

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：17501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600028

研究課題名(和文) サブナノ白金クラスターを生み出す膨張化炭素繊維 - 燃料電池用電極と抗癌剤への展開

研究課題名(英文) Dendrons embedded on ExCFs producing subnano Pt-clusters

研究代表者

石川 雄一 (ISHIKAWA, YUICHI)

大分大学・工学部・教授

研究者番号：30184500

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、グラファイトやカーボンナノチューブなどの炭素材料よりも表面に含酸素官能基を多く含む膨張化炭素繊維ExCFsを利用してサブナノサイズの金属クラスターを生成可能なデンドロンを固定化し、そこにPtイオンを配位させた後、還元処理を施すことでサブナノ白金クラスターを炭素繊維上に固定する方法の確立を行った。具体的には、金属イオンの配位サイトに富むが熱分解しやすいPAMAMと、剛直な芳香環により耐熱性が高いDPAをExCFs上に固定化した。さらにその耐熱性調査とクラスターの粒子径評価、電極評価を行った。芳香環デンドリマーDPAの系で単分散かつサブナノサイズのPtクラスターが多く確認出来た。

研究成果の概要(英文)：Exfoliated carbon fibers, ExCFs, obtained from the oxidation of carbon fibers contains lots of functional oxygen groups such as -OH and -COOH. Herein we synthesize the two kinds of dendrons; PAMAM and DPA; embedded on ExCFs on which enclosed subnano sized Pt(0) clusters are included. The PAMAM-dendron@ExCFs shows less thermal stability compare to the DPA@ExCFs in TA analysis. The Pt(0) clusters on the ExCFs were prepared by complexation with Pt ions followed by the reduction with NaBH₄. We are evaluating the [Pt@Dendron]@ExCFs as an oxygen electrode of a fuel cell.

研究分野：有機化学

キーワード：サブナノ白金 ナノ炭素 膨張化炭素繊維 デンドロン 燃料電池電極 熱安定性 還元

1. 研究開始当初の背景

① サブナノ金属粒子

山元らは配位性 dendrimer を鑄型として、多様なサイズのサブナノ金属粒子を作り出す手法を確立している。また、0.9 nm の白金 12 量体が、それよりも大きな白金粒子と比較して予想外の優れた酸素の還元反応性を示すことを確認している (*Nature Chem.*, 2009, 397)。Dickson らは金原子 8 量体 (*J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 7780) の蛍光特性を示している。さらに、田中らは、PAMAM dendrimer 配位場中でより小さな白金 5 量体を調整し、金のサブナノクラスターよりも高輝度の蛍光特性を利用して光学顕微鏡で細胞観察している (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 431)。

② 膨張化炭素繊維 Exfoliated Carbon Fibers : ExCFs の反応性の向上

電導性の炭素繊維は、化学修飾可能な官能基が極端に少ない。協力者の豊田は、酸化処理後の炭素繊維を急速加熱処理で膨張化させた結果、数 $\mu\text{mol/g}$ もの含酸素官能基が存在することを確認した (*J. Phys. Chem. Solids*, 2004, 109)。さらに、**申請者は、この膨張化炭素繊維 ExCFs の官能基量を数倍に増やす方法を確立した**。また、その官能基を利用して白金系抗ガン剤を固定化し、優れた抗ガン能を骨髄ガン細胞試験で認めた (申請者ら、特願 2012-234104)。

2. 研究の目的

白金原子の 28 量体は 1.0 nm の粒子径を持つ。これよりも大きな数ナノメートル径の白金ナノ粒子分散体の触媒研究は非常に多い。しかし、蛍光等の量子サイズ効果が発現する径 0.5 nm 以下のサブナノ金属クラスター (図 2) の活用は、工夫された調整が必要なため限られている。

本研究の目的は、サブナノ白金クラスター (5~12 量体) を生み出す dendron の炭素繊維上への固定化技術の開発を行い (図 1)、再利用可能なサブナノ金属クラスターを簡便に合成する新手法 (図 3) につなげることにある。これらを踏まえ、充放電耐久性に優れて、白金含有率が低くても優れた酸素還元反応を示す燃料電池電極などの開発に展開する。

3. 研究の方法

- (1) 膨張化炭素繊維 ExCFs へのアミン系 PAMAM dendron 配位子の固定化と、サブナノ白金クラスター生成条件の最適化 — 世代数、還元条件とクラスターサイズの関係を確認にする。
- (2) 「dendron@炭素繊維」電極を用いたサブナノ白金クラスターを何度も作成できるシステム (図 3) のための電気還元条件、電極作成条件、白金クラスター交換配位子選定を確立する。

4. 研究成果

本研究では、グラファイトやカーボンナノチューブなどの炭素材料よりも表面に含酸素官能基を多く含む膨張化炭素繊維 ExCFs を利用してサブナノサイズの金属クラスターを生成可能な dendron を固定化し、そこに Pt イオンを配位させた後、還元処理を施すことでサブナノ白金クラスターを炭素繊維上に固定する方法の確立を行った。具体的には、金属イオンの配位サイトに富むが熱分解しやすい PAMAM と、剛直な芳香環により耐熱性が高い DPA を ExCFs 上に固定化した。さらにその耐熱性調査とクラスターの粒子径評価、電極評価を行った。

ExCFs 上の官能基を利用しアミノ基を導入し、それに対してアクリル酸メチルをマイケル反応させる。次いで、エチレ

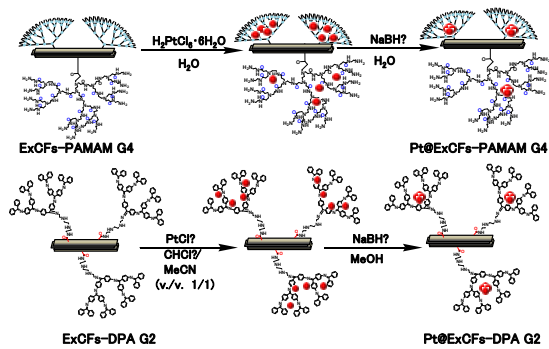


図1. 今回調整した2種の金属配位性 dendron を持つ ExCFs と、錯化した Pt イオンの還元による [Pt@ dendron]@ ExCFs の合成。

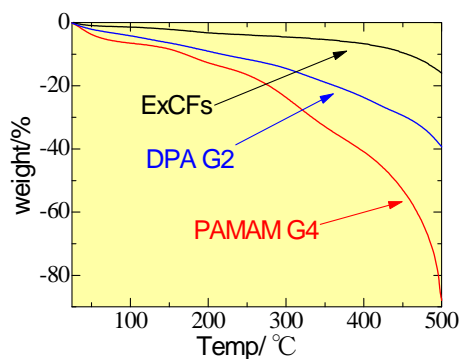


図2. 芳香環を持つ DPA 型 dendron を固定化した ExCFs は、PAMAM 型 dendron の ExCFs よりも加熱による重量減少の割合と減少開始温度において熱安定性に優れていることが判る。TG 分析。

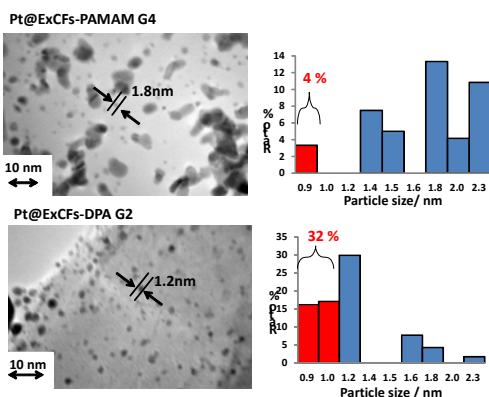


図3. TEM による Pt 粒径の評価。赤のサブナノ粒子の存在を確認した。Dendron の種類により粒径分布が異なる。

ンジアミン処理により1世代目の dendron を得る。これらの反応を第4世代まで繰り返すことで PAMAM 型 dendron を持つ ExCFs-G4.0 を合成した(図1)。ExCFs-G4.0 の水分散液の pH 測定を行ったところ世代を重ねるごとに pH が上昇し、具体的には 4.56 から 9.54 まで上がった。高世代 dendron 中のアミン部位の存在が判る。また、収束法により DPA dendron を ExCFs に固定化した(図1)。これらの熱分析(昇温)を行ったところ、原料の ExCFs と異なり、PAMAM を固定化した ExCFs-G4.0 の TG 分析で、400°C までで 40% 重量減少を示すのに対し、DPA 型は 25% 重量減少であった。原料の ExCFs は 400°C までの昇温で 10% の重量減少であることを考えると、固定化された dendron の耐熱性の差が明確である。

この2種類の dendron に Pt イオンをそれぞれ配位された後に、還元剤である $NaBH_4$ を添加し、Pt@ExCFs-PAMAM G4 と Pt@ExCFs-DPA G2 を得た(図1)。Pt@ExCFs-PAMAM G4 と Pt@ExCFs-DPA G2 について、TEM 観察から Pt 粒子サイズを評価した。Pt の還元は XPS 分析からイオンではなく、ゼロ価の金属として存在することを確認した。図3の TEM 画像よりクラスターを保持した芳香環の dendron Pt@ExCFs-DPA G2 で粒子径 1 nm 付近のクラスターが 50% 以上存在していて、且つ単分散に近い状態であった。これは ExCFs 上に結合している dendron の構造が揃っているため、粒子径にバラつきがあまり見られなかったためであると推測した。

次に Pt@ExCFs-PAMAM G4 の電極評価として、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定で Pt の有効表面積(ECA)を算出し、回転ディスク電極(RDE)法で比活性と質量活性を算出し、それらを比較し

た(表 1)。

芳香環デンドリマーDPA の系で単分散かつサブナノサイズのPtクラスターが多く確認出来た。しかしながら、PAMAM系よりも表面積と比活性の値が低かった。これはDPAがPAMAMよりも耐酸性(HClO₄)に乏しいため、電気化学測定の中でデンドロンが分解し、白金同士が凝集したため、表面積と比活性の値が低下したと考えている。

表 1. CV と Hydrodynamic Voltammetry から算出した酸素燃焼電極としての表面積、比活性と質量活性。

	表面積 m ² /g	比活性 μ A/cm ²	質量活 性 A/g
Pt@PAMAM @ExCFs	56.2	313	175
Pt@DPA @ExCFs	45.5	92	80

まとめ： 今回の取組で図 1 に示す 2 種のデンドロンを固定化した ExCFs を調整し、その配位サイトでサブナノ～ナノサイズの Pt 粒子を固定化した。現在、これらの燃料電池酸素電極としての評価と、抗がん剤を固定化した ExCFs の評価を継続中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① K. Nobuoka, S. Kitaoka, T. Yamauchi, T. Harran, Y. Ishikawa, Photoresponsive Ionic Liquids with an Azobenzene Moiety, Chemistry Letters, 査読有、 Vol. 45, 2016, 433-435.

DOI : 10.1246/cl.160048

② S. Kitaoka, K. Nobuoka, J. Miura, Y. Ishikawa, First Observation for Dynamic Solvent Effect in Ionic Liquids, Chemistry Letters, 査読有、 Vol. 45, 2016, 385-387.

DOI : 10.1246/cl.151169

[学会発表] (計 4 件)

①杉本和重、信岡かおる、豊田昌弘、石川雄二、ナノ白金を固定化したデンドロンを持つ膨張化炭素繊維の合成と燃料電池酸素電極としての評価、第 24 回ポリマー材料フォーラム、2015/11/26-27、タワーホール船堀 (東京都、船堀)

②杉本和重、信岡かおる、豊田昌弘、石川雄二、サブナノ白金クラスターを持つ膨張化ナノ炭素繊維をコアとするデンドリマーの合成、第 45 回繊維学会夏季セミナー、2015/7/29-31、北九州国際会議場 (福岡県北九州市)

③杉本和重、信岡かおる、豊田昌弘、石川雄二、サブナノ白金クラスターを産み出すデンドロンを持つ膨張化ナノ炭素繊維の合成、第 52 回化学官連支部九州大会、2015/6/27、北九州国際会議場 (福岡県北九州市)

④杉本和重、信岡かおる、豊田昌弘、石川雄二、サブナノ白金クラスターを産み出すデンドロンを持つ膨張化ナノ炭素繊維の合成、第 64 回高分子学会年次大会、2015/5/29-5/31、札幌コンベンションセンター (北海道、札幌)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 雄一 (ISHIKAWA, Yuichi)

大分大学・工学部・教授

研究者番号： 3 0 1 8 4 5 0 0

(2) 研究分担者

信岡 かおる (NOBUOKA, Kaoru)

大分大学・全学研究推進機構・講師

研究者番号： 1 0 3 9 8 2 5 8

(3) 連携研究者

なし