

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25886001

研究課題名(和文) 酸化物ナノ粒子の終端面・酸素欠損制御によるPt代替燃料電池電極材料の開発

研究課題名(英文) Development of oxygen defect and surface termination controlled metal oxide nanoparticles as an alternative catalyst to platinum for fuel cells

研究代表者

横山 俊 (Shun, Yokoyama)

東北大学・環境科学研究科・助教

研究者番号：30706809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高耐久性であるが低活性である金属酸化物ナノ粒子に対して、終端面や酸素欠損量を制御することで、高活性を付与すること、及び金属ナノ粒子に対して、数nmの酸化物シェルを形成することで、高活性であるが低耐久性である金属ナノ粒子に高耐久性を付与することを検討した。金属面で終端された金属酸化物ナノ粒子の合成に成功したが、現在使用されている燃料電池触媒の白金ナノ粒子と比較して非常に活性が低いことが明らかとなった。金属ナノ粒子への酸化物シェル形成については、金属ナノ粒子の合成、及びシェル形成に成功したが、シェルの欠損部が多いことから、今後より詳細なシェル形成手法の検討が必要である。

研究成果の概要(英文)：In this research, oxygen defect and surface termination of metal oxide nanoparticles with high durability are controlled in order to improve their catalytic activity for fuel cells. In addition, synthesis of metal-metal oxide core-shell nanoparticles is examined to enhance durability of metal nanoparticles with high catalytic activity. Although metal oxide nanoparticles surface is successfully controlled to be metal surface termination, the catalytic activity of the oxide nanoparticles is low compared with commonly-used Pt nanoparticles supported on carbon black. For metal-metal oxide core-shell nanoparticles, metal nanoparticle syntheses and formation of metal oxide shell are achieved. However, improvement of the metal oxide shell formation is required because there are many deficiencies in metal oxide shells.

研究分野：材料科学

キーワード：酸化物 金属 ナノ粒子 終端面 燃料電池触媒

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子燃料電池は、環境問題が深刻化する現在、化学エネルギーを、二酸化炭素を排出せず、高効率に直接電気エネルギーへ変換可能な次世代エネルギー技術として精力的に研究されている。しかしながら、未だ普及は進まず、その最大の障害は電極材料として使用されている白金の耐久性およびコストと言える。NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップにおいても、2015 年を普及期とし、2010 年時の性能から電極性能の耐久性向上及び白金量低減による 4/5 程度のコスト削減が求められている。

燃料電池電極は、アノード(水素極)、カソード(酸素極)いずれにおいても、酸素、水素の酸化還元反応のために、高安定性および高活性を示す Pt が使用されている。特にカソードにおける酸素の還元反応速度はアノードの数万分の1であり、大量の Pt が必要となる。白金量を低減するために、これまで Pt 触媒粒子のナノ化に加えて、白金低減のために卑金属による合金化や代替材料として金属酸化物ナノ材料の開発が行われてきた。しかし、白金ベースの合金材料は、燃料電池作動時に酸性電解液中において白金そのものの溶解が確認されており、現在以上の耐久性を求めることは難しい。一方、金属酸化物ナノ材料は、安定性に優れ、耐久性は白金以上であり、コストも低いが、白金と比較して活性が低く、性能が大幅に低下してしまう。そのため、低コストであり、更に高活性かつ高耐久性な触媒材料の開発が求められている。

## 2. 研究の目的

酸化物の活性向上には、金属面を露出させること、また酸素欠損などを導入し、酸素吸着サイト増加が必要とされている。しかし、酸化物ナノ粒子合成時に、金属面を優先的に露出させる技術や酸素欠損導入量を自在に制御する手法は未だ開発されていない。研究

代表者は、近年アルコール溶液中において、金属カルボン酸塩が触媒として作用し、アルコールのエステル化反応が進行し、最終的に、金属カルボン酸塩が水酸化物を經由し、酸化物ナノ粒子へ変化することを見出している。その中で、溶媒と金属前駆体組み合わせにより、酸化物ナノ粒子の終端面・酸素欠損が変化していることを確認している。従って、本手法の詳細な反応機構の解析を行うことで、終端面・酸素欠損を制御し、高安定性酸化物ナノ粒子の活性向上が可能であると考えられる。

一方、上述してきたように金属触媒は高い活性を示すが、安定性も低く、コストも高い。コストに関しては、金属そのものに加えてナノ粒子の合成プロセスが高コストである。そこで、低コストな金属ナノ粒子合成手法を開発した上で、本酸化物ナノ粒子合成手法を用いて、金属粒子表面に、数 nm のシェルで金属を被覆することができれば、金属ナノ触媒の低コスト化および高安定性付与が可能であると考えられる。シェルが数 nm 程度のコアシェル金属触媒の場合、触媒の活性についてはシェルの材料はコア部の金属の影響を受け、高活性になることが報告されている。即ち、金属をコアとして、数 nm 以下の酸化物シェルを形成できれば、安定性に優れ、高活性な触媒材料になると考えられる。以上から、本研究では燃料電池材料においてこれまで研究が進展する中で、課題とされていた「高安定性酸化物ナノ粒子の低活性」および「高活性金属ナノ粒子の低安定性」の改善を目的として、酸化物ナノ粒子の終端面・酸素欠損量制御技術および金属ナノ粒子への酸化物ナノ粒子被覆技術の確立を試みる。

## 3. 研究の方法

燃料電池電極材料の活性・耐久性向上およびコスト削減のために、「高安定性酸化物ナノ粒子の高活性化」および「高活性金属粒子

への安定性付与」を検討する。まず、高安定性を有する酸化物ナノ粒子に関して、本酸化物ナノ粒子合成手法における種々の反応条件を制御し、終端面・酸素欠損導入機構の解析を行い、終端面・酸素欠損量制御技術を確立し、高活性化を検討した。

次に、本技術の展開研究として、高活性であるが低安定性である金属ナノ粒子表面に、終端面・酸素欠損量制御された酸化物をナノサイズで成長させ、高活性を維持したまま、高安定性付与を試みる。展開研究では、まず、触媒の実用化を目指すために、低コストな金属ナノ粒子の合成手法を確立し、その後本酸化物ナノ粒子合成手法を用いて、金属ナノ粒子表面への酸化物被覆を検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 高安定性酸化物ナノ粒子の高活性化

本酸化物ナノ粒子合成手法を用いて、3nm程度のSnO<sub>2</sub>ナノ粒子の合成に成功し、透過型電子顕微鏡観察時における電子線回折結果の解析から、本ナノ粒子は、金属面で終端されていることを明らかとした。本合成手法はカルボン酸塩が触媒として作用し、アルコールのエステル化反応が進行し、最終的に、金属カルボン酸塩が水酸化物を経由し、酸化物ナノ粒子へ変化することで、ナノ粒子が合成される。その合成段階において、カルボン酸が、酸化物ナノ粒子の金属面と結合することによって、終端面が金属面となっていることを確認している。本合成触媒の燃料電池触媒特性として酸素還元反応活性を用いて電気化学的に評価を行ったが、カーボンブラック上に担持した白金触媒と比較した場合、依然として活性は極めて低いことが明らかとなった。そこで、高安定性酸化物への活性向上から、当初より予定していた、高活性金属ナノ粒子への高安定性付与の検討に移行した。

##### (2) 高活性合金粒子へ安定性付与

本研究の展開研究である、金属ナノ粒子へ本酸化物ナノ粒子合成手法を用いて安定性付与を検討するため、まず低コストな金属ナノ粒子の合成法の開発を行った。合成手法としては、低コスト化が容易である水系液相還元手法を採用した。溶媒を水として、室温、大気圧下において金属イオンもしくは金属錯体を還元剤を用いて金属ナノ粒子へ還元する本手法において、種々の金属イオンや金属錯体が水中に存在する場合、イオンや錯体毎に還元速度が異なるため均一なナノ粒子を合成すること困難であることを確認している。そこで、各金属錯体の錯生成定数を用いて、種々の錯体の存在比率を算出し、適切な錯化剤を用いて金属錯体を単一化し、還元反応速度の制御を行うことで、均一な金属ナノ粒子の合成に成功した。また、一般的に液相還元法では、還元剤として還元力の高い、水素化ホウ素ナトリウムやヒドラジンが使用されるが、これらは毒性が高いため、使用時の設備や、使用後の処理等を考慮すると合成手法として高コストとなる。そこで、毒性が低いアスコルビン酸を還元剤として用いることに着目した。アスコルビン酸は、還元力は水素化ホウ素ナトリウムやヒドラジン等と比較して弱いものの、別名がビタミンCであることから分かるように、毒性は極めて低い。本研究においては、金属ナノ粒子として、白金および銅ナノ粒子の合成を検討しており、白金錯体の還元電位は比較的貴側、即ち還元が容易であるため、アスコルビン酸を用いて、白金ナノ粒子の合成に成功している。また銅錯体を直接的に還元した場合、アスコルビン酸の還元力の弱さから粒径がミクロンサイズとなるが、銅錯体を銅酸化物を経由して、銅に還元した場合には、銅ナノ粒子合成が可能であることを明らかとした。本金属ナノ粒子合成法において、錯化剤に用いた物質は、粒子合成時に粒子表面に残存し、錯化剤と同時

に表面保護剤としても役割を果たすことを確認している。表面保護剤は、触媒活性などを阻害するが、適切な雰囲気における焼結処理によって、ナノ粒子として特性を発現させることに成功している。銅ナノ粒子は、触媒活性評価時に評価溶液において即座に表面が酸化してしまうため触媒活性を評価することは不可能であったが、銅ナノ粒子特有の低温焼結特性を示すことは確認しているため、本銅ナノ粒子を安定な酸化物によって被覆することが可能であれば、高い活性を示すことが期待できる。また白金ナノ粒子については、白金錯体をカーボンブラック上に、吸着させ、2nm程度の白金ナノ粒子を高分散に担持させることに成功している。また、本白金触媒粒子は現在購入可能な白金触媒粒子と比較しても同等以上の性能を有することを確認している。

これらの金属ナノ粒子をコアとして、酸化物ナノ粒子を被覆するために、酸化物ナノ粒子合成系に金属ナノ粒子を分散させた後、金属ナノ粒子表面への酸化物シェル成長を試みた結果、金属粒子表面上に酸化物ナノ粒子は成長するものの、成長していない部分、即ち欠陥部が多数みられた。本酸化物合成機構は、金属水酸化物からの脱水によって、酸化物ナノ粒子が合成されるため、水酸化物が金属粒子表面へ吸着できずに、成長が阻害されたと考えられる。従って、均一に金属酸化物を金属粒子表面に成長させるためには、金属水酸化物が選択的に貴金属ナノ粒子表面へ吸着できるように、表面を制御することが必要不可欠である。今後金属ナノ粒子の表面制御によって、均一なコアシェル粒子の合成が可能であり、金属ナノ粒子への高安定性付与が可能となると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文](計 0 件)

該当なし

[学会発表](計 3 件)

(1) Shun Yokoyama, Kenichi Motomiya, Shuzo Tsuchida, Yasushi Taniguchi, Toshiya Hiramatsu, Yasuhiro Ueyama, Hideyuki Takahashi and Kazuyuki Tohji "Highly Dispersed Pt NPs Supported Selectively on Carbon Black as Effective Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells" *Pacificchem* 2015, 発表日未定, 「Honolulu(USA)」

(2) Shun Yokoyama, Kenichi Motomiya, Kai Takayuki, Hideyuki Takahashi and Kazuyuki Tohji "Facile and Green Synthesis of Cu Micro/Nano Structure with Lowered Resistivity" 2014 MRS Fall Meeting, December 4 2014, 「Boston (USA)」

(3) Keita Sato, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi and Kazuyuki Tohji "Study for relationship between thermoelectric properties and size of bismuth telluride nanoparticles synthesized in aqueous solution" 2014 MRS Fall Meeting, December 4 2014, 「Boston (USA)」

[図書](計 0 件)

該当なし

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

該当なし

取得状況（計 0 件）

該当なし

〔その他〕

該当なし

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

横山 俊（YOKOYAMA, SHUN）

東北大学・大学院環境科学研究科・助教

研究者：30706809

### (2)研究分担者

該当なし

### (3)連携研究者

該当なし