

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：13102

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14127

研究課題名（和文）ナノシート構造を有する酸素還元触媒の開発および触媒能発現のメカニズム探索

研究課題名（英文）Development of oxygen reduction reaction catalyst with nanosheet structure and study of mechanism related to catalytic activity

研究代表者

船津 麻美（Funatsu, Asami）

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00758956

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）：燃料電池の触媒反応には高価な白金が使用されているが、その反応には白金粒子の表面のみが反応に寄与していると言われている。この白金の使用量を削減するためには更なる高い比表面積、非白金化材料、活性化のメカニズムについての研究を深める必要がある。よって申請者は、表面のみからなる二次元構造に注目し、これら課題についての検討を進めてきた。その結果、本研究では新しい白金系のナノシートや触媒機能を有する金属含有ナノ材料の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

活用の幅が広い白金系ナノ材料の中でも、報告例が少ない二次元材料の開発による新しい材料の提案ができたことは学術的な意義があると考えている。更に、この材料は白金を含むものであるため、今後も酸素還元触媒能以外の特性の可能性や他材料との組み合わせにおいても非常に展開の幅が広い材料であると推察できる点でも非常に社会的意義が高いと考えている。

研究成果の概要（英文）：Expensive platinum is used for the catalytic reaction of fuel cells, but it is said that only the surface of platinum particles contributes to the reaction. To reduce the amount of platinum used, it is necessary to deepen research on higher specific surface area, platinum free materials, and activation mechanism. Therefore, we have focused on the two-dimensional structure consisting only of the surface and has been studying these issues. As a result, in this research, we succeeded in developing new platinum-based nanosheets and metal-containing nanomaterials with catalytic functions.

研究分野：無機材料化学、ナノ材料、表面分析

キーワード：ナノシート 白金系材料 ナノ材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

(1) 燃料電池の酸素還元触媒開発

燃料電池は、現在もっとも注目されているエネルギーシステムの1つである。この燃料電池システムの酸素還元触媒として主に白金が用いられているが、資源として乏しく、極めて高価な材料である。そのため燃料電池を幅広く普及させるためには、より高性能かつ安価な酸素還元触媒が求められ、これを解決するために白金ベース触媒の更なる高性能化や非白金触媒の開発等が検討されている。なかでも白金ベース触媒の反応の際には、粒子の表面のみが反応関与しており、白金使用量を削減するためには高い比表面積を持つ必要性があることがわかっている。

(2) 酸素還元触媒能を持つ材料開発

白金ベース触媒の開発では、比表面積増加を狙った白金粒子のナノサイズ化/結晶面制御(形状制御)や反応面である表面を最大限に維持活用する方法(担持体への固定化法や担持体の検討)などが、更に燃料電池の性能を向上させる課題として挙げられている。加えて加湿下では電池性能を低下させる活性化過電圧が発生することが知られており、これを改善するために最近では白金-コバルト、白金-イットリウム等の合金化触媒の検討も進められている。このように燃料電池触媒の今後の課題の中での研究の中核としては、比表面積の増大とその効果を最大限に生かす場の設計、および材質の検討が挙げられる。これらの研究を進めるためには、材料の次元性や表面の量的な検討(面積量)、位置構成や他材料との組み併せを用い触媒能に効くメカニズムを追求する必要がある。

2. 研究の目的

(1) 酸素還元触媒能を持つナノ材料の開発

燃料電池を幅広く普及させるためには、より高性能かつ安価な酸素還元触媒が求められ、このためには、白金ベース触媒の更なる高性能化や非白金触媒の開発等が検討されている。そのために高比表面積を持つナノ材料の開発が重要である。申請者は、二次元構造を持つナノシートに注目している。ナノシートとは、厚さ1nm程度、縦、横方向で数百nmの広さを持つ量子サイズ効果を有する材料である。厚さ方向は結晶のほぼ1~3ユニットから構成されているため、表面のみからなる材料ということができ、比表面積が非常に高い材料である。そこで本研究では、これまでの粒子状の白金触媒等と同等の高い比表面積を持つが形状が異なる触媒を開発することができれば、Figure 1のように触媒担体への接触が異なることにより興味深い反応が生じる可能性を秘めていると考えた。よって、酸素還元触媒の反応性に優れたナノシートを開発するために、白金系のナノシートの開発と白金以外の機能性を有する元素をベースとした材料の開発を目的とした。

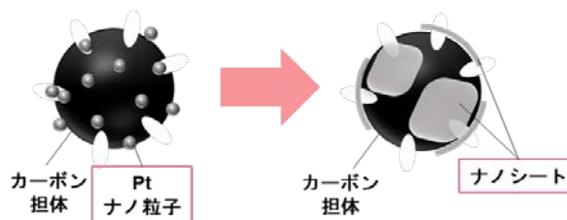


Figure 1 触媒デザインイメージ

(2) 酸素還元触媒能を持つナノ材料の触媒能の評価

ナノシートは、非常に薄く扱いづらい材料であるため、触媒能を評価するための、活用法(サンプルの作製法)及び触媒能を評価する条件の調査についても目的の1つとした。

3. 研究の方法

(1) 酸素還元触媒能を持つナノ材料の開発

①白金系

Ptブラックと炭酸リチウムを化学量論比通りに混合・焼成することにより Li_2PtO_3 を合成した。ナノシート化を進めるために前処理として酸処理を行った。処理した Li_2PtO_3 に対して剥離剤及び物理的な処理による剥離条件の検討を行った。各種物性評価は XRD、UV-Vis、TEM、SEM、AFM 等により実施した。

②非白金系

Pt 以外のナノシートの検討としては、 A_xMO_3 (A: アルカリ金属, M: 貴金属) の層状化合物や水酸化銅層状化合物から派生したナノシートを検討した。ナノシートの剥離条件は溶媒や温度、攪拌時間などから検討し、ナノシートの評価はチンダル現象の確認、XRD、TEM、SEM、AFM 等により実施した。

(2) 評価系

酸素還元触媒反応に関する評価系は電気化学的特性評価(サイクリックボルタンメトリー(CV))を利用することにより実施した。対象となるナノシートサンプルは単層ナノシートの積層品、複合品、表面形状を制御したもの等を基板へ成膜化することにより実施した。電気化学測定は、3電極電気化学セルを使用し、作用極の評価サンプルの O_2 で飽和した 0.1MKOH 中での酸素還元反応(ORR)で確認した。測定環境は、対極には白金線、参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた。比較対象サンプルとして Pt/C 電極を調整し用いた。

4. 研究成果

(1) 酸素還元触媒能を持つナノ材料の開発

①白金系

現在まで報告されてきた単層の二次元物質では、貴金属と呼ばれる元素を中心金属とした層状化合物（水酸化物、酸化物等）の報告例は非常に少ない。しかしながら、各種特性、活性等の材料の応用展開を考えた場合、貴金属系を含む材料は、大きな可能性を秘めていることが容易に想像でき、これらからなるナノシートの探索が非常に重要である。まず様々な貴金属系の元素を含む母結晶の調査、合成およびその剥離を検討した。中でも、Figure 2(a)のような構造を持つ白金酸化物に注目した。この材料は、貴金属回収やリチウム電池、ナトリウム電池等の電極材料としては報告例があるが、ナノシート化させた例はない。そのため、本研究ではまずこの剥離を目的とした母結晶の合成に注力した。

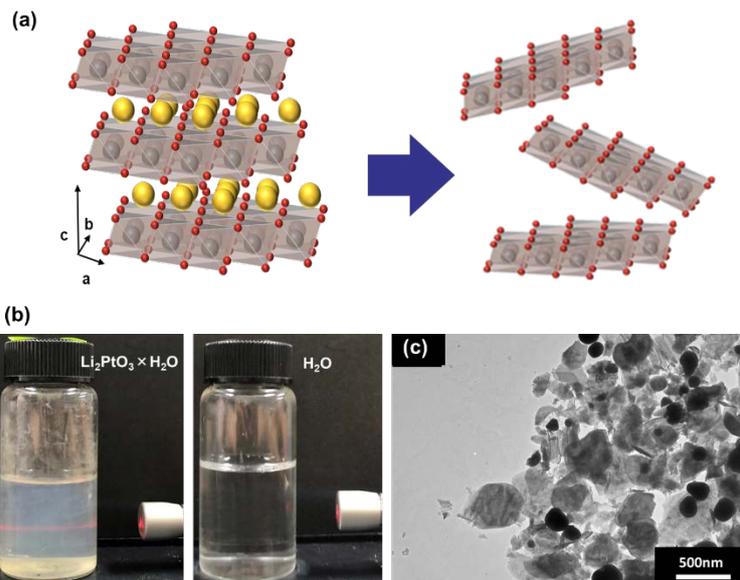


Figure 2 Li₂PtO₃ナノシートについて
(a) 結晶モデル図と作製方法イメージ
(b) ナノシートコロイド溶液のチンダル現象観察結果
(c) ナノシートのTEM観察イメージ

結晶の合成検討の上では、剥離することを目的としているため、母層の構造が強固な条件（結晶性が高い）を種々検討した結果、この系の構造体では例をみない整った六角形の形状を示す結晶を合成できた。更にこれを用い剥離検討を進めた。この材料は、層間の結合が非常に強く、剥離しにくい材料であったため、化学的な剥離処理だけでなく物理的な剥離も加え、条件を検討した。多くの剥離方法を適用した結果を経て得られた結果が Figure 2(b)である。Figure 2(b)の左側がナノシートコロイド溶液であるが、きれいなチンダル現象が確認できる。この際の TEM 観察結果を Figure 2(c)へ示した。薄いシート構造が確認された。更に、このナノシートの高分解能像 STEM 観察を行ったところ、出発材料である層状化合物の(001)面の単結晶を示すことが確認できた。更に、TEM や STEM 観察時の電子線照射の際には、観察中に瞬時に孔が発生し観察が非常に困難である状態が発見された。この現象よりこの材料が比較的低倍率での観察の中の非常にマイルドな環境でも非常に還元されやすく、他評価結果からも反応性が高い材料であることも確認できた。

②非白金系

本研究では特に非白金系でかつ機能性を考え、銅に注目した。銅は高い導電性、熱伝導性を持ち、安価なため多く利用されている。更に、その酸化物であるも幅広い活用と機能性が報告されている。しかしながら、極薄ナノシートの報告例は非常に少ない。もしも安定して極薄ナノシートが出来れば、様々な酸化状態の銅や複合化による材料展開が期待できる。しかしながら、銅系のナノシートを調査すると約 4.5~200nm の厚みを持つナノプレートやナノシートといった報告例はあるが、単層剥離に成功したものは非常に少ない。本研究では極薄の銅系ナノシートを作製すること及びそれを安定的に成膜化、複合化することに注力した。単層剥離に最も適した形の層状化合物を合成することを目標としてドデシル硫酸基を層自体に導入した母体の層状化合物の合成法を検討した。まず、主原料以外の構成材料の量を変化させ、様々なサイズを持つ結晶を合成に成功した。中でも幅広い層状構造を持つものを抽出し剥離検討した。更に、単層で取りだすこと（基板上への成膜）や触媒担体への複合化 Figure 3

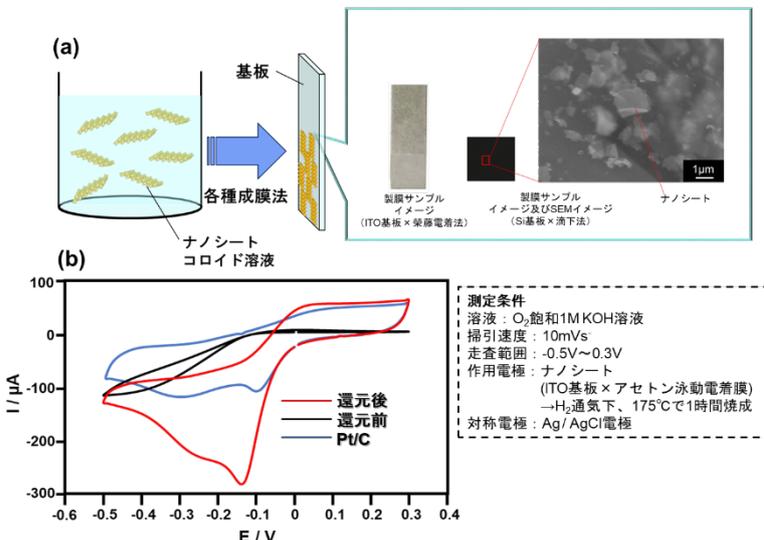


Figure 3 電気化学特性評価条件
(a) サンプル成膜イメージと表面観察結果
(b) CV測定結果

にも成功した。

(2) 評価系

① ナノシート積層サンプル

Li_2PtO_3 から剥離されたナノシートの電極触媒としての有効性を評価するために、酸素還元反応活性を CV で評価した。CV 測定は、 O_2 飽和 0.1M KOH 溶液で実施した。サンプル電極は、ITO 基板上に泳動電着法にてナノシート成膜したものを利用し、各種還元処理を実施したものをを用いた (Figure 3 (a) 参照)。このサンプルの比較として市販の 20wt%Pt/C を使用した。熱還元処理の前後を対象である市販の 20wt%Pt/C 電極と併せて比較した結果を Figure 3 (b) へ示した。この結果より還元処理により Pt/C 同等の酸素還元反応活性を示していると推察され、 Li_2PtO_3 から剥離されたナノシートは、酸素還元触媒として活用できる可能性を示した。

② 表面の凹凸制御サンプル

上記実験系と同様に Li_2PtO_3 を利用し剥離法、成膜条件、還元条件等を調整することによりナノシート表面の形状に凹凸を生じさせたサンプルでも検討を実施した。その結果、今回の検討では形状よりも Pt 量に依存し活性が高くなることが確認できた。

更に、非白金系でも酸素還元触媒活性を見出すことを本研究で見出している。しかしながら、まだこれらは対象としている Pt/C と比べると非常に活性が低い、今後展開を進めることで更なる発展した研究へ繋げていきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 船津麻美
2. 発表標題 層状化合物から剥離した新規二次元ナノシートの開発
3. 学会等名 石油学会ジュニアソサイアティ (JPIJS) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 花村紗衣、船津麻美
2. 発表標題 層状白金酸化物(Li ₂ PtO ₃)の剥離によって得られたナノシートの開発
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安武寛紀、木村想、森田亮佑、船津麻美
2. 発表標題 層状水酸化銅から剥離した単層ナノシートの合成及び評価
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Asami Funatsu
2. 発表標題 Synthesis and characterization of novel nanosheets using Pt-based layered materials
3. 学会等名 e-mrs Spring Meeting 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Asami Funatsu, Sae Hanamura
2. 発表標題 Preparation of Pt-based oxide nanosheets exfoliation of layer materials (Li2PtO3) and investigation of exfoliation process
3. 学会等名 ICMaSS 2019
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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------