

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 29 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21350116

研究課題名（和文） ソルボサーマル反応による硫化物ナノ粒子の合成と酸素還元触媒の開発

研究課題名（英文） Preparation of nano particles of sulfides by solvothermal reactions and development of oxygen reduction catalysts

研究代表者

柳澤 和道 (Yanagisawa Kazumichi)

高知大学・教育研究部総合科学系・教授

研究者番号：90145110

研究成果の概要（和文）：アルコールを溶媒とする金属カルボニルとイオウとのソルボサーマル反応による硫化物の合成では，硫化物と炭素質を含んだ単分散球状粒子が生成することを明らかにした。ソルボサーマル反応により酸素還元触媒を合成する際には，カーボンブラックを添加してからソルボサーマル反応を実施した方が，触媒の分散性が向上し，優れた触媒活性を示した。また，硫化ルテニウム系よりもセレン化ルテニウム系の方が，高い触媒活性を示した。

研究成果の概要（英文）：It is clarified that mono-dispersed spherical particles consisting of sulfide and carbon are synthesized by solvothermal reactions of metal carbonyls and sulfur in alcohols. For the preparation of oxygen reduction catalysts by solvothermal reactions, the addition of carbon black to the starting materials before the reactions improved the property of the oxygen reduction catalysts. The ruthenium selenide system showed the better catalytic performance than the ruthenium sulfide system.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2012 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ナノ粒子，硫化物，酸素還元触媒

1. 研究開始当初の背景

固体高分子型燃料電池の酸素極における酸素還元反応の最も優れた触媒は，白金であることが既に知られている。高価な白金を代替できる安価な触媒の開発は，固体高分子型燃料電池を普及するために，非常に重要である。硫化ロジウムに代表される白金金属硫化物は，酸素還元触媒能を有することが報告されており，白金の代替品と成りうる可能性があ

る。ナノサイズの高結晶性硫化物を合成することは，固体高分子型燃料電池の電極性能を高める上で不可欠である。

硫化物の合成は，ガラスカプセル中などの密閉系でイオウと金属を高温で処理する方法や，共沈法などにより得られた前駆体を高温の硫化水素気流中で硫化したり，アルゴン気流中で結晶化させる方法が用いられている。このような方法では，高温での処理が必

要である上に、得られる硫化物粒子の大きさを制御することは困難である。ナノサイズの硫化物を合成するためには、新しい合成手法の開発が必要である。

そこで、ロジウムカルボニルとイオウを原料とし、キシレンを溶媒とするソルボサーマル反応（高温高圧の有機溶媒中での化学反応）を 400℃で実施したところ、硫化ロジウム微結晶が凝集した粒径 100nm の粒子が得られた。また、この系にモリブデンとカーボンを追加して得られた生成物は、酸素還元触媒として機能した。このように、ソルボサーマル反応は、酸素還元触媒用硫化物合成に有効な手段であることがわかった。ごく最近になって、キシレンを他の溶媒に変えたところ、硫化物結晶の微細化が可能であることを見出した。

2. 研究の目的

今までの研究により、金属カルボニルの種類や溶媒を変えることにより、生成する硫化物結晶の大きさや凝集粒子の形状が変化することがわかっている。そこで、系統的な実験を実施し、より微細な硫化物の合成方法や球状粒子だけでなくそれを構成している硫化物結晶の分散性の制御方法を確立する。さらに、他の有機金属や広範な種類の溶媒を用いて実験を行い、ソルボサーマル反応を硫化物の合成方法として一般化する。

ソルボサーマル反応により、金属カルボニルなどの有機金属から硫化物が生成する反応は、高温高圧の有機溶媒中での有機金属の化学的物物理的变化を伴っているはずである。この変化を有機化学的に解明し、ソルボサーマル反応による硫化物の生成メカニズムを明らかにする。また、この知見を硫化物結晶の大きさや分散性の制御に役立てる。

白金の硫化物は、固体高分子型燃料電池の酸素極における酸素還元用触媒として有効であることが報告されている。触媒特性を向上させるためには、触媒粒子を細かくし触媒の表面積を高める必要がある。これまでの研究により、金属カルボニルを原料とするソルボサーマル反応により 10nm 以下の結晶性硫化物結晶が合成できることがわかっている。このような微細な硫化物に、助触媒としての硫化モリブデンを固溶させてカーボンに分散させることにより、高性能な酸素還元触媒を合成する。

3. 研究の方法

硫化物サイズの制御方法を確立するために、金属カルボニルを原料とし有機溶媒の種類を変化させ、さまざまな条件（温度、時間、組成比）で合成実験を実施し、微細で分散性に優れた硫化物結晶が合成できる有機溶媒と合成条件を探索した。基本合成条件は、モ

リブデンカルボニルとイオウを原料とし、両者の組成比、反応温度、反応時間、溶媒を系統的に変化させて合成実験を行い、その反応因子の生成物に与える影響を調べた。なお、溶媒としてはキシレン、ベンゼン、ヘキサン、アセトン、エタノール、プロパノール、ブタノールなどを使用した。上記の合成条件の変化においては、特にソルボサーマル反応による硫化物生成メカニズムの解明と球状粒子の粒径制御に着目して研究を行なった。

硫化物の酸素還元触媒へ応用するために、まず、ルテニウムカルボニルとイオウを原料としてキシレン中で合成した硫化ルテニウムをベースとし、カーボンと助触媒としてのモリブデンを追加して硫化物の合成実験を行い、得られた生成物の酸素還元特性を評価した。白金の種類、モリブデンの量、合成条件が酸素還元特性におよぼす影響を調べ、高性能な酸素還元触媒を合成することを試みた。より高い酸素還元特性を得るために、イオウに替えてセレンを使用し、セレン化物の合成も行った。

4. 研究成果

(1) 球状硫化物の生成機構とその粒径制御

① 球状硫化物の特徴

2mmol のモリブデンカルボニルと 6mmol のイオウとを 10mL のイソプロパノール中で 400℃、10 時間のソルボサーマル反応により得られた生成物は、粉末 X 線回折によると低結晶性の硫化モリブデンであった。生成物の透過型電子顕微鏡写真を図 1 に示す。生成物は、平均粒径が 290nm の粒径が良く揃った単分散球状粒子であった。表面はなめらかでなく、凹凸が観察された。高倍率での観察では、粒子内部に層状構造が観察され、層間距離及び電子線回折から、観察された層は硫化モリブデンのシートと考えられる。硫化モリブデンのシートは湾曲しており数層しか重なりあっておらず、粉末 X 線回折から示された生成物が低結晶性硫化モリブデンであることを支持した。

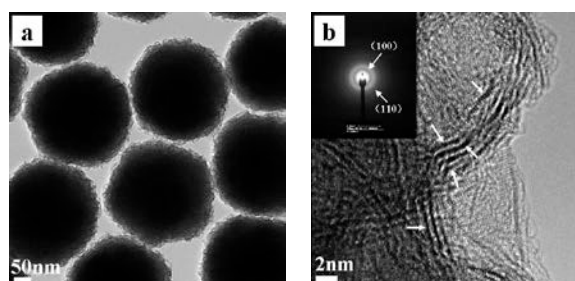


図 1 硫化モリブデン粒子の透過電子顕微鏡写真

球状粒子を硝酸に浸漬して硫化モリブデンを溶出させたところ、球状粒子はそのままの状態に残存した。浸漬後の試料の粉末X線回折とラマンスペクトルから、硫化モリブデン溶出後の試料は、低結晶性炭素からなることが明らかとなった。

②球状硫化物の生成機構

上記の合成条件内、反応温度、反応時間を変化させて合成実験を行ない、球状粒子の生成機構を調べた。球状粒子は100℃でも生成し、生成物は多量のイオウを含んでおり、そのイオウを二硫化炭素で溶出させることにより硫化モリブデンの生成も確認された。赤外線吸収スペクトルからは、モリブデンカルボニルのカルボニル基の一部がプロパノールで置換された化学種の生成が示唆され、100℃で合成された試料だけが多量の重量減少を示した示差熱分析からも、この結果が支持された。このような化学種が重合することによりイオウを取り込みながら球状粒子を形成し、反応温度の上昇に伴い球状粒子内で炭素化と硫化モリブデンの結晶化が起こったものと考えられる。硫化モリブデンは炭素が存在しているために成長空間が限られ、結晶化が進行できなかつたと考えられる。

原料をロジウムやルテチウムのカルボニルとしたり、溶媒に他のアルコールを使用しても単分散した球状の硫化物粒子が生成した。このように、カルボニルとイオウのアルコール溶媒中でのソルボサーマル反応は、炭素を含む硫化物が球状粒子として生成することがわかった。

③球状硫化物の粒径制御

イソプロパノール中でのソルボサーマル反応により得られた硫化モリブデン球状粒子の大きさは、反応温度や反応時間を変化させてもあまり大きな変化は観察されなかつた。しかし、溶媒を変化させることにより、球状粒子の大きさや単分散性が変化した。一般に溶媒にアルコールを使用すると分散性が向上し、キシレンなど誘電率の小さな溶媒中では粒径が小さくなった。アルコールやカルボニルの種類により、粒径は変化した。また、溶媒の量を増やすことにより、粒径は小さくなった。このように球状硫化物の粒径は、ある程度制御可能であった。

(2) 生成物の酸素還元触媒特性

①硫化ルテニウム系

予備実験として硫化ロジウム系でロジウム-イオウ-モリブデン組成比、溶媒の種類、ソルボサーマル反応温度、仮焼温度などを変化させて触媒を合成したが、優れた酸素還元触媒特性が得られなかつた。そこで、ルテニウム系に変えて研究を進めた。ルテニウムカ

ルボニルとイオウとを原料とし、i-プロパノール中で250℃、10時間ソルボサーマル反応を行ない、得られた生成物を、アルゴン気流中で300℃で2時間仮焼した(Ru-S)。その仮焼物にカーボンブラックを混合して触媒試料(Ru-S/C)を合成した。もう一つの触媒は、出発原料と共にカーボンブラックもオートクレーブに入れてソルボサーマル反応を行ない、その後仮焼して合成した(Ru-S-C)。3種類の試料は、粉末X線回折では低結晶性ルテニウムであった。電子顕微鏡観察からRu-Sは90-120nmの球状粒子であり、Ru-S-Cはカーボンブラック上に微細なRu化合物粒子が分散していることがわかった。Ru-S、Ru-S/C、Ru-S-Cの比表面積は、各々8.22、228.7、254m²/gであった。これらの結果より、カーボンブラックをソルボサーマル反応時に添加することにより、ルテニウム化合物の分散性を高めることができることがわかった。

ブラックカーボンに白金を担持した触媒(Pt-C)と共に、本研究で得られた各試料の酸素還元触媒特性を図2に示す。酸素還元開始電位はRu-SとRu-S/Cとではあまり差はなかつたが、電流密度はRu-S/Cの方が大きくなり、カーボンブラックの添加効果が認められた。カーボンブラックをソルボサーマル反応時に添加して合成したRu-S-Cは、酸素還元開始電位、電流密度共に大きく向上した。これは、カーボンブラックを添加してソルボサーマル反応を行なうことにより、触媒粒子が分散されたためと考えられる。しかし、まだ白金電極(Pt-C)の特性の方が優れて特性を有していた。

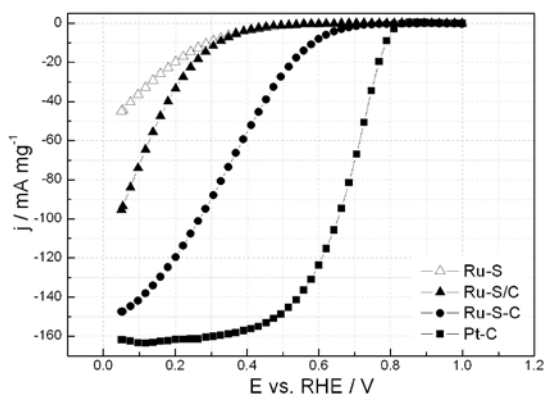


図2 硫化ルテニウム系試料の酸素還元触媒特性

②セレン化ルテニウム系

カーボンブラックを添加してからソルボサーマル反応を実施した先のイオウ系と同じ操作により、イオウに変えてセレンを原料とし、セレン化ルテニウム系の触媒(Ru-Se-C)の合成を行なった。ソルボサーマル反応条件は150℃、10時間、仮焼条件はアルゴン中で300℃、2時間とした。同時に

硫化ルテニウム系 (Ru-S-C), イオウやセレンを添加しないルテニウム金属系 (Ru-C) と白金系 (Pt-C) 触媒も合成した。

粉末 X 線回折によると, いずれの試料も異なる位置にブロードな回折線を有しており, それぞれの系に対応する低結晶性物質が生成しているものと考えられる。比表面積の値は, Ru-Se-C が $416 \text{ m}^2/\text{g}$ で, $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の他の試料と比較し非常に大きな値を示した。Ru-Se-C の分散性の良さは, 透過電子顕微鏡観察からも確認できた。

図 3 に試料の酸素還元触媒特性を示す。触媒特性は, Ru-C < Ru-S-C < Ru-Se-C < Pt-C の順となった。特に注目すべき点は, セレン化ルテニウム系は硫化ルテニウム系よりもはるかに優れた酸素還元触媒特性を有していた点である。セレン化ルテニウム系は, 酸素還元開始電位では白金系には及ばないものの, 電流密度は白金系に近づいた。

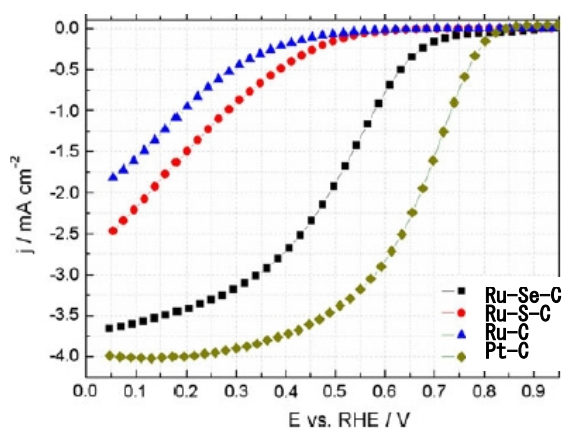


図 3 セレン化ルテニウム系試料の酸素還元触媒特性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

①C. Zhang, K. Yanagisawa, H. Tao, A. Onda, T. Shou, S. Kamiya, Oxygen Reduction Activity and Methanol Resistance of Ru-based Catalysts Prepared by Solvothermal Reaction, Catal. Lett., 142, 1128-1133 (2012). 査読有, DOI: 10.1007/s10562-012-0863-8

②H. Tao, K. Yanagisawa, C. Zhang, T. Ueda, A. Onda, N. Li, T. Shou, S. Kamiya, J. Tao, Synthesis and growth mechanism of monodispersed MoS_2 sheets/carbon microspheres, CrystEngComm, 14 (9), 3027 - 3032 (2012). 査読有, DOI: 10.1039/C2CE06543F

③C. Zhang, K. Yanagisawa, H. Tao, A. Onda, T. Shou, S. Kamiya, Solvothermal One-Step Synthesis and Effect of Carbon on Properties of Ruthenium Sulfide Catalysts, Catal. Lett., 141, 1311-1315 (2011). 査読有, DOI: 10.1007/s10562-011-0628-9

④W. Zhang, K. Yanagisawa, S. Kamiya, T. Shou, Phase controllable synthesis of well crystallized rhodium sulfides by hydrothermal method, Crystal Growth & Design, 9(8), 3765-3770 (2009). 査読有, DOI:10.1021/cg900454g

⑤W. Zhang, K. Yanagisawa, S. Kamiya, T. Shou, Solvothermal Synthesis and Phase Control of Nano-sized Rhodium Sulfide Particles, Chemistry Letters, 38(3), 210-211 (2009). 査読有, DOI:10.1246/cl.2009.210

[学会発表] (計 9 件)

① C. Zhang, K. Yanagisawa, A. Onda, Preparation and Oxygen Reduction Reaction of Se-Modified Ru/C Catalyst, セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会, 東京, 1 月 12-13 日 (2012).

②K. Yanagisawa, H. Tao, T. Ueda, A. Onda, N. Li, T. Shou, S. Kamiya, Solvothermal Synthesis of Mono-Dispersed Spherical Particles of Molybdenum Sulfide, Al-031, The 4th International Symposium on Functional Materials, Sendai, August 2-6, (2011).

③C. Zhang, K. Yanagisawa, A. Onda, H. Tao, T. Shou, S. Kamiya, Effects of synthesis conditions on the oxygen reduction activity of RuSe catalyst prepared by solvothermal one step synthesis method, The 4th International Symposium on Functional Materials, Sendai, August 2-6, (2011).

④C. Zhang, H. Tao, A. Onda, K. Yanagisawa, T. Shou, S. Kamiya, Solvothermal One-step Synthesis and Oxygen Reduction Properties of Ruthenium Chalcogenide Catalysts, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 静岡大学, 3 月 16-18 日 (2011).

⑤ H. J. Tao, T. Ueda, A. Onda, K. Yanagisawa, N. Li, T. Shou, T. Kamiya, Synthesis and Growth Mechanism of Monodisperse MoS_2 Sheets/Carbon

Nanospheres, Second Joint Seminar between Shaanxi University Science & Technology and Kochi University, Xian, China, July 31 to Aug. 1 (2010).

⑥C. Zhang, K. Yanagisawa, H. J. Tao, A. Onda, T. Shou, S. Kamiya, Solvothermal One-step Synthesis and Oxygen Reduction Properties of Ruthenium Sulfide Catalysts, Second Joint Seminar between Shaanxi University Science & Technology and Kochi University, Xian, China, July 31 to Aug. 1 (2010).

⑦C. Zhang, H. Tao, A. Onda, K. Yanagisawa, T. Shou, S. Kamiya, Solvothermal Synthesis and Performance Study of Transition Metal Sulfides as Oxygen Reduction Catalysts, 1S-04, The 2nd International Solvothermal & Hydrothermal Association (ISHA2010), Beijing, China, July 27-29 (2010).

⑧張五星, 柳澤和道, 神谷純生, 庄辰夫, 溶液法による硫化ロジウム結晶の合成, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム, 愛媛大学, 9 月 16-18 日 (2009).

⑨K. Yanagisawa, N. Li, H. Tao, W. Zhang, S. Kamiya, T. Shou, Solvothermal Synthesis of Sulfides in Different Organic Solvents, ICMAT2009 & IUMRS-ICA 2009 (International Conference on Materials for Advanced Technologies & International Unions of Materials Research Society - International Conference in Asia 2009), Singapore, 28 June - 3 July (2009).

〔図書〕 (計 0 件)
該当なし

〔産業財産権〕
○出願状況 (計 0 件)
該当なし

○取得状況 (計 0 件)
該当なし

〔その他〕
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳澤 和道 (Yanagisawa Kazumichi)
高知大学・教育研究部総合科学系・教授
研究者番号 : 90145110

(2) 研究分担者

小槻 日吉三 (Kotsuki Hiyoshizo)
高知大学・副学長
研究者番号 : 80093954

(3) 研究分担者

恩田 歩武 (Onda Ayumu)
高知大学・教育研究部総合科学系・講師
研究者番号 : 80335918