

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14054

研究課題名（和文）革新的電極触媒の設計指針確立を目指したマクロ孔炭素から構築する三次元構造体の創製

研究課題名（英文）Synthesis of three-dimensional architecture composed of two-dimensional nanowalls

研究代表者

滝本 大裕 (Takimoto, Daisuke)

信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・助教（特定雇用）

研究者番号：60806529

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナノシートを骨格とするマクロ孔三次元構造体の電極触媒を合成した。三次元構造化により物質拡散が優れる電極触媒を開発でき、加えて担体レスであるため過酷環境下での耐久性向上を期待できる。従来の粒子触媒に比べ、高い電極触媒活性と耐久性を有することを明らかにした。本研究の完成により、活性と耐久性を高められる触媒設計指針を得て、環境・エネルギー問題の克服への貢献を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新しい概念として活性種のみ・三次元構造で電極触媒を構築できたことにより、ナノ粒子と担体という設計方法から脱却した設計指針を立てることができる。水電気分解などガス生成に適した触媒構造であることがわかり、将来のエネルギー関連の問題解決に貢献できる見込みがある。

研究成果の概要（英文）：In this study, a new electrocatalyst with a three-dimensional architecture composed of a framework of NiO nanowalls was prepared. The electrocatalytic activity of three-dimensional architecture was higher than that of nanoparticles. The result strongly indicates that the 3D structure with 2D nanowall is a superior design for electrocatalyst. Considering the diffusion path of evolved molecules, the enhanced activity could also be attributed to the meso pore nature of 3D-NiO.

研究分野：触媒・資源化学プロセス，無機材料工学

キーワード：コアシェル構造ナノシート 三次元構造体

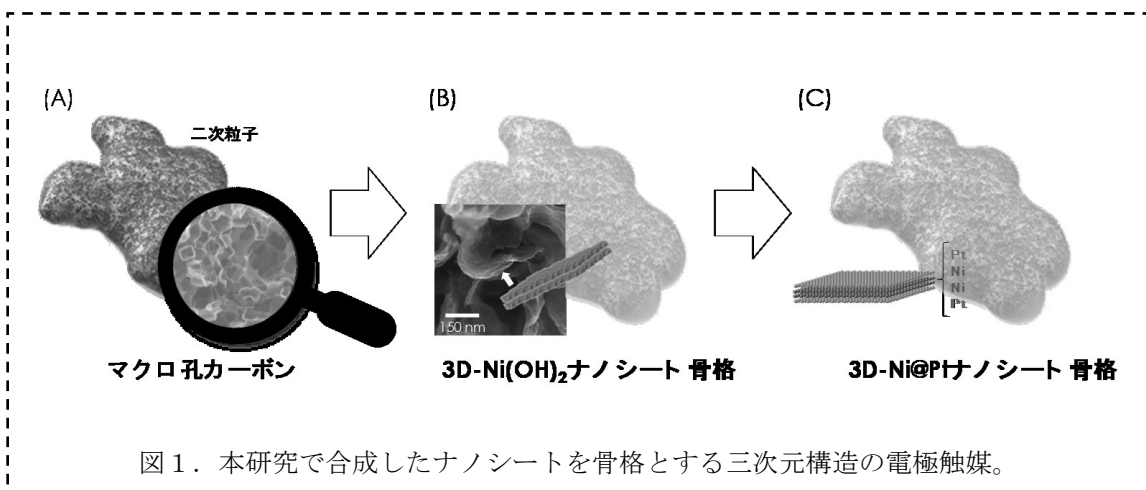
様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

燃料電池の広範普及を実現するには、カソード触媒の高活性・高耐久化が必要である。白金系触媒の問題は、(1)ナノ粒子を電極触媒として利用している点、(2)カーボン担体を使用している点である。PtNi 合金ナノ粒子 (約 5 nm) は高い触媒活性を示すが、粒子凝集や Ni イオン溶出により耐久性が低い問題がある。この問題に対して、粒子表面を Pt 原子層で覆った Ni コア@Pt シェルナノ粒子は、Ni イオンの溶出を抑制できるため耐久性を向上できる。しかし、粒子の凝集を抑制できない点で問題が残っている。もう一つの課題は担体の劣化であり、具体的には電池の ON/OFF 時に Pt の触媒作用によりカーボン酸化が促進し、触媒粒子が埋没/凝集する劣化である。これにより、触媒活性が低下する点が大きな問題である。この問題は、金属酸化物を担体として使用することで解決できるが、電気伝導性が低いため触媒活性が低く検討課題とされている。また、金属酸化物の比表面積が小さいため、Pt 系ナノ粒子の担持方法が保護剤を使用した方法など限定的である。以上の問題を克服するには、「ナノ粒子+担体」からとは異なるアプローチで電極触媒開発を行い、新しい電極触媒の設計指針を得る必要がある。研究実施者は、Ru コア@Pt シェル構造ナノシートを開発し、Pt ナノ粒子より優れた O₂還元活性と H₂酸化活性、耐久性、CO 被毒耐性であることを明らかにしている。また、研究実施者が開発した IrO₂ナノシートは、ナノ粒子より高い O₂発生活性を有することを明らかにした。以上の成果より、ナノシートを基軸とした電極触媒開発を行ってきた。しかしながら、ナノシート電極触媒にも課題があり、(1)ナノシート同士が再スタックして物質拡散を阻害する点、(2)前述の問題を抑えるために炭素担体を使用していたため、起動停止時の担体劣化を抑制できない点である。これらの課題は、ナノシートを利用して三次元構造体を作製できれば解決できると考えた。ナノシート骨格に着目した点として、従来の三次元構造体は利用効率が低いことを挙げられる。たとえば、界面活性剤を鋳型とした合成法により、メソ/マクロ孔金属を合成できる。しかし、電極触媒として応用する場合、(1)細孔径が小さいため物質拡散が阻害される、(2)比表面積は数 nm 程度のナノ粒子より小さいため触媒活性が低い点が課題である。(1)の課題は緻密制御による合成法で細孔径を調整できるため克服できるが、(2)の問題は克服困難な問題である。その原因は、マクロ孔金属の骨格が 10 nm 程度の粒子が数珠状に連なって構成されるためである。この骨格をナノシートにすることで、従来の三次元構造体を超越する触媒活性を実現できると考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、担体レス・物質拡散が優れる「ナノシートを骨格とするマクロ孔三次元構造体」の合成である (図 1)。マクロ孔三次元構造体を合成するために、マクロ孔カーボンを鋳型に使用した。カーボン表面の官能基を利用したゾルゲル反応により、二次元構造を合成できる。本研究でこれを参考にしたナノシートを骨格とする三次元構造の電極触媒を調製した。



3. 研究の方法

本研究では、(1)マクロ孔カーボンを鋳型に用いて NiO ナノシートを骨格とする三次元構造体 (3D-NiO) 合成し、(2)3D-NiO を還元し 3D-Ni を作製した後に 3D-Ni@Pt 電極触媒の調製を行った。本研究では、東洋炭素製のマクロ孔カーボンを鋳型として使用した。炭素表面の酸素種官能基を利用した Ni 前駆体との修飾反応、続いて微量の水を利用したゾルゲル反応を行い、

最後に空気中の熱処理で炭素除去と NiO への結晶化が進行する。これにより、NiO の二次元シートで構成される三次元骨格 3D-NiO を合成した。このままでは、Ni@Pt の合成が困難であるため、NiO を水素雰囲気下で還元し、3D-Ni を作製した。その後、3D-Ni を Pt イオン含有酸性溶液に分散させ、表面置換析出反応 ($\text{Ni} + \text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Pt}$) を行い 3D-Ni@Pt を合成した。得られたサンプルは、X 線回折パターンや FE-SEM・TEM で結晶構造と形態を観察し、電気化学測定で得られた結果と組み合わせて考察することで、三次元構造体の電極触媒に関する特徴を明らかにした。

4. 研究成果

4-1. 3D-NiO の合成

まず、Ni 前駆体の表面修飾率を増やすために、マクロ孔カーボンの表面酸化処理を改良ハーマズ法で行った。その結果、表面酸素種官能基の存在量が増加したことを確認した。これを使用して、作製した 3D-NiO の FE-SEM 像が図 2 である。焼成温度を上げることで、肥大な粒子が生成しており、焼成温度がナノシート骨格の作製において重要な制御因子であることが分かった。300°C と 400°C 焼成のサンプルでは、鋳型で使ったマクロ孔カーボンの細孔径を維持していることがわかる。このことから、表面ゾルゲル反応により二次元形態の NiO で構成される三次元構造体であることがわかった。以上のことから、マクロ孔カーボンを鋳型として用いることで、二次元シートで構成される三次元構造体を作製できる方法を明らかにした。

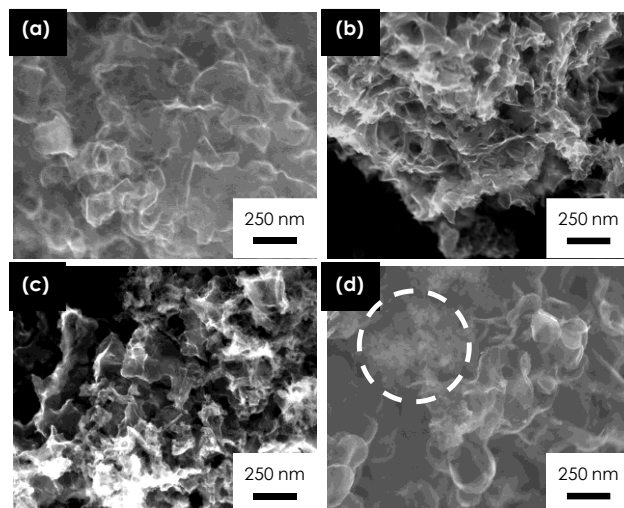


図 2. (a)Ni 修飾後, (b)300°C 焼成, (c)400°C 焼成, (d)500°C 焼成で得られた 3D-NiO の FE-SEM 像。

3D-NiO の電気化学特性を調査するために、アルカリ電解液中での O_2 発生反応を検討した。コントロールサンプルとして、鋳型を使用しないで合成した NiO も評価した (図 3)。どちらのサンプルでも、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ から NiOOH への表面レドックスピークを確認できた ($\text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$)。3D-NiO の比静電容量は NiO より極めて大きいことから 3D-NiO は電気化学的活性表面積が大きいことがわかった。3D-NiO@400°C の 1.75 V vs. RHE における O_2 発生反応活性は、3D-NiO@500°C よりも 6 倍程度高く、NiO より 20 倍程度高いことが分かった。3D-NiO@500°C では肥大粒子が生成したため、3D-NiO@400°C より O_2 発生活性が低いと考えられる。一般的に、低比表面積な電極触媒は電気化学的に安定で、高比表面積な電極触媒は不安定である。そこで、3D-NiO@400°C と NiO の O_2 発生反応に対する安定性を 500 サイクルのサイクリックボルタモグラムで評価した。その結果、500 サイクル後も 3D-NiO@400°C の O_2 発生反応活性は、NiO より 3-4 倍高いことがわかった。以上の結果より、3D-NiO@400°C は電気化学的活性表面積が大きく、サイクル試験で劣化しにくい O_2 発生電極触媒であると考えられる。

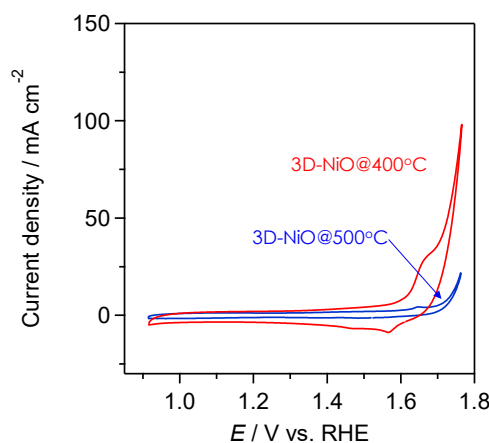


図 3. 3D-NiO@400°C と 3D-NiO@500°C のサイクリックボルタモグラム。

研究当初、 O_2 発生電極触媒としての応用展開は検討していなかったが、生成物の物質拡散を促進させる本研究の電極触媒は、従来の粒子触媒より高い触媒活性と耐久性であり、三次元電極触媒として今後応用展開を検討する。

4-2. 3D-Ni@Pt の合成

NiO を還元するために H₂+N₂ 流通下の熱処理で還元処理を行った。X 線回折パターンと FE-SEM 像の結果から、三次元構造を維持したまま Ni へ還元していることがわかった。また、還元処理の温度が高いと肥大粒子が生成したことから、二次元シート骨格を維持したまま還元するには、温度が制御因子であることがわかった。当初、3D-Ni をそのまま酸性電解液で置換析出反応により Ni@Pt 構造を形成する予定であったが、高比表面積であるゆえ空气中保管の間に表面酸化が進行した。そこで、3D-NiO を塗布した電極を作製し、①電解液中で還元処理、②Cu のアンダーポテンシャルデポジション (Cu-UPD) 法により、Ni 表面に Cu 原子層を堆積し、③置換析出反応 ($\text{Cu} + \text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Pt}$) により Pt 原子層の生成を行った。Ni 表面に Cu 原子層を堆積するために、Cu-UPD の電位を調査した。その結果、①N₂ 脱気 1 mM CuSO₄ + 0.5 M Na₂SO₄ 電解液で -0.04 V vs. Ag/AgCl で Ni 表面の酸素種を還元でき、②同様の電解液で 0.05 V vs. Ag/AgCl で Cu 原子層を堆積できることがわかった。その後、Cu と Pt²⁺ の置換析出反応を行うことで、Ni 二次元シート表面に Pt 原子層を堆積できることがわかった。ICP 分析の結果、Pt 原子層は 1-2ML 相当が堆積していることがわかった。得られた 3D-Ni@Pt の電気化学的活性表面積は 40 m² (g-Pt)⁻¹ であり、3 nm Pt ナノ粒子より小さかったが、高い水素酸化活性と CO 被毒耐性であった。TEM による観察結果から、3D-Ni@Pt には肥大な Pt 粒子が存在しており、これが低比表面積化の要因であり、平滑 Pt 原子層の作製で解決できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 ○滝本大裕
2. 発表標題 コアシェルナノシートの創製と燃料電池用電極触媒応用
3. 学会等名 電気化学会 関西支部・東海支部合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○Daisuke Takimoto, Yosuke Toda, Satoshi Tominaka, Dai Mochizuki, Wataru Sugimoto
2. 発表標題 Synthesis of conductive nano-sized Magneli-phase Ti407 with a core@shell structure
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○Daisuke Takimoto, Dai Mochizuki, Sho Hideshima, Wataru Sugimoto, Quin Yuan, Naoto Takao, Takanori Itoh, T. V. T. Duy, Tsukuru Ohwaki, Hideto Imai
2. 発表標題 Morphological Effects on Surface Oxidation Tolerance of Metallic Nanosheets
3. 学会等名 236th ECS Meeting（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○Daisuke Takimoto, Sho Hideshima, Wataru Sugimoto
2. 発表標題 Temperature Effect on Hydrogen Underpotential Deposition for Pt/C
3. 学会等名 235th ECS Meeting（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○滝本大裕, 秀島 翔, 杉本 涉
2. 発表標題 ナノシートを骨格とする三次元構造体の創製と酸素発生反応
3. 学会等名 2019電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○滝本大裕, Muhammad Imran, 秀島 翔, 杉本 涉
2. 発表標題 Pdコア@Ptシェルナノシート触媒の酸素還元反応活性
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔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