

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18939

研究課題名(和文)有機分子基板に均一担持した金属間化合物ナノクラスター電極触媒の精密創製と活性評価

研究課題名(英文) Fabrication and activity evaluation of electrode catalysts with intermetallic compound nanoclusters uniformly supported on organic molecular substrates

研究代表者

中嶋 敦 (Nakajima, Atsushi)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：30217715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：気相合成したパラジウムや白金ナノクラスター、ならびに、白金とテルビウムの合金のナノクラスターを精密に原子数、組成を単一化して有機基板に蒸着し、酸素などの気体分子との反応性をX線光電子分光などによって評価した。有機分子の種類を電子供与性や電子受容性に変えることで、担持基板の電荷特性を変化させたところ、金属ナノクラスターの酸素気体との反応性が担持基板によって制御できることがわかった。この成果は、金属ナノクラスターの触媒活性に対する基板効果を、有機分子修飾によって均一化する意義として示したもので、構成金属原子数と組成が精密に制御された金属ナノクラスター担持触媒の新しい分子科学を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面に予め有機分子蒸着を施すことで担体表面上での均一性を向上させ、分子間相互作用によって触媒の表面拡散の抑制と適切な有機分子による電荷制御で、元素の複合化による合金化と併せて、ナノクラスター触媒の活性化を実現した。この研究は表面担持された合金ナノクラスターに対して基板の担持効果の位置づけを解明し、パラジウムや白金、および、その合金ナノクラスターの触媒作用機構を分子論に基づいて理解することに基礎を与えるものである。この成果によって、表面担持ナノクラスターの触媒活性を制御する方策の1つが得られたもので、パラジウムや白金などの希少元素に対して、少ない原子数のナノクラスター触媒が活用される道を拓いた。

研究成果の概要(英文)：Nanoclusters of palladium, platinum, platinum/terbium alloys were synthesized in a gas phase. After selecting the number of atoms and composition with a mass spectrometer, the nanocluster ions were deposited on a substrate pre-decorated by organic molecules. The electronic states were evaluated by x-ray photoelectron spectroscopy and by oxygen gas exposures. By changing the type of organic molecule to electron-donor or electron-acceptor, the charge states of the substrate were designed, resulting in that the reactivity of the nanoclusters against oxygen gas could be controlled by the supporting substrate. The result indicates the importance of the substrate effect; the catalytic activity of the deposited nanoclusters can be controlled by the organic molecule modification. This experimental approach opens up a new molecular science of nanocluster-supported catalysts, in which the number of constituent metal atoms and composition are precisely controlled on an organic substrate.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノクラスター電極触媒 金属間化合物 有機分子基板 担体表面

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

優れた活性と耐久性を有する触媒の創製は、エネルギーや環境の問題を克服するために重要な課題である。触媒の創製を反応分子のスケールでナノメートルサイズまで微細化することは、高効率化をもたらすばかりでなく、希少元素であっても利用できる範囲を拡げられる可能性をもつ。しかし、数個から数千個程度の原子の集合体であるナノクラスターの既報の合成法では原子数、組成が分布をもち、かつ、その担持状態にも不均一性が大きい。とりわけ、金属間化合物は、合金の中でも特性変化が著しく、高い触媒活性の発現が期待されるものの、溶液中の還元法では還元電位の元素ごとの差が大きいため集合体の形成が不均一になり、また、気相中のスパッタリングによる原子の共蒸着では、原子数の精密制御は極めて難しいという課題があった。

このため、ナノクラスター触媒の構造と触媒活性との相関について、精密化学合成された金属錯体の場合に比べて、とりわけ、金属間化合物の触媒では評価、解明が困難であるとされていた。それまでの研究では、表面担持された金属ナノクラスターは、触媒反応の条件下において担持表面上で拡散して凝集してしまうことも多く、担持構造を維持したまま触媒活性を得るための方法論が必要であった。多くの研究で明らかになっていたことは、金属ナノクラスターが表面基板の固定される場所は、金属清浄表面の表面欠陥やステップ、もしくは金属酸化物表面であり、ナノクラスター担持における制御性は必ずしも高くなかった。

ナノクラスターを精密合成して表面科学と連携させる研究は、2000 年前後から国内外で手がけられてきていた。金属ナノクラスターの触媒作用では、単核の金属錯体では見られない金属-金属結合に由来する触媒活性の発現が期待でき、さらに表面固定された担持触媒では、触媒の安定化と再利用の高度化期待されているものの、従来のナノクラスター合成および担持法では、サイズや構造に分布をもつため、触媒活性を有するナノクラスターのみを選択的に構築することが難しいとされていた。一方で、自動車の排気ガスの浄化やクロスカップリング反応の触媒には、パラジウム(Pd)元素が、燃料電池触媒には白金(Pt)元素が広く用いられ、これらはいずれも希少元素であることから、少ない原子数のナノクラスターによる触媒活用が希求されていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、既報の溶液還元法や原子共蒸着法での触媒作成の不均一性を解決するため、高出力インパルスマグネトロンスパッタリング(HiPIMS)による高強度ナノクラスター生成法を用いて、高い触媒活性が期待される金属間化合物などの合金ナノクラスターを対象に、構成原子数と組成を精密に分離して担体表面上に担持して触媒を創成する方法を構築することを、その目的とした。特に、担体表面上での均一性を達成するために担体表面に予め有機分子蒸着を施し、分子間相互作用の局所性によって触媒の表面拡散の抑制と適切な有機分子の選択することで、元素の複合化による合金化と併せて、ナノクラスター触媒の活性化を実現することを目指した。この研究の目的には、表面担持された合金ナノクラスターに対して、基板の担持効果を解明することを含んでおり、パラジウムや白金、および、その合金ナノクラスターの触媒作用機構を分子論に基づいて理解することこそが、表面担持ナノクラスターの触媒活性を制御する方策を得る上で重要であるとの発想に基づいている。

### 3. 研究の方法

本研究では、パルスマグネトロンスパッタリング(HiPIMS)法による高強度ナノクラスターイオン源によって非破壊選択的に単一サイズ、組成のナノクラスターを基板に蒸着させ、そのナノクラスター担持触媒を電極触媒などに利用する手法で研究を進めた。この手法では、予め有機分子を蒸着した基板を利用して、金属ナノクラスターを表面上に均一に単分散状態で担持し、さらに活性の時間的安定性を高めた。すなわち、金属ナノクラスターの大きさに合わせて有機分子を利用することによって、その相互作用の局在性を高めることが有効であると位置づけ、自己組織化膜も含めて、担持基板の多様化を進めた。

パラジウムナノクラスター担持触媒では、HiPIMS法で気相合成したナノクラスター負イオン  $\text{Pd}_n^-$  ( $n=4-60$ ) を四重極質量分析器を用いて単一サイズのナノクラスターに選別し、 $n$  型のフラレーン( $\text{C}_{60}$ )、もしくは、 $p$  型の *hexa-tert-butyl hexabenzocoronene* (HB-HBC:  $\text{C}_{66}\text{H}_{66}$ ) を 2 nm 相当修飾した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板上に 0.6 ML 程度蒸着した。このとき、 $\text{Pd}_n^-$  の基板への衝突エネルギーを 5 eV 以下とすることで、ナノクラスターの解離や基板への埋没を抑制したソフトランディング条件にて蒸着を行った。作製した試料は真空一貫で光電子分光装置に

搬送し、電荷、および、化学状態を X 線光電子分光(XPS; Mg K $\alpha$  線:  $h\nu = 1253.6$  eV)によって調べた。また、その触媒反応性を酸素分子との吸着反応性として、ナノクラスターのサイズごとに評価した。この試料に対して  $1 \times 10^{14}$  Langmuir ( $1 \times 10^5$  Pa  $\times$  40 h)の酸素分子を室温下で曝露し、表面担持させた Pd $_n$ の化学状態の変化を XPS にて追跡した。

白金合金ナノクラスター担持触媒では、電子供与性の高いテルビウム(Tb)原子を Pt $_n$  ナノクラスターにドーブした Pt-Tb ナノクラスター (Pt $_n$ Tb $_m$ )を対象として、単一組成の Pt-Tb ナノクラスターをグラッシーカーボン(GC)基板上に担持させ、その酸素還元反応の活性を評価した。HiPIMS 法によって気相合成した Pt $_n$ Tb $_m$  ナノクラスターの中から負イオンだけを選別し、目的のサイズの Pt $_n$ Tb $_m$ のみを四重極質量分析器にて原子 1 個単位で質量選別し、GC 基板上に 0.5 ML 程度ソフトランディングさせた。作製した蒸着試料を電極として、燃料電池の正極を模したセル中に回転ディスク電極(RDE)として導入し、300 rpm で回転させつつ電位掃引を行って ORR 活性を測定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) パラジウムナノクラスター担持触媒

図 1(a)に、C $_{60}$  基板とその上に Pd $_{13}$  を蒸着した基板(Pd $_{13}$ /C $_{60}$ )における、C 1s 内殻準位付近の XPS スペクトルを示す。C $_{60}$  基板(下)と比べて Pd $_{13}$ /C $_{60}$ (上)では C 1s のピーク位置が低束縛エネルギー側にシフトしており、Pd $_{13}$ の蒸着によって C $_{60}$  が負に帯電することがわかった。従って、このとき C $_{60}$ との電荷移動によって、Pd $_{13}$ は正電荷を帯びていると考えられる。一方、図 1(b)では、HB-HBC 基板(下)と比べて Pd $_{13}$ /HB-HBC(上)では C 1s のピーク位置が C $_{60}$  基板とは逆の高束縛エネルギー側にシフトしており、Pd $_{13}$ の蒸着によって HB-HBC は正に、Pd $_{13}$ は負に帯電することが有機基板の化学状態からわかった。

C $_{60}$  基板と HB-HBC 基板上の Pd $_n$  ( $n = 4 - 60$ )における Pd 3d $_{5/2}$ 内殻準位のピーク位置を測定したところ、どのサイズの Pd $_n$ においても C $_{60}$  上では HB-HBC 上よりも Pd 3d $_{5/2}$ のピークは、高束縛エネルギー側に観測され、C $_{60}$  上の Pd $_n$  がより正に帯電していることがわかった。したがって、図 1 の C 1s の XPS スペクトルから示唆された C $_{60}$  上の Pd $_n$  は正電荷を、HB-HBC 上の Pd $_n$  は負電荷を、保持していたことと矛盾しない。一般に、金属原子数が有限個の原子集団では、光電子放出後の正孔による束縛エネルギー増大効果のために、高エネルギー側にピーク位置がシフトすることが、終状態効果として知られており、酸化数の増大と区別しにくい。本実験では、どちらの担持基板においてもナノクラスターのサイズが大きくなるほど、バルクにおける Pd 3d $_{5/2}$ のピーク位置(335.1 eV)に漸近する傾向が観測された。これはクラスターサイズが大きくなるほど、終状態効果が薄れることとともに、Pd $_n$  への電荷移動量が有限であることを反映している。基板・サイズによって Pd $_n$ の束縛エネルギーが異なることは、ナノクラスターが有機基板上で凝集せずに担持できていることを示しており、電荷および分散性を制御した表面担持が達成できたことがわかった。

次に、 $1 \times 10^{14}$  Langmuir の酸素分子を曝露する前後の Pd $_{13}$ /C $_{60}$  における Pd 3d $_{5/2}$  準位付近の XPS スペクトルを図 2(a)に示す。酸素分子曝露前(赤)と後(青)において Pd 3d $_{5/2}$ のピーク形状に変化はなく、化学状態の変化は認められなかった(図 2(a), 下)。よって、C $_{60}$  基板上の Pd $_{13}$ の反応性は極めて低く、酸素分子と反応しないことがわかった。一方、図 2(b)の HB-HBC 基板上では、酸素分子曝露前(赤)と後(青)において Pd 3d $_{5/2}$ のピーク位置が高束縛エネルギー側にシフトし、Pd $_{13}$ が酸素分子と反応し酸化される様子が観測された。HB-HBC 基板上

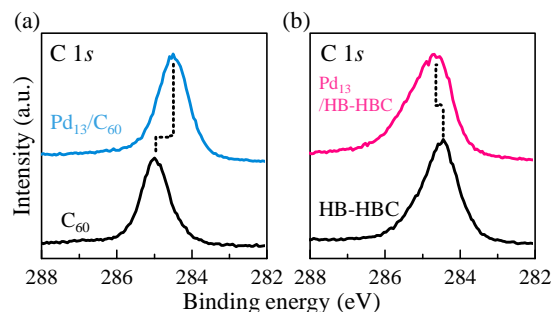


図 1. (a)Pd $_{13}$ /C $_{60}$  と(b) Pd $_{13}$ /HB-HBC における C 1s 内殻準位付近の XPS スペクトル

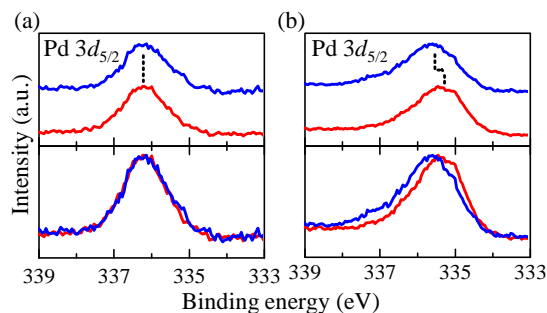


図 2. 酸素分子曝露前(赤)と後(青)の(a)Pd $_{13}$ /C $_{60}$  と (b) Pd $_{13}$ /HB-HBC における Pd 3d $_{5/2}$  内殻準位付近の XPS スペクトル

で Pd<sub>13</sub> が反応活性になるのは、Pd<sub>13</sub> が負電荷を帯びることで酸化の初期段階における酸素分子への電子供与が起りやすくなるためであると考えられる。

## (2) 白金合金ナノクラスター担持触媒

図3に Pt<sub>4</sub>Tb<sub>m</sub> (m = 0, 1, 2)、および白金標準試料(Pt Std.)の ORR 触媒反応における質量活性を A/g 単位で示した。質量活性はサイズによって異なることから、触媒活性がナノクラスターのサイズや組成に依存することがわかった。また、いずれの組成においても白金標準触媒(Pt Std.)よりも高い質量活性を示した。Tb 原子 2 個をドーブした Pt<sub>4</sub>Tb<sub>2</sub> ナノクラスターは、Pt の構成原子数が同じ Pt<sub>4</sub> や Pt<sub>4</sub>Tb<sub>1</sub> ナノクラスターよりも質量活性が低くなり、Tb のドーブ数が m=1 のときに質量活性が最も高くなることがわかった。これらの結果から、Pt に Tb をドーブし合金ナノクラスターを生成させることによって、Pt ナノクラスターの ORR 活性をさらに高められること、また、ドーブする Tb の原子数には適切な数が存在することがわかった。

一般に、4 電子還元反応である ORR においては、Pt 触媒に吸着した酸素分子が開裂する過程が速度論的に最も重要であり、この過程ではナノクラスター中の原子がより大きな負電荷をもつことによって、吸着した酸素分子に効率的に電子を供与する活性サイトとして機能して触媒反応が促進される。これまでの研究から、炭素基板に蒸着された Pt<sub>n</sub> ナノクラスター中では、負電荷を帯びた最表層の Pt 原子によって ORR 反応が促進することが示されている。この Pt 原子上の負電荷誘起は、電子供与性が高い異種金属元素との合金化によって、Pt-Tb ナノクラスター内の電荷分離によっても促進させていると考えられ、本研究はナノクラスター内の電荷分離の効果が触媒活性のつながることを示したものと位置付けられる。

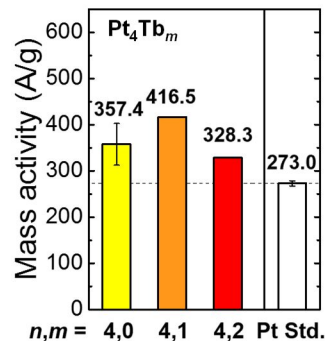


図3. Pt NC と Pt-Tb NC の ORR での質量活性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shibuta Masahiro, Huber Maximilian, Kamoshida Toshiaki, Terasaka Kazuya, Hatanaka Miho, Niedner-Schatteburg Gereon, Nakajima Atsushi	4. 巻 126
2. 論文標題 Size-Dependent Oxidative Stability of Silicon Nanoclusters Mixed with a Tantalum Atom	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4423 ~ 4432
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c10895	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 該当する
1. 著者名 Shibuta Masahiro, Inoue Tomoya, Kamoshida Toshiaki, Eguchi Toyoaki, Nakajima Atsushi	4. 巻 13
2. 論文標題 Al13- and B@Al12- superatoms on a molecularly decorated substrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1336
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-29034-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kamoshida Toshiaki, Shibuta Masahiro, Ohta Tsutomu, Eguchi Toyoaki, Nakajima Atsushi	4. 巻 126
2. 論文標題 Molecularly Designed Cluster-Surface Interaction for Halogen-like and Alkali-like Metal-Encapsulating Silicon Cage Superatoms on n- and p-Type Organic Substrates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10889 ~ 10899
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c02196	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 -
1. 著者名 Shibuta Masahiro, Nakajima Atsushi	4. 巻 804
2. 論文標題 Spectroscopic imaging of photoexcited states at a polycrystalline copper metal surface via two-photon photoelectron emission microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139909 ~ 139909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.139909	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 -

1. 著者名 Inoue Tomoya, Ichikawa Takumi, Matsunaga Kimika, Birumachi Ryuki, Nakamura Kanata, Nakajima Atsushi	4. 巻 169
2. 論文標題 Superatom Generation and Deposition of Alkali-like Ta <sub>16</sub> and Halogen-like Al <sub>13</sub> via Atomic Aggregation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 102511 ~ 102511
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac9a0a	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 -

1. 著者名 Shibuta Masahiro, Nakajima Atsushi	4. 巻 14
2. 論文標題 Two-Photon Photoemission Spectroscopy and Microscopy for Electronic and Plasmonic Characterizations of Molecularly Designed Organic Surfaces	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3285 ~ 3295
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.3c00043	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15件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Plasmonic Silver Nanoclusters for Sensitizing Surface Plasmon Polaritons Propagating at Buried Organic/Metal Interfaces
3. 学会等名 Symposium on Cluster Surface Interaction (CSI2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Nucleation and Growth of Small Atomic Aggregates into Superatom Nanoclusters
3. 学会等名 The 241st spring Electrochemical Society Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Oxidation Reactivities of Two Ta@Si16 and B@Al12 Superatoms on an Organic Substrate
3. 学会等名 Symposium on Size Selected Clusters (S3C) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 INOUE, Tomoya; NAKAJIMA, Atsushi
2. 発表標題 Study on the chemical reactivity of boron-doped aluminum nanoclusters supported on organic surfaces
3. 学会等名 第37回化学反応討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 SHINOMIYA, Koh; INOUE, Tomoya; NAKAJIMA, Atsushi
2. 発表標題 Electronic states and reactivities of palladium nanoclusters on organic substrates
3. 学会等名 第37回化学反応討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市川 琢己, 寺坂 一也, 中嶋 敦
2. 発表標題 8,9族原子内包シリコンケージナノクラスターの有機表面上における化学的特性
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 溝口 凱斗, 井上 朋也, 洪田 昌弘, 中嶋 敦
2. 発表標題 有機基板上にソフトランディングさせた単一サイズ銀ナノクラスターの局在表面プラズモン共鳴
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松永 季実果, 中嶋 敦
2. 発表標題 燃料電池正極の酸素還元反応におけるPt-Tb合金ナノクラスター触媒の活性評価
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 美留町 竜輝, 松永 季実果, 中嶋 敦
2. 発表標題 単一組成の白金パラジウム合金ナノクラスターを電極触媒とする酸素還元反応における活性評価
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 洪田昌弘, 中嶋敦
2. 発表標題 二光子光電子顕微分光による電子励起状態の局所観測
3. 学会等名 第16回 表面・界面分光ロスコピー 2022
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 中嶋敦, 渋田昌弘, 井上朋也
2. 発表標題 気相ナノクラスターを用いた機能表面科学の開拓
3. 学会等名 第16回 表面・界面スペクトロスコピー 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 朋也, 渋田 昌弘, 中嶋 敦
2. 発表標題 有機基板とサイズによる表面担持されたアルミニウムナノクラスターの反応性制御
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 四ノ宮 康, 井上 朋也, 中嶋 敦
2. 発表標題 有機分子基板上に担持したパラジウムナノクラスターの電荷状態と反応性
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Superatom Chemistry of Metal-Encapsulating Silicon Cage Nanoclusters
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井上朋也、中嶋 敦
2. 発表標題 有機表面上に担持された13族超原子の化学的反応性
3. 学会等名 日本化学会 第102 春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ <a href="http://chem.keio.ac.jp/nakajima-lab/index.html">http://chem.keio.ac.jp/nakajima-lab/index.html</a>
--

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
---------	---------