

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 29 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	横浜国立大学 先端科学高等研究院 特任教員(教授)	材料合成及び全体のマネージメント
光島 重徳	横浜国立大学 大学院工学研究院 教授	電気化学特性評価
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	触媒及び担体の精密構造解析

## 2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

平成 29 年度末までに以下の具体的目標を達成する。

【材料合成及び特性評価】

- ① 貴金属ナノ触媒を担持した状態で導電率 10-1-100 S/cm の酸化チタンベース担体電子伝導ネットワークの構築。
- ② 水素極基準で 1.0-1.5 V、500 mV/s の三角波を 15,000 サイクル印加後に、質量損失が 10% 以下の酸化物担体の合成。

これらの目標達成のために、高比表面積を有する形態形成酸化チタン担体の合成条件の最適化を行う。また、Nb あるいは Ta ドープによる導電性向上も試みる。【精密構造解析】

最終目標達成のための、触媒・酸化物及びその界面設計指針の提示。

そのため、高解像度透過電子顕微鏡観察及び微小領域電子線回折による界面構造の解明を試みる。

### 3. 日本側研究チームの実施概要

本プロジェクトは、低温型水素酸素燃料電池の酸素還元触媒(空気極触媒)の高活性と高耐久を両立可能な触媒の開発を目指している。現在は、空気極触媒として、白金合金系ナノ粒子を高表面積のカーボン担体に担持して用いられている。しかし、その酸素還元活性と耐久性は不十分である。そこで、本研究課題では、貴金属ナノクラスター(ナノ粒子)と酸化物担体の相互作用に注目し、より高活性かつ高耐久な触媒の実現を目的とした。研究分担として、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の開発を試みている。H29年度は、日本側研究チームは、形態形成した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。さらに、 $Ti_4O_7$  は大気中ではその最表面は酸化され、絶縁体の  $TiO_2$  に変化してしまう。表面に形成した  $TiO_2$  絶縁層は、担体どうしの接触抵抗を生み、また貴金属触媒と担体間の界面抵抗にもなるため、触媒活性を低減させる要因となる。昨年度はナノ粒子化による高表面積獲得を目指したが、ナノ粒子では粒子どうしの接触抵抗が避けられないため、H29年度は形態形成を試み、針状構造と逆オパール構造の  $Ti_4O_7$  の合成に挑戦した。

酸化チタンはナノシート、ナノチューブ、ナノワイヤーなど様々な形態を形成しうるが、塩化物錯体を前駆体として用いた場合、高表面積の針状構造を持つ粒子が得られる。ただし  $TiO_2$  を  $Ti_4O_7$  まで還元するためには 100 % 水素でも 800 °C 以上の高温での還元が必要である。800 °C は酸化チタンの粒成長が始まる温度であるため、形態維持が困難である。そこでシリカコートを活用を考えた。形態形成した  $TiO_2$  をシリカコートし、粒成長しないように固定した状態で水素還元し  $Ti_4O_7$  を得る。その後、シリカをアルカリで溶解させれば、形態形成した  $Ti_4O_7$  が得られるはずである。実際に、針状構造  $TiO_2$  を合成、シリカコートし、水素還元、シリカのアルカリ除去を行ったところ、針状構造を有する  $Ti_4O_7$  を得ることができた。その表面積は  $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以上であり、これまで報告されている  $Ti_4O_7$  粒子の表面積の 10 倍となった。詳細な構造解析の結果、純度の高い  $Ti_4O_7$  の結晶の合成に成功したことがわかった。

もうひとつ、逆オパール構造を有する  $Ti_4O_7$  の合成も試みた。これにはシリカテンプレートを用い、テンプレート内部に酸化チタンを充填後、水素還元、シリカ除去を行った。針状構造の場合と同様に、逆オパール構造の低次酸化チタンを得ることができた。ただ、 $Ti_4O_7$  に到っていなかったため、還元条件の最適化が必要である。これらを中国側に供給し、貴金属ナノクラスターの担持を依頼した。

日本側が作製した担体と白金系触媒の相互作用を解明するために、中国側の液相からの化学的担持法に対して、日本側はアークプラズマ蒸着を利用した物理的担持法を試みて、比較・検討することとした。アークプラズマ蒸着法は、高いエネルギーを持つプラズマ粒子を発生させ、担体に衝突させることができるので、担体との強い相互作用が期待できる。H29年度は、Pt ナノ粒子を針状  $Ti_4O_7$  に担持させ、その酸素還元活性と耐久性を、市販の白金担持カーボン(Pt/C)触媒と比較・検討した。起動停止加速劣化前は Pt/C の方が質量活性は高い。しかし 5000 サイクルの起動停止加速劣化後、Pt/ $Ti_4O_7$  の活性は Pt/C より高くなる。具体的には、0.9 V vs RHE で比べると、Pt/ $Ti_4O_7$  は 11 %、Pt/C は 30 % 減少した。これは、Pt と  $Ti_4O_7$  の強い相互作用を反映した結果と考えられる。