

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05657

研究課題名（和文）ナノ構造制御により活性サイトの溶出を抑制したコアシェル型酸素発生触媒の開発

研究課題名（英文）Development of Core-Shell Oxygen Evolution Catalysts with Nanostructure Control to Prevent Elution of Active Sites

研究代表者

大野 智也（Ohno, Tomoya）

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：90397365

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）：金属アルコキシドを用いた複合金属酸化物のコートニングをサブミクロンサイズの粒子表面に形成することに成功した。また得られたコートニング層の構造は、金属アルコキシドの立体障害効果により大きく変化することを示唆する結果が得られた。開発したOER触媒の触媒活性を電気化学的に評価したところ、OER活性を大きく阻害せずRu成分の溶出抑制が可能である事を示す結果が得られ、可逆水素電極基準1.426V以下でRu溶出の抑制に成功した。またコートニングによる過電圧の低下は認められず、当初目的であったOER活性を阻害しないコートニング層の形成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、SrTiO<sub>3</sub>コートニング層によるRu溶出効果が、コートニング層の構造の違いにより変化することを確認し、OER反応を大きく阻害せずにRu溶出を抑制可能なコートニング層について検討を行った。その結果、当初の学問的問いである「薄膜形状で検討された触媒デザインがバルク体でも有効か？」に対して、薄膜と同様の現象を粒子形状の材料で再現することに成功した。また化学反応を用いたコートニングにより、サブミクロンサイズの粒子表面に10-数10nmの均一なコートニングを得る技術の開発に成功しており、これは他研究分野（例えば電池材料）の材料開発にも大きく寄与する。

研究成果の概要（英文）：Coating of composite metal oxides with metal alkoxides was attained on the surface of submicron-sized particles. The obtained results suggest that the structure of the coating layer is modified by the steric hindrance effect of the metal alkoxide in the precursor solution. The catalytic activity for oxygen evolution reaction (OER) of the developed catalyst showed that the elution of the Ru component can be suppressed without significantly interfering with the OER activity. Ru elution was successfully suppressed below the reversible hydrogen electrode standard of 1.426V. The overpotential was not reduced by the coating, and the coating layer was successfully formed without reducing OER activity.

研究分野：材料科学・粉体工学

キーワード：酸素発生反応 ナノコートニング ナノ粒子 電気化学触媒 セラミックス

### 1. 研究開始当初の背景

水素をエネルギーキャリアとして使用する水素社会の実現を目指し、水の電気分解について様々な提案がなされている。そして水素発生反応では Pt など過電圧の低い (エネルギー損失が小さい) 高性能触媒が提案されているが、酸素発生反応(OER)においては低い過電圧で安定性の高い触媒が見出されていない。そのため、水の電気分解の実用化には高活性と安定性を併せ持つ更なる高性能 OER 触媒の開発が不可欠である。我々はこれまでに、電子が金属的かつ絶縁体的挙動を併せ持つ(Ca<sub>x</sub>,Sr<sub>1-x</sub>)RuO<sub>3</sub>(CSRO)触媒が低い過電圧で使用可能な高性能 OER 触媒である事を示したが、高電位での遷移金属成分(Ru 成分)の溶出による安定性の低下に課題があった。(J. Mater. Chem. A, 7 (2019) pp.15387-15394)

近年この課題に対して、Akbashev 等は OER 活性が高く安定性の低い SrRuO<sub>3</sub> 薄膜上に電解液に対して安定な SrTiO<sub>3</sub>(STO)薄膜をナノレベルで積層する事で、SrRuO<sub>3</sub> の OER 活性を阻害せず、Ru 成分の溶出が抑制可能である事を示した (Energy Environ. Sci. 11(2018)1762)。この様なシナジー効果の実用化には、表面積が大きな CSRO 粒子表面への緻密な STO 薄膜のナノコーティングが不可欠である。しかし緻密な STO 薄膜のコーティングには、重合度が高く金属-酸素-金属 (M<sub>1</sub>-O-M<sub>2</sub>) 結合からなる STO 前駆体を利用し、粒子表面の親水基との反応制御によるコーティングが必要となる。これは、ヘテロ凝集によるコーティングでは、粒状構造になるため緻密化が出来ないためである。またコーティング時に化学反応を利用する場合、前駆体分子の設計指針によりコーティング層の微構造が大きく変化することも想定される。しかしこのような試みは報告例がない。そこで我々は「薄膜形状で検討された触媒デザインがバルク体でも有効か?」という学術的な問いに対して「ナノ粒子表面への緻密な薄膜コーティング」と「前駆体溶液の分子設計によるナノ構造制御と配向制御」により解明できると考えた。

### 2. 研究の目的

我々は過去に、金属成分を別々に粒子表面にコーティングし、熱拡散により複合金属酸化物をコーティングする技術を開発した(Mater. Chem. Phys. 134(2012) 514-517)。しかし、この手法では固相反応を利用するためナノ構造制御は出来ず、本研究で目的とする緻密で薄い保護層作製には利用出来ない。そこで本研究では、電子材料セラミックス薄膜を液相合成する際に有効なアルコキシド法の利用を着想した。すなわち酸化物前駆体の分子設計が可能なアルコキシド法で、M<sub>1</sub>-O-M<sub>2</sub> 結合を事前に生成した前駆体と、粒子表面の親水基を重縮合させ不均一核生成させることで、ローカルエピタキシャル成長を実現し、配向制御した薄膜を粒子表面へ均一にコーティングする。

また我々は液相薄膜合成の際、金属アルコキシドの反応性の違いにより、同じ材料であっても、薄膜の微構造・電気特性が大幅に異なる事を報告した(Mater. Lett., 239(2019) 71-74)。例えば、立体障害効果が大きなアルコキシドである 2-メトキシエトキシド(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>)を使用した場合と、立体障害効果が小さいエトキシド(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)を利用して圧電体材料であるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜を作製した場合、エトキシドを利用した物では柱状構造で非常に結晶性が高い PZT 薄膜が得られたことに対して、2メトキシドを利用した場合、エトキシドによる薄膜と比較して緻密性および結晶性は低下し圧電特性も低下した。すなわち同じ材料であっても前駆体の分子設計の違いにより、薄膜の微構造は大幅に異なり、特性も異なる。そのため本研究で実施する保護層を粒子表面にコーティングする場合でも、薄膜と同様にコーティング層のナノ構造は、複合アルコキシドの分子設計により制御可能であると考えた。例えば、反応性の高いエトキシドを用いるとコーティング量は増加し、重合度も高いためナノ構造も緻密化すると想定できる。しかし、粒子へのコーティングの際の前駆体の分子設計によるナノ構造制御への効果は報告例がない。そのため本研究で実施する前駆体の分子設計によるコアシェル型粒子のナノ構造制御の実現は、材料化学的見地から学術的価値が非常に高い。またナノ構造制御、配向制御により、薄膜で報告されたシナジー効果を表面積が大きな粒子形状の材料で実現出来れば、実用的な水素社会の実現や金属空気二次電池の開発に対しても貢献できる。

### 3. 研究の方法

本研究ではコア粒子となる酸素発生反応触媒(Ca<sub>0.9</sub>,Sr<sub>0.1</sub>)RuO<sub>3</sub> 粒子を液相合成により調製した。すなわち出発原料としてトリニトラニトロシル硝酸ルテニウム、金属ストロンチウムを用いて SRO 前駆体溶液を作製した。さらに、硝酸カルシウム四水和物、トリニトラニトロシル硝酸ルテニウムを用いて CRO 前駆体溶液を作製した。そして得られた SRO 及び CRO 前駆体溶液を混合し、24 時間混合することで、目的組成の CSRO 前駆体溶液を作製した。その後、得られた前駆体溶液を 150°C で 24 時間蒸発乾燥固する事で前駆体粒子を作製した。

そして 250°C で 3 時間前熱処理した後に、850°C の条件で結晶化を行った。

また、金属ストロンチウム、チタニウムイソプロポキシドを用いて、コーティングに利用する STO 前駆体溶液を作製した。STO 前駆体溶液を作る際、それぞれのアルコキシドを 2-メトキシエタノールおよび 1-プロパノール中で還流処理することで、それぞれアルコキシル基が異なる STO 前駆体分子を調製した。そして調製した STO 前駆体溶液を用いて CSRO 粒子にコーティングした後、遠心分離によりコアシェル型粒子を液相下から取り出した。作製した粒子は、150°C で 8 時間蒸発乾固させた後、350°C で 2 時間前熱処理し、700°C の条件で結晶化を行った。

作製した粒子は、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により構造を評価した。また、ナフィオン、0.1M の KOH、Tetrahydrofuran を混合した溶液に、作製した触媒粒子と導電助剤となるカーボンブラック粒子を加え、空気極作製のインクを調製した。そしてインク内の pH を制御する事で、各粒子のインク内での分散状態を制御し、空気極内での触媒粒子の偏析の抑制を試みた。作製した空気極の酸素発生反応(OER)に対する触媒特性を、回転リングディスク電極(RRDE)を用いたバイポテンショスタットにより電気化学測定を行い評価した。

#### 4. 研究成果

Fig.1 にコア粒子となる CSRO 触媒粒子、1-プロポキシドのアルコキシル基を持つ前駆体溶液でコーティングを実施した CSRO-STO コアシェル粒子の SEM 観察像を示す。また 2-メトキシエトキシドの前駆体溶液でコーティングを実施した粒子の定量分析結果を合わせて Table.1 に示す

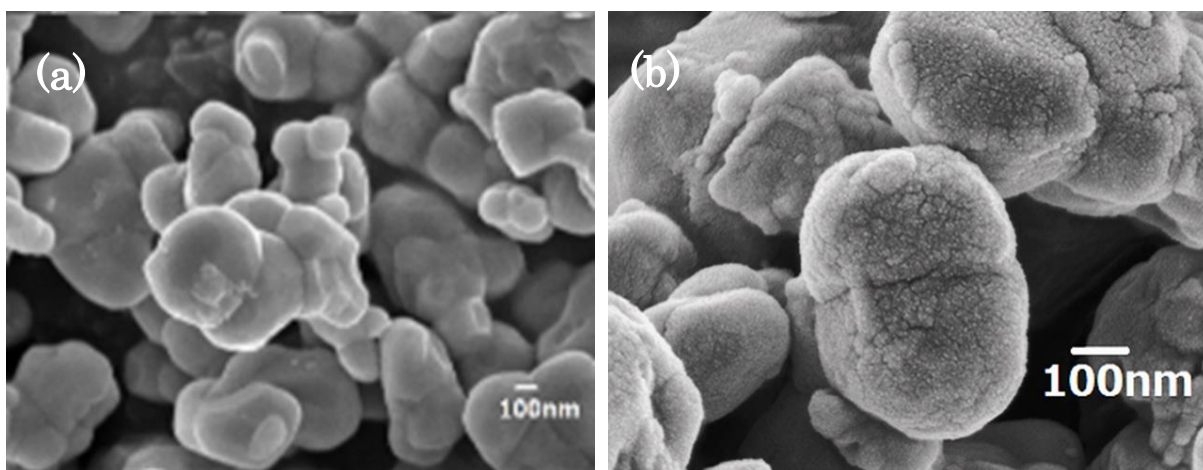


Fig.1 (a) CSRO コア粒子と(b) CSRO-STO コアシェル粒子の SEM 観察像

Fig.1 より、コア粒子となる CSRO 粒子は、結晶性を反映した角ばった形状をしており、また粒子表面は非常に平坦である事が確認できる。これに対し STO をコーティングして調製した CSRO-STO コアシェル型粒子は、粒子表面に全体的に細かい凹凸が形成しており、目的とする STO のほぼ均一なコーティングが達成されたと考えられる。また Table.1 より STO のコーティング量を評価したところ、コーティング回数が増加することでコーティング量が増加している現象を確認した。またコーティング回数の増加によるコーティング量の増加はほぼ一定となっており、コーティングにほぼ全ての前駆体成分が利用されたと考察した。さらに 1 層目以降のコーティング量の変化から、コーティング前駆体分子のアルコキシル基の立体障害効果が小さい程、コーティング量が増加した。本研究で実施したコーティングプロセスは化学反応を利用しているため、コーティング前駆体分子の反応性がコーティング量に大きく影響していること結論づけた。

Table.1 コーティング溶液及び回数の違いによる STO の定量分析結果

	コーティング 1 回	コーティング 3 回
2-メトキシエトキシド	1.28 wt. %	2.96 wt. %
1-プロポキシド	1.20 wt. %	3.51 wt. %

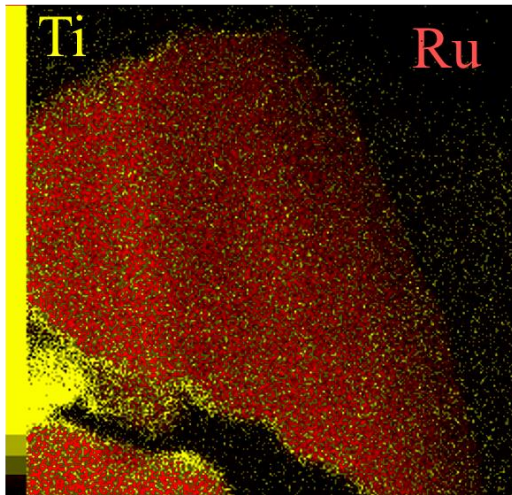


Fig.2 2-メトキシエトキシド系のコーティング溶液を用いて一度コーティングした CSRO-STO コアシェル粒子の断面 TEM+EDS 観察像

触媒粒子では、可逆水素電極 1.476 V 程度で Ru 溶出に起因するインピーダンス測定結果が得られた事に対して、STO をコーティングしたことで 1.426 V 以下でも Ru 溶出を示す結果は得られなかった。すなわち当初の計画どおり、触媒粒子表面に緻密な STO 層をコーティングしたことで Ru 成分の溶出を抑制することに成功した。また 3 回コーティングを実施した CSRO-STO 粒子においても 0.8V における  $Z''$  は約 280 $\Omega$  程度であった。一般的に  $Z''$  が 1000 $\Omega$  以下であれば良好な OER 活性を示す事が報告されている事から、コーティングによる顕著な触媒活性の低下はないと考えられる。

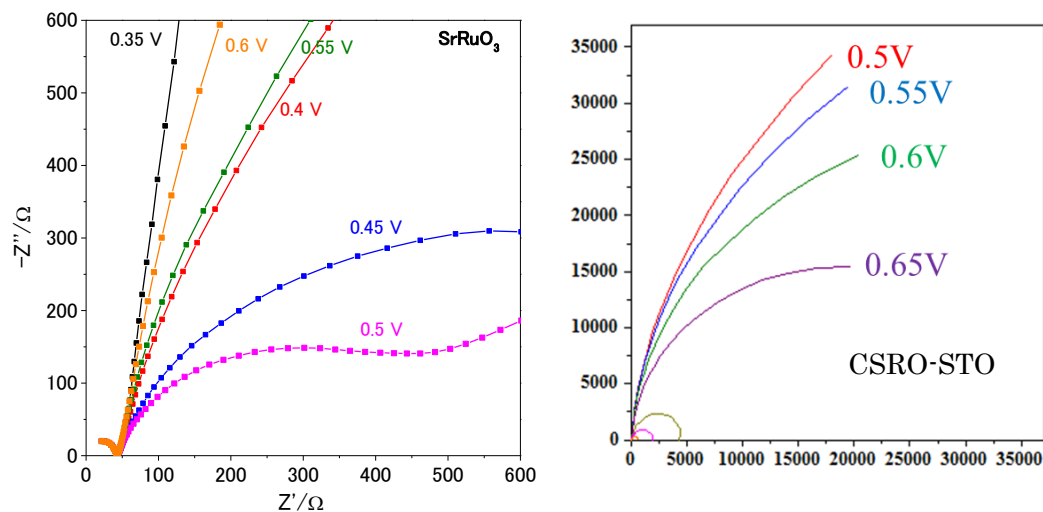


Fig.3 SRO コア粒子および CSRO-STO コアシェル粒子のインピーダンス測定結果

Fig.4 に得られた粒子を搭載して作製した電極の OER 活性のサイクル特性を示す。はじめに電流 0.05 mA 時の電位を過電圧と定義すると、コア粒子の OER 活性における過電圧は約 0.25V である(可逆水素電位=参照電極電位+0.926V; 過電圧=可逆水素電位-水の電気分解の電位[1.23 V])。これに対して、コーティングを施した触媒粒子においても、過電圧はほぼ変化はなく、0.25V 程度であった。すなわち Fig.3 のインピーダンス測定の結果でも示されているように、コーティング層の付与による OER 活性への阻害はほとんど確認出来なかった。

また STO コーティングする事で、いずれの金属アルコキシドを用いて STO コーティングを実施したサンプルでも、サイクル特性の改善に効果が見られた。しかしコア粒子との反応性が高いと想定される立体障害効果が小さい 1-プロポキシド系の前駆体分子を用いてコーティングを行うことで、サイクル特性の改善効果が増加した。

本研究でシリカ粒子表面にアルコキシル基の種類が異なる STO 前駆体溶液を用いてコーティングを実施した基礎的研究において、立体障害効果が小さなアルコキシル基をコーティ

Fig.2 に Table.1 でもっともコーティング量が少ない、2-メトキシエトキシドを用いて一回コーティングを実施した CSRO-STO コアシェル粒子の断面 TEM+EDS 観察像を示す。Fig.2 より、最もコーティング量が少ないサンプルにおいても、CSRO コア粒子表面に薄く Ti の元素の存在が示され、XRD の結果よりコーティング層は STO であることを確認した。すなわち本研究で実施したコーティングプロセスを用いる事でコア粒子表面に 10-数 10nm の膜厚を持つ比較的均一なコーティング層を得る事が可能であると結論付けた。

次にコーティング層形成による Ru 成分の溶出抑制効果をインピーダンス測定により評価した。Fig.3 に SRO 及び CSRO-STO コアシェル粒子のインピーダンス測定結果を示す。可逆水素電極を基準とした電位は Fig.3 に記載されている参照電極(Hg/HgO)の電位+0.926 V である。Fig.3 より、コーティングを施していない

ング前駆体分子として利用する場合、粒子表面親水基との反応が起こりやすくなり、より緻密なコーティング層を得る事が可能であった。そのため、実用材料である CSRO 粒子へのコーティングにおいても、これと同様の現象が起こった事で、2-メトキシエトキシドをアルコキシル基に持つ STO 前駆体分子でコーティングするよりも、立体障害効果が小さな 1-プロポキシド系前駆体溶液を用いて粒子表面との反応性を改善することで、緻密なコーティング層が得られたと考えられる。そしてこのコーティング層の構造の違いにより、Table1 のコーティング量に顕著な違いが見られないにも関わらず、1-プロポキシドを用いた STO 前駆体分子によるコーティングにより、コーティング層のナノ構造が改善し、保護層として有効に働く STO 層が得られたと結論づけた。

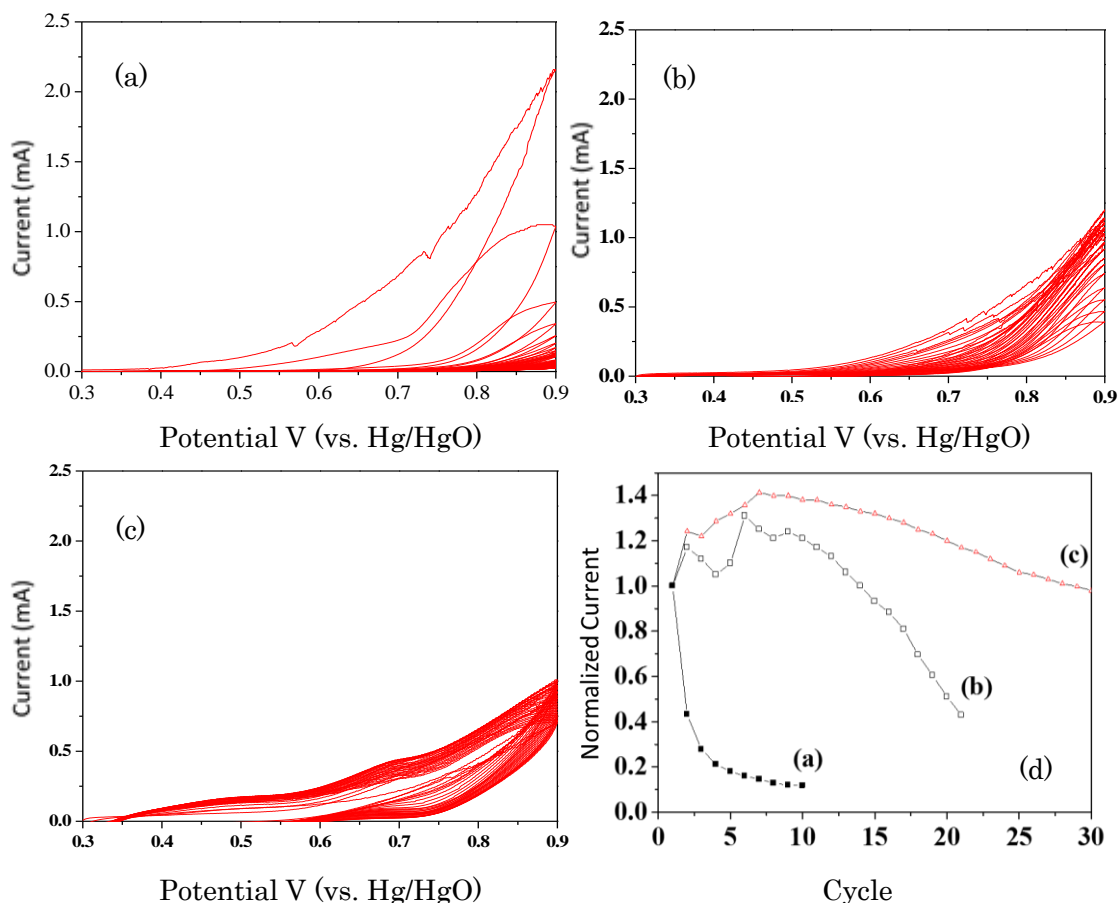


Fig.4 CSRO 及び使用アルコキシドが異なる CSRO-STO 粒子の OER に対するサイクル特性(a)CSRO 粒子, (b)2-メトキシド使用 CSRO-STO, (c)1-プロポキシド使用 CSRO-STO, (d) 各触媒粒子のサイクル特性

本申請研究において、金属アルコキシドを用いた複合金属酸化物のコーティングをサブミクロンサイズの粒子表面に形成することに成功した。また得られたコーティング層の構造は、金属アルコキシドの立体障害効果により大きく変化することを示唆する結果が得られた。これはコーティング前駆体分子である金属アルコキシド成分とコア粒子表面の親水基との反応性の違いに起因していると考えられる。またこの現象を利用して、OER 触媒として有望な CSRO 粒子表面に対して Ru 成分の溶出抑制を目的とした STO コーティングを実施した。得られたインピーダンス測定の結果より、OER 活性を大きく阻害せず Ru 成分の溶出抑制が可能である事を示す結果が得られ、特に 1-プロポキシド系の前駆体分子でコーティングを実施した CSRO-STO コアシェル粒子では、可逆水素電極基準で 1.426V 以下で Ru 溶出の抑制に成功した。また得られた粒子を搭載した電極を作製し OER 活性のサイクル特性を評価したところ、コーティングによる過電圧の低下は認められず、当初目的であった OER 活性を阻害しないコーティング層の形成に成功した。またサイクル特性を評価したところ、コーティング層の構造の違いによるサイクル安定性への効果が確認でき、緻密なコーティング層が形成されたと想定される 1-プロポキシド系の前駆体溶液を用いてコーティングを行った CSRO-STO 触媒粒子では、OER 活性のサイクル特性の大幅な改善が見られ、高性能な OER 触媒を提案することに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 3件）

1. 著者名 Tomoya Ohno, Takahiro Maruyama, Taiki Miura, Shigeto Hirai, Hisao Suzuki and Takeshi Matsuda	4. 巻 69
2. 論文標題 Preparation of Barium Titanate Nanocoated Silica Nanoparticles by Chemical Solution Deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 T. Ohno, D. Miura, J. K. Padarti, S. Hirai, T. Matsuda, N. Sakamoto and H. Suzuki	4. 巻 131[8]
2. 論文標題 SrTiO <sub>3</sub> Nanocoating on a Primary Nanoparticle using Metal Alkoxide Processing with Chemical Modification	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 T. Ohno and S. Hirai	4. 巻 2022
2. 論文標題 Development of core-shell nanomaterials for energy storage devices using chemical solution method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Impact	6. 最初と最後の頁 43-46
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.21820/23987073.2022.2.43	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 6件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大野智也
2. 発表標題 液相法を用いたナノ粒子表面へのコーティング技術の開発とその応用例
3. 学会等名 日本セラミックス協会東北北海道支部（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大野智也
2. 発表標題 金属アルコキッド法によるナノ粒子表面へのコーティングとその構造制御
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2021年度秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大野智也
2. 発表標題 ナノコーティング技術を用いた電池材料粒子の特性への影響
3. 学会等名 粉体工学会 2021年度第一回粉体グリーンプロセス研究講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦大樹、鈴木北斗、平井慈人、松田剛、鈴木久男、大野智也
2. 発表標題 金属アルコキッド法によるシリカ粒子へのチタン酸ストロンチウムコーティング
3. 学会等名 令和2年度日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三浦大樹、岩瀬琴乃、平井慈人、松田剛、坂元尚紀、鈴木久男、大野智也
2. 発表標題 ゾルゲル法を利用したナノ粒子表面へのチタン酸ストロンチウムのコーティング
3. 学会等名 令和2年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三浦大樹、岩瀬琴乃、平井慈人、松田剛、坂元尚紀、鈴木久男、大野智也
2. 発表標題 液相法によるSiO <sub>2</sub> ナノ粒子表面へのチタン酸ストロンチウムのコーティング
3. 学会等名 MRM Forum 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大野智也、三浦大樹、岩瀬琴乃、平井慈人、松田剛、坂元尚紀、鈴木久男
2. 発表標題 触媒粒子へのナノコーティングによる触媒安定性の改善
3. 学会等名 2020年度粉体工学会春季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大野智也
2. 発表標題 電池材料を指向した液相法による機能性粒子へのコーティング
3. 学会等名 日本ゾルゲル学会第19回セミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大野智也
2. 発表標題 金属アルコキッドを利用した粒子表面へのコーティングと電池材料としての利用
3. 学会等名 材料技術研究協会討論会2022（招待講演）
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 大野智也
2. 発表標題 液相合成により作製したコアシェル粒子の応用
3. 学会等名 粉体工学会 2022年度第一回粉体グリーンプロセス研究講演会（招待講演）
4. 発表年 2022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
研究分担者	平井 慈人  (Hirai Shigeto)  (80756669)	北見工業大学・工学部・准教授    (10106)	

	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	坂元 尚紀  (Sakamoto Naonori)  (80451996)	静岡大学・電子工学研究所・准教授    (13801)	

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