

令和 5 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18978

研究課題名(和文)構造制御0価希土類金属系ナノ構造体のボトムアップ創製法開拓

研究課題名(英文) Cultivation of bottom-up preparation method for size-regulated nanocomposites with zero-valent rare-earth metals

研究代表者

邨次 智 (Muratsugu, Satoshi)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：20545719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、構造(晶系・粒径)・組成制御を達成した0価希土類金属系ナノ構造体のボトムアップ創製法の確立とその物性開拓を目的とし、特に白金(Pt)-0価希土類金属(Ln)-合金ナノ粒子の創出と物性開拓に注力した。(1)酸素原子非含有のPt, Ln金属錯体を前駆体とし、厳密な酸素遮断下で還元する、(2)多孔性の炭素担体を用いる、ことにより、Ln酸化物生成を可能な限り抑制し、且つ粒径分布の狭いPt-Ln合金ナノ粒子(Ln: La, Gd)の調製に成功した。両者ともに、其々ほぼ同粒径の多孔性炭素担体担持Ptナノ粒子と比較して、酸素還元反応に高い比表面積活性、比質量活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した粒径分布を抑制したPt-Ln合金ナノ粒子の調製手法は、遷移金属はPtに限ることなく、希土類金属はLa, Gdに限ることなく適用可能な汎用性の広い手法であり、未知の組成、構造の合金ナノ粒子材料を生み出すことが期待される。今回調製に成功したPt-Ln合金ナノ粒子は、酸素還元反応高活性化の因子解明も踏まえて、高活性・高耐久性電極触媒調製に向けての設計指針提供が可能と期待される。燃料電池電極触媒への展開が実現できれば、貴金属/希土類金属の有効利用、エネルギーの有効利用に資することが期待でき、地球環境問題の解決にも大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to investigate the bottom-up preparation method and properties of zero-valent lanthanide (Ln) metal nanocomposites, and the preparation of size-regulated, single-phase platinum (Pt) and zero-valent Ln alloy nanoparticles (NPs) was particularly focused on. By introducing two methods (1) the usage of Pt and Ln metal complex without O atoms to suppress the formation of Ln oxides, and (2) the usage of mesoporous carbon support to regulate the NP size, and Pt-La/Gd alloy NPs of narrow size distributions were selectively prepared, whose structures were characterized by XRD, TEM, HAADF-STEM-EDS, XAFS, and XPS. The catalytic oxygen reduction reaction activity of the prepared Pt-Ln and Pt-Gd NPs were found out to be larger than those of Pt nanoparticles of similar size distributions, respectively.

研究分野：無機化学、錯体化学、触媒化学、電気化学

キーワード：合金ナノ粒子 白金 希土類金属 多孔性炭素担体 白金錯体 希土類金属錯体 TEM TEM

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

希土類金属元素の中でもランタノイド (Ln) 金属元素は、4f 軌道に存在する不対電子のため、遷移金属 (M) 元素と比較して特異な物性を示す。Ln 金属はカチオン状態が最安定であり、適切に設計された配位子を有する Ln 金属錯体や、Ln 酸化物ナノ粒子などの構造や機能が数多く報告されている。しかしながら、Ln 金属の 0 価状態の物性は未解明な点が多く、遷移金属元素で数多くの研究例があるナノ構造体の報告例は殆ど存在しない。これは、0 価 Ln 金属ナノ構造体の構築が容易ではないためであり、その大きな理由として、Ln 金属元素の酸化還元電位が M 元素と比較して著しく卑であるため、通常の還元では 0 価までの還元が困難 (酸素との親和性が極めて高い) であることが挙げられる。また、0 価 Ln が重要な役割を果たすことが期待されている物質の一つに、M 元素との合金が挙げられる。例えば燃料電池のカソード反応である酸素還元反応 (ORR) 活性を大幅に向上する電極触媒として期待されている Pt との合金が知られているが、その評価は主にバルク合金の段階に留まっており、ナノ構造体における評価は研究開始当時殆ど知られていない状況であった。これは、Ln 金属元素に関する上述の理由から、物性評価に足る量を得るための構造 (晶系・粒径)・組成制御を同時に達成した純粋な 0 価 Ln-M 合金ナノ構造体のボトムアップ調製手法が未だ明確に確立されていないためである。

研究代表者は本研究開始当初までに、厳密な禁酸素条件を可能とする自作の還元装置にて、酸素原子を配位子内に含まない Pt 錯体と、Ln として La を用いた La 錯体前駆体より、純粋な Pt₅La 組成の合金ナノ粒子の生成が可能であることを見出していた。

2. 研究の目的

本研究では、上記の背景を受けて、申請者がこれまでに培ってきた、金属錯体と固体表面を利用した、不活性雰囲気下金属錯体の固定化を伴うナノ構造構築手法と構造解析手法を駆使し、構造 (晶系・粒径)・組成制御を同時に達成した 0 価 Ln 金属系ナノ構造体のボトムアップ創製を固体表面で実現するとともに、その物性を開拓することを目的とした。具体的な対象を、Pt-Ln 合金ナノ粒子に集中し、Pt 錯体と Ln 錯体前駆体を多孔性担体内部で還元を行うことで、**構造 (晶系・粒径)・組成制御を同時に達成した 0 価 Pt-Ln 合金ナノ粒子の選択的調製を目指す**とともに、その電極触媒特性評価を行った。

3. 研究の方法

(1) Pt/Ln 錯体前駆体混合物を用いた Pt-Ln 合金ナノ粒子の調製

酸素原子を配位子内に含まない Pt 錯体と、Ln として La 及び Gd を用いた Ln 錯体を混合し、禁水・禁酸素条件下、加熱還元 (還元剤: La: NH₃, Gd: H₂) を行うことにより Pt-Ln 合金ナノ粒子を調製した。Pt/Ln の混合モル比、加熱還元の温度・時間の最適化を行った。XRD と ICP により最適化された条件で得られた合金ナノ粒子の構造と組成を評価した (それぞれ Pt-La, Pt-Gd と表記する)。

(2) 多孔性中空球カーボン内に固定化した Pt/Ln 錯体からの Pt-Ln 合金ナノ粒子の調製

不活性雰囲気下、酸素原子を配位子内に含まない Pt 錯体と Ln 錯体 (Ln = La, Gd) を多孔性中空球カーボン担体 (比表面積: 1200-1400 m²/g) に含浸し、続く禁水・禁酸素条件下、加熱還元 (還元剤: La: NH₃, Gd: H₂) を行うことにより、多孔性中空球カーボン内包 Pt-Ln 合金ナノ粒子を調製した (Pt: 20 wt%, それぞれ Pt-La/C, Pt-Gd/C と表記する)。比較として、希土類元素を含まない多孔性中空球カーボン内包 Pt ナノ粒子についても、Pt-La/C、Pt-Gd/C と対応する粒径となるように、Pt 錯体のみを多孔性中空球カーボン担体に含浸、加熱還元を同様に行い調製した (Pt: 20 wt%, それぞれ Pt/C-1、Pt/C-2 と表記する)。

ICP により Pt, Ln の担持量を、XRD、TEM/HAADF-STEM-EDS により、Pt の価数・局所配位構造は Pt L_{III}端 XANES、EXAFS により、Ln の価数は XPS により評価した。

(3) Pt-La/C, Pt-Gd/C の酸素還元反応 (ORR) 特性評価

調製した Pt-La/C, Pt-Gd/C の ORR 特性評価を、Pt-La/C、Pt-Gd/C と共に、回転ディスク電極 (RDE) 法により行った。触媒を回転ディスク作用電極に塗布した後に、電圧掃引に伴う触媒表面の活性化を行った (Aging 処理)。続いて、ORR の活性点の広さを示す電気化学表面積 (ECSA) をサイクリックボルタンメトリーにより、Pt 重量当たりの活性を示す比質量活性 (MSA)、単位活性点当たりの活性を示す比表面積活性 (SSA) をリニアスイープボルタンメトリーにより評価した。

4. 研究成果

(1) Pt/Ln 錯体前駆体混合物を用いた Pt-Ln 合金ナノ粒子の調製

(2) 多孔性中空球カーボン内に固定化した Pt/Ln 錯体からの Pt-Ln 合金ナノ粒子の調製

Pt-La/C の XRD では、Pt₅La 合金の(2-11)面に帰属されるピーク ($2\theta=39.2^\circ$) が観測され、La₂O₃ に帰属される回折ピークは観測されなかった。ICP-OES から Pt 担持量が 18.4 wt%、Pt/La モル比が 5/1.9 と求められた。**Pt-La/C** の TEM/HAADS-STEM 像 (図 1(A-a)) では、HMCS 内部に 3.4 ± 0.4 nm の粒径をもつ金属粒子の生成が観測され、単一粒子の HAADF-STEM 像 (図 1(A-b)) では、Pt₅La(2-11)面に帰属される 0.230 nm、Pt₅La(2-10)面に帰属される 0.267 nm の面間隔が観測されたことから、Pt₅La 合金ナノ粒子の形成を確認した。

Pt-Gd/C の XRD では、Pt₂Gd 合金の(311)面、(222)面に帰属されるピーク ($2\theta=39.5^\circ, 41.2^\circ$) が観測され、Gd₂O₃ に帰属される回折ピークは観測されなかった。ICP-OES から Pt 担持量が 17.6 wt%、Pt/Gd モル比が 2/0.95 と求められた等なことを確認した。**Pt-Gd/C** の TEM/HAADS-STEM 像 (図 1(B-a)) では、こちらも HMCS 内部に金属粒子の生成が観測され、単一粒子の HAADF-STEM 像 (図 1(B-b)) では、Pt₂Gd(311)面に帰属される 0.230 nm、Pt₂Gd(222)面に帰属される 0.219 nm の面間隔が観測されたことから、Pt₂Gd 合金ナノ粒子の形成を確認した。STEM-EDS の元素マッピング像からは、Pt と Gd が同一粒子中に分布していることを確認した。粒径は 4.1 ± 1.1 nm と求められ、**Pt-Gd/C** においてもナノ粒子が選択的にできていることを確認した。

Pt-La/C、**Pt-Gd/C** 共に、Pt L_{III} 端 XANES では Pt 単体及び **Pt/C-1**、**Pt/C-2** と比較して、ホワイトラインの高エネルギーシフトが観測され、合金化による Pt の電子構造の変化が示唆された。**Pt-La/C**、**Pt-Gd/C** の Pt L_{III} 端 EXAFS 振動のカーブフィッティングから求められた Pt 単体及び **Pt/HMCS** とは異なり、Pt-Pt 結合距離がそれぞれ 0.267 ± 0.001 nm、 0.266 ± 0.001 nm と求められ、Pt 単体のそれ (0.277 nm) と比較して短い値を示した。さらに、**Pt-La/C** の La 3d XPS、**Pt-Gd/C** の Gd 4d XPS では、0 価 La/Gd に由来する成分を観測した。以上より、**Pt-La/C**、**Pt-Gd/C** 共に、Pt と La/Gd が合金化されたナノ粒子が主たる生成物であることを支持した。

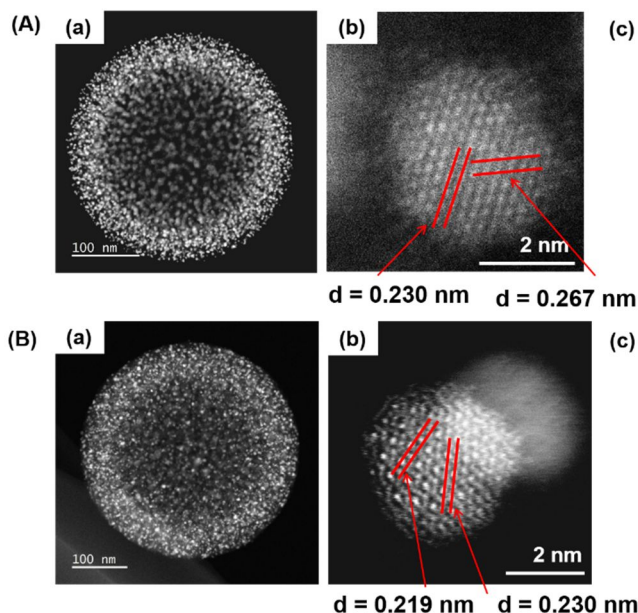


図 1. (A) **Pt-La/C** の (a) HAADF-STEM 像、(b) 単一粒子の HAADF-STEM 像。(B) **Pt-Gd/C** の (a) HAADF-STEM 像、(b) 単一粒子の HAADF-STEM 像。

(3) Pt-La/C, Pt-Gd/C の酸素還元反応 (ORR) 特性評価

Pt-La/C と **Pt/C-1** の ECSA はそれぞれ $60.2 \text{ m}^2/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ 、 $66.5 \text{ m}^2/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ であり、La がある場合にわずかに ECSA が減少した。一方、**Pt-La/C** の SSA, MSA は其々 $0.83 \text{ mA}/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ 、 $0.50 \text{ mA}/\text{cm}_{\text{Pt}}^2$ と、**Pt/HMCS-1** のそれ ($0.68 \text{ mA}/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ 、 $0.46 \text{ mA}/\text{cm}_{\text{Pt}}^2$) と比較してわずかに向上した。

Pt-Gd/C と **Pt/C** の ECSA はそれぞれ $35.1 \text{ m}^2/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ 、 $31.6 \text{ m}^2/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ であり、**Pt-La/C** の場合と比較すると ECSA は小さかった。**Pt-Gd/C** の SSA, MSA は其々 $0.52 \text{ mA}/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ 、 $0.18 \text{ mA}/\text{cm}_{\text{Pt}}^2$ と、こちらも Gd を含まない **Pt/C-2** のそれ ($0.39 \text{ mA}/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ 、 $0.12 \text{ mA}/\text{cm}_{\text{Pt}}^2$) と比較して向上した。調製条件をさらに最適化した **Pt-Gd/C** では、SSA, MSA が其々 $0.66 \text{ mA}/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ 、 $0.32 \text{ mA}/\text{cm}_{\text{Pt}}^2$ まで向上することも見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Satoru Ikemoto, Satoshi Muratsugu, Takanori Koitaya, Yuta Tsuji, Mowpriya Das, Kazunari Yoshizawa, Frank Glorius, Mizuki Tada	4. 巻 145
2. 論文標題 Coordination-Induced Trigger for Activity: N-Heterocyclic Carbene-Decorated Ceria Catalysts Incorporating Cr and Rh with Activity Induction by Surface Adsorption Site Control	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1497-1504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.2c07290	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 邨次 智、唯美津木	4. 巻 65
2. 論文標題 新規固定化金属錯体・金属ナノ粒子・金属酸化物触媒の創製とオペランド放射光X線解析	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 230-235
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/vss.65.230	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9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 森山 拓海、佐藤 光彦、邨次 智、唯 美津木
2. 発表標題 有機金属錯体を前駆体とした白金-ガドリニウム合金ナノ粒子の創製の検討
3. 学会等名 第102回日本化学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoshi Muratsugu, Kentaro Ichihashi, Mizuki Tada
2. 発表標題 Preparation and Electrocatalytic Oxygen Reduction Performances of Size-controlled Pt Nanoparticle Catalysts Decorated with Polypyrrole Polymers and Lanthanide Hydroxides
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHC19) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森山拓海, 佐藤光彦, 邨次智, 唯美津木
2. 発表標題 有機金属錯体を前駆体とした白金-ガドリニウム合金ナノ粒子触媒の調製
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoshi Muratsugu, Takatoshi Sudoh, Daichi Itoh, Chaoqi Chen, Satoru Ikemoto, Mizuki Tada
2. 発表標題 Preparation and Selective Oxidation Performances of Rutile-type IrO ₂ Nanoparticle Catalysts
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Misaki Inagaki, Keiko Hibi, Sora Shirai, Satoshi Muratsugu, Mizuki Tada
2. 発表標題 Preparation of Surface-Attached Chiral Vanadium Complexes with Chiral Amido Ligands on Silica
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoshi Muratugu
2. 発表標題 Low-temperature Redox and Catalytic Performances of Cr and Rh-incorporated Cerium Oxides
3. 学会等名 International Congress on Pure and Applied Chemistry (ICPAC) Kotakinabalu 2022 (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池本悟, 邨次智, 小坂谷貴典, 辻雄太, Mowpriya Das, 吉澤一成, Frank Glorius, 唯美津木
2. 発表標題 NHC修飾による複合酸化物表面上の金属ナノクラスターの触媒活性発現
3. 学会等名 2022年度名古屋大学シンクロトン光研究センターシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takumi Moriyama, Mitsuhiko Sato, Satoshi Muratsugu, Mizuki Tada
2. 発表標題 Preparation and Oxygen Reduction Reaction Performances of Pt-Gd Alloy Nanoparticle Catalyst on a Porous Carbon Support
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Chaoqi Chen, Satoshi Muratsugu, Mizuki Tada
2. 発表標題 Preparation of Atomically Dispersed Ruthenium and Copper Oxide Incorporated Ceria Catalyst and its Ammoxidation Performances of Aliphatic Alcohols
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔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			
ドイツ	University of Munster			