

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02526

研究課題名(和文)酸化グラフェン層間を利用した合金ナノシートの調製とそれらの触媒反応への応用

研究課題名(英文) Development of alloy nanosheet catalysts using interlayers in stacked graphene oxide

研究代表者

竹中 壮 (Takenaka, Sakae)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：10302936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属は様々な化学反応の触媒として利用されている。しかし貴金属は高価であるため、貴金属の触媒作用改善が求められる。貴金属の触媒作用向上には、他の金属との合金化による電子構造制御や、ナノスケール化による構造制御が有効である。一方で貴金属の触媒活性は、貴金属試料の表面原子の配位不飽和度に強く依存するため、表面原子の配位不飽和度制御が求められる。本研究では、配位不飽和度が均一なナノスケール材料であるナノシートに注目し、貴金属および貴金属合金のナノシート化を試みた。その結果、Pt、Rh、Pt系合金などのナノシート化に成功した。また得られたナノシート試料は、球状のナノ粒子と比べ高い触媒活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石資源に依存した現行のエネルギー社会から、水素などを利用する新しいエネルギー社会への移行が求められる。その際に触媒が果たす役割は大きい。多くの化学反応で貴金属が触媒活性成分として利用されるが、貴金属は埋蔵量が少なく、また埋蔵地域も限られるため、貴金属触媒の触媒作用を正しく理解し、そのうえで貴金属の触媒活性向上が求められる。本研究では、貴金属の触媒作用を正しく理解するために有効な貴金属系ナノシートの調製に成功した。これらナノシートの触媒作用を検討することで、表面原子の配位不飽和度が関与しない触媒作用を評価できる。

研究成果の概要(英文)：Precious metals are used as catalysts for various chemical reactions. However, since precious metals are expensive, there is a need to improve their activity. In order to improve the catalytic activity of precious metals, controlling the electronic structure are being considered. On the other hand, the catalytic activity of precious metals strongly depends on the degree of coordination unsaturation of the surface atoms of the precious metal sample, so it is necessary to control the degree of coordination unsaturation of the surface atoms. In this study, we focused on nanosheets, which are nanoscale materials with a uniform degree of coordination unsaturation. We succeeded in making nanosheets of Pt, Rh, Pt-based alloys, etc. The obtained nanosheet samples also showed higher catalytic activity compared to spherical nanoparticles.

研究分野：触媒化学

キーワード：Ptナノシート

1. 研究開始当初の背景

貴金属は石油精製、環境浄化など様々な反応の触媒活性成分として利用されている。例えば固体高分子形燃料電池 (PEFC) の両極でカーボンブラック上に担持された直径数ナノメートルの Pt 粒子が触媒として利用されている。しかし貴金属は高価であるため、貴金属使用量低減が求められている。先述した PEFC でも多量の Pt がカソードで利用されており、燃料電池自動車のコスト高の一因になっている。貴金属使用量の低減法として、異種原子との合金化およびナノスケール化が検討されている。貴金属と異種原子との合金化により貴金属の電子構造は変化し、その結果、触媒作用が変化する。貴金属の触媒作用は、貴金属のフェルミレベル (d バンドセンター) 近傍の軌道と、反応分子の HOMO (最高占有軌道) および LUMO (最低空軌道) 間の相互作用によるものが多い。そのため貴金属の d バンドセンター位置を制御できれば、所望の触媒作用を発現させることが可能になる。貴金属の d バンドセンター位置を変化させる方法の 1 つに異種原子との合金化がある。貴金属と異種原子が合金化することで新たなバンド構造が形成されるため、これにより貴金属の d バンドセンター位置が変化する。一方貴金属のナノスケール化は、触媒中での貴金属表面の露出率向上が目的である。例えば 2 原子厚さの貴金属ナノシートが調製できれば、貴金属原子の表面露出率 (貴金属利用率) は 100% になり、貴金属使用量の低減に貢献できる。これに加えてナノスケール化による貴金属の電子構造変化も予想され、貴金属の触媒作用向上も期待できる。

このように触媒中に含まれる貴金属の使用量低減には、貴金属の合金化およびナノスケール化が効果的である。これらの考えのもと、様々な貴金属および貴金属系合金ナノ粒子が触媒反応に供され、それらの触媒作用が検討されている。しかしこれらの研究で得られた貴金属の触媒作用は、合金化とナノスケール化以外に、触媒の最表面構造にも大きく依存する。例えば、酸性電解質中での酸素還元反応に対して Pt は高活性を示すが、その活性は Pt の配位不飽和度に強く依存する。具体的には配位不飽和度の高いステップ、コーナー位置の Pt に比べ、配位不飽和度の低いテラス部の Pt は酸素還元反応に高い高活性を示す。そのため貴金属やそれらを含む合金触媒の触媒作用向上には、合金化による電子構造変化の理解、ナノスケール化による幾何学的構造変化の理解に加えて、表面原子の配位不飽和度が制御された触媒調製法の開発が重要と考える。

2. 研究の目的

貴金属の触媒作用向上には、貴金属の合金化とナノスケール化が重要であるが、これらと触媒作用の関係を明確にするには、貴金属ナノ構造体の表面原子の配位不飽和度制御が必要であり、我々は貴金属系試料のナノシート化が有効と考える。単結晶金属ナノシート表面を構成する原子のほとんどは、テラス部に存在するため、表面原子の配位不飽和度を均一にすることができる。しかし貴金属および貴金属系合金から構成される単結晶ナノシートの調製法は確立されていない。金属は方向性をもたない金属結合から構成されるため、貴金属が自発的に異方成長し、ナノシートが生成することは期待できない。そこで貴金属や貴金属系合金の触媒作用の理解に向けて、貴金属系合金ナノシートの調製法開発が必要と考え、本研究では各種金属および合金ナノシート調製を試みた。

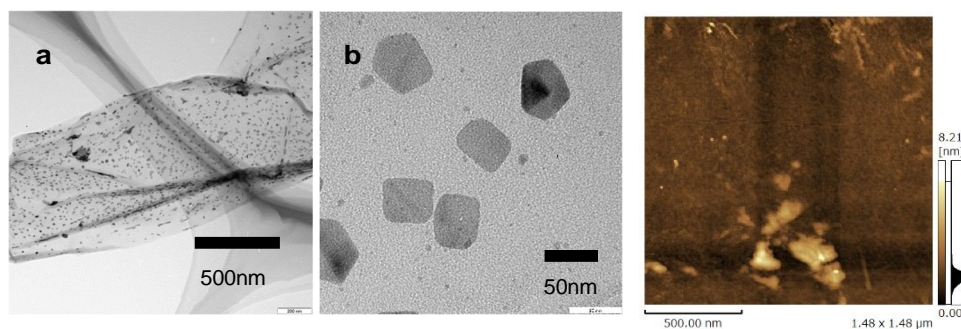


図 1. Pt ナノシートの TEM 像 (a, b) と AFM 像 (c).

3. 研究の方法

我々は積層した酸化グラフェン層間を利用して Pt ナノシートを調製している。この調製法では積層した酸化グラフェンが有する 2 次元ナノ空間に塩化 Pt 酸水溶液を浸漬し、これらをナノ空間内で金属 Pt に還元することで Pt ナノシートを調製する。具体的には、疎水性のシクロヘキサン内に塩化 Pt 酸水滴をごく少量加え、ここに乾燥した酸化グラフェン積層体を加え激しく攪拌する。これにより塩化 Pt 酸水滴はシクロヘキサン内で細かく分裂し、小さくなった塩化 Pt 酸水滴が積層した酸化グラフェンが有するナノ空間内に移動する。これは酸化グラフェン上に

エポキシ基や水酸基などの含酸素官能基が存在するため、酸化グラフェンが形成するナノ空間が親水性であるためである。この試料をオートクレーブ内、シクロヘキサン中で 160 程度に加熱することで、塩化 Pt 酸が金属 Pt に還元され、この際に金属 Pt はナノシートの形状となる。図 1 には調製した Pt ナノシートの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示した。大きき数マイクロメートルのナノ構造体が確認できるが、それは酸化グラフェンで、酸化グラフェン内に大きき 10~50 nm 程度の構造体が確認できる。(b)に酸化グラフェン上に存在するナノ構造体の TEM 像を示したが、これらのナノ構造体のコントラストが低く、またコントラストが比較的均一であることから、酸化グラフェン内に存在するナノ構造体はナノシートであると考えられる。またこの試料の X 線回折を測定したところ、面心立方構造の金属 Pt に由来する回折線のみが確認された。よって図 1 に示したナノ構造体は金属 Pt ナノシートをいえる。さらにナノ構造体を原子間力顕微鏡 (AMF) により観察した。その結果を図 1 (c) に示しているが、AFM 像でもナノシート構造体が確認でき、それらの厚さは 2~5 nm 程度に分布した。このように本方法により Pt ナノシートが調製できる。さらにこの方法を利用して、Pt 以外の貴金属ナノシートおよび Pt 系合金ナノシートの調製を試みた。

4. 研究成果

図 2 には、積層した酸化グラフェン層間を利用し、 $RhCl_3$ 水溶液および $PdCl_2$ 水溶液から調製した試料の TEM 像を示した。なおこれらの試料はオートクレーブ内 180 で加熱することで調製した。 $RhCl_3$ から調製した試料の TEM 像内 (図中(a)) には、Pt ナノシートと同様に大きき 20~50 nm 程度のナノシート構造体が確認でき、この試料の XRD パターンは金属 Rh と一致した。よって本方法で Rh ナノシート調製は可能といえる。一方 $PdCl_2$ から調製した試料では、大きき 2~3 nm 程度の球状粒子が確認でき、この試料の XRD パターンでは結晶化した化合物による回折線は得られなかった。よって我々が開発した調製法では金属 Rh ナノシートは調製できるものの、Pd はナノシート化できないといえる。積層した酸化グラフェン層間に Pd 種が入っていることから、オートクレーブ内 180 程度での還元では塩化 Pd は金属 Pd に還元できなかったと思われる。塩化 Pd に対する還元剤をオートクレーブ内に共存させることで、Pd 種の還元が可能になるとされる。

次に $RhCl_3$ と $PdCl_2$ の混合水溶液を利用してナノシート調製を試みた。その試料の TEM 像も図 2 に示している。TEM 像 (c) から大きき 20~50 nm 程度のナノシート構造体が確認できた。またここで観察されたナノシート構造体の構成元素を明らかにするために、Pd と Rh の元素マッピングを測定した。その結果も図 2 に示しているが、像 (d) 内で赤い部分には Pd が、像 (e) 内の緑の部分に Rh が存在する。図から Pd が存在する部分と、Rh が存在する部分が一致しており、それらの部分が 2 次元に拡がって存在していることがわかる。またこの試料の XRD パターンを測定したところ、金属 Rh とも金属 Pd とも異なる位置に回折線が確認できた。以上の結果より、積層した酸化グラフェン層間内で Pd-Rh 合金ナノシートが生成していると考えられる。Pt カチオンあるいは Rh カチオンのみを酸化グラフェン層間に閉じ込め、それらをオートクレーブ内で加熱すると、金属 Pt および金属 Rh ナノシートが生成したのに対し、この調製条件で Pd カチオンは金属 Pd に還元されなかった、一方で Pd カチオンと Rh カチオンの共存下では、同条件下でもこれらのカチオンは還元され、合金ナノシートが生成した。したがって、酸化グラフェン層間内で先に生成した金属 Rh が触媒となり、Pd カチオンが金属 Pd に還元され、これらの合金ナノシートが生成したと考えている。

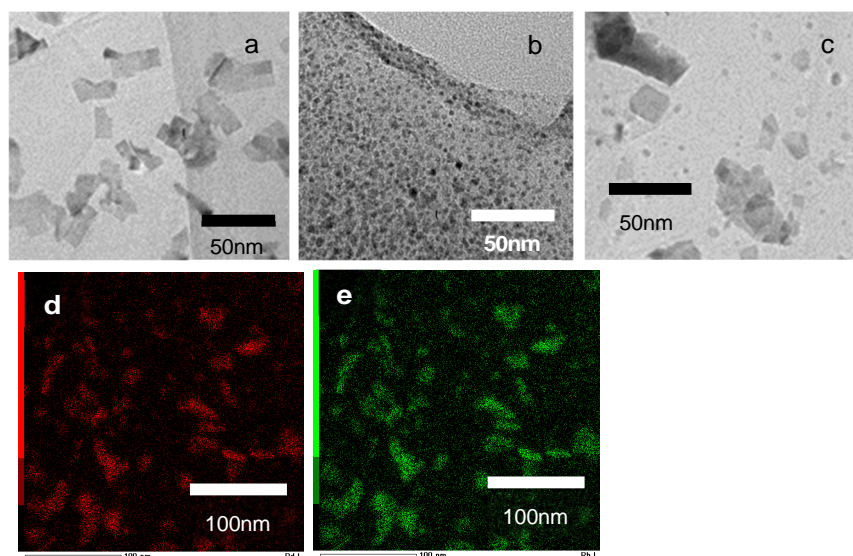


図 2 . 酸化グラフェンと各種金属カチオンから調製した試料の TEM 像と、Pd と Rh の元素マッピング像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 G. Inoue and S. Takenaka	4. 巻 50
2. 論文標題 Design of interfaces and phase interfaces on cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 136-143
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.200649	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 高柴涼，鈴木智博，竹中壮
2. 発表標題 ニオブおよびタンタル酸化物ナノシート担持白金ナノ粒子の触媒作用検討
3. 学会等名 第12回触媒科学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高柴涼，鈴木智博，竹中壮
2. 発表標題 ニオブおよびタンタル酸化物ナノシートを担体に利用したPtナノ粒子触媒の開発
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryo Takashiba, S. Takenaka
2. 発表標題 Improvement of durability of carbon-supported platinum catalysts for PEFC cathodes by addition of tantalum oxide
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 山下弘巳, 吉田寿雄, 田中庸裕, 竹中 壮, 森浩亮, 朝倉博行, 西山覚, 堀内悠, 山本旭, 池永直樹, 福康二郎, 竹内雅人, 八尋秀典, 松岡雅也, 本倉健, 水垣共雄, 古南博, 吉田朋子, 大西洋, 市橋祐一, 岡本昌樹, 亀川孝ら	4. 発行年 2022年
2. 出版社 講談社	5. 総ページ数 292
3. 書名 固体表面のキャラクタリゼーション	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------