

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 8 月 25 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19187

研究課題名（和文）酸化物ナノシートへの二次元活性サイト付与による白金代替酸素還元触媒の創製

研究課題名（英文）Development of platinum-free oxygen reduction catalysts based on oxide nanosheets with tailored two-dimensional active sites

研究代表者

谷口 貴章（TANIGUCHI, Takaaki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：50583415

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）：酸化物ナノシートを基本素材として高性能な酸素還元触媒の開発を目指した。酸化チタンナノシートにおいては、Co/N共ドーピングにより強磁性が増強された層状チタン酸化物が得られ、ナノシート化に成功した。ペロブスカイトについては、 $KCa_2NaNb_5O_{19}$ に窒素ドーピングすることで、導電性が付与されることを見出した。Co、FeがドーピングされたRuO₂ナノシート触媒の合成にも成功した。一方で、これら新規材料からは酸性下における高い酸素還元活性が見出されなかった。そこで、反応場設計の基礎に立ち返るため、酸化物以外の硫化モリブデンシートについても追加検討し、界面電場による触媒活性の増強効果を発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物ナノシートの多くは絶縁体であるが、電子伝導化技術が開発されれば、その用途は大きく広がるはずである。本研究は、酸化物ナノシートに導電性と活性点を付与することで、酸性下で機能する酸素還元触媒の開発に挑んだ。結果として高機能触媒を開発するに至らなかったが、アニオン/カチオン共ドーピング型酸化チタンナノシート等、新規ナノシート合成を通じ、これまでにない高導電性や強磁性が獲得された。また、MoS₂では、単層ナノシートにおいて、著しく触媒活性が増強することを見出した。このように、本研究を通じ、ナノシートの組成、構造、物性制御技術、触媒活性化メカニズムの理解について進展させることができた。

研究成果の概要（英文）：We aimed to develop a high-performance oxygen reduction catalyst based on oxide nanosheets. In the case of titanium oxide nanosheets, Co/N co-doped layered titanium oxides with enhanced ferromagnetism were synthesized. They were successfully exfoliated into nanosheets. We also synthesized nitrogen doped $KCa_2NaNb_5O_{19}$ with electrical conductivity, while the material were not exfoliated. The RuO₂ nanosheet catalysts doped with Co and Fe were also successfully synthesized. On the other hand, no high oxygen reduction activity under acidic conditions was found in these new materials. Therefore, to return to the basics of the reaction field design, we additionally focused on molybdenum sulfide sheets. As a result, the enhancement of the catalytic activity by the interfacial electric field was discovered.

研究分野：無機材料科学

キーワード：酸素還元触媒 ナノシート ドーピング 燃料電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体高分子型燃料電池(Polymer electrolyte Fuel Cell, PEFC)は無毒な水のみを排出物とし室温下で高効率発電が可能であるため、近未来の基盤技術として大規模実用化が検討されている。今後、エネルギー分野で我が国の国際競争力を維持、向上させるためには、PEFC技術の高度化が欠かせない。PEFCを広く普及させるためには多くの課題があるが、最重要課題は高価かつ資源として乏しい白金を代替する高性能酸素還元触媒の開発である。この反応は過電圧が大きく、触媒には酸性条件下での高活性と耐久性が求められるため難度が高い。現在、世界中で白金代替酸素還元触媒の実現に向けた材料探索が行われているが、いずれのアプローチにおいても、実用化に十分な触媒活性と耐酸性を備えた触媒を実現するためには、多段階的なブレークスルーが未だ必要とされる。

2. 研究の目的

本研究は「金属酸化物ナノシートを新素材とした触媒技術の開発」により、白金代替酸素還元触媒を開発することを目的とした。申請者はこれまで金属酸化物ナノシートや酸化グラフェンからなる機能性材料の開発を行い、ドーピングや界面制御による劇的な機能性向上や新機能発現を達成してきた。ここでは、酸化物ナノシートの構造的・化学的特徴を生かし、さらに内包する触媒能を最大活性化する手法・技術の開拓を目指した。

3. 研究の方法

酸化物としては、 TiO_2 、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{19}$ 、 RuO_2 、 MnO_2 、 CoO_2 について、酸素イオンのフッ素置換、窒素置換、酸素欠陥の導入、Co、Feイオンドーピングにより、導電性と触媒活性サイトの付与を試みた。ここでは、層状酸化物の液相剥離によりナノシートの合成を行った。Co、Feをドーブする場合、 TiO_2 に所定量の酸化コバルト、酸化鉄粉末を混合することで、ホスト層にCo、Feがドーブされた層状化合物を合成した。ここでは、この層状化合物に対してアンモニア下で熱処理を行うことで、酸素を窒素に置換した。また、別手法として、ナノシートに剥離してから、アンモニア処理を行うことによる窒素ドーピングを行った。Fドーピングとしては、NaF等のフッ化物塩を開始材に混合し、アニールすることで、Fドーブ型酸化チタンが得られるか検討を行った。 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{19}$ については水素下でアニールを行うことによる酸素欠陥の導入を試みた。 RuO_2 へのCo、Feドーピングについては、 TiO_2 への遷移金属ドーピングと同様に、層状化合物の合成時に酸化コバルト、酸化鉄粉末を RuO_2 に混合した。上記酸化物に加えて、 MoS_2 ナノシートも研究対象とし、ナノシートの触媒活性についてメカニズム解明を行った。

4. 研究成果

(1) 酸化チタンナノシート

Coドーブ、Feドーブ層状酸化チタンについては、層状酸化物中に不純物相は観察されずCo、FeがTiサイトに置換された目的物が得られた。この層状化合物に対し、アンモニア処理による窒素ドーブを行ったところ、 650°C の熱処理条件までは、不純物相が検出されなかった。処理前の粉末は黄色(Feドーブ)、灰色(Coドーブ)であったが、処理温度により、徐々に黒色を呈した。Coドーブサンプルにおいては、アンモニア処理を行った場合、磁化率の上昇が見られた。これは窒素ドーブにより、キャリア濃度が増加し、Co-Co間の磁氣的相互作用が増強されたためであろう。この層状化合物の剥離を試みたところ、通常条件である1M HClにより酸処理を行った場合、Fe、Coイオンの溶解が見られた。そこで、ナノシートとして剥離したあとに、窒素をドーブするプロセスを試みたが、この場合、ナノシートが分解し、粒子状の生成物が観察された。そこで、酸処理条件を再検討した結果、1M HNO_3 で処理を行った場合、Co、Feの溶解無しにプロトン交換が起きることを見出し、プロトン体の剥離により、遷移金属/窒素置換型 TiO_2 ナノシートが得られた。このサンプルについて酸素還元特性を評価したところ、電解液である1M H_2SO_4 により、Fe、Coが溶解する現象が見られた。窒素処理を行わない場合は硫酸溶液中においてもドーパントの溶解が見られないため、Fe-N結合は硫酸中で不安定であることが明らかになった。そこで、窒素ドーピングは本研究目的の達成には適さないと判断し、Fドーピングによる電子状態の制御を中心に研究を進めた。フッ素ドーブ酸化チタン(アナターゼ型)は高い伝導性を有することが知られており、アナターゼ構造と類似した構造を有する酸化チタンナノシートにFをドーピングすることで、酸素還元触媒に必要な伝導性を付与できる可能性があった。ここでは、層状酸化チタンの合成時に、F含有化合物を追加で混合し、水素下でアニールすることで、 Ti^{3+} とFがホスト層に存在する新規な導電性レピドクロサイト型酸化チタンの合成を目指した。NaF等、様々な合成条件を試みたが、 Ti^{3+} からなるホランダイト型酸化チタンとレピドクロサイト型酸化チタンの混合物が得られ、単相で層状化合物を得ることが出来なかった。

(2) ペロブスカイトナノシート

ペロブスカイト型層状酸化物の水素還元による導電性化と酸素還元触媒応用についての研究を実施した。ここでは $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と $\text{KCa}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{19}$ を対象とした。 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は 1000°C の水素還元を行っても変色しないのに対して、 $\text{KCa}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{19}$ を同処理条件で還元した場合、層状結晶構造を維持したまま青色に変化した。 1200°C で還元した場合、濃紺色を呈し、電気抵抗値もメガオームから数オームまで減少した。UV/Visスペクトルでは近赤外領域に吸収が見られ、XPSでは Nb^{3+} が検出された。したがって、酸素の脱離を伴う Nb^{5+} から Nb^{3+} への還元により、キャリア（電子）が付与されたと考えられる。一方、還元処理を行った $\text{KCa}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{19}$ を剥離することは困難であった。原因については、還元処理により、ホスト層どうしが一部で直接的に結合しているためであると推測している。未剥離の層状化合物について酸素還元活性を評価したが、未還元のサンプルとの間に有意な違いは確認されなかった。

(3) RuO_2 ナノシート

RuO_2 ナノシートを対象とし、Fe、Coをドーブした場合、活性点として機能するか検討を行った。 RuO_2 は貴金属であるものの、酸化物ナノシートとしては唯一高い導電性を示す。Fe、Coドーブ RuO_2 ナノシートについては報告例がなかったため、何パーセントまでこれらの遷移金属がドーブ可能かの検討を行い、XRD、EDX解析により、Ruに対して、Fe、Coがそれぞれ10%まで置換可能であることを明らかにした。ナノシート化した場合でも、これらのドーパントイオンの溶解は見られず、目的ナノシートを合成することができた。続いて、得られたナノシートについてIn-plane XRD回折実験を行ったところ、 RuO_2 ナノシートはテトラゴナル相であるのに対して、Fe、Coドーブを行った場合、ヘキサゴナル相に変化することが明らかになった。理論計算からは、テトラゴナル相は金属伝導であり、ヘキサゴナル相は半導体となることが予想されている。UV/Vis吸収スペクトルからは、吸収端付近の吸光度が減少しており、フェルミレベル近傍の電子状態密度が減少していることが示唆された。ナノシート膜に対して、光電流測定を行い、ドーピングにより半導体化するかどうか検討を行った。ドーブした場合、ドーブ無し RuO_2 に比べて1桁程度の暗電流値の減少が見られたものの、光電流は観測されなかった。従ってドーブに伴う相変化は導電性を減少させるが、金属伝導性自身は変化しないことと考えられる。酸素還元活性については、ドーピングによる顕著な活性の向上は見られなかった。目的とする高性能触媒としては機能しなかったものの、我々の知る限りでは、層状酸化物において、ここで見られるようなドーピングによる相変化の報告はなされていない。今後、興味深い研究対象として、磁性、電磁物性、電気化学的性質について検討を進める。

(4) MoS_2 ナノシート¹⁾

上記3テーマ以外についても、 MnO_2 、 CoO_2 ナノシートを用いた酸素還元触媒の開発を行ったが、酸性下で優れた触媒活性を示す材料は見出されなかった。そこで、基礎に立ち返り、ナノシートの触媒活性を制御するうえでどのような要素が重要であるかを明らかにするため、メカニズム解明を目的とした研究を取り入れた。ここでは、モデル触媒としての MoS_2 、モデル反応として Ag^+ 光還元とした。 Ag 光還元法と顕微解析を組み合わせた手法を用い、層数、及び欠陥構造がいかに触媒活性に影響を与えるか検討を行った。本研究では化学気相成長(CVD)法により、 SiO_2 /Si基板上に堆積した MoS_2 結晶を評価サンプルとした。 Ag 析出実験では、 MoS_2 を堆積した基板を、暗所において $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ 溶液に浸漬し500nmのライトを照射した。光析出した Ag 粒子は、明視野光学顕微鏡により観察された。観察される粒子が金属 Ag であることは、SEM/EDSおよびXRD分析により確認した。興味深いことに、 Ag 粒子は単層 MoS_2 上のみ生成し、2層以上の結晶表面には Ag は見られない。これまで、ナノシート構造を有した光触媒では層数の減少に伴い、光励起電子の表面拡散長が段階的に減少するため、光触媒特性が徐々に向上すると考えられていた。一方、上記実験結果は単層において光触媒活性が顕著に増大することを意味する。顕微分光やケルビンプローブ顕微鏡解析から、単層 MoS_2 の光触媒活性は、単層特有の表面構造や電子状態ではなく、 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 界面に由来する界面電場によって増強されることがわかった。さらに、単層表面に着目すると、 S^2 欠陥とMo-Sジグザクエッジが活性点として機能することを見出した(詳細は参考文献1を参照)。本研究で明らかとなった単相選択性と界面場による活性化メカニズムは、ナノシート触媒の設計において今後の方向性を示すものである。

研究期間を通し、酸化チタンナノシート、ペロブスカイトナノシート、酸化ルテニウムナノシート等を対象に、カチオン、アニオンドーピングによる高性能触媒の開発を目指した。酸化チタンナノシートにおいては、Co/N共ドーピングにより導電性、強磁性等が増強された層状チタン酸化物が得られ、ナノシート化にも成功した。一方で触媒反応の溶媒として用いる硫酸条件下においては、Coの溶解がみられ、期待した触媒活性を得ることが出来なかった。ペロブスカイ

トについては、 $\text{KCa}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{19}$ に窒素ドーピングすることで、導電性が付与されることが明らかになった。一方で、ナノシートへと剥離することは困難であった。導電性を有する RuO_2 ナノシートへのCo, Feドーピングによるナノシート触媒の合成を行った。この場合、硫酸条件下でも安定なドーピング型導電性ナノシートの合成に成功した。構造評価からドーピングにより、金属状態のヘキサゴナル相から半導体のテトラゴナル相に変化することが明らかになった。その他、酸化物以外の硫化モリブデンシートについても追加検討し、界面電場による触媒活性の増強効果を見出された。このように、ナノシートの組成、物性制御技術、触媒活性化メカニズムの理解について進展させることができた。ここで得られた知見を活かし、高性能な酸素還元触媒活性の実現に繋がりたい。

参考文献

1. T. Taniguchi*, L. Nurdiwijayanto, S. Li, H. E. Lim, H. Y. Miyata, X. Lu, R. Ma, D. M. Tang, S. Ueda, K. Tsukagoshi, T. Sasaki, M. Osada, "On/Off Boundary of Photocatalytic Activity between Single- and Bilayer MoS_2 ", *ACS Nano*, 2020, 14, 6, 6663–6672

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 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takaaki Taniguchi, Leanddas Nurdiwijayanto, Shisheng Li, Hong En Lim, Yasumitsu Miyata, Xueyi Lu, Renzhi Ma, Dang-Ming Tang, Shigenori Ueda, Kazuhito Tsukagoshi, Takayoshi Sasaki, and Minoru Osada	4. 巻 14
2. 論文標題 On/Off Boundary of Photocatalytic Activity between Single- and Bilayer MoS2	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 6663, 6672
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b09253	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 Takaaki Taniguchi, Shisheng Li, Leanddas Nurdiwijayanto, Yu Kobayashi, Tetsuki Saito, Yasumitsu Miyata, Seiji Obata, Koichiro Saiki, Hiroyuki Yokoi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Kazuhito Tsukagoshi, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, and Minoru Osada	4. 巻 13
2. 論文標題 Tunable Chemical Coupling in Two-Dimensional van der Waals Electrostatic Heterostructures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 11214, 11223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b04256	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0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 半導体からなる原子膜を評価する方法	発明者 谷口貴章、リシシェン、長田実	権利者 国立研究開発法人物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2018-198861	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究協力者	渡邊 友亮 (Watanabe Tomoaki)	応用化学科・教授 (32682)	