

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

(名大院理¹・名大物国セ²) ○森山 拓海¹・佐藤 光彦¹・邨次 智¹・唯 美津木^{1,2}

Preparation of Pt-Gd alloy nanoparticles by use of Pt-Gd organometallic complexes (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Research Center for Materials Science, Nagoya University) ○Moriyama Takumi,¹ Mitsuhiro Sato,¹ Satoshi Muratsugu,¹ Mizuki Tada^{1,2}

Platinum (Pt) - gadolinium (Gd) alloy is reported to exhibit higher oxygen reduction reaction (ORR) activity than Pt metal; however, the preparation of Pt-Gd alloy nanoparticles (NPs) is still challenging. We investigated the preparation method of Pt-Gd alloy NPs from Pt and Gd organometallic complexes as precursors. Pt and Gd organometallic complexes without O atoms (1,5-cyclooctadiene)dimethylplatinum ($\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{CH}_3)_2$: (**A**)) and *tris*(tetramethylcyclopentadienyl)gadolinium(III) ($\text{Gd}(\text{C}_9\text{H}_{13})_3$: (**B**)) were used, and they were heated and reduced with H_2 under strict oxygen- and water-free conditions. It was suggested that pure Pt_2Gd phase was produced without the formation of Pt and Gd_2O_3 phases. The impregnation of **A** and **B** on HMCS (high mesoporous carbon sphere) and subsequent reduction under similar conditions produced Pt_2Gd alloy nanoparticles as characterized by XRD, TEM, and XAFS.

Keywords : Platinum, Lanthanide, Alloy, Nanoparticle

バルクの白金 (Pt) -ランタノイド (Ln) 合金の中で、Pt -ガドリニウム (Gd) 合金が高い酸素還元反応特性を示すことが提案されており、燃料電池触媒としての利用が期待されている。電極膜として利用するためにはPt-Gd合金のナノ粒子化が必要であるものの、Gdの高い酸素親和性や酸化物の安定性により、高純度のPt-Gd合金ナノ粒子の調製は容易ではない。本研究では、Pt、Gd有機金属錯体を前駆体とし、Gd酸化物を含まないPt-Gd合金ナノ粒子の調製を検討した。

Pt、Gdの原料として、O原子を含まない有機金属錯体、(1,5-cyclooctadiene)-dimethylplatinum ($\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{CH}_3)_2$: (**A**))、*tris*(tetramethylcyclopentadienyl)gadolinium(III) ($\text{Gd}(\text{C}_9\text{H}_{13})_3$: (**B**))を用い、Gd

酸化物の生成を抑えることを試みた。まず、**A**、**B**をモル比2/1で混合し、酸素・水を厳密に遮断した流通系反応装置で、 H_2 を還元剤とし、1273 Kで加熱還元を行

った。反応後の物質のXRDではPt及び Gd_2O_3 に帰属されるピークは観測されず、 Pt_2Gd に帰属されるピークのみが確認された(図2, Pt_2Gd alloy)。次に、 Pt_2Gd 合金のナノ粒子化・粒径制御を目的とし、多孔性担体のHMCS (high mesoporous carbon sphere, 比表面積: 1148 m^2/g) に**A**、**B**をモル比2/1で担持した後、同温度条件で加熱還元を行ったところ、 Pt_2Gd (311), (222) ($2\theta = 39.1^\circ, 40.9^\circ$)に帰属されるピークの半値幅の増大が見られた(図2, $\text{Pt}_2\text{Gd}/\text{HMCS}$)。TEM, Pt L_{III} 端EXAFSによる構造解析と合わせて、 Pt_2Gd ナノ粒子の生成が確認された。

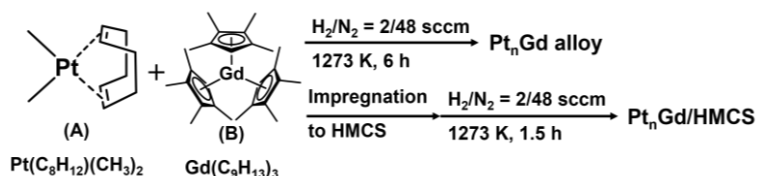


図1 Pt_nGd 合金の合成スキーム。

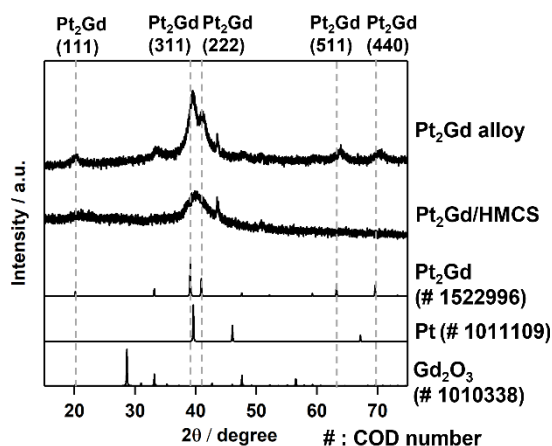


図2 調製した Pt_2Gd alloy、および $\text{Pt}_2\text{Gd}/\text{HMCS}$ ナノ粒子のXRD。