

日本—中国 国際共同研究「都市における環境問題または都市におけるエネルギー問題に関する研究」 平成 28 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	非カーボン金属酸化物担体－二元金属ナノクラスター相互作用を利用した新しい燃料電池複合触媒
研究課題名（英文）	New fuel cell composite catalysts based on bimetallic nanoclusters enhanced by metal oxides
日本側研究代表者氏名	石原 顕光
所属・役職	国立大学法人横浜国立大学 先端科学高等研究院・特任教員（教授）
研究期間	平成 28 年 8 月 1 日～平成 31 年 3 月 31 日

## 1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
石原 顕光	国立大学法人横浜国立大学・先端科学高等研究院・特任教員(教授)	酸化物担体の合成と研究とりまとめ
光島 重徳	国立大学法人横浜国立大学・工学研究院・教授	酸化物担体の耐久性評価
富中 悟史	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員	酸化物－二元金属ナノクラスターの強い相互作用を発現する界面構造の解明

## 2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

### 本年度研究目標

- ①表面積数十  $\text{m}^2/\text{g}$ 、導電率  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  S/cm の酸化チタンベース担体の合成。
- ②水素極基準で 1.5 V 以下の電位サイクルで、酸化電流が観察されない高安定な酸化物担体の開発。
- ③酸化物－二元金属ナノクラスターの強い相互作用を発現する界面構造の解明。

## 計画概要

日本側は高表面積かつ高導電率を有する酸化チタンをベースとした導電性酸化物担体の合成を行う。酸化チタン還元体の中でも高い導電性と高い安定性を有する  $Ti_4O_7$  に代表されるマグネリ相酸化チタンの低温合成条件を明らかにする。また、原子価の異なるニオブなどの異元素を酸化チタンにドーピングすることにより、導電性が向上する。そこで、酸化チタンナノ粒子に異元素をドーピングし、その種類とドーピング量が、導電性に及ぼす影響を定量的に評価する。

また、二元金属クラスターと酸化物との相互作用に差のある試料を用いて、高エネルギー X 線全散乱測定を行い、精密構造解析を行う。まずナノ粒子や金属クラスターのバルク構造の差異を明らかにする。次いで、相互作用の本質である、酸化物-二元金属ナノクラスター界面構造の解明に取り組む。

## 3. 日本側研究チームの実施概要

本プロジェクトは、日本側で酸化物担体を合成し、中国側がそれに白金ベースの二元金属ナノクラスターを担持して新規触媒を開発する。そのため、まずは酸化物担体が合成できないければ、二元金属ナノクラスターの担持も実施できない。そこで H28 年度は、日本側研究チームは、高耐久酸化物担体の合成に集中して開発を行った。高耐久酸化物担体として、特に高い化学的安定性と導電性を併せ持つマグネリ相低次酸化チタン  $Ti_4O_7$  に注目しているが、触媒担体として利用するためには高表面積であることが必要となる。そこで、まず還元剤を用いた酸化チタンの低温還元を適用し、還元条件の詳細な検討を行った。

水素化ホウ素ナトリウム  $NaBH_4$  を還元剤として用い、 $400^\circ C$  以下の低温での酸化チタンの低次酸化チタンへの還元を試みた。前駆体の結集構造の影響を調べるために、粒子径を 30 nm にそろえたルチル型及びアナターゼ型の酸化チタンナノ粒子を前駆体として、 $NaBH_4$  と混合し、 $300\sim 400^\circ C$  で時間を変えて還元し、生成物の結晶構造を調べた。その結果、生成物は還元処理時間よりも温度に強く依存することが分かった。そして、ルチル型及びアナターゼ型はそれぞれ、 $350^\circ C$  付近で  $Ti_2O_3$  及び  $Ti_{2.5}O_3$  に還元されることが分かった。いずれの場合も、表面積をほとんど減少させることなく、還元できることが分かった。しかし、低温還元法では、 $Ti_4O_7$  を経ずに、さらに低次まで還元されてしまうことがわかった。 $Ti_4O_7$  は気相還元では安定相として存在するので、 $NaBH_4$  との固相還元では還元メカニズムが根本的に異なると推定された。ただし、 $Ti_2O_3$  の場合  $Ti_4O_7$  には及ばないが、バルク相として高い伝導性を持つことが分かっている。そこで、 $Ti_2O_3$  ナノロッドを合成し、高耐久担体として中国側に供給した。

低次酸化チタンであっても、その粒子の最表面は燃料電池の空気極雰囲気中で酸化が避けられず、それが接触抵抗を示し、粉体として高抵抗になってしまい担体として利用できない場合が生じる。そこで、形態形成に注目し、酸化チタンナノチューブを合成し、その低温還元を試みた。合成した酸化チタンナノチューブはアナターゼ相で、繊維径が数十 nm、繊維長  $1\ \mu m$  程度であり、結晶性を上げるため  $600^\circ C$  で大気熱処理してから還元した粉末も、ナノチューブの形態を維持していた。また、還元後の粉末の BET 表面積は  $140\ m^2g^{-1}$  とまだ非常に大きく、担体としては十分である。しかし、還元後の結晶構造は  $Ti_{2.5}O_3$  で担体としての十分な導電性が得られなかった。そこで改めて  $Ti_4O_7$  を生成する条件を見出し、かつ接触抵抗を低減するための根本的な改善が必要ではないかと考えた。

一方、中国側から、窒素ドーピングしたカーボンナノホーンを担体とした二元クラスター触媒において、高い耐久性が確認されたとの情報提供があった。それは、放射状に発達した構造の谷の部分に貴金属触媒を担持することにより、溶解、電解質バルク相への拡散が抑制され、高い耐久

性を示すとのことであった。そこで、日本側も、カーボンナノホーンに似せた、棒状結晶が放射状に成長したイガグリのような構造を有する低次酸化チタンの合成を試みることにした。この構造の利点は、貴金属触媒の耐久性向上だけでなく、放射状に発達した棒状結晶が絡み合うことによる接触抵抗の低減である。イガグリ型低次酸化チタンの構成条件、及びその  $Ti_4O_7$  への還元条件を工夫することにより、目的とする形態形成をした  $Ti_4O_7$  が得られる目途が立った。