEM 写真

ゼーションにより，その組成および構造を決定した。現在，触媒活性評価を進めている途中ではあるが，少なくとも焼成処理前のサンプルについては両者とも，可視光照射下での水からの水素発生に対して **Cs-Pt-1** より高活性を示すことを確認している【C. N. Kato et al., *Catal. Today*, **2019**, *in press*; C. N. Kato et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *in press*; 特願 2018-127351】。

### III. セルロースナノファイバー三次元構造内への二核白金サイトを有するケギン型ポリオキシメタレート の導入と白金担持炭素材の創製

上記で得られた知見を基に，まずは **CNF** の一種である CeNF (Nanoforest®NC) および ChNF (BinFi-s®Chitosan) と **Cs-Pt-1** を水中に分散または溶解し，得られたゲル状固体をフリーズドライ還元炭化処理することで，**Pt-C** の試作品の作製を試みた(図 4 参照)。様々な条件下で調製を試みた結果，CeNF と ChNF を混合して用いることで，**CNF** の三次元網目構造内に **Cs-Pt-1** を導入できることが分かった。

電子顕微鏡観察結果では，**Cs-Pt-1** が **CNF** 全体に高分散担持されていることも確認している。現在，元素分析，熱分析，赤外・近赤外分光分析，核磁気共鳴分析，可視紫外分光分析，表面積・細孔径分布測定等によるキャラクタリゼーションを進めており，得られたデータの解析から白金ナノ構造を厳密に決定していく予定である。

本製造法は，従来技術では白金の凝集が進行するため利用することができなかった高温加熱処理による「白金種の還元とナノ粒子化」を「**CNF** の炭化」と同時に行うことで **Pt-C** を簡便に製造できる画期的な技術と言える。今後は，燃料電池用電極触媒，環境浄化触媒，

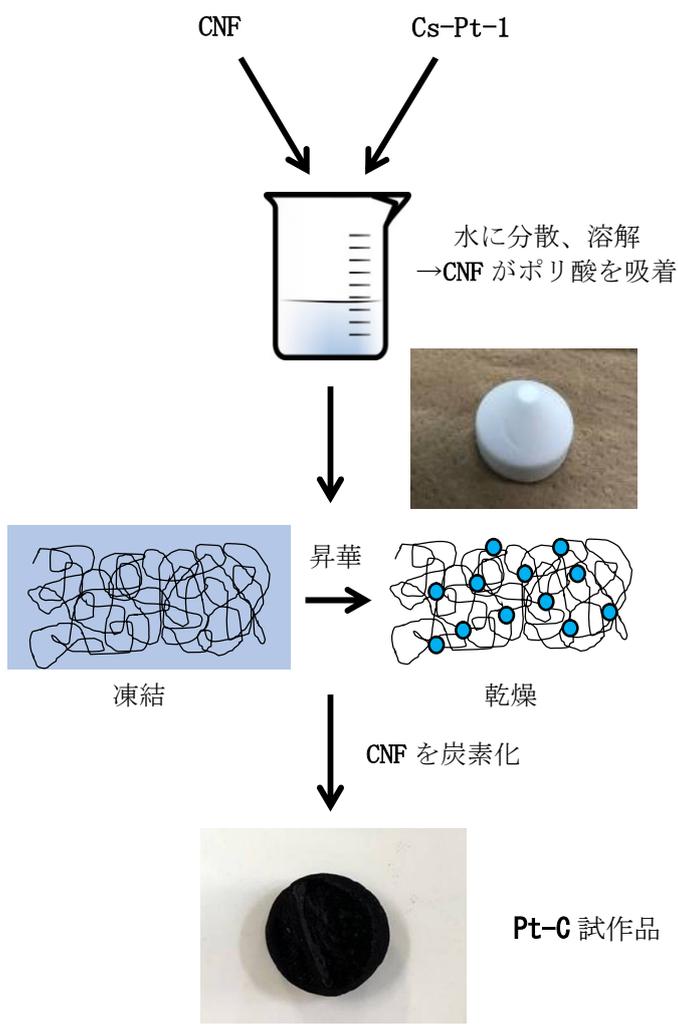


図 4. **Cs-Pt-1/CNF** 複合化による **Pt-C** 試作品の作製

有機合成用固体触媒等の分野への応用を進めていく予定である。

#### 【発表論文】

1. Chika Nozaki Kato, Shunsaku Suzuki, Takayuki Mizuno, Yuki Ihara, Akihiro Kurihara, and Shunpei Nagatani, “Syntheses and Characterization of  $\alpha$ -Keggin- and  $\alpha_2$ -Dawson-type Diplatinum(II)-coordinated Polyoxotungstates: Effects of Skeletal Structure, Internal Element, and Nitrogen-containing Ligand Coordinated to the Platinum Center for Hydrogen Production from Water under Light Irradiation”, *Catal. Today*, **2019**, *in press*.
2. Chika Nozaki Kato, Shunpei Nagatani, and Takayuki Mizuno, “Synthesis, Characterization, and Stability of  $\alpha$ -Keggin-type Polyoxotungstate-coordinated Mono-platinum(II) Complex”, **2019**, *in press*.

#### 【特許】

1. 加藤知香、ポリオキソメタレート化合物及びその製造方法、ポリオキソメタレート化合物の焼成体、並びに、反応触媒、特願 2018-127351.