

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：17601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13765

研究課題名(和文) 部分還元酸化物に担持した白金の高酸素還元活性発現メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidation of Enhanced activity for oxygen reduction reaction of Pt catalyst loaded on the partially reduced mixed oxides

研究代表者

酒井 剛 (Sakai, Go)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：40284567

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：部分還元酸化物に担持した白金の高酸素還元活性の発現は、Ptと低価数状態のTi³⁺を含む酸化物との相互作用だけでなく、カーボンからの電子供給が重要な因子であることが示唆され、このメカニズムを活かすように合成した電極触媒は比活性(白金表面積あたりの酸素還元活性)が高くなることを明らかにした。また、TiCl₃(3価のチタン)とSnCl₂(2価のスズ)から合成したTiO₂-SnO₂複合酸化物が焼成過程では結晶成長せずに水熱処理によって結晶成長する特異的な現象を見出し、この複合酸化物を担体として、Ptを担持すれば市販のPt/C試料よりも高い酸素還元比活性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Enhanced activity for oxygen reduction reaction of Pt catalyst loaded on the partially reduced TiO₂-SnO₂ mixed oxides was found to be originated not only from the interaction between Pt catalyst and lower oxidation state of Ti, i.e., Ti³⁺, but also from the electron supply effect through carbon supports. The obtained Pt catalyst loaded on partially reduced TiO₂-SnO₂ mixed oxides showed fairly high specific activity: oxygen reduction activity per specific surface area. The trivalent titanium-derived amorphous precursor of TiO₂-SnO₂ showed peculiar crystal growth, i.e., the precursor pre-calcined at 250 °C showed obvious crystal growth under following hydrothermal treatment at lower temperature of 150 °C. This finding was applied for preparing Pt/TiO₂-SnO₂ catalyst and the obtained catalyst showed higher specific activity for oxygen reduction reaction.

研究分野：電気化学 材料科学

キーワード：電極触媒 酸素還元活性 酸化物担体 溶媒熱処理 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、アノードでの水素の酸化反応 ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) およびカソードでの酸素の 4 電子還元反応 ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) によって化学エネルギーを電気エネルギーに変換する。特に、酸素の 4 電子還元反応に対する活性化過電圧が大きい (反応が進行しにくい) ため、触媒として多量の白金が必要である。酸素の 4 電子還元反応は、金属空気電池や食塩電解など産業分野で広く用いられている重要な反応であり、Pt の酸素還元活性を超える触媒の探索に多くの研究者が挑んできた。しかしながら、Pt を超える触媒系の確立には至っていない。申請者らは、白金のナノ構造制御に関する研究を展開し、ホール構造やグループ状のナノ粒子が高い酸素還元活性を示すことを報告してきた。ただし、ナノ構造による活性向上は比表面積の増大に基づくもので、白金そのものの活性を向上しない限り使用量の低減には限界がある。我々は、他の化合物、例えば酸化物と組み合わせて新規な触媒系を構築する着想に至った。

酸化物は一般に電子導電性が低いため、これまで電極触媒としては用いられてこなかった。我々は、酸化物の中でも PEFC 作動条件下で安定な TiO_2 に酸素欠陥を導入し、低原子価状態の金属イオンに隣接するように Pt を導入すれば、バルク Pt よりも高いカソード特性 (酸素還元活性) を示す Pt 粒子が得られることを見出した。この白金粒子は、通常の Pt に比べて 1.5 倍以上の比活性を示すことから白金量を低減できる。酸素還元活性の向上は、酸素欠陥と担持 Pt との相互作用、すなわち、低原子価状態の金属イオンから Pt への電子移動に起因すると考えられる。本研究では、 Ti^{3+} から Pt への電子移動の有無とともに比活性向上のメカニズムを明らかにすることを目的とした。酸化物に担持された Pt の特異的な挙動は SMSI (Strong Metal Support Interaction) が一般に知られているが、SMSI が学術的に十分に解明されているとは言えない。我々は、これまで電極触媒としては用いられてこなかった酸化物を部分還元し、通常はアニオン (負電荷イオン) しか存在できないと考えられている酸素欠陥に、あえて金属状態の Pt を配置し、担持された Pt が 1.5 倍以上の高酸素還元活性を示すことを見出している。このアイデアは、通常の方法では活性の限界にきている現状を鑑み、Pt の金属状態を保つための電子移動を可能にする系を探ったチャレンジ性の結果である。本研究は、斬新なアイデアとチャレンジ性によって得られた事実を解明して、更なる高活性化と白金使用量の低減を図るとともに、SMSI の効果をより明確にする。これまで、Pt と TiO_2 微粒子を組み合わせると触媒の安定性が向上することが報告されている。ただし、安定性向上に関する報告は数報あるものの、比活性 (白金表面積あたりの酸素還元活性)

や質量活性 (白金重量当たりの酸素還元活性) が向上した例はこれまでなかった。最近、モリブデン (Mo) をドーブしたチタニア ($\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2$) に白金を担持させると、通常の電極触媒よりも高い酸素還元活性が得られることが報告された。ここでは、Mo を添加しない TiO_2 では、活性は向上しなかったと報告されている。すなわち、Mo 添加により生じた低原子価状態の Ti^{3+} が活性の向上に起因している可能性がある。

一方、我々は、 TiO_2 を部分還元して Pt を担持すれば酸素還元活性が向上することを見出していた。そのため、酸化物を担体として用いれば、白金使用量を大幅に低減できる可能性が示唆され、メカニズムの解明によって次世代型カソード電極触媒の設計指針を確立できると考えた。

2. 研究の目的

定置用および移動用電源として固体高分子形燃料電池 (PEFC) が広く普及するには、カソード極の白金 (Pt) 量を大幅に低減した電極触媒の開発が必要である。我々は、 TiO_2 や SnO_2 などの強酸性・酸化雰囲気でも安定な酸化物を Pt 担持用の担体として用い、酸化物に酸素欠陥を導入して低原子価状態の金属イオンを生成させ、そこに Pt を隣接させれば、非常に高いカソード特性、すなわち高酸素還元活性を示す Pt 粒子が得られることを見出し、カソード極の白金 (Pt) 量を大幅に低減できることを示した。この Pt 粒子の特異的な高酸素還元活性は、低原子価状態の金属イオンから Pt への電子移動に起因すると考えられるが、そのメカニズムはまだ明らかになっていない。本研究では、部分還元酸化物に担持した白金の高酸素還元活性向上のメカニズムを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

部分欠陥を導入した酸化物を用いる電極触媒の合成プロセスは、還元処理による表面酸素欠陥の生成 ($\text{MO}_2 \rightarrow \text{MO}_{2-\delta}$)、酸素欠陥への Pt の導入 ($\text{Pt} + \text{MO}_{2-\delta} \rightarrow \text{Pt-MO}_x$)、白金担持酸化物のカーボンへの担持 ($\text{Pt-MO}_x/\text{C}$) からなる。各プロセスの最適化とともに、下記を明らかにする。

・ 酸素欠陥の特性と Ti^{3+} 、 Sn^{2+} の定性定量分析

・ Pt- Ti^{3+} および Pt- Sn^{2+} の結合と相互作用の評価

・ 電極触媒活性および燃料電池発電特性の評価

特に、電子スピン共鳴 (ESR) 測定によって、孤立電子を有する d¹ 系の Ti^{3+} の検出および定量を行い、高酸素還元活性のメカニズムとともに、次世代型カソード電極触媒を開発する。

4. 研究成果

表面酸素欠陥の特性と結晶構造の変化に

ついては、PEFCでも耐え得る安定性を持つ酸化チタンと酸化スズに限定し、生成した Ti^{3+} 、 Sn^{2+} の定性定量分析を行った。水素化ホウ素ナトリウム(SBH)等の還元試薬によって、還元処理した金属酸化物の、結晶構造変化をXRDによって評価したが、大きな変化が見られなかった。そのため、ESR(Electron Spin Resonance)測定によって、孤立電子を有する d^1 系の Ti^{3+} の検出を試みたところ、微弱ではあるが Ti^{3+} と考えられるシグナルが観察された。また、このシグナルはカーボンの共存時のみ検出される可能性が高いことがわかった。すなわち、酸素還元活性の向上には、Ptと低価数状態の Ti^{3+} を含む酸化物との相互作用だけでなく、カーボンからの電子供給が重要な因子であると推察された。また、溶媒を工夫することにより Pt^{4+} と Ti^{3+} が原子レベルで混合した赤色の混合溶液を合成する手法を開発した。これにより、 Pt^{4+} と Ti^{3+} を共存させることができたが、溶液中での相互作用はESR測定からは認められなかった。すなわち、Pt-Ti $^{3+}$ の相互作用は、白金が還元されて金属状態になった場合のみ起こると考えている。さらに、酸化物のカーボンへの担持条件あるいは白金担持酸化物のカーボンへの担持条件の最適化については、合成した電極触媒が市販の実用されている触媒に比べて比活性(白金表面積あたりの酸素還元活性)が高いことを明らかにした。SEM観察等では依然分散性の低い箇所が存在するため、担持条件の最適化については継続して検討する必要があるものの、現時点で市販試料を越える比活性が得られていることから、高酸素還元活性が発現することは間違いないと考えられ、さらに、担持方法を最適化できればさらに高い活性が期待できる。

また、平成27年度に、 $TiCl_3$ (3価のチタン)と $SnCl_2$ (2価のスズ)から合成した TiO_2 - SnO_2 複合酸化物が焼成過程では結晶成長せずに水熱処理によって結晶成長する特異的な現象を見出し、成果を公表している。本結晶成長過程では、3価のチタンから4価のチタンに酸化されると同時結晶成長することがわかっているため、3価のチタンが存在する段階で白金を導入すれば、低価数状態のチタンと白金が直接相互作用する触媒の合成が可能と考えられる。ただし、3価のチタンが粒子表面に存在する必要があるため、現在見出している水熱処理によって結晶成長する特異的な現象における3価のチタンが存在する場所は特定できていない。そこで、当初の予定に挙げていた低価数の元素を含む(還元状態を保った)金属酸化物を合成する手法を、3価のチタンが表面に存在することを含めて確立するとともに、原子レベルの白金を担持する方法を開発する新たな取り組みを本研究に追加した。また、得られた触媒の酸素還元活性を評価するとともに、活性向上のメカニズムについての仮説を検証し、メカニズムを明らかにすることとした。

$TiCl_3$ (3価のチタン)と $SnCl_2$ (2価のスズ)から合成した TiO_2 - SnO_2 複合酸化物が焼成過程では結晶成長せずに水熱処理によって結晶成長する特異的な現象を見出し、平成27年度に成果を公表している。平成28年度は、その実績を踏まえ、当初の予定に挙げていた低価数の元素を含む(還元状態を保った)金属酸化物を合成する手法を開発するために、水熱処理条件下での結晶成長が有機溶媒中で進行するかについて検討を行った。有機溶媒を用いれば、 TiO_2 - SnO_2 複合酸化物の表面に3価のチタンを生じさせるとともに、白金の還元担持がより効率的にできる可能性があるためである。その結果、まず、有機溶媒と水との混合溶媒中での溶媒熱処理でも TiO_2 - SnO_2 複合酸化物の特異的結晶成長が確認され、有機溶媒のみを用いた場合でも結晶成長が認められた。ただし、 TiO_2 - SnO_2 前駆体から水分を除去すると、溶媒熱処理では特異的結晶成長が進行しないことを新たに見出し、特異的結晶成長が、前駆体に含まれる微量の水分によることをほぼ特定できた。さらに、この水分は酸化チタンの近傍あるいはチタン原子近傍に残存している結晶水であることが、赤外線(IR)分析より示唆され、表面チタンと水分を共存させて溶媒熱処理すれば、酸化物担体表面に効率よく白金を担持できる新たな試料合成法を開発した。以上のように、 TiO_2 - SnO_2 前駆体の水熱条件下での特異的結晶成長が、結晶内部に残存するという仮説を立て、その仮説を実証したことから、平成28年度の目標は達成できた。また、得られた試料の酸素還元比活性がこれまでの市販触媒に比べて高いことが明らかになったことから、白金粒子の分散性を高めることによって比表面積値を大きくできれば、最終的な目標であるメカニズムの解明と新規合成法の確立に到達できると考えられる。

平成29年度は、平成28年度までの実績を踏まえ、特異的結晶成長のメカニズム確定と共に、担持する白金粒子の分散性を高めることによって比表面積値の増大を図るとともに、他の遷移金属と白金との複合化によって白金使用量の低減を図りつつ高活性化を達成できる組み合わせを探索するなどの検討を行った。

これまで、Ti-Sn複合酸化物を加水分解によって合成し熱処理したところ、250℃で焼成しても結晶成長しないのに対し、水熱処理150℃で結晶成長する特異的な現象を見出している。XPS測定より、水熱処理前の試料はほとんど Ti^{3+} の状態であり、結晶成長後も試料内部に Ti^{3+} が僅かながら残存し、3価のTiが含まれているアモルファス状態の試料には、OH基(水)も含まれていること、および、水熱処理時にこの水が取り除かれると同時に結晶成長が進むメカニズムを明らかにした。これは、Ti-Sn複合酸化物に有機溶媒またはアルコールで溶媒熱処理を行ったとこ

る、水熱処理時に見られた顕著な結晶成長は認められず、特異的な結晶成長には、試料内部もしくは溶媒内に水が必要であることから確定できた。水を含まない有機溶媒では結晶成長しないことが明らかになったことから、界面活性剤を用いて逆ミセルを形成させ、逆ミセル中で白金の単体への担持と共に、担体の安定化のための結晶成長を起こさせる合成法を開発し、Pt 触媒の高分散化を試みた。得られた試料は、市販の Pt/C 試料よりも高い酸素還元比活性を示し、これは、Ti-Sn 複合酸化物の酸素欠陥部近傍に Pt が担持された効果によると考えられた。また、Pt を Co などの遷移金属と複合化および合金化した系や Pd などの貴金属と合金化あるいは複合化した系でも市販の Pt/C 試料よりも高い酸素還元比活性を示し、これらの触媒は次世代カーボンフリー電極触媒の活性としては実用化に近い性能を有することを明らかにした。

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 3 件)

Yuki Obukuro*, Kakeru Ninomiya, Masao Arai, Yuji Okuyama, Go Sakai*, and Shigenori Matsushima*, "First-principles study on LaYbO₃ as the localized *f* electrons containing system with MBJ-LDA +*U* approach", Computational Materials Science, 126, 7-11 (2017). (査読有)
DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.09.005

K. Obata, K. Mizuta, Y. Obukuro, G. Sakai, H. Hagiwara, T. Ishihara, and S. Matsushima, "CO₂ sensing properties of Zr-added porous CaFe₂O₄ powder", Sensors and Materials, 28(11), 1157-1164 (2016). (査読有)
DOI: 10.18494/SAM.2016.1277

Go Sakai*, Ayano Tanaka, Takuma Sueda, Tsubasa Ogata, Yuji Okuyama, Naoki Matsunaga, "Peculiar Crystal Growth of the Trivalent Titanium Derived TiO₂-SnO₂ Precursor under Hydrothermal Condition" Chemistry Letters, 45(3), 318-320 (2016). (査読有)
DOI: 10.1246/cl.151106

[学会発表](計 6 件)

松永直樹、鶴丸智博、奥山勇治、酒井 剛、
“低価数チタン塩を出発原料とする酸化チタン - 酸化スズ複合酸化物担体の合成”、平成 29 年度日本セラミックス協会九州支部秋季合同研究発表会(2017)

松永直樹、鶴丸智博、奥山勇治、酒井 剛、
“燃料電池用電極触媒の担体利用を目指した酸化チタン - 酸化スズ複合酸化物の合成

と電気化学特性”、2017 年電気化学秋季大会 (2017)

酒井 剛 (依頼講演) “白金担持チタンスズ複合酸化物電極触媒の開発”、日本セラミックス協会第 51 回基礎科学部会セミナー (2017)

宮村嶺平、末田拓真、松永直樹、奥山勇治、酒井 剛、
“Pt 系複合触媒の合成と酸化物担体への担持”、第 54 回化学関連支部合同九州大会 (2017)

末田拓真、松永直樹、奥山勇治、酒井 剛、
“電極触媒用 Ti-Sn 複合酸化物担体の合成と特異的な結晶成長”、第 54 回化学関連支部合同九州大会 (2017)

緒方 翼、奥山勇治、松永直樹、酒井 剛、
“チタン酸化物に担持した白金の高酸素還元活性の発現および耐久性の評価”、第 53 回化学関連支部合同九州大会 (2016)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 剛 (SAKAI GO)
宮崎大学・工学部・教授
研究者番号：40284567