

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：33919

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14328

研究課題名（和文）遷移金属酸化物上における酸素還元反応サイトおよび活性支配因子の特定

研究課題名（英文）Investigation of the active site on transition-metal oxide for the oxygen reduction reaction

研究代表者

才田 隆広（SAIDA, Takahiro）

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：90710905

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）：現在、固体高分子形燃料電池の広範な利用を実現するため、安価で高耐久な非白金系触媒の開発が望まれている。そこで、本研究では、酸性雰囲気下においても比較的高い化学的安定性を有する酸化物に着目した。非白金系酸化物触媒として、第4族および第5族の遷移金属酸化物が有望視されている。しかし、これらの酸化物における活性サイトや具体的な反応経路については、未だに不明な部分が多い。本研究では、酸化物上における活性サイトを明らかにするために、酸化物ナノシートからなる単層モデル電極を作製し、構造解析と触媒活性評価を実施した。その結果、酸化物の結晶構造の歪みと触媒活性に相関関係があることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、酸化物上において、酸素還元反応の活性と結晶構造の歪みに明確な相関関係があること、反応活性と中心金属の価数には関係性がないことを見出した。これは、固体高分子形燃料電池に用いる非白金系酸化物触媒において、新たな設計指針と成り得る。本研究の結果を用いることで、非白金系酸化物触媒の更なる高活性に繋がると期待される。

研究成果の概要（英文）：In the electrocatalyst of polymer electrolyte fuel cells, the non-platinum catalyst possessing the low cost and the high durability is desired to realize wide-spread commercialization. We focused on the transition-metal oxide, which has relatively high chemical stability in acidic conditions. Group 4 and 5-transition metal oxides are well known to show high catalytic activity when the oxygen vacancies are introduced to them. However, the active site and the reaction mechanism are not clear. In this study, a mono-layer model electrode, which made by the oxide nanosheets, was prepared and evaluated its crystal structure and the catalytic activity to understand the active site on the oxide surface. We found the relationship between the distortion of crystal structure and the catalytic activity in 4-transition metal oxide.

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：非白金系触媒 ナノシート 酸化物 酸素還元反応 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

現在、スマートシティの末端部を構成するための環境低負荷な次世代エネルギー源の1つとして固体高分子形燃料電池(PEFC)が注目されている。このPEFCは、既に家庭用電源および自動車用動力源として市販化されている。しかしながら、その販売価格が、高価であるため広範な普及には至っていない。一般にPEFCでは、電極触媒として白金系触媒が使用されている。この電極触媒として白金を利用することが、PEFCの高価格化の一因となっている。加えて、起動停止および負荷変動時にカソードにて白金ナノ粒子が溶解・凝集し、発電性能を低下させる触媒劣化もPEFCの広範な普及を妨げている。これら2つの問題点を解決するために、合金化やコアシェル構造化など様々な取組が行われており、一定の効果を収めている。しかしながら、貴金属である白金を使用する限り、本質的に高価格化を避けることが難しい。そこで本研究では、次々世代のPEFC用電極触媒の候補として酸性溶液中にて安定かつ比較的安価な遷移金属酸化物に着目した。

既にPEFC用非白金系触媒として、第4族および第5族の遷移金属酸化物が主たる研究対象となっており、報告例も多数存在する。特に近年では、天然存在量が豊富な酸化チタン系触媒に関する研究が盛んに行われている。この第4族、第5族の遷移金属酸化物では、カソード反応である酸素還元反応(ORR)に対する反応活性サイトは、表面に存在する酸素欠損サイト関連すると考えられている。このため、新規触媒の設計指針は、“多くの酸素欠損サイトを酸化物表面に形成させる”となっている。対して、貴金属酸化物である酸化ルテニウムや酸化イリジウムは、明確な酸素欠損サイトが確認されていないが、比較的高いORR活性を有する<sup>(1)</sup>。ここで、同じ化学反応(ORR)に対して、第4、第5族の酸化物と貴金属酸化物では、酸素欠損サイトの必要性が異なる点が興味深い。この差異に、酸化物上におけるORRの本質的な理解を深める鍵があると考えた。また、酸化物上におけるORRに対する活性サイトを特性することが出来れば、非白金系酸化物触媒に対する新たな設計指針を得ることが期待された。

### 2. 研究の目的

本研究では、第4、第5族遷移金属酸化物上における酸素欠損サイト以外のORR活性要因が具体的に何であり、どの程度ORR活性との相互関係が存在するかを明確にすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

第4、第5族遷移金属酸化物の電極触媒能を評価する上で、考慮すべき点に電子伝導性が挙げられる。このため、酸化物粉末を試験電極としてORR活性を評価した場合、活性サイトまでの電子伝導性が活性に大きく影響すると予想される。一方で、数nmの酸化物ナノ粒子を担体に担持した場合は、電子伝導性は確保できる可能性が高いが、活性サイトまでの反応物である酸素の物質拡散性が問題となる。このため、通常、反応機構に着目する場合は、電子伝導性や物質拡散性による影響を極力排除できるモデル電極法を用いる。

通常、モデル電極法では、スパッタ膜やナノ粒子の利用が一般的である。しかし、これらの手法では、電子伝導性を無視できるほどの薄膜化やナノ粒子化を行うと、結晶性の低い酸化物を利用することになる。結晶性が低い超薄膜やナノ粒子は、電気化学測定中に溶解や凝集などが起きる可能性がある。このため、モデル電極を作製する上で、トンネル効果を期待できる1nmの厚みであると同時に、高い結晶性を有する材料が必要となる。そこで、本研究では、酸化物ナノシートに着目した。

酸化物ナノシートは、基本的に六配位八面体が二次元的に配列した厚さ1nm程度のシート状の酸化物である。また、ORR活性が報告されている酸化物の多くは、酸化物ナノシートの存在も報告されている。加えて、酸化物ナノシートは、交互積層法により任意の積層数および被覆率で集電体上に積層することが可能である。このため、単分子層のモデル電極として利用が可能である。

本研究では、対象となる酸化物ナノシートとして、酸化チタン系の酸化チタンナノシート(TiO<sub>2</sub>ns)を用いた。このTiO<sub>2</sub>ns単分子層からなるモデル電極を作製した。さらに酸素欠損サイトの導入を目的として、作製したTiO<sub>2</sub>nsモデル電極を種々の温度にて還元処理を行った。モデル電極上にあるTiO<sub>2</sub>nsの還元処理前後の形態をAFMで観察し、結晶構造をin-plane XRD、局所配位構造とTiの価数変化をXAFS測定により評価した。XAFS測定は、あいちシンクロトロン光センターのBL11S2にて実施した。

### 4. 研究成果

#### (1) 各種TiO<sub>2</sub>nsモデル電極の形態および結晶構造

作製したTiO<sub>2</sub>nsの平均厚さは、1.3nm以下であり、概ね単分子層のTiO<sub>2</sub>nsが基板上に堆積していることを確認した(図1)。また、還元処理前後のTiO<sub>2</sub>nsを比較すると、シート形状は、還元処理温度によって変化がなくシート状を維持していた。一方で、シート厚さは、600nmまで

は変化がなかったが、700 以上にてシート厚さの増加が確認された。

TiO<sub>2</sub>ns の形態は、還元処理温度により影響を受けずにシート状を維持してしたが、TiO<sub>2</sub>ns の結晶構造は変化していたことが、in-plane XRD の回折パターンから示された。特に、800 にて還元処理を行った場合は、僅かではあるが、4.5 nm<sup>-1</sup> および 6 nm<sup>-1</sup> 付近に新たな回折ピークが出現した。シート厚さの増加も考慮すると、800 で還元した場合には、元々の結晶構造であるレピドクロサイト構造からアナターゼ構造に相転移した可能性が示唆される。また、還元温度の上昇に伴い、ピーク強度の減少および極僅かなピークシフトも観察された。このため、800 以下の還元処理温度では、相転移に向けて TiO<sub>2</sub>ns を構成するチタン原子を中心とする八面体が、その還元温度に応じて緩やかに再配列していると思われる。これは、チタン原子を中心とする八面体の対称性に非常に敏感な Ti K 端のプレピークからも推測できる（図 2 の挿入図）。また、800 還元処理を行った場合の XANES ピークは、他の温度で還元した場合と大きく異なっていた（図 2）。他方、400 と 500 で還元した場合は、還元前の TiO<sub>2</sub>ns とほぼ一致する XANES スペクトルが得られた。600 と 700 で還元した場合は、ホワイトラインが還元前と比べて若干低下していることも確認された。

還元温度が 700 までは、Ti K 端におけるエッジジャンプ半値を示すエネルギーが、還元温度の上昇に伴い僅かに高エネルギー側にシフトした。エッジジャンプ半値を示すエネルギーは、Ti 原子の価数に比例するため、本研究にて作製した各還元温度のモデル電極は、800 で還元した TiO<sub>2</sub>ns が最も高い価数を、400 で還元した TiO<sub>2</sub>ns が最も低い価数を示した。

EXAFS 解析より、還元処理により Ti-O および Ti-Ti 距離が変化していることを見出した。長距離間秩序に大きな変化が観察されないが、僅かに Ti 原子を中心とする八面体の対称性が変化していること、結合間距離が変化していることを考慮すると、作製した TiO<sub>2</sub>ns モデル電極は、還元処理によりその結晶構造に僅かな歪みが生じていると推測される。

## (2) 各種 TiO<sub>2</sub>ns モデル電極の ORR 活性

ORR 活性を評価するために、電解液中に酸素を流通させながら、電位を 10 mV ずつステップさせ、各ステップ電位における 3 分後の電流値により図 3 を作図した。EXAFS 解析などから、結晶構造に歪みを生じている TiO<sub>2</sub>ns ほど、高い ORR 活性を示すことが確認された。このため、結晶構造の歪みと ORR 活性は、相関関係にあると思われる。一方で、Ti 価数は、還元温度が 400 から 800 にかけて増加することが XANES スペクトルから示されている。このため、Ti 価数と ORR 活性に明確な相関関係がないと考えられる。

以上より、本研究では、酸化チタン上における ORR では、Ti 価数と活性に明確な相関関係は無く、結晶構造の歪みが活性サイトとして機能することを見出した。

### < 引用文献 >

(1) T. Saida, S. Hirano, E. Niwa, F. Sato, T. Maruyama, *ECS Trans.*, **85**, 865-872 (2018).

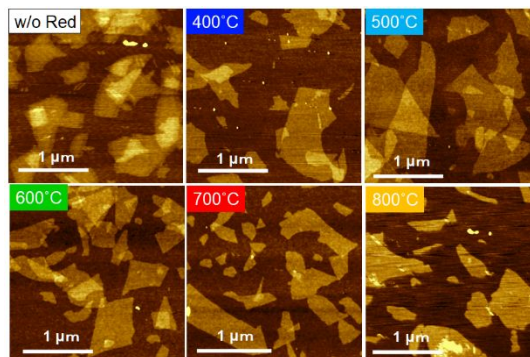


図 1. 還元処理前後の TiO<sub>2</sub>ns の AFM 像。図中の温度は、還元処理温度を示す。

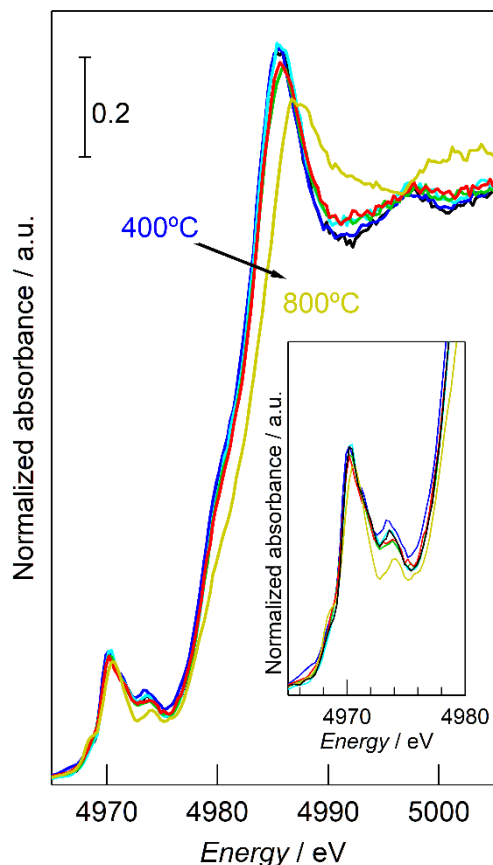


図 2. 各還元処理温度における TiO<sub>2</sub>ns の XANES スペクトル。

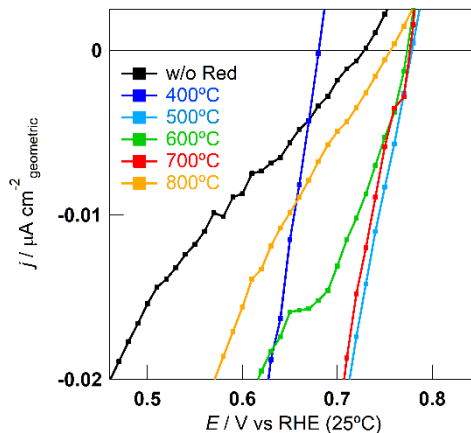


図 3. 各還元処理温度における TiO<sub>2</sub>ns の ORR 電流。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Saida Takahiro, Mashiyama Miyu, Maruyama Takahiro	4. 巻 4
2. 論文標題 Catalytic Activity of Titanium and Ruthenium Oxide Nanosheets in the Oxygen Reduction Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 1851 ~ 1860
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1557/adv.2019.330">https://doi.org/10.1557/adv.2019.330</a>	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5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Takahiro Saida, Fumiaki Sato, Takahiro Maruyama
2. 発表標題 Investigation of the valence variation of ruthenium oxide nanosheet between the low and high potential regions using in-situ XAFS
3. 学会等名 2018 MRS fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 才田隆広
2. 発表標題 酸性電解液中における遷移金属酸化物上での酸素還元反応
3. 学会等名 第50回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiro Saida, Miyu Mashiyama, Takahiro Maruyama
2. 発表標題 Catalytic Activity of Oxygen Reduction Reaction on Mono-Layer Molecule Electrode using the Transition-Metal Oxide Nanosheet
3. 学会等名 2019 MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiro Saida, Miyu Mashiyama, Takahiro Maruyama
2. 発表標題 The Relationship between the Activity of Oxygen Reduction Reaction and the Distortion in Transition-metal Oxide Catalyst
3. 学会等名 Electrolysis and Fuel Cell Discussions 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 増山 美優, 丹羽 悦子, 丸山 隆浩, 才田 隆広
2. 発表標題 分子層モデル電極における結晶構造と酸素還元能の関係
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
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