

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：54502
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2019～2021
課題番号：19K05158
研究課題名(和文) 保護剤と炭素担体表面の官能基を活用した白金系触媒の微粒子化と酸素還元性能への応用

研究課題名(英文) Liquid-phase synthesis of fine Pt-based catalysts by utilizing organic stabilizer and carbon surface functional groups for improvement of oxygen reduction activity

研究代表者
久貝 潤一郎 (Kugai, Junichiro)
神戸市立工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：80617134
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：種々の窒素ドーブ炭素の調製法の中で金属-有機構造体(MOF)を経由して得られたものが最も高い空気極反応活性を持つことを示した。MOFの原料を混合してから溶媒に溶化した方が、先に溶媒に溶かした場合よりも、触媒活性の高い窒素ドーブ炭素が得られることを見出した。炭素担体への窒素ドーブによりこれに担持された白金系粒子の電子状態が変化することがわかった。担持白金粒子をMOFで被覆後焼成して窒素ドーブ炭素にする方法より触媒活性を向上させることができた。また、白金系粒子を液相中で担体に高分散担持するために用いる保護剤の作用機構を水晶振動子微小天秤法によって明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

白金フリーの窒素ドーブ炭素材料の調製法による酸素還元活性の違い、またこれらを白金系ナノ粒子触媒の担体として用いた場合の白金系粒子構造と触媒活性への寄与が明らかになった。炭素担体中の窒素と白金の間の電子的な相互作用の理解が深まり、燃料電池の両電極反応を促進する方策が得られた。これらはエネルギー変換の効率の向上に繋がる。また、ナノ粒子の液相合成時に添加する有機分子と白金表面の相互作用についても理解が深まり、より精密な材料の構造の制御に繋がれる。

研究成果の概要(英文)：Among the nitrogen-doped carbon (NC) materials processed through various routes, the one prepared via metal-organic framework (MOF) was shown to be most active for cathode reaction for fuel cell. By mixing the raw materials of MOF (zinc nitrate and 2-methylimidazole) prior to dissolving in methanol solvent, smaller crystals of MOF was obtained, which led to NCs with higher catalytic activity. Doping nitrogen into the carbon support of Pt-based catalysts changed electronic state of platinum. Decorating Pt/C surface with MOF (ZIF-67) followed by high-temperature calcination gave higher catalytic activity than the parent Pt/C. For realizing high dispersion of Pt-based particles on support, the behavior of organic dispersant on platinum surface in a aqueous phase were clarified using quartz crystal microbalance.

研究分野：触媒化学、電気化学、ナノ材料

キーワード：窒素ドーブ炭素 ナノ粒子 酸素還元 メタノール酸化 金属-有機構造体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

窒素含有炭素粉末が酸素還元反応を触媒することが報告され、燃料電池や金属 - 空気電池用の白金フリーな触媒材料として期待されている。鉄やコバルトを中心金属とする含窒素有機物錯体を炭素と混ぜて焼成すると窒素を含んだグラファイトの殻が炭素表面に生じてこれが高い酸素還元活性を示すことが見出されている。モデル触媒を用いた反応解析によりこの触媒の活性点がグラファイト表面のジグザグエッジのピリジン型窒素であり、酸素の二電子還元が逐次的に進むことが明らかにされた。また、この窒素がドーブされた炭素に白金を担持すると電子的な相互作用により白金の一酸化炭素被毒に対する耐性や耐熱性が向上することも報告されている。この担体効果はグラフェン等のフラットな炭素に低担持量で白金を担持した場合、即ち、白金粒子径が小さく担体との界面が大きい場合に顕著である。しかし、白金担持量の低い触媒は、低電流域では活性化過電圧が低く高い性能を示すものの、高電流域では物質拡散が律速となるため大電流は得られない。また、白金の担持量が低いと二電子還元を伴い、過酸化水素を副生する傾向が強くなることも問題である。実用面を考えれば、活性化過電圧を抑えると同時に活性点を高密度化し濃度過電圧を抑える必要がある。

これまでに液相還元法を用いて白金系ナノ粒子を合成する際に、種々の保護剤を添加することにより白金粒子の微細化と高分散化が可能であることを見出している。白金 - 銅二元系ナノ粒子の場合、保護剤なしでは合金ナノ粒子は数十ナノメートルの凝集体を形成するが、カルボン酸イオンを添加すると凝集が抑制され、粒子径も小さくなる。この傾向はカルボン酸イオンの炭素鎖が長くなるほど顕著になり、セバシン酸イオンを添加した場合には 20 重量%の高担持量でも 1.5 nm 以下の微細な白金 - 銅合金が凝集することなく炭素上に高分散担持される。白金単元金属や白金 - コバルト、白金 - ルテニウム合金の場合、保護剤なしでは粒径にばらつきが生じるがホスフィン酸イオンを添加すると 2 nm 以下に微細化し凝集は起こらない。これらは電極触媒として優れ、市販触媒と同等かそれよりも高い活性を示すことを確認している。

しかしながら、窒素ドーブ炭素と白金を組み合わせた例、炭素担体の特性が白金系ナノ粒子の構造や触媒特性に与える影響について系統だった調査報告は少ない。液相還元法で白金粒子が生成し担体に担持される際、また担持後、白金と担体は相互作用しうる。炭素表面を窒素等で修飾することにより白金の電子状態や吸着種のエネルギー、触媒活性を変えうる。粒子が微細であるほどこの効果は大きいと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、ポリマーから炭素担体を調製することでそのバルク構造や表面官能基等の表面特性を制御し、その上に担持される白金系粒子の構造と酸素還元活性や耐久性を支配する炭素側の因子を抽出することを目的とした。加えて、酸素四電子還元にも有効な白金表面サイトの構造を明らかにし、活性点密度が高く酸素還元性能に優れた触媒を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

炭素源であるポリマーの構造と炭素の表面や内部の構造の関係を探るため、溶媒やモノマーの種類を変えて主鎖構造や結晶性の異なる窒素含有ポリマーを合成した。熱分解時に揮発分が少なく形状を維持しやすい点からポリイミドを炭素源とした。炭素化は不活性ガス中 850°Cで行い、グラファイト化を促進する触媒として鉄やニッケル等の金属を添加した。鋳型剤分子をポリイミドに複合して細孔の形成も試みた。また、市販のカーボンブラック(Ketjen Black EC600JD)に種々の含窒素化合物と鉄イオンを含浸し、窒素中で焼成することによっても炭素材料を調製した。鉄塩と窒素源、それらの比率を変え、その熱分解挙動、得られた炭素材料の窒素含有量と酸素還元活性の関係を調べた。さらには亜鉛 - イミダゾール系の金属 - 有機構造体(Metal Organic Framework = MOF)を調製し、鉄塩を加えて不活性ガス中で焼成することによっても炭素材料を調製した。原料粉末の混合とメタノール溶媒への溶解の順序を変えて調製した。これら炭素前駆体の熱分解挙動、得られた炭素の結晶性、塩基性と酸素還元特性との相関を調べた。

液相法を用い保護剤を駆使して炭素担体上に白金系微粒子を高分散に担持し、炭素担体の表面特性(窒素ドーブ量、塩基特性)と白金系ナノ粒子の構造や電子状態、触媒性能との相関を調べて触媒性能に寄与する炭素担体の表面特性の抽出を試みた。種々の方法で調製した窒素ドーブ炭素、四級アンモニウムイオン液体を含浸した炭素を担体として用いた他、炭素担持白金の表面を MOF 由来の窒素ドーブ炭素で部分被覆した触媒についても調べた。また、電解質溶液にメラミンやアデニン等の分子を添加し、サイクリックボルタモグラムの水素吸脱着波と酸素還元特性の関係から酸素四電子還元にも有効な白金表面サイトの構造を探った。

4. 研究成果

4 - 1. 炭素材料の調製法および調製条件とその物性

市販のカーボンブラック(Ketjen Black EC-600JD)を遷移金属塩(塩化鉄(II)、酢酸鉄(II)、硝酸鉄(III))と種々の含窒素有機物(ポリビニルピロリドン、エチレンジアミン、1,10-フェナントロリン、

2,2'-ピピリジン、8-アミノキノリン)のメタノール溶液に含浸し窒素中で焼成することにより窒素ドーブ炭素を調製した。塩化鉄(II)を遷移金属源とした場合、窒素源に1,10-フェナントリンを用いて得た材料の酸素還元活性が最も高く、2分子が鉄に配位して活性な鉄フタロシアニン様の構造が形成されると推測された。窒素源にエチレンジアミンを用いた場合には熱処理の初期に大部分のエチレンジアミンが揮発したにも拘わらず高い酸素還元活性を示し、少量の鉄イオンに配位したエチレンジアミンが活性点の形成に寄与することがわかった。一方、キレート配位できない脂肪族アミンであるポリビニルピロリドンから調製した材料の活性は低い。8-アミノキノリンは塩化鉄(II)と強く相互作用し、炭化が顕著となる600°C以下での重量変化が少なく酸素還元活性が低いのに対し、酢酸鉄(II)と焼成すると窒素源にフェナントリンを用いて得た材料と同等の高い活性を示した。これらの窒素ドーブ炭素に室温でCO₂を吸着させて昇温すると40~100°Cの温度域でCO₂が脱離することから、窒素塩基点が存在することが確認できた。CO₂脱離ピークの面積から窒素量が見積られることがわかった(二酸化炭素昇温脱離法: CO₂-TPD)。

4 - 2 . MOF を経由した窒素ドーブ炭素の調製

近年金属 - 有機構造体(MOF)を焼成して得られる窒素ドーブ炭素がメソ多孔性を有し、窒素が配位した単原子金属サイトが高い酸素還元活性をもつことが報告されていることから、MOFを原料として窒素ドーブ炭素を調製した。硝酸亜鉛と鉄アセチルアセトナート、2-メチルイミダゾールのメタノール溶液を一夜間攪拌して得られるMOF粉末(Fe-ZIF8)にさらに窒素源(メラミン)と鉄源(鉄アセチルアセトナート)を追加し850°Cで焼成して触媒あるいは担体とした。市販のカーボンブラックに鉄塩と窒素源を混合しただけの場合、焼成時に窒素源が揮発し易いが、MOFは600°C付近まで分解せず、窒素が炭素に取り込まれる量が多いことがわかった。二酸化炭素昇温脱離法により後者の窒素ドーブ炭素は前者の2~3倍の塩基量(窒素量)を持つことを確認した。酸素還元活性も窒素含有量を反映し、後者の方が反応開始電位が高く電流値が大きい(図1)。市販の炭素担持白金触媒(TEC10E50E)と比較すると塩基性条件ではほぼ同等の活性を示したが、酸性条件では約0.2V程度開始電位が低く、窒素部位のプロトン化による活性低下が示唆される。

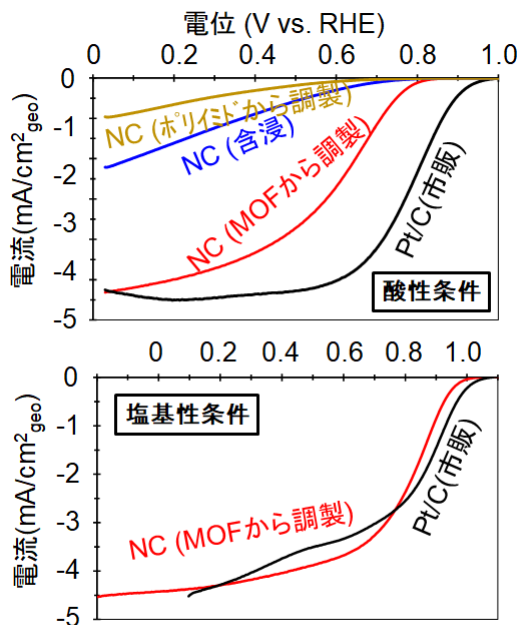


図1 各調製法で得られた窒素ドーブ炭素の酸素還元活性(30°C, 0.1M HClO₄, O₂飽和)

MOFを調製する際の原料の混合とメタノール溶媒への溶解の順序を変えて調製し、MOFの構造特性及び焼成後の炭素の構造特性と酸素還元性能を比較した。金属塩と2-メチルイミダゾールをそれぞれメタノールに溶解してから混合すると結晶が大きなMOFが生成したのに対し、先に粉末を混合してイオン液体状に溶融させてからメタノールに溶解すると結晶析出が始まるまでの誘導期が短く小さな結晶が生成した。メタノール溶媒和する前に亜鉛イオンと2-メチルイミダゾールが部分的に配位結合を形成しやすい、即ち、結晶核を生成しやすいためと考えられる。850°Cで焼成して得られた炭素の酸素還元活性は、原料粉末を混合してから溶解する方が高い。ポリイミドを種々の溶媒中で調製したが、鉄イオンを添加して熱分解を施して得た炭素はいずれも粒子が粗く活性に乏しかった。

4 - 3 . 担持白金系ナノ粒子触媒の分散性制御のメカニズム

種々の炭素や窒素ドーブ炭素に白金系粒子を分散担持させるために用いる保護剤の作用機構を調べた。これまでに用いてきた中で分散効果の高いホスフィン酸イオンと直鎖ジカルボン酸イオンについて、白金金属上での吸脱着挙動を電気化学水晶振動子微小天秤法によって、白金イオンとの相互作用をPt L₃端X線吸収スペクトルによって調べた。ジカルボン酸イオンが白金上で水と共吸着して水の吸着力を増大させるのに対し、ホスフィン酸イオンは白金表面への水の吸着力を低下させることを見出した(図2)。ジカルボン酸イオンの炭素鎖が長いほど白金表面への吸着量は増加し、コハク酸イオンの白金表面被覆率が3割未満であるのに対しスベリン酸イオンのそれは6割以上に達した。炭素鎖同士の相互作用によってイオンが白金表面に対し垂直に並んで吸着することが示唆された。白金ナノ粒子表面に吸着したジカルボン酸イオンの立体効果によって白金の還元成長と凝集が抑制されることを明らかにした。このことは銅イオンの電析が著しく阻害されることによっても裏付けられた。一方、塩化白金酸(VI)水溶液のPt L₃端

X線吸収スペクトルから、カルボン酸イオン存在下では白金は酸化物に近い3~4価であるのに対し、ホスフィン酸イオン存在下では白金の電子状態が金属のそれに近いことがわかった(図3)。スペクトルをフーリエ変換して得た動径分布関数に金属由来のPt-Pt結合はみとめられずイオン同士の相互作用によるものであることがわかった。ホスフィン酸イオンは金属よりも白金イオンと強く相互作用し、イオン性の白金クラスターを安定化させることによってクラスター成長や凝集を抑制することを明らかにした。

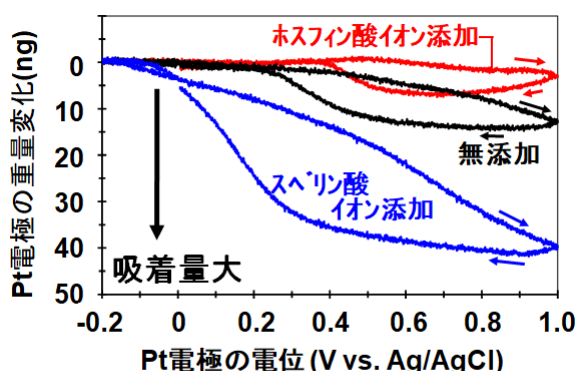


図2 水晶微小天秤法で測定したPt電極上の保護剤と水の吸脱着挙動

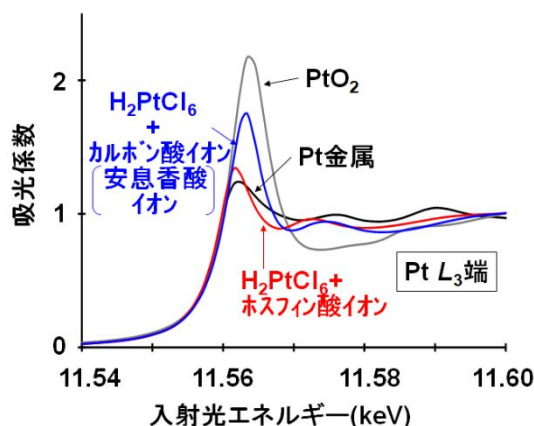


図3 保護剤共存下での塩化白金酸のX線吸収スペクトル

4 - 4 . 白金系触媒に対する炭素担体への窒素ドーブ効果

Pt および PtRu ナノ粒子触媒の炭素担体への窒素ドーブの効果調べた。一酸化炭素(CO)ストリップング法により CO 酸化挙動を調べた結果、炭素担体に窒素を導入することにより PtRu の結晶サイズは変わらなかったが CO 酸化の電位が高電位側にシフトした(図4)。また、PtRu コロイドを担体に吸着させただけの触媒では低電位で CO が酸化することから、白金と炭素の接触が少ないほど低電位で CO を酸化することがわかった。メタノール酸化活性は CO 酸化特性との相関が認められず CO 中間体の酸化よりも脱プロトン過程が支配的であることが示唆された。このことは触媒活性が電解質中のプロトン濃度に依存することによっても支持される。炭素担持 PtRu をシリカで被覆し 850°Cで焼成した後、アルカリでシリカを除去した触媒は粒子が小さく、市販の PtRu 触媒(TEC66E50)よりも高い活性を示すことを確認した。一方、白金単元触媒の場合は窒素ドーブ炭素を担体に用いた方が CO 酸化が低電位で起こる。窒素ドーブにより白金の結晶サイズが若干大きくなるが酸素還元活性への影響は小さい。炭素担持白金を MOF(ZIF-67)で修飾し高温焼成した触媒は未修飾の触媒よりも高い活性が得られている。近年、白金表面に含窒素芳香族分子を吸着させると酸素還元活性が向上することが報告されたが、これらの分子による特定の白金結晶面の被覆と酸素還元特性の関係を調べた。メラミンを電解質水溶液に加えるとエッジサイトと Pt(100)面上での水素吸脱着が抑制されるが、酸素還元活性は向上したことからこれらの表面サイトの触媒活性への寄与は小さいと考えられた。これに対し、アデニンはずべてのサイトに非選択的に吸着し活性促進効果が小さいことを確認した。

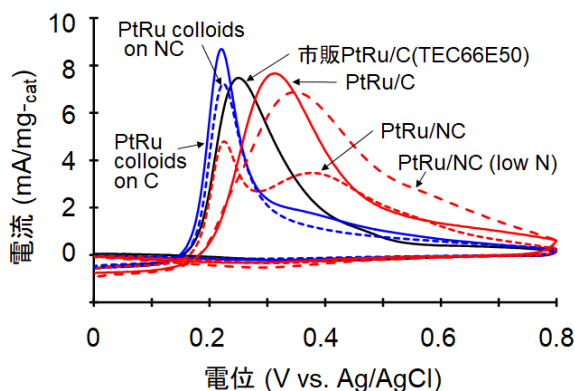


図4 炭素担持PtRuのCOストリップングホルタモグラム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Junichiro Kugai, Hiroataka Mine, Satoshi Seino, Takashi Nakagawa, Tatao A. Yamamoto, Hirohisa Yamada	4. 巻 249
2. 論文標題 Effects of sodium nitrate and heat treatment atmosphere on the synthesis of α - NaFeO_2 layered oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 122948
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matchemphys.2020.122948	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 上垣直人, 清野智史, 藤枝俊, 中川貴, 久貝潤一郎, 山本孝夫	4. 巻 69
2. 論文標題 放射線還元法を用いたメソポーラスシリカ担持貴金属ナノ粒子の合成	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Radioisotopes	6. 最初と最後の頁 155-161
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3769/radioisotopes.69.155	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 J. Kugai, S. Tanaka, S. Seino, T. Nakagawa, T.A. Yamamoto, H. Yamada	4. 巻 897
2. 論文標題 Electrochemical quartz crystal microbalance studies on specific adsorption of nanoparticle stabilizers on platinum surface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 115596-115596
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jelechem.2021.115596	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18件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 濱田 諭敬, 久貝 潤一郎
2. 発表標題 窒素ドーパ炭素の酸素還元活性に対する窒素原料の影響
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久貝潤一郎
2. 発表標題 水相Pt-Mナノ粒子合成における保護材を用いた合金化の促進
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 濱田 諭敬, 久貝 潤一郎
2. 発表標題 原料を変えて調製した窒素ドーブ炭素の酸素還元活性
3. 学会等名 神戸高専産金学官技術フォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久貝潤一郎, 瀬戸大地, 玉木直人
2. 発表標題 分散性と耐酸化性に優れた銅ナノ粒子の合成条件の検討
3. 学会等名 神戸高専産金学官技術フォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 櫛田萌水, 久貝潤一郎
2. 発表標題 金属-酸化物複合触媒のナノ構造と酸化活性
3. 学会等名 神戸高専産金学官技術フォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久貝潤一郎
2. 発表標題 Pt - M ナノ粒子の生成プロセスと構造制御
3. 学会等名 2020年度第1回関西電気化学研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榎田萌水, 久貝潤一郎
2. 発表標題 金属 - 酸化物複合触媒のナノ構造と酸化活性
3. 学会等名 第26回高専シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 濱田諭敬, 久貝潤一郎
2. 発表標題 原料を変えて調製した窒素ドーピング炭素の酸素還元活性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020年)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上垣直人, 清野智史, 久貝潤一郎, 藤枝俊, 中川貴, 山本孝夫
2. 発表標題 放射線還元法によりメソポーラスシリカ細孔内で合成したPtナノ粒子の化学状態の解析
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020年)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中真悟, 久貝潤一郎
2. 発表標題 第一原理計算によるPtCu表面への保護分子吸着構造の解析
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会(2020年)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 濱田諭敬, 久貝潤一郎
2. 発表標題 原料を変えて調製した窒素ドーブ炭素触媒の酸素還元特性
3. 学会等名 第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 榎田萌水, 久貝潤一郎
2. 発表標題 酸化物に担持したPt触媒のナノ構造と酸化活性
3. 学会等名 神戸高専産金学官技術フォーラム '19
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 垣内涼花, 久貝潤一郎
2. 発表標題 水系ナトリウムイオン電池を目指した正極材料の開発
3. 学会等名 神戸高専産金学官技術フォーラム '19
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasutaka Hamada, Junichiro Kugai
2. 発表標題 Oxygen reduction characteristics of nitrogen-doped carbons prepared by various nitrogen sources
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis(近畿化学協会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前亮親, 久貝潤一郎
2. 発表標題 金属 - 有機構造体から合成した炭素系触媒の燃料電池電極触媒活性
3. 学会等名 第30回 神戸高専 産金学官技術フォーラム '21
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 櫛田萌水, 久貝潤一郎
2. 発表標題 アルミナに担持した Pt 系ナノ粒子の構造と酸化活性
3. 学会等名 第30回 神戸高専 産金学官技術フォーラム '21
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田梨紗, 久貝潤一郎
2. 発表標題 水晶振動子微小天秤法を用いたPt表面でのメタノール吸脱着挙動の解析
3. 学会等名 第30回 神戸高専 産金学官技術フォーラム '21
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 榎田萌水, 久貝潤一郎
2. 発表標題 Pt系金属-酸化物複合触媒の構造と酸化活性
3. 学会等名 第27回 高専シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 久貝潤一郎	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 579
3. 書名 触媒の劣化対策, 長寿命化 (6章9節)	

〔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
研究 分担者	清野 智史 (Seino Satoshi) (90432517)	大阪大学・工学研究科・准教授 (14401)	

	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
研究 協力者	山本 孝夫 (Yamamoto Takao)		
研究 協力者	中川 貴 (Nakagawa Takashi)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	田中 真悟 (Tanaka Shingo)		

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