

公益財団法人 立松財団 御中

様式 2021A1,A2,B

2025 年 3 月 30 日

所属: 名古屋大学大学院理学研究科

氏名: 邨次 智



## 2021 年度 助成

研究 経過・終了 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 研究テーマ        | 燃料電池の高活性化を志向した新規白金-希土類合金ナノ粒子の創出                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 研究の結果        | <p>本研究では、既存の固体高分子型燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) 電極触媒を凌駕する白金 (Pt) - 希土類 (ランタノイド: Ln) 合金ナノ粒子電極触媒を創製することを目的としている。しかしながら、<math>\text{Ln}^{3+}</math> の負に大きい還元電位、酸化物の高い安定性により、高純度の <math>\text{Pt}_x\text{Ln}</math> 合金ナノ粒子の調製は難易度が高い。本年度は、(1) 酸素原子非含有の Pt, Ln 有機金属錯体を前駆体とし、厳密な酸素遮断下で還元する、(2) 多孔性中空球炭素担体 (HMCS) を用いる、ことにより、Ln 酸化物生成を可能な限り抑制し、且つ粒径制御された <math>\text{Pt}_x\text{Ln}</math> 合金ナノ粒子の調製を目指した。Ln 金属の中で最も低い融点を持ち、Pt との固溶体形成が容易であると期待される La、及び高い ORR 特性を示すことが期待される Gd を選択し、粒径を制御した単一相 <math>\text{Pt}_x\text{Ln}</math> (Ln: La, Gd) 合金ナノ粒子の調製を検討した。</p> <p>Ln として Gd を用い、(1,5-cyclooctadienyl)dimethylplatinum と <i>tris</i>(tetramethylcyclopentadienyl)gadolinium を前駆体とし、HMCS に固定化と水素加熱還元 (これまでに開発した装置を利用) を行ったところ、<math>\text{Pt}_2\text{Gd}</math> 合金ナノ粒子の生成を XRD、TEM、HAADF-STEM-EDS、XAFS、XPS より確認し、合金ナノ粒子の粒径分布も抑制されて HMCS 内に調製されたことを確認した (<math>\text{Pt}_2\text{Gd}/\text{HMCS}</math> と表記)。</p> <p>調製した <math>\text{Pt}_2\text{Gd}/\text{HMCS}</math> を用い、回転ディスク電極 (RDE) による ORR 活性評価を検討したところ、比表面積活性 (SSA)、比重量活性 (MSA) とともに、希土類元素を含まない、類似のサイズ分布の HMCS 固定化 Pt ナノ粒子 (<math>\text{Pt}/\text{HMCS}</math>) と比較して比表面積活性、比質量活性が向上した。さらに、触媒耐久性試験を行ったところ、100,000 回までの試験にて、<math>\text{Pt}_2\text{Gd}/\text{HMCS}</math> は <math>\text{Pt}/\text{HMCS}</math>、及び市販の燃料電池触媒で用いられる <math>\text{Pt}/\text{C}</math> と比較して、高い耐久性を示すことを見出した。高い活性、耐久性発現の理由として、(1) HMCS 内に固定化されたことによるナノ粒子凝集抑制効果、(2) ORR 反応過程において <math>\text{Pt}_2\text{Gd}</math> 合金をコアに、Pt をシェルに持つコア・シェル型の合金ナノ粒子が触媒活性種として形成され、これが触媒耐久性試験後も維持されていること、が考えられることを、耐久性試験後の構造解析より提案した。</p> <p>以上の研究成果は原著論文 1 として発表し、多くの学会にて学会発表を行った。</p> |
| 研究発表<br>(実績) | <p>【原著論文】</p> <p>1. Takumi Moriyama, <u>Satoshi Muratsugu</u>*, Mitsuhiro Sato, Kimitaka Higuchi, Yasumasa Takagi, Mizuki Tada*<br/>“<math>\text{Pt}_2\text{Gd}</math> Alloy Nanoparticles from Organometallic Pt and Gd Complexes and Hollow Mesoporous Carbon Spheres: Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability”<br/><i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2025</b>, 147, 1262–1270.<br/>DOI: 10.1021/jacs.4c15181.</p> <p>【学会発表】</p> <p>1. T. Moriyama, <u>S. Muratsugu</u>, M. Tada, “Preparation and Oxygen Reduction Reaction Performances of Pt-Gd Alloy Nanoparticles in Mesoporous Carbon”, The 73rd Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, Mito, Japan, 2023/9/22.</p> <p>2. T. Moriyama, <u>S. Muratsugu</u>, M. Tada, “Creation of Platinum-Gadolinium Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Durable Oxygen Reduction Reaction”, The Chemistry Society of Japan 104th Annual Meeting, Funabashi, Japan, 2024/3/20.</p> <p>3. 森山拓海, 邨次智, 唯美津木, 「新規白金-ガドリニウム合金ナノ粒子触媒の調製と酸素還元反応特性」、ナノ学会第 22 回大会、仙台、2024/5/22.</p> <p>4. T. Moriyama, <u>S. Muratsugu</u>, M. Tada, “Preparation of Platinum-Gadolinium Alloy Nanoparticles on a Mesoporous Carbon Support for Durable Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts”, ACS fall 2024, Denver, USA, 2024/8/21.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |



5. T. Moriyama, S. Muratsugu, M. Tada, "Preparation of Platinum-Gadolinium Alloy Nanoparticles from Organometallic Precursors for Efficient Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst", The 74th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, Gifu, Japan, 2024/9/18. (学生講演賞受賞)
6. T. Moriyama, S. Muratsugu, M. Tada, "Preparation and Oxygen Reduction Reaction Performances of Platinum-Gadolinium Alloy Nanoparticle Electrocatalysts", Sydney Sustainability Symposium, Sydney, Australia, 2024/11/19.
7. 森山拓海, 邨次智, 唯美津木, 「白金-ガドリニウム合金ナノ粒子の調製と高性能酸素還元反応特性」、第 13 回シンクロトン光研究センターシンポジウム、名古屋、2025/1/17. (ポスター発表賞受賞)
8. 邨次智, 森山拓海, 唯美津木, 「新規白金-希土類合金ナノ粒子電極触媒の創出と酸素還元反応特性」、電気化学会第 92 回大会, 小金井, 2025/3/19.
9. T. Moriyama, S. Muratsugu, M. Tada, "Creation of Platinum-Gadolinium Alloy Nanoparticle Electrocatalysts with Highly Active and Durable Oxygen Reduction Reaction Properties", The Chemistry Society of Japan 105th Annual Meeting, Suita, Japan, 2025/3/27.

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。  
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。