



Title	放射線を利用した非貴金属系ナノ粒子の合成および酸素還元反応触媒への応用
Author(s)	新吉, 直樹
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/101685">https://doi.org/10.18910/101685</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 博士学位論文

放射線を利用した非貴金属系ナノ粒子の合成  
および酸素還元反応触媒への応用

新吉 直樹

2025年1月

大阪大学大学院工学研究科

# 目次

第 1 章 序論 .....	1
1.1 放射線照射を利用した液相中での金属ナノ粒子の合成 .....	1
1.2 放射線照射法を利用したナノ粒子担持材料の創製 .....	3
1.3 放射線照射法の非貴金属元素への適用 .....	4
1.4 燃料電池触媒としての非貴金属系ナノ粒子 .....	6
1.5 研究目的 .....	7
1.6 本学位論文の構成 .....	8
参考文献 .....	8
第 2 章 放射線照射による Sn 系ナノ粒子の合成および生成機構の検討 .....	11
2.1 緒言 .....	11
2.2 実験 .....	11
2.2.1 試料調製 .....	11
2.2.2 材料解析 .....	13
2.3 材料解析結果 .....	13
2.3.1 担体が共存しない系で合成された Sn 系ナノ粒子の評価 .....	13
2.3.2 担体が共存する系で合成された Sn 系ナノ粒子の評価 .....	15
2.4 Sn 系ナノ粒子の生成機構について .....	16
2.5 小括 .....	19
参考文献 .....	19
第 3 章 放射線照射によるカーボン担持 Nb 酸化物系ナノ粒子触媒の合成と酸素還元反応活性向上に向けた熱処理条件の検討 .....	21
3.1 緒言 .....	21
3.2 実験 .....	22
3.2.1 触媒調製 .....	22
3.2.2 材料解析 .....	24
3.2.3 電気化学的評価 .....	24
3.3 材料解析結果 .....	25
3.3.1 放射線照射試料の材料解析結果 .....	25
3.3.2 触媒試料の材料解析結果 .....	28
3.4 考察 .....	33
3.4.1 放射線照射による Nb 酸化物ナノ粒子の生成過程について .....	33
3.4.2 触媒構造と酸素還元反応活性との相関について .....	34
3.5 小括 .....	36
参考文献 .....	37
第 4 章 カーボン担持 Nb 酸化物系ナノ粒子触媒における酸素還元反応活性に対する粒子径の影響 .....	38

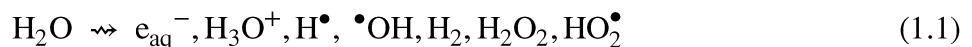
4.1 緒言 .....	38
4.2 実験 .....	39
4.2.1 触媒調製 .....	39
4.2.2 材料解析 .....	40
4.2.3 電気化学的評価 .....	41
4.3 材料解析結果 .....	41
4.3.1 触媒前駆体の調製手法が触媒構造に及ぼす影響 .....	41
4.3.2 热処理温度が触媒構造に及ぼす影響 .....	42
4.4 考察 .....	45
4.4.1 粒子径が酸素還元反応活性に与える効果 .....	45
4.4.2 触媒構造が酸素還元反応活性に与える効果 .....	49
4.5 小括 .....	50
参考文献 .....	51
第5章 総括 .....	52
5.1 本研究の目的と成果 .....	52
5.2 本研究の意義と展望 .....	52
謝辞 .....	54
本研究に関する業績 .....	55
付録 .....	57
A.1 白金代替触媒の具体例 .....	57
A.2 XRF の測定方法 .....	58
A.3 XANES スペクトルに基づく LCF の結果 .....	59

## 第1章 序論

### 1.1 放射線照射を利用した液相中の金属ナノ粒子の合成

放射線は、医療器具の滅菌、高分子グラフト重合による電池用セパレーターの製造、金属イオン捕集材の作製、および環境汚染物質の処理など、多岐にわたる分野で工業的に利用されている[1–4]。近年、その新たな応用としてナノ粒子材料の合成技術への展開が注目されている[5]。放射線を用いたナノ粒子合成法は、放射線照射によって水溶液中に誘起される化学反応を利用し、金属や金属酸化物のナノ粒子を合成する手法である。本論文では、同手法を放射線照射法と表記する。

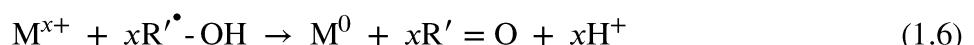
放射線を利用して貴金属ナノ粒子の合成が可能であることは古くから知られている。その初報として、1962年に Fujita らは、 $\text{Au}^{3+}$ イオン水溶液にガンマ線を照射すると  $\text{Au}$  ナノ粒子が生成することを報告している[6]。その後、Henglein や Belloni らの研究グループによって、放射線化学的アプローチを用いたナノ粒子の生成機構に関する詳細な検討が行われてきた[7, 8]。式(1.1)で示されるように、原料水溶液への放射線照射によって水の放射線分解反応が進行し、水和電子( $e_{\text{aq}}^-$ )、水素ラジカル( $\text{H}^\bullet$ )、ヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )等の活性種が生成される。



生成した活性種の内、 $e_{\text{aq}}^-$ および $\text{H}^\bullet$ は還元性を有し、金属イオンを0価の状態( $\text{M}^0$ )まで容易に還元し得る。一方、 $\cdot\text{OH}$ は酸化性を有し、イオンや原子を高次の酸化状態に酸化し得る。この酸化反応を防ぐため、適量の第二級アルコール等の $\cdot\text{OH}$ 捕捉剤が添加される。また、式(1.2)、(1.3)で表される捕捉反応により生成される二次ラジカルは還元性活性種である。



ここで、生成された還元種が $x$ 価の金属イオン( $\text{M}^{x+}$ )を還元することで、0価の金属( $\text{M}^0$ )が生成される。この反応は式(1.4)–(1.6)で示される。



生成される還元種は、溶液中の金属イオンと同様にランダムに分布しているため、 $\text{M}^0$ 原子は溶液全体で均一に形成される。2つの金属原子間の結合エネルギーは、原子と溶媒、また原子と配位子との結合エネルギーよりも強い。そのため、式(1.7)に示すように、原子同士が遭遇すると二量体( $\text{M}_2$ )を形成する。さらに、凝集プロセスの連鎖反応により、式(1.8)で表されるように $\text{M}_2$ は徐々にクラ

スター ( $M_n$ ) へと成長し、最終的に金属ナノ粒子が生成される。ただし、 $n$ 、 $p$ 、 $q$  は核種の数を表す。



図1.1に金属イオンの還元および粒子の生成過程の一例に関する模式図を示す[8]。これらの反応は、放射線照射下の水溶液中において、攪拌や加熱を必要とせずに均一に進行する。さらに、放射線照射法は以下のようないくつかの特徴を有している。

- ・シンプルな合成プロセス：原料を混合し、放射線を照射するだけで合成が可能である。
- ・界面活性剤、有機溶媒不要：ナノ粒子表面を覆う保護材や、高価な有機溶媒を使用せずに済む。
- ・粒子の粗大化防止：加熱操作が不要であることから、金属ナノ粒子の粗大化を抑制できる。
- ・高純度の生成物：反応が密閉系内で進行するため、不純物の混入リスクが極めて低い。
- ・多様な担体への適用性：金属酸化物やカーボンなど、多様な担体材料に金属ナノ粒子を担持させることが可能である。
- ・合金構造の形成：高線量率の放射線を使用することで、還元電位差に依存せず、異なる金属元素から成る合金構造を形成することが可能である。

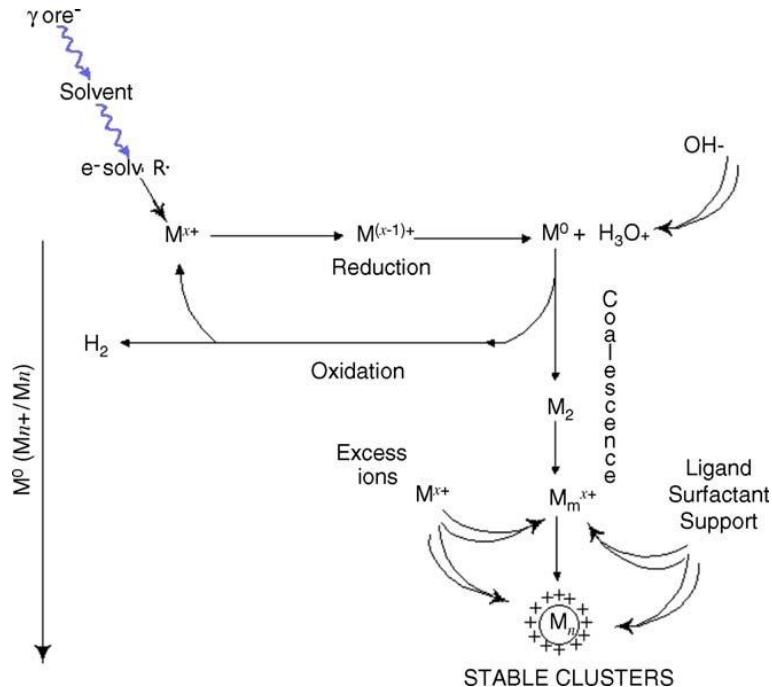


図 1.1 放射線照射による金属イオンの還元挙動、および金属ナノ粒子の生成過程[8]

## 1.2 放射線照射法を利用したナノ粒子担持材料の創製

一般に、担体表面に金属や酸化物のナノ粒子が担持された材料（ナノ粒子担持材料）の合成手法として、溶液中に担体材料を分散させた後、乾燥および熱処理を行う含浸法が広く用いられている。同手法は、大量生産に適した簡便なプロセスである一方、高温での熱処理を必要とするため、粒子径の小さなナノ粒子を担持することが難しいという課題がある。また、熱処理に伴う粒子の粗大化や、担持された粒子の分布が不均一になることは、触媒性能を低下させる要因となる。一方で、触媒反応は主に粒子表面で進行するため、粒子の微細化および高分散担持による比表面積の増大は、触媒活性の向上に結び付くことが知られている。

放射線照射法では、1.1節で述べたように、粒子合成に熱処理を伴わないため、粒子の微細化が実現可能である。また、放射線照射によって生成される還元種が溶液全体で均一に分布するため、生成される金属ナノ粒子も均一に形成される。この特徴は、粒子を担体表面に高分散担持するための有効な手法であることを示唆している。著者らの研究グループでは、放射線照射法を用いたナノ粒子担持材料の創製に取り組んできた。例えば、燃料電池用触媒として、カーボン担体表面に Pt-Ru 合金ナノ粒子を担持した触媒では、Pt-Ru 粒子のサイズは約 2 nm と極めて小さく、また高分散担持されていたこと（図 1.2 参照）が確認されている[9]。放射線照射法は担体の種類を問わず適用可能であり、繊維や樹脂基板など多様な担体への担持にも成功している。例えば、Ag ナノ粒子を繊維上に担持することで、高い抗菌性や抗ウイルス性を発現する材料の開発が報告されている[10]。この研究では、担持された Ag ナノ粒子のサイズは 2–4 nm 程度（図 1.3 参照）であり、Ag は金属として存在していることが確認された。また、Pd ナノ粒子をアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）樹脂基板に担持すること（図 1.4 参照）で、固定化された Pd ナノ粒子が無電解めっき触媒として高い性能を発揮することが報告されている[11]。これにより、めっき膜の密着強度が向上した。以上のように、粒子の微細化と高分散担持の両立は、放射線照射法が有する特徴を示すものである。

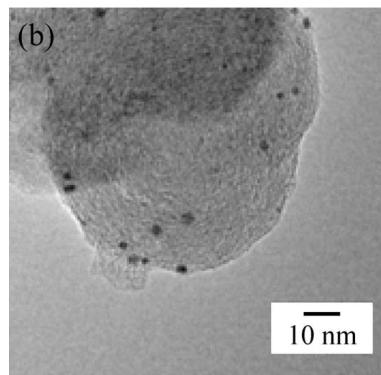


図 1.2 カーボン担持 PtRu ナノ粒子の TEM 画像[9]

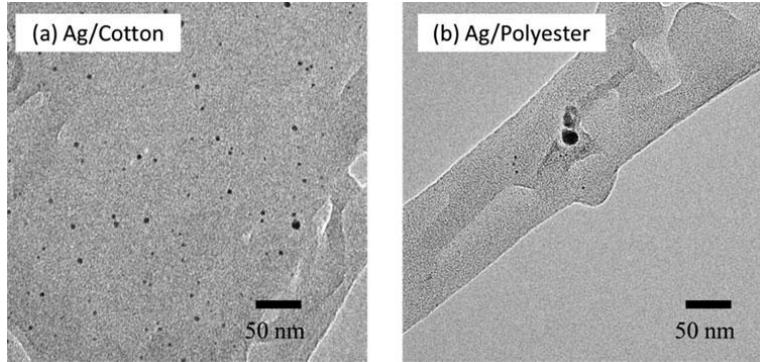


図 1.3 繊維担持 Ag ナノ粒子の TEM 画像 (a) 綿繊維、(b) ポリエスチル繊維[10]

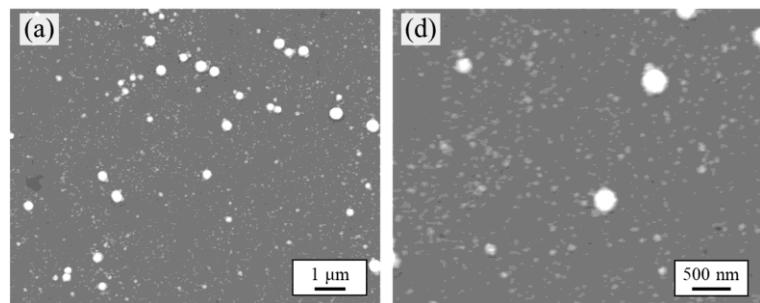


図 1.4 Pd が担持された ABS 樹脂の SEM 画像[11]

しかし、これらの特徴はこれまで、主に貴金属元素を対象とした研究でのみ確認されており、非貴金属元素への適用については十分な検討がなされていない。一方、非貴金属系ナノ粒子は触媒や電子材料など多岐にわたる分野での応用が期待されており、それらの開発にはナノ粒子調製技術のさらなる発展が求められる。さらに、非貴金属元素を対象とした放射線照射法による粒子合成技術の確立は、同手法における適用範囲の拡大に貢献すると考えられる。

### 1.3 放射線照射法の非貴金属元素への適用

放射線照射法は、従来、高い酸化還元電位（ORP : Oxidation-reduction potential）を有する貴金属元素を対象としたナノ粒子合成に適用されてきた。同手法は、複数の金属イオンを含む水溶液への照射により、還元電位差に依存せず異なる金属元素から成るナノ粒子の形成が可能であるという特徴を有する。この特徴から、貴金属元素と非貴金属元素を組み合わせた多元系ナノ粒子の合成についても、幅広く検討がなされてきた。例えば、Ag-Cu、Au-Pb、Ag-Cd など、これらの元素から成る合金クラスター やコアシェル構造の形成が報告されている[12-14]。また、著者らの研究グループにおいても、放射線照射法を用いた二元系ナノ粒子の合成に着手してきた。具体的には、Pt と Cu および Ni を対象とし、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  担体表面に Pt-Cu もしくは Pt-Ni 二元系金属ナノ粒子が担持された触媒を合成し、CO 酸化触媒としての性能を評価したと報告されている[15]。Pt-Cu 系では、Pt が高濃度な試料において、ランダムな合金構造の形成が確認され、Pt 単元系触媒と比較して活性が向上したことが示された。また、Cu が高濃度な試料において、酸化物である CuO の生成が示唆された。Pt-Ni 系では、Ni が Pt 対して部分的に配位し、ランダム合金を形成するのではなく、Pt コア表面に微細なク

ラスターもしくは吸着原子として分布していることが示唆された。その結果、Ni が Pt と相互作用することで触媒性能が向上した可能性が示された。また、Pt と Sn を対象とし、カーボン担体表面に Pt-SnO<sub>2</sub> ナノ粒子が分散担持された触媒を合成したと報告している[16]。同研究では、Pt と SnO<sub>2</sub> との接触状態がエタノール酸化反応の活性向上に重要であり、SnO<sub>2</sub> は助触媒として機能することが示された。以上のように、放射線照射法では、貴金属と非貴金属元素を組み合わせた多様な構造を持つ多元系ナノ粒子が合成可能であることが示されてきた。

ここで、還元性活性種および数種の金属における ORP を表 1.1 に示す[17、18]。水溶液への放射線照射により生成される e<sub>aq</sub><sup>-</sup> および H<sup>+</sup> の ORP は、それぞれ -2.9 V、-2.3 V と非常に低い。この特徴を活かし、比較的低い ORP を持つ金属種の単元系を対象とした研究も進められている。例えば、Hori らは Cu を対象とした研究を行い、Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液にガンマ線を照射することで、金属 Cu ナノ粒子を合成したと報告している[19]。しかし、その生成物の一部は容易に酸化され、CuO や Cu<sub>2</sub>O ナノ粒子へと変化することが確認されている。この結果は、放射線照射により生成された Cu ナノ粒子が不安定であり、再酸化反応が進行することを示唆している。さらに ORP の低い金属として、Fe や Zn、Mn を対象とした研究における報告例も散見される。Abedini らによって、Fe を対象とし、FeCl<sub>3</sub> 水溶液へのガンマ線照射により、コロイド状の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子の生成が報告されている[20]。この反応過程では、Fe<sup>3+</sup> がまず Fe<sup>2+</sup> に還元された後、生成された Fe<sup>2+</sup> と残存する Fe<sup>3+</sup> が反応し、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が形成されたことが示唆されている。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子は磁気特性を有し、磁気デバイス等としての応用が期待される一方で、粒子サイズや形態制御のための照射条件、添加剤の最適化などが課題として残されている。Čuba らの研究では、Zn を対象とし Zn<sup>2+</sup> イオン水溶液に加速器電子線を照射することで、ZnO ナノ粒子の合成が確認されている[21]。ZnO ナノ粒子は紫外光吸収能を持ち、光触媒等への応用が期待される一方で、粒子生成メカニズムの詳細は議論されておらず、生成過程における Zn<sup>2+</sup> の反応挙動などの機構解明が求められる。また、Yadav らの Mn を対象とした研究では、KMnO<sub>4</sub>(Mn<sup>7+</sup>) および MnSO<sub>4</sub> (Mn<sup>2+</sup>) の混合水溶液にガンマ線を照射することで、MnO<sub>2</sub> ナノ粒子を合成した結果が示されている[22]。放射線照射により生成される還元種が Mn<sup>7+</sup> を還元すると同時に、酸化種が Mn<sup>2+</sup> を酸化することで MnO<sub>2</sub> が形成されたと述べられている。同研究は、前述した Cu や Fe、Zn を対象とした研究と比較して、還元反応のみならず、酸化反応も活用している点で異なる特徴を持つ。以上の研究例は、非貴金属元素を対象とした場合においても、放射線照射法が金属ナノ粒子や酸化物ナノ粒子の合成に多様な可能性を有することを示している。一方で、粒子の生成機構については十分議論されておらず、さらに触媒材料への応用を目的とした合成例はほとんど存在しない。

表 1.1 還元種および金属元素の ORP (対 標準水素電極) [17、18]

<b>Reducing species Metal elements</b>	<b>Oxidation-reduction potential</b>
$e_{\text{aq}}^-$	$E^0 (\text{H}_2\text{O}/e_{\text{aq}}^-) = -2.9 \text{ V}$
$\text{H}^\bullet$	$E^0 (\text{H}^\bullet/\text{H}^\bullet) = -2.3 \text{ V}$
Mn	$E^0 (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.2 \text{ V}$
Zn	$E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$
Nb	$E^0 (\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}) = -0.64 \text{ V}$
Sn	$E^0 (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V}$
Fe	$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.037 \text{ V}$
$\text{H}_2$ (standard)	$E^0 (2\text{H}^\bullet/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$
Cu	$E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$
Pt	$E^0 ([\text{PtCl}_6]^{2-}/\text{Pt}) = 0.72 \text{ V}$
Pd	$E^0 (\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = 0.95 \text{ V}$
Au	$E^0 (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1.5 \text{ V}$

#### 1.4 燃料電池触媒としての非貴金属系ナノ粒子

固体高分子形燃料電池 (PEFC : Polymer electrolyte fuel cell) はクリーンエネルギー技術の 1 つとして注目されている。酸素還元反応 (ORR : Oxygen reduction reaction) は、その電池性能を支配する重要な反応の 1 つであり、効率的かつ安定した触媒の設計が求められている。従来、ORR 用触媒には Pt や Pt 合金が用いられてきた[23、24]。これらの白金系触媒は高活性を示す一方で、Pt の希少性やコストの高さ、動作中の溶解による耐久性の低下が課題とされており、白金代替触媒の開発が世界的に進められている。

白金代替触媒は、金属錯体触媒、金属カルコゲナイト触媒、および金属酸化物系触媒の 3 種に大別される[25–27]。本研究では、酸性条件下において高い化学的安定性を有する金属酸化物系触媒に着目した。同触媒は、Nb、Ti、Zr、Ta 等の第 4 族、5 族元素の金属酸化物を主成分とする。金属酸化物系触媒では、活性サイトの適切な設計が性能向上の鍵となる。Yamamoto らは、金属酸化物系触媒において、表面欠陥が ORR の中間体吸着エネルギーに及ぼす影響について理論的に検討した[28]。この研究における第一原理計算では、金属酸化物系触媒が適切に設計されれば、理論平衡電位 (1.23

V) に限りなく近い高電位で、ORR を進行させる可能性が示唆されている。しかし、現状では ORR 活性が白金系触媒と比較して極めて低く、燃料電池への実用化には到底及ばないのが現状である。このため、ORR 活性の向上に寄与する要因を明らかにし、それを基にした触媒設計の指針を得ることが必要不可欠である。また、酸化物系触媒はその調製法やモルフォロジーから以下の 3 つに大別できる。

- ・担持触媒：

酸化物系ナノ粒子をカーボンブラックやカーボンナノチューブなどの表面に分散担持させた触媒である[29, 30]。導電性担体の利用により、酸化物系ナノ粒子の高分散担持による比表面積増大や電気伝導性の向上が期待される。

- ・薄膜触媒：

スパッタリング技術を用いて、酸化物系薄膜を基板状に成膜させた触媒である[31]。膜厚や構造の精密な制御が可能である一方、大面積での適用や製造コスト面に課題がある。

- ・担体フリー触媒：

金属錯体の熱処理により、配位子由来の導電性カーボン残渣を酸化物系ナノ粒子の周囲に形成させた触媒である[32]。同触媒では導電性担体を使用しないため、触媒全体の電気伝導性が低くなる可能性がある。その克服に向けて、カーボン残渣のグラファイト化が検討されている。

本研究では、これらの中でも担持触媒に着目した。担持触媒において、酸化物系粒子の微細化および担体表面への高分散担持は、その活性向上のために重要である。放射線照射法では、これまで貴金属元素を対象とし、微細化させた金属ナノ粒子を担体表面に高分散担持させた実績(1.2 節参照)がある。この技術を非貴金属元素に応用することで、酸化物系触媒の合成が可能であると着想した。

## 1.5 研究目的

本研究の目的は、非貴金属元素である Sn および Nb を対象とし、放射線照射法を利用したナノ粒子合成の可能性を実験的に検証し、生成されるナノ粒子の構造、化学状態、およびモルフォロジーを明らかにすることである。さらに、これらの粒子生成過程について新たな知見を得ることで、非貴金属系ナノ粒子の調製技術の一つとして放射線照射法を位置づけ、その基盤の確立を目指す。

Sn および Nb を選択した理由は、放射線照射法において不可欠な水溶性原料が市販されており、水溶液系の反応条件を容易に整えることが出来るためである。同手法では、水の放射線分解反応により生じる活性種を利用して粒子合成を行うため、金属原料の水溶性および水中での安定性は極めて重要である。特に、Sn については水溶性で安定な塩化物原料が存在し、これは Pt や Au などの貴金属系で広く利用されている原料と同様であり、放射線照射法における前駆体として有効であると考えられる。一方で、Nb については、水溶性の塩化物原料は存在しないものの、シュウ酸ニオブが水溶液中で安定であり、これは放射線照射法における前駆体として有効であると想定される。また機能性材料の合成への応用という観点から、Sn については、PEFC 触媒における導電性担体としての利用が検討されている。Takasaki らは、 $\text{SnO}_2$  を担体としたカーボンフリーの白金系触媒が、ORR における触媒活性と耐久性を両立する可能性を示している[33]。一方、Nb については、金属酸化物

系触媒として優れた性能が示されている。Seo らの研究では、Nb 酸化物ナノ粒子をカーボン担体表面に分散担持させることで、ORR 触媒として高い性能を発揮することが報告されている[29]。これらの性質を踏まえ、本研究では放射線照射法により Sn 系および Nb 系ナノ粒子の合成に着手し、生成したナノ粒子の PEFC 触媒としての応用可能性について検討した。

本研究では、貴金属元素を対象とした場合と比較して、非貴金属元素を対象とした場合の共通点と相違点にも着目する。例えば、放射線照射法での生成過程において、貴金属元素の場合は還元性活性種による安定性の高い金属ナノ粒子の形成が報告されている一方で、非貴金属元素では、貴金属と比較して低い ORP が、生成したナノ粒子の特性や粒子生成過程に与える影響を特に検討する必要がある。同手法による粒子合成は、粒子の微細化や担体表面への高分散担持を実現する特性を持つ一方で、主に貴金属系ナノ粒子で確認されている効果が、非貴金属系でどのように再現されるかについての十分な検討がなされていない。本研究では、これらの点を明らかにし、放射線照射法を用いた Sn および Nb ナノ粒子の合成における基礎的な知見の蓄積を図る。さらに、生成したナノ粒子を活かし、ORR 用触媒において活性向上に寄与する要因についての検討も行う。

本研究では、まず第 2 章において、放射線照射法を用いて Sn 系ナノ粒子の生成が可能であるかを実験的に検証し、その生成機構について検討する。第 3 章においては、放射線照射法による Nb 酸化物系ナノ粒子の生成過程や粒子の構造および化学状態を評価する。また、生成したナノ粒子の ORR 用触媒としての応用を検討する。第 4 章においては、Nb 酸化物系ナノ粒子触媒において、ORR 活性に寄与する化学的および構造的要因について評価を行う。また、得られた知見に基づいて触媒設計の方向性を提案することで、非貴金属系触媒の発展に寄与することを目指す。

## 1.6 本学位論文の構成

第 1 章では、放射線を利用した金属ナノ粒子の合成および、燃料電池触媒としての非貴金属系ナノ粒子に関する研究の現状について述べ、既存の研究を通しての本研究の目的、意義、研究の構成を提示した。

第 2 章では、放射線照射法によって Sn 系ナノ粒子の合成を試み、その粒子生成機構について検討した結果について述べた。

第 3 章では、放射線照射法によってカーボン担持 Nb 酸化物系ナノ粒子を調製し、これを触媒前駆体として熱処理を施すことで、ORR 用触媒への応用を検討した結果について述べた。

第 4 章では、粒子径の異なる Nb 酸化物系ナノ粒子がカーボン担体表面に担持された 2 種の触媒を合成し、酸素還元反応に対する粒子径の影響を検討した結果について述べた。

第 5 章では、本論文の総括について述べた。

## 参考文献

- [1] M. Silindir, et al., Sterilization methods and the comparison of E-beam sterilization with gamma radiation sterilization, *FABAD J. Pharm. Sci.*, **34**, 44–53 (2009)
- [2] S. S. Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *J. Pow. Sour.*, **164**, 351–364 (2007)

- [3] M. Tamada, et al., Application of radiation-graft material for metal adsorbent and crosslinked natural polymer for healthcare product, *Radiat. Phys. Chem.*, **71**, 223–227 (2004)
- [4] K. Hirota, et al., Application of electron beams for the treatment of VOC streams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1185–1191 (2004)
- [5] S. Seino., et al., Radiation induced synthesis of gold/iron-oxide composite nanoparticles using high-energy electron beam, *J. Nanopart. Res.*, **10**, 1071–1076 (2007)
- [6] H. Fujita, et al.,  $\gamma$ -Ray-induced formation of gold sol from chloroauric acid solution, *Nature*, **196**, 666–667 (1962)
- [7] A. Henglein, Small-particle research: Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor Particles, *Chem. Rev.*, **89**, 1861–1873 (1989)
- [8] J. Belloni, Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: Application to catalysis, *Catal. Today*, **113**, 141–156 (2006)
- [9] T. A. Yamamoto, et al., Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu/C bimetallic nanoparticles synthesized by a radiolytic process, *Appl. Catal. A: General*, **396**, 68–75 (2011)
- [10] S. Seino, et al., Radiochemical synthesis of silver nanoparticles onto textile fabrics and their antibacterial activity, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **53**, 1021–1027 (2016)
- [11] N. Uegaki, et al., Development of a simultaneous process of surface modification and Pd nanoparticle immobilization of a polymer substrate using radiation, *Nanomaterials*, **12**, 1463 (2022)
- [12] T. Sosebee, et al., The nucleation of colloidal copper in the presence of poly(ethyleneimine), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 40–49 (1995)
- [13] P. Mulvaney, et al., Surface chemistry of colloidal gold: Deposition of lead and accompanying optical effects, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10419–10424 (1992)
- [14] A. Henglein, et al., Surface chemistry of colloidal silver: Reduction of adsorbed Cd<sup>2+</sup> ions and accompanying optical effects, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2411–2414 (1992)
- [15] T. A. Yamamoto, et al., Bimetallic nanoparticles of PtM (M= Au, Cu, Ni) supported on iron oxide: Radiolytic synthesis and CO oxidation catalysis, *Appl. Catal. A: General*, **387**, 195–202 (2010)
- [16] T. Okazaki, et al., Radiochemical synthesis of a carbon-supported Pt–SnO<sub>2</sub> bicomponent nanostructure exhibiting enhanced catalysis of ethanol oxidation, *Radiat. Phys. Chem.*, **108**, 1–6 (2015)
- [17] 室谷 裕佐、5 水と水溶液の放射線化学、*RADIOISOTOPES*, **66**, 425–435 (2017)
- [18] W. M. Haynes (ed.), CRC handbook of chemistry and physics, 93<sup>rd</sup> Edition, *Taylor & Francis* (2012)
- [19] T. Hori, et al., Synthesis of Cu nanoparticles using gamma-ray irradiation reduction method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 05FC05 (2014)
- [20] A. Abedini, et al., Radiolytic formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Influence of radiation dose on structure and magnetic properties, *PLoS ONE*, **9**, e90055 (2014)
- [21] V. Čuba, et al., Properties of ZnO nanocrystals prepared by radiation method, *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 27–32 (2010)
- [22] P. Yadav, et al., Synthesis and characterization of MnO<sub>2</sub> colloids, *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 939–944 (2009)

- [23] D. A. J. Rand, et al., A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 *m* sulphuric acid by cyclic voltammetry, *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.*, **35**, 209–218 (1972)
- [24] M. M. Whiston, et al., Expert assessments of the cost and expected future performance of proton exchange membrane fuel cells for vehicles, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **116**, 4899–4904 (2019)
- [25] H. Abe, et al., Fe azaphthalocyanine unimolecular layers (Fe AzULs) on carbon nanotubes for realizing highly active oxygen reduction reaction (ORR) catalytic electrodes, *NPG Asia Mater.*, **11**, 57 (2019)
- [26] N. A. Vante, et al., Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds, *Nature*, **323**, 431–432 (1986)
- [27] A. Ishihara, et al., Progress in non-precious metal oxide-based cathode for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta*, **55**, 8005–8012432 (2010)
- [28] Y. Yamamoto, et al., Scaling relation of oxygen reduction reaction intermediates at defective TiO<sub>2</sub> surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 19486–19492 (2019)
- [29] J. Seo, et al., Electrodeposited ultrafine NbO<sub>x</sub>, ZrO<sub>x</sub>, and TaO<sub>x</sub> nanoparticles on carbon black supports for oxygen reduction electrocatalysts in acidic media, *ACS Catal.*, **3**, 2181–2189 (2013)
- [30] A. Ishihara, et al., Factors affecting oxygen reduction activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped TiO<sub>2</sub> using carbon nanotubes as support in acidic solution, *Electrochim. Acta*, **283**, 1779–1788 (2018)
- [31] A. Ishihara, et al., Tantalum (oxy)nitrides prepared using reactive sputtering for new nonplatinum cathodes of polymer electrolyte fuel cell, *Electrochim. Acta*, **53**, 5442–5450 (2008)
- [32] Y. Takeuchi, et al., Enhancement of oxygen reduction activity of Fe-added zirconium oxide electrocatalysts without conductive supports in sulfuric acid, **51**, 927–931 (2022)
- [33] F. Takasaki, et al., Carbon-free Pt electrocatalysts supported on SnO<sub>2</sub> for polymer electrolyte fuel cells: Electrocatalytic activity and durability, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B1270–B1275 (2011)

## 第2章 放射線照射によるSn系ナノ粒子の合成および生成機構の検討

### 2.1 緒言

本章では、放射線照射法を利用したSn系ナノ粒子の生成を実験的に検証し、その粒子生成機構についての検討結果を報告する。本研究では、カーボン担体の添加有無をパラメータとし、それぞれの条件下で生成されるナノ粒子の材料学的性質を評価することで、生成過程の詳細なメカニズムに関する知見を得ることを目指した。

従来、Sn系ナノ粒子の合成には、化学還元法やゾル-ゲル法、水熱合成法などの手法が広く用いられている[1-3]。これらの手法は、多様な粒子形態を合成可能であるが、熱処理や複雑なプロセスを伴う場合が多く、粒子の粗大化や凝集が課題となり得る。一方、放射線照射法は、溶液全体で均一な反応場を提供し、粒子の微細化と担体への高分散担持を同時に実現できる特性を持つことから、ナノ粒子の構造制御に有用な手法として注目されている。しかし、これまでの研究は主に貴金属元素を対象としたものであり、酸化還元電位(ORP)が低い非貴金属元素であるSnへの適用可能性については十分に検討されていない。

放射線照射法は、主に、強力な還元性活性種( $e_{aq}^-$ 、 $H^\cdot$ )によって金属イオンを還元し、金属ナノ粒子を生成する技術である。同手法は、熱処理を伴わず、溶液全体での均一に活性種を生成できるため、粒子の微細化や担体への高分散担持が期待される。一方で、溶液中で同時に生成される酸化性活性種( $\cdot OH$ )による酸化反応が生成物に影響を与える可能性もあり、これらの競合反応を考慮した生成過程の詳細な理解は、ORPの低い非貴金属ナノ粒子の合成において重要である。

本研究では、まず担体が共存しない系でのSn系ナノ粒子の生成挙動を調査し、還元反応が粒子生成とその特性に及ぼす影響を明らかにする。また、カーボン担体を共存させた系での生成挙動との比較を通じて、担体の共存がナノ粒子のモルフォロジーや化学状態に与える効果について検討を行う。さらに、貴金属ナノ粒子の合成において確認された生成物や反応挙動との共通点および相違点について考察し、生成過程における化学反応のメカニズムに関する新たな知見を得ることを目指した。

### 2.2 実験

#### 2.2.1 試料調製

溶媒として、超純水( $\geq 18 M\Omega \cdot cm$ 、Millipore 製 Direct-Q UV)を使用し、ヒドロキシルラジカルの捕捉剤として、2-プロパノール( $\geq 99.5\%$ 、富士フィルム和光純薬株式会社)を使用した。金属酸化物の原料として、塩化すず(II)二水和物(97.0 wt.%、富士フィルム和光純薬株式会社)を使用した。担体として、カーボンブラック微粉末(Vulcan XC-72R、BET比表面積  $250 m^2 \cdot g^{-1}$ 、Cabot 社)を使用した。

試料調製から材料解析までの実験手順の流れを図2.1に示す。ガラス製バイアル瓶(No. 8、アズワン株式会社)中で1.0もしくは $10 mmol \cdot dm^{-3}$ の $SnCl_2$ 水溶液を調製し、1 vol.%の2-プロパノールを加えた。また、カーボン担体の有無をパラメータとした。担体が共存する系では、カーボン担体

の投入量を調整することで、Sn 担持量を式 (2.1) に基づいて設定した。ただし、 $W_{\text{Sn}}$ 、 $W_{\text{C}}$  はそれぞれ金属換算での Sn 重量およびカーボン重量とする。

$$\frac{W_{\text{Sn}}}{W_{\text{Sn}} + W_{\text{C}}} \times 100 = 10 [\text{wt. \%}] \quad (2.1)$$

溶液 (1 サンプル当たり 100 cm<sup>3</sup>) を十分に混合した後、超音波洗浄機を用いて 30 分間分散処理を行った。その後、Ar ガスをバーリングすることで、溶液内の溶存酸素を除去した後、各バイアル瓶を密栓した。これらを専用の照射ボックス内に入れ、<sup>60</sup>Co ガンマ線を照射した。照射実験は、商業用施設（株式会社コーラガアイソトープ）にて実施し、1 サンプルあたりの総吸収線量を 20 kGy もしくは 100 kGy に調整した。商業用施設に輸送してから照射実験を実施するため、溶液の調製からガンマ線の照射までに約 3 日間を要した。なお、試料の輸送および照射過程において試料温度が 40 °C を超えないことを、貼付式テープ・プレート（アイピー技研株式会社）を使用し確認した。照射後の試料に対し、担体が共存しない系では遠心分離処理 (Avanti HP-30I、20000 G、30min、BECKMAN COULTER 株式会社)、担体が共存する系では、吸引ろ過処理（オムニポア™ メンブレン、0.2 μm、Merck 株式会社）を施すことで、上清溶液と固体生成物に分離した。ただし、これらの分離操作は照射終了から 3–5 日以内に実施した。固体生成物は超純水を用いて洗浄し、60 °C に保持した乾燥機内で 24 時間以上静置した。その後、試料の均一化のためメノウ乳鉢を用いて粉碎処理を行い、粉末状試料として回収した。比較のため、非照射試料 (0 kGy) も同様に調製し、調製から回収までの時間を放射線照射試料と一致させた。

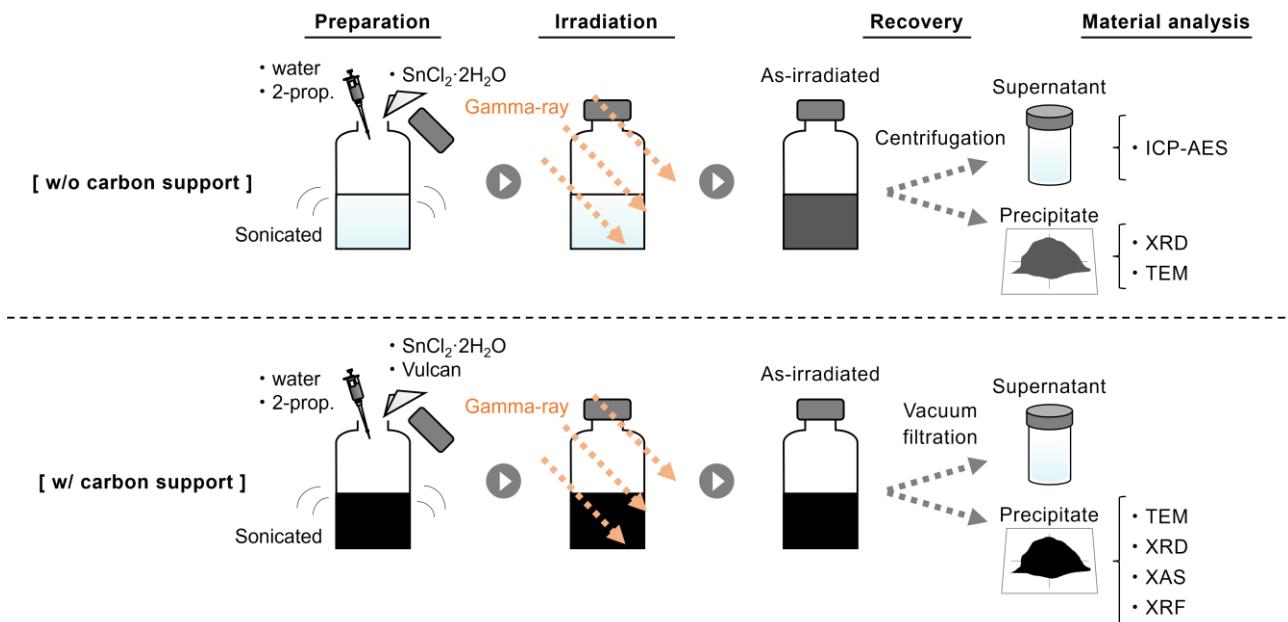


図 2.1 試料調製から材料解析までの手順の概略図

## 2.2.2 材料解析

ナノ粒子のモルフォロジーは、透過型電子顕微鏡（TEM；JEM-2100、加速電圧 200 kV、日本電子株式会社）を用いて観察した。測定試料は、超音波洗浄機を用いて超純水中で 1 分間分散処理を行い、懸濁液の数滴をカーボン膜付銅グリッド（Cat. 653、日清 EM 株式会社）に滴下した。その後、60 °C の乾燥機内で 1 晩乾燥させることで観察用グリッドを作製した。結晶構造の解析には、粉末 X 線回折（XRD；SmartLab SE、Cu-K $\alpha$ 、40 kV、15 mA、株式会社リガク）を用いた。得られた XRD パターンは、Rigaku 無機結晶構造データベース（ファイル番号：43613、20624、184325）と比較し、試料中の結晶相を同定した。また、結晶子径は Scherrer の式（2.2）を用いて算出した。ただし、 $d$ 、 $\lambda$ 、 $W$  および  $\theta$  は、それぞれ結晶子径（nm）、X 線波長（nm）、回折ピークの半値全幅、および回折角を表す。

$$d = \frac{0.9\lambda}{W \cos \theta} \quad (2.2)$$

Sn の化学状態の評価には、Sn-K 吸収端の X 線吸収分光（XAS）測定を用いた。測定は、SPRING-8 の BL14B2 ビームラインにおいて、透過法を用いて実施した。測定された XAS スペクトルの処理や解析には、「Athena 0.9.26」を使用した。上清溶液中に存在する Sn イオン量の定量には、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES；ICPE-9000、株式会社島津製作所）を用いた。測定における標準溶液用試料として、すぐ標準液（Sn 1000、富士フィルム和光純薬株式会社）を使用した。Sn 担持量の算出には、エネルギー分散型蛍光 X 線分析（XRF；Rayny EDX-720、株式会社島津製作所）を用いた。測定用粉末は、測定試料と ZnO 粉末（内部標準、安達新産業株式会社）を質量比 1:1 で混合して調製した。

## 2.3 材料解析結果

### 2.3.1 担体が共存しない系で合成された Sn 系ナノ粒子の評価

本節では、担体が共存しない系において、放射線照射により合成された Sn 系ナノ粒子の材料解析結果について述べる。まず、出発原料として 1.0 mmol·dm<sup>-3</sup> の SnCl<sub>2</sub> 水溶液を用いたところ、照射前には無色透明であったが、放射線照射後には、黒褐色に着色していた。この溶液に対し、遠心分離処理を施すと、上清溶液が透明になったことから、放射線照射によって固体析出物が生成したことが分かった。しかし、析出物の収量は極めて微量であり、材料解析を実施することはできなかった。

そこで、収量を増加させるために出発原料の Sn<sup>2+</sup> イオン濃度を 10 mmol·dm<sup>-3</sup> に調整して検討を行った。その結果、調製直後から溶液がわずかに白濁した。また、時間経過とともに白濁の増加は観察されたものの、数日後には白濁の量は一定になった。調製から 5 日間静置した溶液を、放射線照射試料と同様の手順で回収し、材料解析を実施することで、非照射試料での溶液の変化について検討した。上清溶液は無色透明であり、上清中に残存した Sn イオンの割合を ICP-AES を用いて算出したところ、投入量の約 90% であった。固体生成物を乾燥させて得られた粉末の XRD パターンを図 2.2 に示す。非照射試料では、SnO<sub>2</sub> に対応する回折パターンが示された。先述した、溶液中で観察さ

れた白濁は、式(2.3)の反応によって生成された  $\text{Sn(OH)Cl}$  に由来すると考えられる[4]。この  $\text{Sn(OH)Cl}$  は、さらに式(2.4)の反応を経て  $\text{Sn(OH)}_2$  へと変化する。その後、 $\text{Sn(OH)}_2$  は回収過程において大気中の酸素と反応し、式(2.5)によって  $\text{SnO}_2$  に変化し、最終生成物として得られたと推察される。

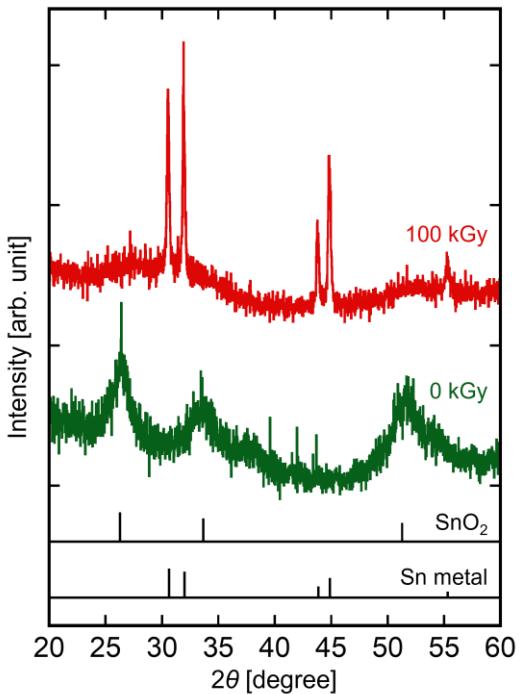
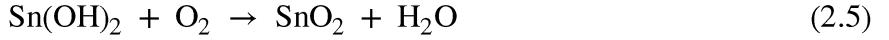
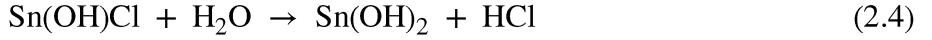


図 2.2 担体が共存しない系における非照射試料および放射線照射試料の XRD パターン

続いて、放射線照射試料（100 kGy）について評価した。前述したように Sn の一部は放射線照射前に溶液中で  $\text{Sn(OH)Cl}$  に変化していると考えられるものの、残りの約 90%すなわち  $9.0 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  相当の Sn はイオン状態で照射されたものとみなすことが出来る。照射後の溶液は黒褐色に着色しており、 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の場合と同様、放射線照射により固体析出物が生成した。固体生成物を乾燥させて得られた粉末の XRD パターンを図 2.2 に併記する。放射線照射試料では、金属 Sn に対応する回折パターンが見られた。また、金属 Sn の（101）面 ( $2\theta = \text{約 } 32^\circ$ ) に対応する回折ピークから、Scherrer の式を用いて計算した結晶子径は約 70 nm であった。また、放射線照射試料の TEM 画像を図 2.3 に示す。観察された数 nm サイズの粒子群からは格子像が観測され、結晶性のナノ粒子が得られたことが分かった。図 2.2 において金属 Sn に由来するシャープな回折ピークが見られたことを考慮すると、観察された粒子群は結晶性を有する金属 Sn であると推察される。以上の結果から、 $\text{Sn}^{2+}$  イオン水溶液への放射線照射により、金属状態の Sn ナノ粒子が生成したと考えられる。また、生成物中には、自然析出に由来する  $\text{SnO}_2$  が混在していると推測される。

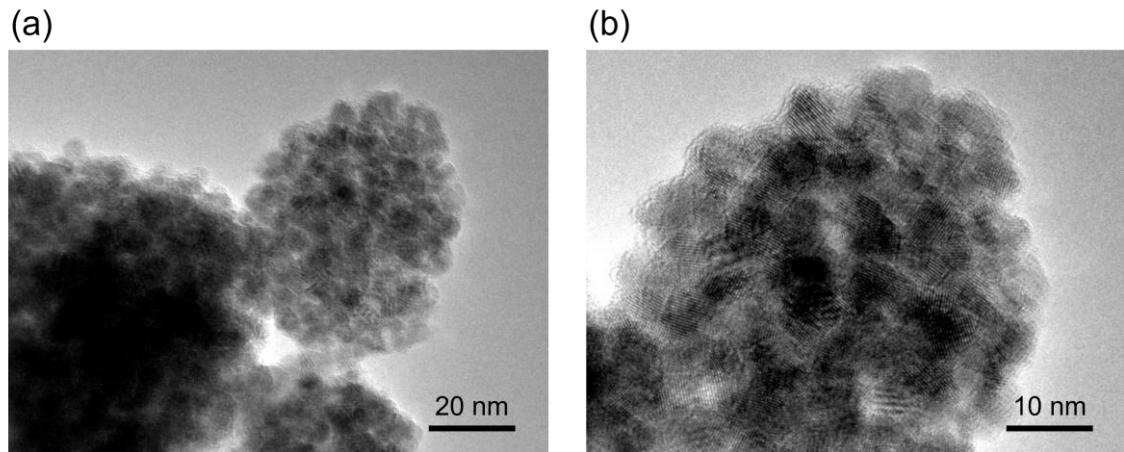


図 2.3 担体が共存しない系における放射線照射試料の TEM 画像 (a) 低倍率、(b) 高倍率

### 2.3.2 担体が共存する系で合成された Sn 系ナノ粒子の評価

本節では、担体が共存する系において、放射線照射により合成された Sn 系ナノ粒子の材料解析結果について述べる。出発原料としてカーボン担体を含む  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の  $\text{SnCl}_2$  水溶液を使用し、吸収線量は  $20 \text{ kGy}$  もしくは  $100 \text{ kGy}$  の 2 条件で検討した。 $100 \text{ kGy}$  の照射条件で合成して得られた粉末の TEM 画像を図 2.4 に示す。カーボン担体表面に Sn 系ナノ粒子が分散担持している様子が観察された。 $20 \text{ kGy}$  もしくは  $100 \text{ kGy}$  の条件で合成して得られた粉末の XRD パターンをそれぞれ図 2.5 に示す。いずれの線量においても、 $\text{SnO}_2$  に対応する回折パターンが示された。比較のために非照射試料の XRD パターンを図 2.5 に併記するが、放射線照射試料と同様に、 $\text{SnO}_2$  に対応する回折パターンが見られた。一方で、 $\text{SnO}_2$  に由来する回折ピークは放射線照射試料と比較してブロードであった。また、 $100 \text{ kGy}$  の試料において、 $\text{SnO}_2$  の (211) 面 ( $2\theta = \text{約 } 51^\circ$ ) に対応する回折ピークから、Scherrer の式を用いて計算した結晶子径は約  $4 \text{ nm}$  であった。これは、担体が共存しない系で観察された金属 Sn の結晶子径 (約  $70 \text{ nm}$ ) と比較して大幅に小さい。図 2.6 に、それぞれの照射条件で合成された試料の、規格化された Sn-K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。標準試料スペクトルとの比較から、非照射試料を含む全ての試料において、Sn はその化学状態がほぼ  $\text{SnO}_2$  であることが示された。

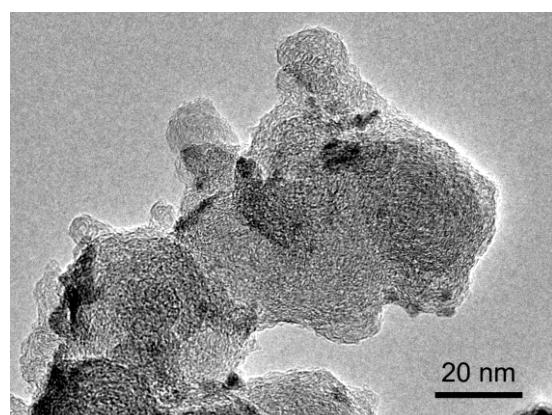


図 2.4 担体が共存する系における放射線照射試料 ( $100 \text{ kGy}$ ) の TEM 画像

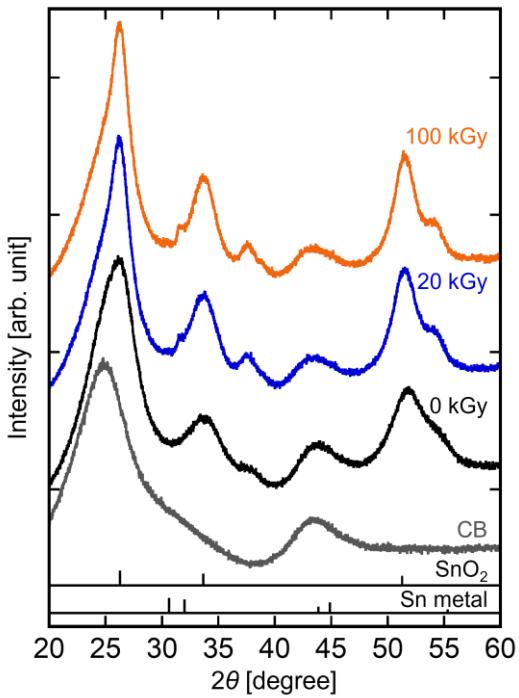


図 2.5 担体が共存する系における非照射試料および放射線照射試料の XRD パターン

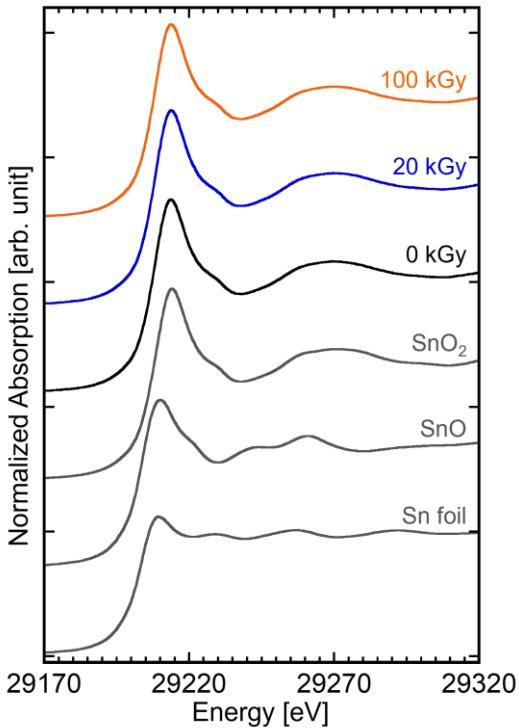
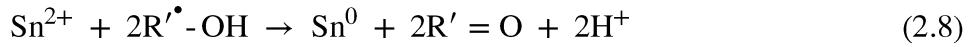
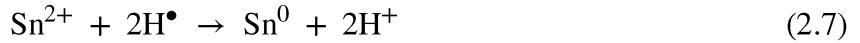


図 2.6 担体が共存する系における非照射試料および放射線照射試料の XANES スペクトル

#### 2.4 Sn 系ナノ粒子の生成機構について

本節では、Sn 系ナノ粒子の生成過程について、担体が共存しない系と共存する系に分類し、それぞれ議論する。また、従来の貴金属系を対象とした場合との共通点および相違点について考察する。

最初に、カーボン担体が共存しない系における金属 Sn ナノ粒子の生成過程について考察する。この条件下では、金属 Sn ナノ粒子の生成が確認されたことから、生成過程は貴金属ナノ粒子の場合と類似していると考えられる。Sn<sup>2+</sup>イオン水溶液に放射線を照射すると、式 (1.1)、(1.2) に示すように、e<sub>aq</sub><sup>-</sup>や H<sup>•</sup>等の還元性活性種が生成される。この還元性活性種は Sn<sup>2+</sup>を金属状態 (M<sup>0</sup>) まで還元したと考えられる。このプロセスは式 (2.6) – (2.8) のように表すことが出来る。



この過程で生成された Sn<sup>0</sup>は互いに衝突し、最終的に金属状態の Sn ナノ粒子へと成長する。ここで、放射線照射によって水溶液中に生成される e<sub>aq</sub><sup>-</sup>、H<sup>•</sup>および Sn の ORP はそれぞれ、E<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O/e<sub>aq</sub><sup>-</sup>) = -2.9 V、E<sup>0</sup>(H<sup>+</sup>/H<sup>•</sup>) = -2.3 V、E<sup>0</sup>(Sn<sup>2+</sup>/Sn) = -0.14 V である（表 1.1 参照）。還元種の ORP は Sn のそれと比較して非常に低いため、Sn<sup>2+</sup>イオン水溶液への放射線照射により Sn<sup>2+</sup>の還元反応が進行したという考察と矛盾しないものと考えられる。続いて、放射線照射による Sn<sup>2+</sup>イオンの還元率について検討する。放射線照射によって水溶液中に生成される e<sub>aq</sub><sup>-</sup>および H<sup>•</sup>の初期生成量を G 値から算出した結果、100 kGy の照射条件において、それぞれ約 27.2 mmol·dm<sup>-3</sup> および 5.7 mmol·dm<sup>-3</sup> に相当する。その総量は 32.9 mmol·dm<sup>-3</sup> に相当し、出発原料に含まれる 10 mmol·dm<sup>-3</sup> の Sn<sup>2+</sup>を還元するために必要な量を十分に上回っている。照射後の上清溶液中に残存している Sn イオン濃度を、ICP-AES を用いて算出した結果、投入量の約 38%に相当する約 3.8 mmol·dm<sup>-3</sup> であった。2.3.1 節で示すように、Sn(OH)Cl の自然析出を考慮すると、放射線照射時には約 9.0 mmol·dm<sup>-3</sup> の Sn がイオン状態として存在していたと推測される。これらの結果と推測に基づき、固体生成物中には、放射線照射により金属状態に還元され析出した Sn が約 5.2 mmol·dm<sup>-3</sup> 相当含まれていると推測される。一方で、投入された Sn の一部は上清中に Sn イオンとして残存したことが分かる。前述の通り、還元種の生成量が投入された Sn<sup>2+</sup>を還元するために要する量を十分に上回っているにもかかわらず、全量が金属状態の Sn として得られなかった。これは、溶液中において、式 (2.9) で示される、アルコールによる捕捉を受けなかった OH<sup>•</sup>による再酸化反応が同時に進行したためであると推察される[5]。



Sn は貴金属元素と比較して ORP が低いため、再酸化反応の影響をより強く受けたと考えられる。以上より、放射線照射によって水溶液中の Sn<sup>2+</sup>が還元され、金属 Sn ナノ粒子として析出したことが示唆される。

次に、担体が共存する系における SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の生成過程について考察する。まず、XRF 測定を用いて Sn 担持量を調査し、吸収線量と Sn 析出量との関係を評価した。非照射試料、放射線照射試料 (20 kGy もしくは 100 kGy) のそれぞれで、Sn 担持量は 5.7 wt.%、7.5 wt.%、9.1 wt.% であった。吸収線量の増加に伴い、Sn 担持量が増加していることから、Sn の析出は放射線の照射効果によるも

のであると示唆された。なお、非照射試料においても  $\text{SnO}_2$  の担持が観察されたのは、2つの要因によるものと考えられる。1つは、2.3.1 節で述べたように、出発原料水溶液中で  $\text{Sn}^{2+}$  イオンが式 (2.6) – (2.8) の反応によって析出したことである。もう 1 つは、カーボン担体表面に  $\text{Sn}^{2+}$  イオンが吸着し、乾燥時の酸化反応によって析出したことである。また、線量増加に伴う Sn 担持量の増加は、担体が共存しない系の場合と同様、放射線照射により  $\text{Sn}^{2+}$  が還元され、一時的に生成した金属 Sn ナノ粒子が担体表面に析出したためと考えられる。ここで、放射線照射によって水溶液中に生成される  $e_{\text{aq}}^-$  および  $\text{H}^\cdot$  の初期生成量を G 値から算出した結果、20 kGy の照射条件において、それぞれ約 5.4  $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  および 1.1  $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  に相当する。その総量は 6.5  $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  に相当し、出発原料に含まれる 1.0  $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の  $\text{Sn}^{2+}$  を還元するために必要な量を十分に上回っている。一方で、XRD パターンおよび XANES スペクトルに示されたように、最終生成物として確認されたのは、金属 Sn ではなく  $\text{SnO}_2$  であった。図 2.7 に、担体が共存しない系および共存する系における Sn 系ナノ粒子の生成過程を模式的に示す。同図は、両系で推察される生成メカニズムを視覚的に要約したものである。担体が共存しない系では、図 2.3 の TEM 画像に示される通り、生成した金属 Sn ナノ粒子の凝集が観察され、また、その結晶子径は約 70 nm と粗大化していた。一方で、担体が共存する系で得られた  $\text{SnO}_2$  粒子は、図 2.4 の TEM 画像に示されるように、数 nm サイズで、XRD パターンから推測される結晶子径も約 4 nm で非常に微細であった。この違いは、担体の有無による Sn 系ナノ粒子の分散状態の差に起因すると考えられる。担体が共存しない系では、生成した金属 Sn ナノ粒子同士が衝突し、凝集および粗大化し、最終的に金属状態で比較的大きなサイズの粒子として安定化したことが示唆される。一方、担体が共存する系では、カーボン担体が粒子同士の衝突を効果的に抑制し、微細な状態での Sn 系粒子の分散担持を可能にしたと推察される。この分散担持状態において、Sn 系粒子の比表面積が大きいため、表面エネルギーは高く不安定である。そのため、大気暴露等によって酸化反応を受け、最終的に  $\text{SnO}_2$  ナノ粒子として安定化したものと考えられる。このプロセスは、第 1 章で説明した貴金属の場合と異なる挙動を示している。この違いは、Sn と貴金属元素との ORP の差に起因すると考えられる。貴金属元素はその ORP の高さから、還元性活性種による還元反応の影響を受けやすく、また、金属状態で安定化しやすい傾向がある。一方で、Sn は ORP が低いため、酸化性活性種および酸素雰囲気との反応も進行する可能性が高いと考えられる。以上の結果より、担体が共存する系で放射線照射を行った場合、担体表面に一時生成物として金属 Sn ナノ粒子が分散担持された後、これらの粒子が回収過程等で酸化反応を受けることで、 $\text{SnO}_2$  ナノ粒子が得られたと示唆される。

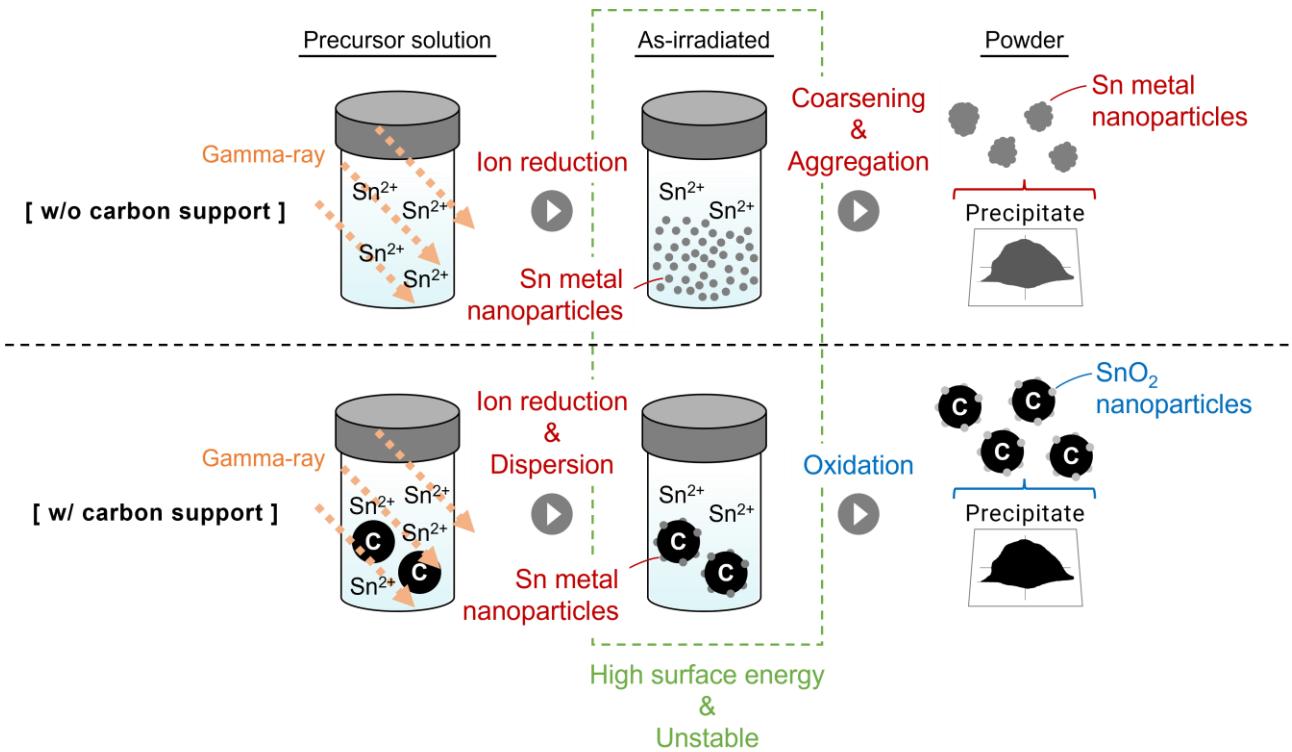


図 2.7 担体が共存しない系および共存する系における Sn 系ナノ粒子の生成過程

## 2.5 小括

本章では、放射線照射により水溶液中に誘起される化学反応を利用し、Sn 系ナノ粒子を合成し、その生成機構について検討した。担体が共存しない系では、 $\text{Sn}^{2+}$ が還元され金属 Sn ナノ粒子が生成されることを実験的に検証した。この挙動は貴金属を対象とした場合と同様であった。

一方で、担体が共存する系では、放射線照射による一時生成物として金属 Sn ナノ粒子がカーボン担体表面に分散担持されるが、これらの粒子が酸化反応を受けることで、最終的に  $\text{SnO}_2$  ナノ粒子として安定化することが示唆された。この酸化挙動は、Sn が貴金属元素と比較して ORP が低いこと、および生成した Sn ナノ粒子の比表面積が大きいため表面エネルギーが高く酸化されやすいことに起因すると考えられる。

本研究により、放射線照射法は、Sn 系ナノ粒子の合成において、担体の有無に応じて生成物の化学状態やモルフォロジーを制御できる手法であることが示された。また、非貴金属元素である Sn を対象とし、放射線照射法における粒子生成のメカニズムに関して重要な知見を提供した。本研究の成果は、ナノ粒子材料の合成技術における今後の発展に寄与するものと期待される。

## 参考文献

- [1] Y. Ju, et al., Synthesis of Sn nanoparticles and their size effect on the melting point, *Microsyst. Technol.*, **21**, 1849–1854 (2015)
- [2] S. S. Abbas, et al., Sol–gel grown  $\text{SnO}_2$  nanoparticles: Evaluation of structure, morphology, and Raman spectra, *J. Electron. Mater.*, **46**, 6381–6387 (2017)

- [3] S. Cao, et al., Hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> nanocubes and nanospheres and their gas sensing properties, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **26**, 2871–2878 (2015)
- [4] L. Xu, et al., *Room-temperature synthesis of colloidal SnO<sub>2</sub> quantum dot solution and ex-situ deposition on carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries*, *J. Alloys Compd.*, **680**, 109–115 (2016)
- [5] J. Belloni, Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: Application to catalysis, *Catal. Today*, **113**, 141–156 (2006)

## 第3章 放射線照射によるカーボン担持Nb酸化物系ナノ粒子触媒の合成と酸素還元反応活性向上に向けた熱処理条件の検討

### 3.1 緒言

本章では、放射線照射法によってカーボン担体表面に担持されたNb酸化物系ナノ粒子の生成挙動を評価し、さらに熱処理を組み合わせることで触媒性能を向上させるための構造制御について検討した結果を報告する。

第2章では、放射線照射法によりSn系ナノ粒子の合成を検討し、その結果、同手法は担体の共存下において、Sn酸化物ナノ粒子を担体表面に分散担持させる手法として有効である可能性が示された。この知見を活かし、本章では、カーボン担体表面へのNb酸化物ナノ粒子の分散担持を試みる。

非白金系触媒として注目されるNb等の第4族、5族金属酸化物は、1.4節で示すように、化学的安定性に優れる一方で、酸素還元反応(ORR)活性が白金系触媒と比較して著しく低い。これは、酸化物の低い電気伝導性に起因するものと考えられている。これらの課題を克服するためには、化学状態やモルフォロジーの制御、および適切な電子伝導パスの構築が重要である。

電子伝導パスは、マクロ電子伝導パスとミクロ電子伝導パスの2種類に分けて考えられる。これらの電子伝導パスを含む触媒構造の模式図を、図3.1に示す。マクロ電子伝導パスは、電極から導電性担体を介して酸化物粒子に至る電子の供給経路を指す。一方、ミクロ電子伝導パスは、酸化物粒子とカーボン担体との界面で形成され、酸化物粒子表面の活性サイトとカーボン担体との間で電子移動を補助する役割を果たす。これらの電子伝導パスを適切に設計することで、効率的な電子の移動が可能となり、触媒性能の向上が期待される。

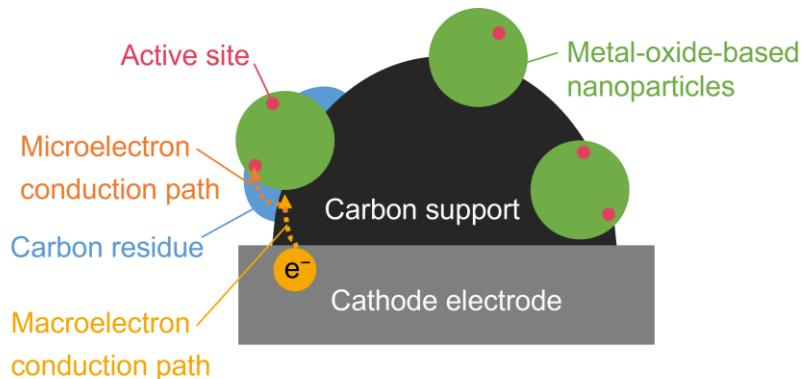


図3.1 電子伝導パスを含めた触媒構造

本研究では、放射線照射法を用いてカーボン担体表面にNb酸化物系ナノ粒子を担持し、さらに熱処理を用いて触媒性能の向上を図るアプローチを採用した。特に、熱処理時にポリアクリロニトリル(PAN)を添加することで、Nb酸化物系粒子近傍におけるミクロ電子伝導パスの形成を試みた。このような複合的なプロセスによって、酸化物系触媒の構造制御とORR活性の向上が期待される。

本研究では、まず吸収線量とNb担持量との関係から、放射線照射による粒子生成プロセスについて考察した。次に、PANの添加および熱処理による触媒構造の変化を評価し、粒子の粗大化抑制、

窒素ドーピング、およびミクロ電子伝導パスの形成が ORR 活性に及ぼす影響を検討した。最後に、担体の種類による違いを比較し、それぞれの担体が触媒性能に与える効果を調査した。これらの結果より、放射線照射法と熱処理を組み合わせた触媒設計の可能性、および酸化物系ナノ粒子触媒の開発に向けた新たな知見を得ることを目指した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 触媒調製

溶媒として、超純水を使用し、ヒドロキシルラジカルの捕捉剤として、2-プロパノールを使用した。金属酸化物の原料として、シュウ酸ニオブ（V）水溶液（100%、H. C. Starck GmbH）を使用した。担体として、カーボンブラック微粉末（CB；Ketjen Black EC-300j、BET 比表面積 800 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>、日本ケッテン株式会社）および多層カーボンナノチューブ（CNT；VGCF-X、BET 比表面積 260 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>、直径 10–15 nm、長さ 3 μm、昭和电工株式会社）を使用した。CNT は内部の鉄の影響を排除するため、6 mol·dm<sup>-3</sup> の HCl 溶液中で、80 °C に保持し 24 時間洗浄を 4 回繰り返した。また、これらのカーボン担体の BET 比表面積はメーカーから提供された値である。

試料調製から材料解析までの実験手順の流れを図 3.2 に示す。ガラス製バイアル瓶（No. 8、アズワン株式会社）中で、2 mmol·dm<sup>-3</sup> の Nb<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub> 水溶液を調製し、1 vol.% の 2-プロパノールおよびカーボン担体を加えた。CB または CNT 担体それぞれにおいて、投入量を調整することで、Nb 担持量を式（3.1）に基づいて設定した。ただし、W<sub>Nb</sub>、W<sub>C</sub> はそれぞれ金属換算での Nb 重量およびカーボン重量とする。

$$\frac{W_{Nb}}{W_{Nb} + W_C} \times 100 = 10 (\text{CB}), 40 (\text{CNT}) [\text{wt. \%}] \quad (3.1)$$

溶液（1 サンプル当たり 100 cm<sup>3</sup>）を十分に混合した後、超音波洗浄機を用いて 30 分間分散処理を行った。その後、Ar ガスをバーリングすることで、溶液内の溶存酸素を除去した後、各バイアル瓶を密栓した。これらを専用の照射ボックス内に入れ、<sup>60</sup>Co ガンマ線を照射した。1 サンプルあたりの総吸収線量を 40 kGy (CB) もしくは 400 kGy (CNT) に調整した。照射後の試料を室温で 3 日間ほど静置した後に吸引ろ過処理を行い、上清溶液と固体生成物に分離した。固体生成物は超純水を用いて洗浄し、60 °C に保持した乾燥機内で 24 時間以上静置した。その後、メノウ乳鉢を用いて粉碎処理を行い、粉末状試料として回収した。比較のため、非照射試料（0 kGy）も同様に調製し、調製から回収までの時間を放射線照射試料と一致させた。また、カーボン担体が共存しない系においても、同様に溶液を調製し、放射線照射を行った。

得られた粉末試料を 5 cm<sup>3</sup> の N,N デミチルホルムアミド（DMF；≥99.5%、富士フィルム和光純薬株式会社）中で、PAN ([C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N]<sub>n</sub>、平均分子量 150,000、シグマ アルドリッヂ ジャパン合同会社）と質量比 1:1 で混合させた。十分混合させた後、超音波洗浄機（2510J-MTH、Branson Ultrasonics 株式会社）を用いて 30 分間分散処理を行った。60 °C の恒温状態で、この分散液をエバポレーター（コンビニ・エバポ K4、株式会社バイオクロマト）を用いて、減圧濃縮することで DMF を揮発させ、

乾燥試料を得た。乾燥試料に対し、メノウ乳鉢を用いて粉碎処理を行い、粉末状試料を得た。CB 担体の場合には、赤外線ランプ加熱装置（MILA-5000、アドバンス理工株式会社）を用いて、 $5\%H_2$  および  $N_2$  バランスガスを総流量  $200\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  でフローし、800、900、1000 °C それぞれの温度で1時間保持した。昇温速度は、目標温度まで1分間で到達するよう設定した。CNT 担体の場合には、ロータリーキルン炉を用いて、 $2\%H_2$ 、 $0.05\%O_2$  および Ar バランスガスを総流量  $200\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  でフローし、800、900、1000 °C それぞれの温度で3時間保持した。昇温速度は、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  に設定した。また CB 担体の場合において、比較のため、PAN を含まない条件で熱処理した触媒についても合成した。この触媒は、管状炉を用いて、 $4\%H_2$  および Ar バランスガスを総流量  $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  でフローし、800 °C で10分間保持して合成された。以上の熱処理条件を表 3.1 にまとめる。得られた触媒粉末は、それぞれメノウ乳鉢を用いて粉碎された。

また、本研究では、CB もしくは CNT 担体を用いた触媒の調製を行ったが、これらの担体に対して Nb の仕込み担持量、吸収線量、熱処理条件がそれぞれ独立して設定されている。このため、これらの触媒調製条件の違いが、Nb 担持量や生成物の材料学的性質に影響を与える可能性がある。しかし、CB と CNT 担体の違いによる Nb 系粒子の化学状態や触媒構造を直接比較することを主目的としたものではないため、本論文では、調製された触媒の特性評価を通じて担体の種類による違いのみに焦点を当てて考察を行った。

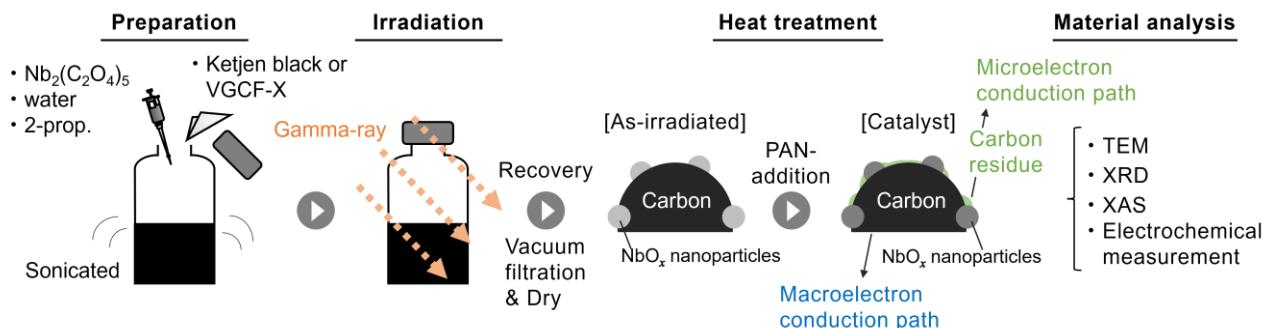


図 3.2 試料調製から材料解析までの概略図

表 3.1 触媒の熱処理条件について

Support	PAN-addition	Furnace type	Heating temperature	Heating time	Gas flow conditions
—	—	Tube furnace	800 °C	10 minutes	4%H <sub>2</sub> / Ar balance
CB	✓	Infrared lamp heating device	800 °C		
			900 °C	1 hour	5%H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> balance
			1000 °C		
CNT	✓	Rotary kiln	800 °C		
			900 °C	3 hours	2%H <sub>2</sub> + 0.05% O <sub>2</sub> / Ar balance
			1000 °C		

### 3.2.2 材料解析

触媒試料のモルフォロジーは、TEM を用いて観察した。観察用グリッドは 2.2.2 節で記載した手順で作製した。平均粒子径 ( $n=50$ ) は、A4 紙に印刷した TEM 画像中の Nb 系粒子の直径をノギス（デジマチックノギス 500-302、株式会社ミツトヨ）で計測することで算出した。結晶構造の解析には、XRD（MiniFlex 600、Cu-K $\alpha$ 、40 kV、15 mA、株式会社リガク）を用いた。得られた XRD パターンは、JCPDS データベース（ファイル番号：30-873、42-1125、38-1155、38-1364）と比較し、試料中の結晶相を同定した。また、2.2.2 節で記した方法に従い、結晶子径の算出を行った。Nb の化学状態の評価には、Nb-K 吸収端の XAS 測定を用いた。測定は、SPring-8 の BL14B2 ビームラインにおいて、透過法を用いて実施した。測定された XAS スペクトルの処理や解析には、「Athena 0.9.26」を使用した。化学組成比は、Nb 箔、NbO、Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NbO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、NbN および NbC を標準試料とした、XAS スペクトルの線形結合フィッティング解析（LCF）により推定した。また、解析の精度を評価する指標として、R-factor を使用した。この値は、測定データとフィッティング結果の一致度を示し、小さいほど一致度が高いことを意味する。具体的には、R-factor が  $10^{-3}$  オーダーの場合、測定データとフィッティング結果との間にある程度の誤差が残っている可能性はあるものの、十分に有意な再現性があると考えられる。一方、 $10^{-5}$  オーダーの場合、フィッティング結果が測定データを高い精度で再現しており、解析結果の信頼性が極めて高いことを示している。Nb 担持量の算出には、XRF を用いた。測定用粉末は、2.2.2 節で記載した手順で調製した。

### 3.2.3 電気化学的評価

電気化学測定は、石原らの論文[1]で示された方法を参照し、実施した。測定には、回転電極系ではなく静止電極系を用いた[2-6]。触媒インクは、触媒粉末（2.0 mg）、1-ヘキサンオール（200 mm<sup>3</sup>）、

および Nafion<sup>®</sup>溶液 (1.0 wt.%、10 mm<sup>3</sup>) を混合して調製した。Nafion<sup>®</sup>溶液は、Nafion<sup>TM</sup>分散液 (5.0–5.4 wt.%、DE520 CS type、富士フィルム和光純薬株式会社) を、超純水と 1-プロパノールを質量比 1:1 で混合した溶液を用いて希釈して調製した。触媒インクを研磨されたグラッシーカーボン電極 (GC; φ = 5.2 mm、東海カーボン株式会社) に滴下し、60 °C の乾燥機内で 30 分間乾燥させた。GC 上の触媒担持量は、約 0.5 mg<sub>catalyst</sub>·cm<sup>-2</sup> に調整した。

測定には、恒温浴槽で 30 °C に保持した 0.5 mol·dm<sup>-3</sup> の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 (容量分析用、factor = 1000、富士フィルム和光純薬株式会社) を用いた静止型三電極セルとポテンショスタット (SP-50、Bio-Logic 社) を使用した。参照極と対極には、それぞれ可逆水素電極 (RHE) と GC プレートを用いた。測定の前処理として、O<sub>2</sub> 霧囲気下で 150 mV·s<sup>-1</sup> の掃引速度、0.2–1.0 V の電位範囲で 200 サイクル以上の電位掃引を行い、電極表面をクリーニングした。スロースキャンボルタンメトリー (SSV) は、O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> 霧囲気下それぞれで、5 mV·s<sup>-1</sup> の掃引速度、0.05–1.1 V の電位範囲で実施した。使用した O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> ガスの純度は、それぞれ 99.5% および 99.99995% 以上であった。ORR の電流密度 (*i*<sub>ORR</sub>) は N<sub>2</sub> 霧囲気下で測定された電流密度を O<sub>2</sub> 霧囲気下で測定された電流密度から差し引くことで算出した。また、O<sub>2</sub> 霧囲気下で電極を溶液内に 1 時間静置後、電圧を印加せずに開回路電位 (*E*<sub>rest</sub>) を測定した。サイクリックボルタンメトリー (CV) は、N<sub>2</sub> 霧囲気下で 50 mV·s<sup>-1</sup> の掃引速度、0.05–1.2 V の電位範囲で実施した。本研究では、*i*<sub>ORR</sub> と *E*<sub>rest</sub> を ORR 活性の指標として使用した。

### 3.3 材料解析結果

#### 3.3.1 放射線照射試料の材料解析結果

本節では、熱処理前の放射線照射試料における材料解析結果について述べる。XRF により算出した Nb 担持量と吸収線量との関係を図 3.3 に示す。吸収線量の増加に伴って Nb 担持量が増加しており、これは放射線照射によって Nb 系ナノ粒子が生成されたことを示唆している。CB もしくは CNT それぞれの担体を用いて調製した照射試料の TEM 画像を図 3.4 に示す。CB もしくは CNT 担体表面にそれぞれ Nb 系ナノ粒子が高分散担持している様子が観察された。観察視野から算出された Nb 系ナノ粒子の平均粒子径は、いずれの試料においても約 3 nm であった。図 3.5 は、それぞれ CB もしくは CNT を担体とした照射試料の XRD パターンを示している。いずれの試料においても、カーボン担体と同様の回折パターンを示し、Nb に由来する回折パターンは見られなかった。この結果は、生成した Nb 系ナノ粒子の結晶性が低いことを示唆している。CB もしくは CNT をそれぞれ担体とした照射試料の、規格化された Nb-K 吸収端の XANES スペクトルを図 3.6 に示す。標準スペクトルを用いた LCF に基づき推定された Nb の化学組成を表 3.2 に示す。いずれの照射試料においても、Nb はその化学状態がほぼ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> であった。これらの結果から、いずれの担体を使用した場合においても、結晶性の低い Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ナノ粒子が担体表面に担持されていると示唆された。

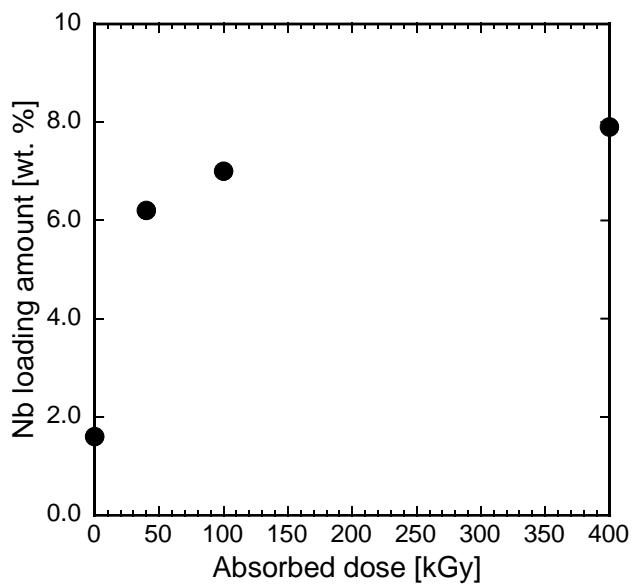


図 3.3 Nb 担持量と吸収線量との関係

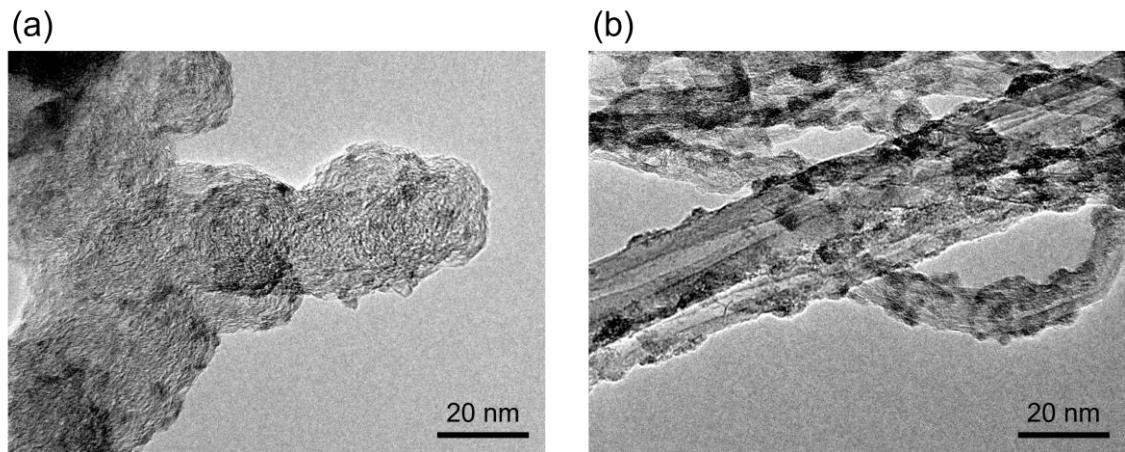


図 3.4 それぞれの担体 (a) CB、(b) CNT を用いて調製した照射試料の TEM 画像

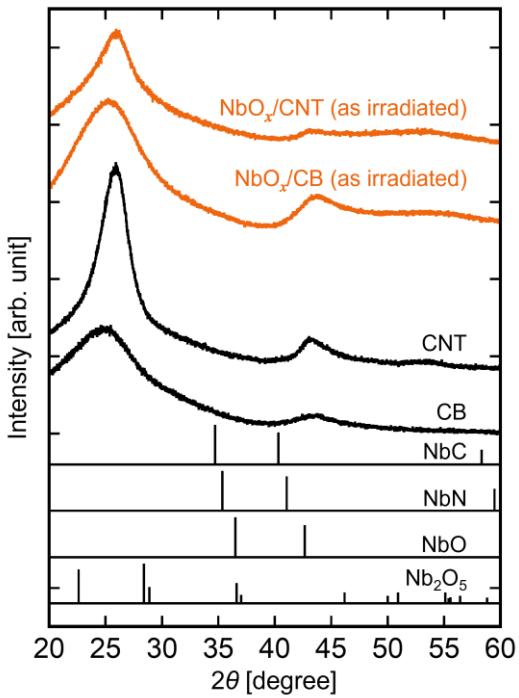


図 3.5 それぞれの担体を用いて調製した照射試料の XRD パターン

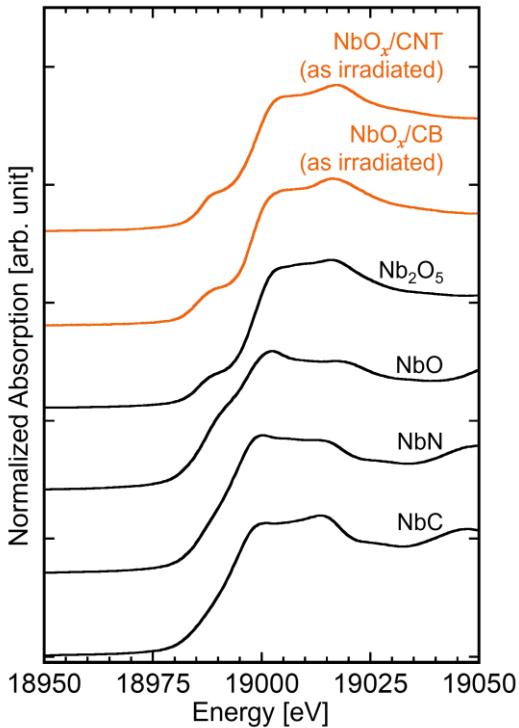


図 3.6 それぞれの担体を用いて調製した照射試料の XANES スペクトル

表 3.2 LCF から求めた、各試料の化学組成

Support	Heating temperature	Molecular ratio			R-factor	
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NbO	NbN		
CB	—	0.94	0.06	0	0	$3.12 \times 10^{-3}$
	800 °C	0.91	0.09	0	0	$8.09 \times 10^{-4}$
	900 °C	0.87	0.13	0	0	$5.31 \times 10^{-4}$
	1000 °C	0.44	0	0.27	0.29	$2.53 \times 10^{-4}$
CNT	—	0.93	0.07	0	0	$1.95 \times 10^{-3}$
	800 °C	0.90	0.10	0	0	$6.87 \times 10^{-4}$
	900 °C	0.77	0.04	0.19	0	$8.11 \times 10^{-4}$
	1000 °C	0.66	0	0.19	0.15	$4.23 \times 10^{-4}$

### 3.3.2 触媒試料の材料解析結果

本節では、熱処理により合成された触媒試料の材料解析結果について述べる。まず、CB 担体を用いた場合の評価結果について述べる。各温度で熱処理された触媒試料の TEM 画像をそれぞれ図 3.7 に示す。全ての試料において、CB 担体表面に Nb 系ナノ粒子が分散担持している様子が観察された。観察視野から算出された Nb 系ナノ粒子の粒子径は、いずれの試料においても約 2–5 nm であった。この結果は、放射線照射試料において観察された結果とほぼ同じであった。一方で、PAN を添加せずに 800 °C で熱処理を行った試料についての TEM 画像を図 3.8 に示す。この試料からは Nb 系ナノ粒子の粗大化が観察された。以上より、熱処理前に PAN を添加することで、熱処理による担持粒子の粗大化が抑制されたことを示唆している。各温度で熱処理された試料の XRD パターンをそれぞれ図 3.9 に示す。800 °C で熱処理された試料では、放射線照射試料と同様に、Nb 由来の回折パターンは見られなかった。900 °C もしくは 1000 °C で熱処理された試料では、それぞれ Nb 酸窒化物および Nb 炭窒化物由来の回折パターンが観察された。図 3.10 には、異なる温度で熱処理された試料の、規格化された Nb-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。熱処理温度の上昇に伴い、約 18990 eV 付近のピーク強度が減少しており、これは Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の割合が減少していることを示している。標準スペクトルを用いた LCF に基づき推定された化学組成を表 3.2 に併記する。800 °C もしくは 900 °C で熱処理された試料では、Nb の化学状態として約 90% が Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> であり、これは熱処理温度の上昇に伴い減少した。この結果は、結晶性の低い Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の一部が熱処理により、低次酸化物の NbO に変化したことを見出している。1000 °C で熱処理された試料では、約 40% の NbN と約 10% の NbC が含まれてい

た。これらの結果から、PAN の構造中に含まれる窒素および炭素が、熱処理により形成された NbO にドープされたと推察される。

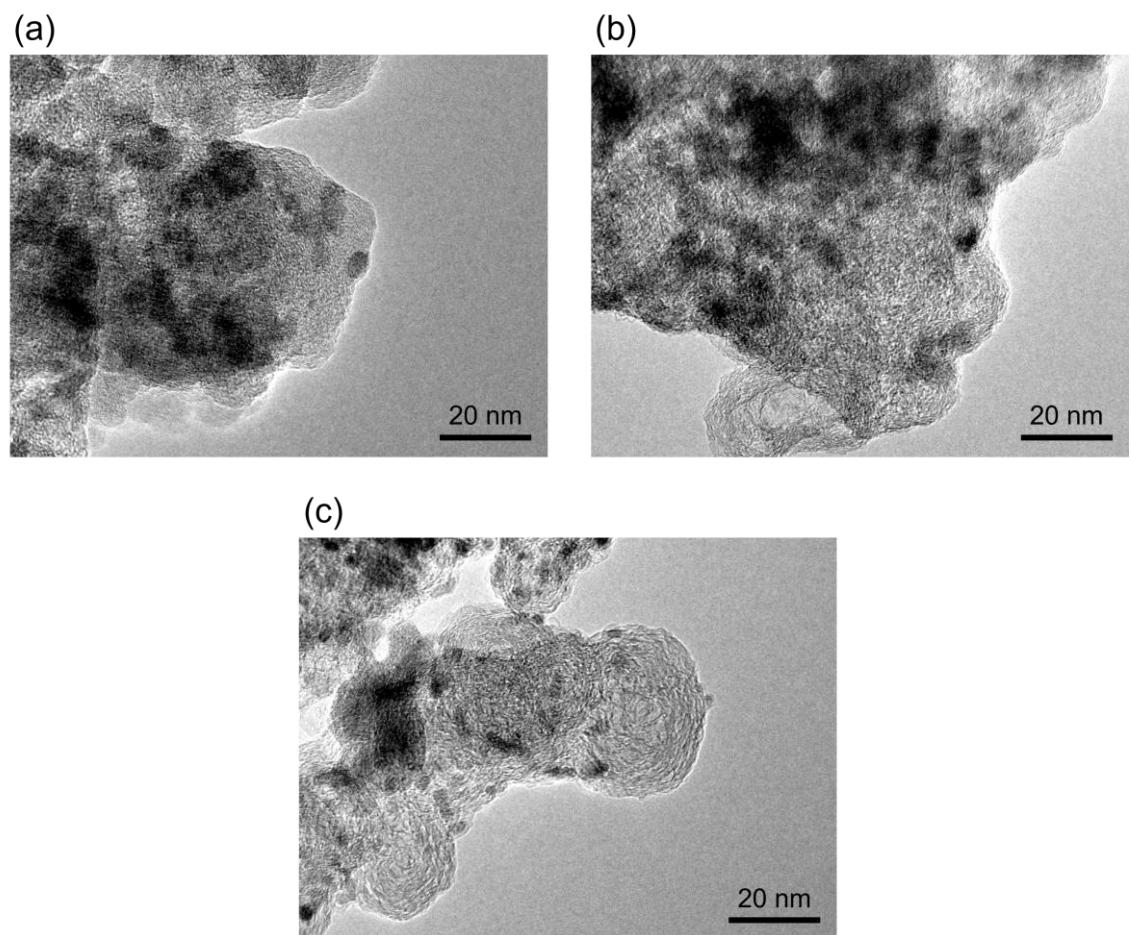


図 3.7 放射線照射試料を異なる温度 (a) 800 °C、(b) 900 °C、(c) 1000 °C で熱処理して得られた触媒試料の TEM 画像 (CB 担体)

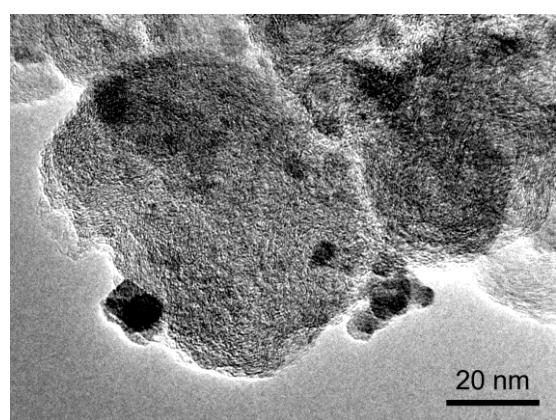


図 3.8 PAN を添加せずに 800 °C で熱処理して得られた触媒試料の TEM 画像 (CB 担体)

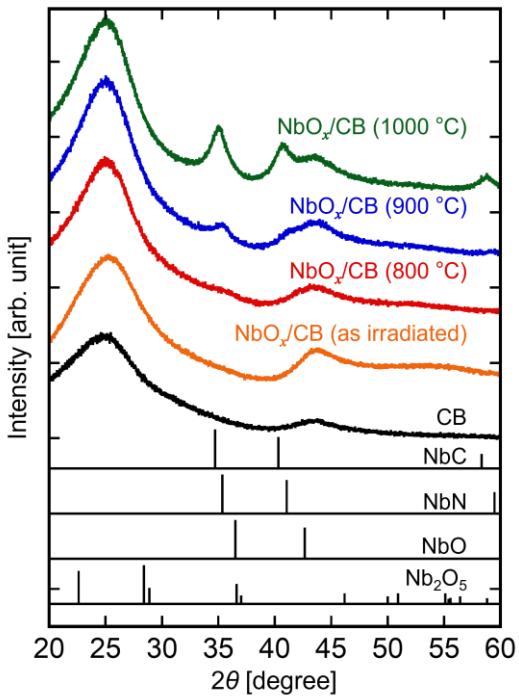


図 3.9 放射線照射試料を各温度で熱処理して得られた触媒試料の XRD パターン (CB 担体)

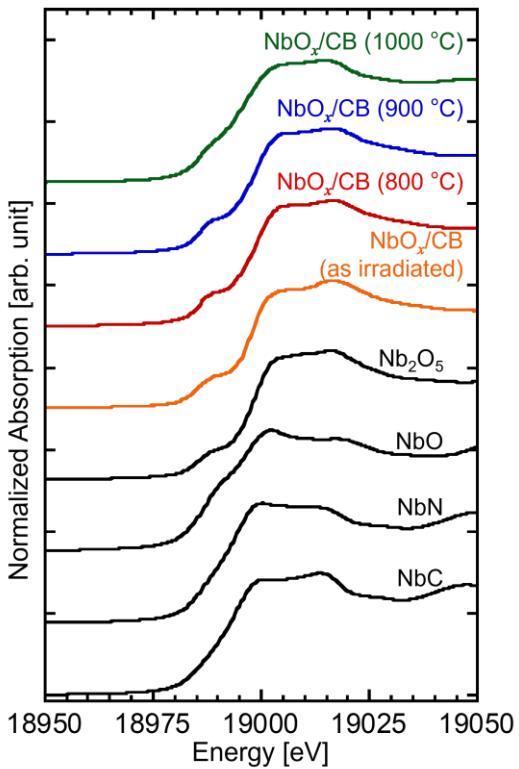


図 3.10 放射線照射試料を各温度で熱処理して得られた触媒試料の XANES スペクトル (CB 担体)

次に、CNT 担体を用いた場合の評価結果について述べる。各温度で熱処理された試料の TEM 画像をそれぞれ図 3.11 に示す。全ての試料において、CNT 担体表面に Nb 系ナノ粒子が分散担持して

いる様子が観察された。観察視野から算出された Nb 系ナノ粒子の粒子径は、いずれの試料においても約 5–10 nm であり、放射線照射試料と比較して得られた粒子は大きかった。この結果は、CNT 担体を用いた場合では、PAN の添加による担持粒子の粗大化抑制効果が弱かったことを示唆している。また、CNT 担体の場合では、CB 担体の場合と比較して、担体表面に担持された粒子の凝集が顕著であった。これは、Nb の仕込み担持量が 40% と CB 担体の場合（10%）よりも大きいことが要因であると考えられる。各温度で熱処理された試料の XRD パターンを図 3.12 に示す。全ての試料において、Nb 炭窒化物に由来する回折パターンが見られた。これは、熱処理温度の上昇に伴い顕著となり、対応する回折ピークは低角度側にシフトした。図 3.13 には、異なる温度で熱処理された試料の、規格化された Nb-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。約 18990 eV 付近のピーク強度は、熱処理温度の上昇に伴って減少し、これは CB 担体の場合と同様、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  が減少していることを示している。標準スペクトルを用いた LCF に基づき推定された化学組成を表 3.2 に併記する。800 °C で熱処理された試料にでは、Nb の化学状態として約 90% が  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  であり、これは熱処理温度の上昇に伴い減少した。この結果は、結晶性の低い  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の一部が熱処理によって、低次酸化物である NbO に変化したことを示唆している。以上の結果から、CB 担体を用いた場合の考察と同様、PAN の構造中に含まれる窒素および炭素が、熱処理により形成された NbO にドープされたと推察される。

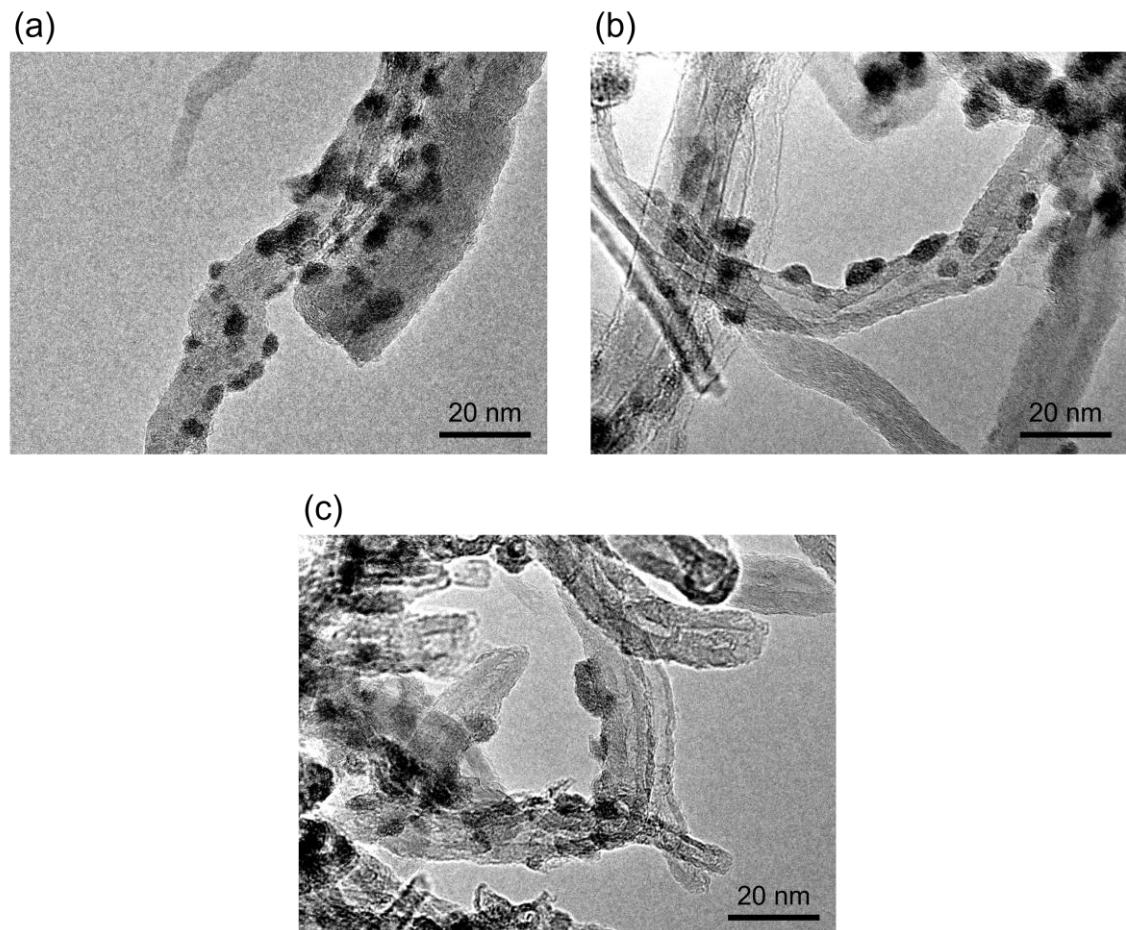


図 3.11 放射線照射試料を異なる温度 (a) 800 °C、(b) 900 °C、(c) 1000 °C で熱処理して得られた触媒試料の TEM 画像 (CNT 担体)

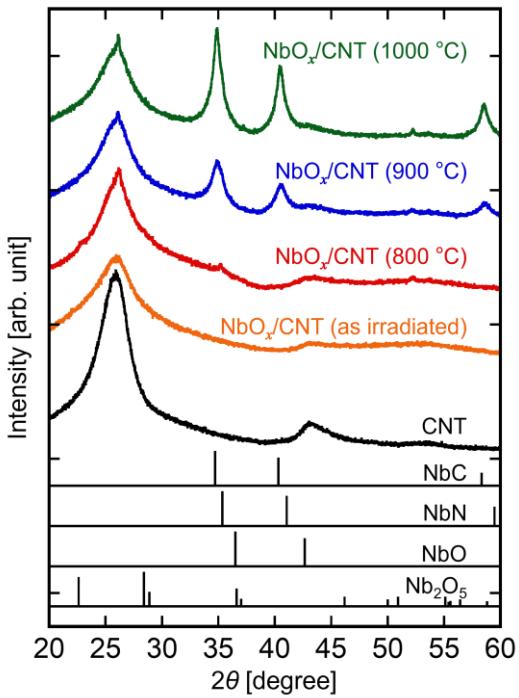


図 3.12 放射線照射試料を各温度で熱処理して得られた触媒試料の XRD パターン (CNT 担体)

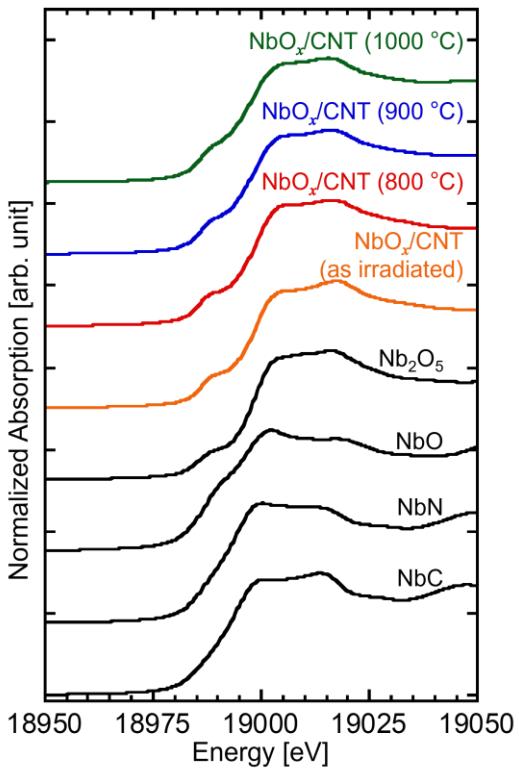


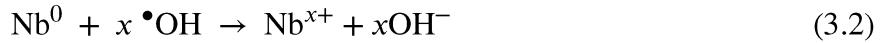
図 3.13 放射線照射試料を各温度で熱処理して得られた触媒試料の XANES スペクトル (CNT 担体)

### 3.4 考察

#### 3.4.1 放射線照射による Nb 酸化物ナノ粒子の生成過程について

本節では、Nb 系ナノ粒子の生成プロセスについて議論する。シュウ酸ニオブ（V）水溶液に放射線を照射すると、式 (1.1)、(1.2) に示すように、 $e_{aq}^-$  や  $H^+$  等の還元性活性種が生成される一方、 $\cdot OH$  等の酸化性活性種も生成される。これらの化学種によって、溶液中で  $Nb^{5+}$  の還元反応が支配的に進行した場合、金属状態 ( $Nb^0$ ) のナノ粒子が得られる可能性がある。

まず、比較としてカーボン担体が共存しない系で放射線照射を行った結果、照射前後の溶液はどちらも無色透明で照射による変化は見られず、粒子生成については確認されなかった。この結果は  $Nb^{5+}$  が還元され金属 Nb ナノ粒子が生成したとしても、式 (3.2) に示す反応によって再酸化されて、 $Nb^{x+}$  として溶解した可能性を示唆している[7]。

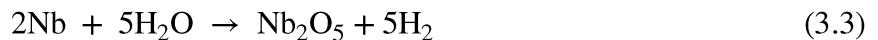


Sn 系の場合では、第 2 章で示すように、担体が共存しない条件下で金属 Sn ナノ粒子が生成し、粒子は凝集していた。一般的に、溶液中に生成される粒子の数は粒子同士の衝突頻度に影響を与え、その結果凝集速度が変化する。 $Nb$  [ $E^0(Nb_2O_5/Nb) = -0.64 V$ ] は、 $Sn$  [ $E^0(Sn^{2+}/Sn) = -0.14 V$ ] と比較して酸化還元電位 (ORP) が低く、 $Nb^{5+}$  の還元反応が進行しにくいため、溶液中に生成される金属粒子の数が少なく、溶液中の衝突頻度が低下すると考えられる。その結果、粒子の凝集より再酸化反応が支配的に進行したため、金属 Nb ナノ粒子が得られなかつたと推察される。そもそも  $Nb^{5+}$  の還元反応が進行しなかつた可能性も考えられる。

一方で、担体が共存する系では、カーボン担体表面に分散担持された  $Nb_2O_5$  ナノ粒子が得られた。先述した担体が共存しない系での結果を考慮すると、 $Nb_2O_5$  ナノ粒子の生成過程については、図 3.14 に示す通り、以下の 2 つの可能性が考えられる。

(1) 担体表面の金属 Nb ナノ粒子が酸化されて、 $Nb_2O_5$  に変化した (Sn 系の場合と同じ挙動)

まず、放射線照射により、シュウ酸ニオブ（V）錯体として溶液中に存在する  $Nb^{5+}$  が還元され、担体表面に金属 Nb ナノ粒子として担持されたと考えられる。その後、生成した不安定な金属 Nb ナノ粒子が式 (3.3)、(3.4) の反応により、酸化されて  $Nb_2O_5$  として安定化したと推察される。



(2) シュウ酸ニオブの分解により生成された  $Nb^{5+}$  が担体表面に  $Nb_2O_5$  ナノ粒子として析出した (Sn 系の場合と異なる挙動)

まず、放射線照射により、溶液中でシュウ酸ニオブ錯体が分解され、遊離した  $Nb^{5+}$  が生成されたと考えられる。その後、 $Nb^{5+}$  が担体表面に吸着した後、大気暴露等の過程で  $Nb_2O_5$  として析

出したと推察される。このプロセスでは、還元反応ではなく、シュウ酸錯体の分解による Nb イオンの解離と、イオンの担体表面への吸着が支配的であったと可能性が高い。

本研究では、(1) および (2) のどちらのプロセスが支配的であるかを明らかに出来なかった。一方で、Nb の価数変化や粒子生成過程の詳細を解明するためには、照射後の溶液における XANES スペクトルの評価などさらなる解析を行うことが必要であると考えられる。

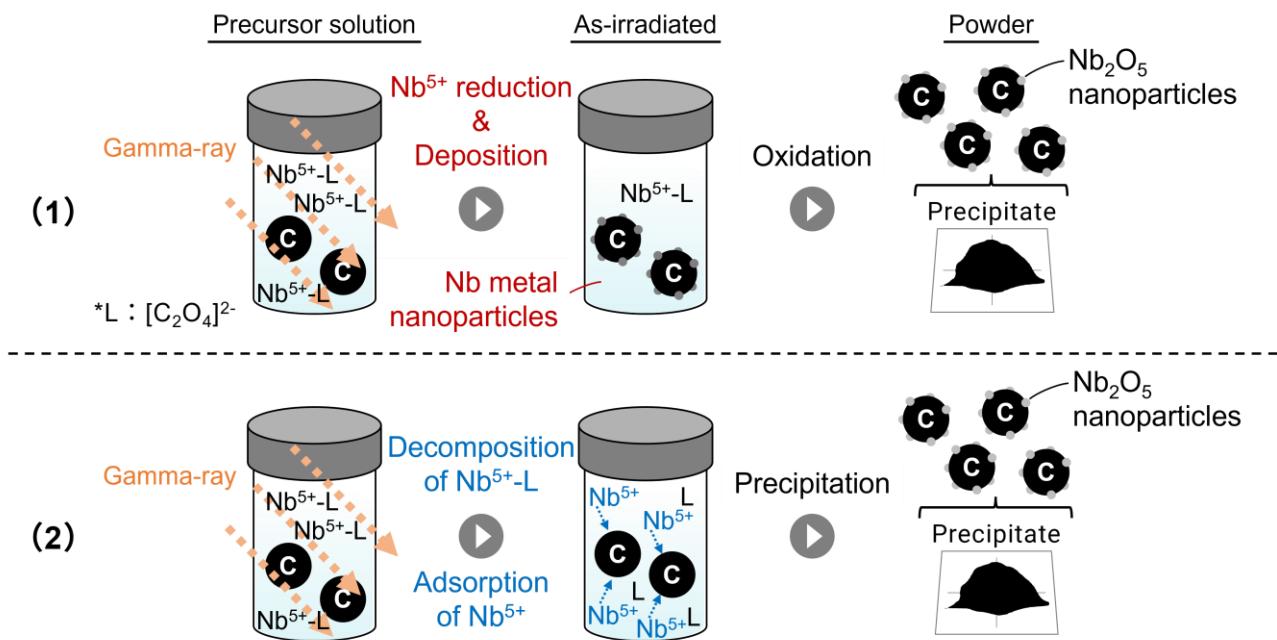


図 3.14 放射線照射下で想定される  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノ粒子の生成過程

### 3.4.2 触媒構造と酸素還元反応活性との相関について

本節では、各条件下で合成したカーボン担持 Nb 酸化物系触媒の ORR 活性を調査し、その触媒構造と活性との関係について検討した。図 3.15 には、各試料の SSV グラフを示し、表 3.3 には  $E_{\text{rest}}$  および SSV グラフから得られた  $i_{\text{ORR}}$  を記した。PAN を添加せず熱処理を行った試料では、非照射試料と比較して高い  $E_{\text{rest}}$  および  $|i_{\text{ORR}}|$  を示した。ここで、開回路電位  $E_{\text{rest}}$  は活性サイトの質を、電流密度  $|i_{\text{ORR}}|$  は活性サイトの質と触媒の電気伝導性の両者を反映する指標であるという考えに基づき、考察を行う。熱処理により、 $E_{\text{rest}}$  および  $|i_{\text{ORR}}|$  が向上したことから、熱処理は活性サイトの形成に有効であると示唆される。また、PAN を添加して熱処理された試料では、非添加試料よりも高い  $E_{\text{rest}}$  および  $|i_{\text{ORR}}|$  を示した。この  $E_{\text{rest}}$  の向上は、PAN 添加後の熱処理による Nb 酸化物粒子への窒素ドーピングにより、活性サイトの質が向上したことによるものと推察される。この現象は、先行研究において Nb 酸化物への窒素ドーピングによって開始電位が向上した結果とも一致している[8]。また、 $|i_{\text{ORR}}|$  の向上は、窒素ドーピングによる活性サイトの質の向上に加え、Nb 系粒子近傍におけるカーボン残渣の析出により、活性サイトに至る効率的な電子伝導パスが形成されたことによるものとも考えられる。さらに、CNT 担体を用いて合成された触媒では CB 担体を用いて合成された触媒よりも高い  $E_{\text{rest}}$  および  $|i_{\text{ORR}}|$  を示した。これらの試料では、合成条件に大きな違いがあり、担体の違いに加えて、熱

処理装置、熱処理時間およびガス雰囲気の複数の条件が異なるため、どの要素に起因して ORR 活性が向上したかを推定することは難しい。一方で、担体の違いに起因して ORR 活性が向上したと仮定すると、CNT 担体は CB 担体よりも電気伝導性が高いため、CNT 担体の適用によりマクロ電子伝導パスが改善され、 $|i_{\text{ORR}}|$ が大きくなつたと推察される。加えて、カーボン担体表面に担持された Nb 系ナノ粒子の微細構造の違いも活性サイトの質による  $E_{\text{rest}}$  の差に結び付くと考えられる。また、CNT 担体を用いて合成された触媒では、熱処理温度の上昇に伴つて  $E_{\text{rest}}$  および $|i_{\text{ORR}}|$ が低下した。 $E_{\text{rest}}$  の低下は、高温での熱処理によって酸化物系ナノ粒子が過度に窒化もしくは炭化され、活性サイトの質が低下したためであると考えられる。ここで、担体表面の Nb 炭窒化物ナノ粒子の結晶子径を、NbN、NbC の (111) 面 ( $2\theta = \text{約 } 35^\circ$ ) に対応する回折ピークから Scherrer の式を用いて算出した。800 °C の場合では、ピークが極めてブロードであり、正確な半値幅を算出することが難しいため、結晶子径を求めるることは出来なかつたものの、900 °C、1000 °C の場合では、それぞれ 7 nm、9 nm であり、熱処理温度の上昇に伴い増加したことが分かった。この結果は、高温での過度な熱処理によつて Nb 系ナノ粒子が粗大化し、電気伝導性が低下したことを示唆しており、 $|i_{\text{ORR}}|$ の低下に繋がつたと考えられる。

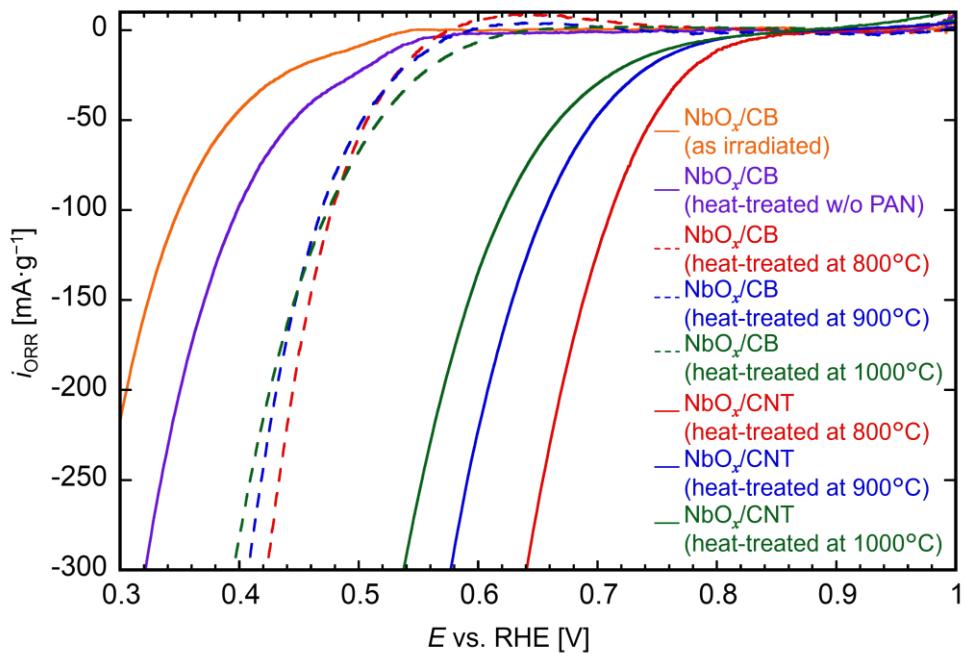


図 3.15 放射線照射試料および各触媒の SSV グラフ

表 3.3 各触媒の  $E_{\text{rest}}$  および SSV グラフから求めた  $i_{\text{ORR}} @ 0.5 \text{ V}$

Support	Heating temperature	PAN-addition	$i_{\text{ORR}} @ 0.5 \text{ V}$ [mA·g <sup>-1</sup> ]	$E_{\text{rest}} (\text{O}_2)$ [V vs. RHE]
CB	800 °C	—	-23	0.652
	800 °C	✓	-60	0.766
	900 °C	✓	-54	0.768
	1000 °C	✓	-67	0.791
CNT	800 °C	✓	-1124	0.863
	900 °C	✓	-674	0.818
	1000 °C	✓	-451	0.796

### 3.5 小括

本章では、放射線照射法を用いてカーボン担持 Nb 酸化物系ナノ粒子を合成し、触媒構造と ORR 活性との相関について検討した。まず、放射線照射法による Nb 系ナノ粒子の生成過程について考察した。担体が共存しない系では、還元反応による金属ナノ粒子の生成は確認されなかった一方、担体の共存下では、担体表面に分散担持された Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ナノ粒子が得られた。吸収線量の増加に伴い、Nb 担持量が増加する傾向が見られたことから、粒子生成は放射線照射によるものであると示唆された。これらの結果は、担体の有無にかかわらず金属状態の粒子は確認されなかつことを示しており、第 2 章で示した Sn 系の結果とは異なる。この差異は、Nb と Sn の ORP の違いが生成挙動に影響を与え、非貴金属系元素の中でも ORP の高さによって粒子の生成挙動が異なる可能性を示唆している。

次に、放射線照射試料に PAN を添加し熱処理を行うことで ORR 用触媒を合成した。PAN の添加後に熱処理を施すことで、担体表面に分散担持された Nb 酸化物ナノ粒子において、粒子の粗大化抑制および窒素ドーピングが引き起こされた。また PAN 由来のミクロ電子伝導パスが形成された可能性が示唆され、これらの結果として ORR 活性が向上したと推察される。この結果は、電子伝導パスの構築が、酸化物の低い電気伝導性を補い、触媒性能の向上に寄与したことを示唆している。

さらに、担体の種類が触媒性能に与える影響について検討した結果、CNT 担体を用いた場合では、CB 担体を用いた場合と比較して、高い ORR 活性を示した。この結果が担体の違いに起因するものと仮定すると、CNT 担体の優れた電気伝導性によりマクロ電子伝導パスが改善され、酸化物ナノ粒子への効率的な電子の供給が可能になったものと考えられる。

本研究によって、放射線照射法と熱処理を組み合わせたナノ粒子合成法が、酸化物系ナノ粒子触媒の新たな合成手法となり得る可能性が示された。また、PAN 添加後の熱処理によるミクロ電子伝導パスの設計は、触媒性能の向上に有効であると示された。これらの成果は、低い電気伝導性を有する酸化物系触媒における活性向上のための具体的な戦略を提供するものである。

## 参考文献

- [1] A. Ishihara, et al., Emergence of oxygen reduction activity in zirconium oxide-based compounds in acidic media: Creation of active sites for the oxygen reduction reaction, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 18150–18159 (2019)
- [2] Y. Ohgi, et al., Oxygen reduction reaction on tantalum oxide-based catalysts prepared from TaC and TaN, *Electrochim. Acta*, **68**, 192–197 (2012)
- [3] N. Uehara, et al., Oxide-Based Electrocatalysts toward Oxygen Reduction Reaction as Non Pt Cathodes for PEFC, *ECS trans.*, **64**, 23–31 (2015)
- [4] A. Ishihara, et al., Factors affecting oxygen reduction activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped TiO<sub>2</sub> using carbon nanotubes as support in acidic solution, *Electrochim. Acta*, **283**, 1779–1788 (2018)
- [5] Y. Kuroda, et al., Templated synthesis of carbon-free mesoporous Magnéli-phase titanium suboxide, *Electrocatal.*, **10**, 459–465 (2019)
- [6] A. Ishihara, et al., Niobium-added titanium oxides powders as non-noble metal cathodes for polymer electrolyte fuel cells – electrochemical evaluation and effect of added amount of niobium, *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 5438–5448 (2020)
- [7] J. Belloni, Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: Application to catalysis, *Catal. Today*, **113**, 141–156 (2006)
- [8] J. Seo, et al., A N-doped NbO<sub>x</sub> nanoparticle electrocatalyst deposited on carbon black for oxygen reduction and evolution reactions in alkaline media, *Mater. Adv.*, **3**, 5315–5324 (2022)

## 第4章 カーボン担持 Nb 酸化物系ナノ粒子触媒における酸素還元反応活性に対する粒子径の影響

### 4.1 緒言

本章では、Nb 酸化物系ナノ粒子触媒を対象とし、酸素還元反応（ORR）活性に寄与する構造的要因について検討した結果を報告する。第3章では、放射線照射法を用いて調製したカーボン担持 Nb 酸化物系ナノ粒子触媒にポリアクリロニトリル（PAN）を添加し熱処理を行うことで、粒子の粗大化抑制が可能であることを示した。この知見を応用し、本章では異なる粒子径を有する Nb 酸化物系ナノ粒子を合成し、粒子径が ORR 活性に与える影響について評価する。

酸化物系触媒の ORR 活性は、その粒子径、結晶相、モルフォロジー、添加元素の存在など、化学的および構造的要因が複雑に関与することで決定されると考えられる。一方で、これらの要素を個別に制御して触媒を調製することは困難なため、ORR 活性に寄与する具体的な要因の解明は十分に進んでいない。この要因を明らかにすることは、高い ORR 活性を持つ酸化物系触媒の効率的な設計に繋がり、ひいては白金代替触媒の性能向上に大きく寄与することが期待される。本章では、先述した要素の中でも特に粒子径と ORR 活性との関係に焦点を当てた。

一般的に、触媒粒子の微細化は比表面積を増大させ、それに伴い活性サイトの個数を増加させるため、触媒性能の向上が期待される。一方で、酸化物系触媒において、異なる粒子径を持つ触媒を選択的に調製し、それらを系統的に評価するという検討は依然として不十分である。そのため、本研究では、異なる粒子径を有する Nb 酸化物系ナノ粒子触媒を選択的に調製し、それらの触媒性能についての比較を検討した。放射線照射法と PAN 添加後の熱処理とを組み合わせたナノ粒子合成法は、第3章で示すように、Nb 酸化物系ナノ粒子の粗大化抑制に有効である。同手法と含浸法をそれぞれ選択的に使用することで、異なる粒子径を有する Nb 酸化物系ナノ粒子が得られると想定される。

また、PAN 添加後の熱処理によるミクロ電子伝導パスの設計は、第3章において、酸化物の低い電気伝導性を補う有効な手法である可能性を示した。本章においても、このミクロ電子伝導パスの設計手法を前提として研究を行う。

さらに、既往研究では、アンモニアフロー中で熱処理を行うことで、カーボン担体表面に担持された Nb 酸化物粒子に窒素がドーピングされ、ORR 活性が向上したことが報告されている[1]。この知見を踏まえ、本研究では、アンモニアを含むガス雰囲気下で熱処理を行い、Nb 酸化物粒子への窒素ドーピングによる触媒性能の向上を試みる。

本章では、粒子径が異なる 2 種の触媒を比較することで、粒子径が ORR 活性に与える影響を評価する。また、計算結果に基づく推論を通じて、ORR 活性と粒子径との関係、およびミクロ電子伝導パスとの関係を考察する。さらに、異なる熱処理温度で合成された触媒を比較し、熱処理温度が触媒構造に及ぼす影響を評価する。また、窒素ドーピングの度合いやミクロ電子伝導パスの状態が ORR 活性に与える影響について検討する。以上の検討より、触媒構造と ORR 活性との相関について新たな知見を得るとともに、酸化物系触媒の設計指針を提供することを目的とする。

## 4.2 実験

### 4.2.1 触媒調製

溶媒として超純水を使用し、ヒドロキシルラジカルの捕捉剤として 2-プロパノールを使用した。金属酸化物の原料として、シュウ酸ニオブ (V) 水溶液を使用した。担体として、カーボンブラック微粉末を使用した。

触媒前駆体の調製および熱処理による触媒合成の流れを図 4.1 に示す。触媒前駆体は、放射線照射法もしくは含浸およびその後の酸化処理によって調製した。以下に、放射線照射法による触媒前駆体の調製手順を示す。ガラス製バイアル瓶 (No. 10、株式会社マルエム) 中で、 $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の  $\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$  水溶液を調製し、1 vol.% の 2-プロパノールおよびカーボン担体を加えた。カーボン担体の投入量を調整することで、Nb 担持量を式 (4.1) に従って設定した。ただし、 $W_{\text{Nb}}$ 、 $W_{\text{C}}$  はそれぞれ金属換算での Nb 重量およびカーボン重量とする。

$$\frac{W_{\text{Nb}}}{W_{\text{Nb}} + W_{\text{C}}} \times 100 = 40 [\text{wt. \%}] \quad (4.1)$$

溶液 (1 サンプル当たり  $200 \text{ cm}^3$ ) を十分に混合した後、超音波洗浄機を用いて 30 分間分散処理を行った。その後、Ar ガスをバーリングすることで、溶液内の溶存酸素を除去した後、各バイアル瓶を密栓した。これらを専用の照射ボックス内に入れ、 $^{60}\text{Co}$  ガンマ線 (吸収線量  $100 \text{ kGy}$ ) を照射した。照射後の試料を室温で 3 日間ほど静置した後に吸引ろ過処理を行い、上清溶液と固体生成物に分離した。超純水を用いて洗浄した固体生成物を乾燥させた後、粉碎処理を行い粉末状試料として回収した。XRF 分析により評価した結果、この試料の Nb 担持量は約 18 wt.% であった。これを触媒前駆体 (As-irradiated) とし、 $70 \text{ cm}^3$  の DMF 中で、PAN と質量比 1:1 で混合させた。その後、超音波洗浄機を用いて 30 分間分散処理を行い、マグネチックスターを用いて攪拌した状態で、超音波ホモジナイザー (Branson Sonifier 250、Branson Ultrasonics 株式会社) で 15 分間分散処理を行った。この分散液を、エバポレーターを用いて  $60^\circ\text{C}$  で減圧濃縮し、乾燥試料を得た。乾燥試料に対しメノウ乳鉢を用いて粉碎処理を行い、粉末状試料を得た。赤外線ランプ加熱装置を用いて、 $50\%\text{NH}_3$ 、 $0.3\%\text{O}_2$ 、および  $\text{N}_2$  バランスガスを総流量  $350 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  でフローし、3 時間熱処理を行って触媒試料を得た。熱処理温度は  $800$ 、 $900$ 、 $1000^\circ\text{C}$  で、昇温速度は、目的温度まで 1 分間で到達するよう設定した。得られた触媒試料に対しメノウ乳鉢を用いて粉碎処理を施した。

一方で、含浸およびその後の酸化処理によって触媒前駆体を調製し、熱処理によって触媒を得た手順についても以下に示す。ガラス製バイアル瓶 (No. 8、アズワン株式会社) に  $50 \text{ cm}^3$  のエタノールを投入し、シュウ酸ニオブ (V) 水溶液およびカーボンブラック微粉末を加えた。溶液を十分に混合した後、超音波洗浄機を用いて 30 分間分散処理を行った。Nb 担持量は放射線照射試料の場合と同様の方法で 40 wt.% に設定した。 $60^\circ\text{C}$  の恒温状態で、この分散液をエバポレーターによって減圧濃縮し、乾燥試料を得た。乾燥試料に対しメノウ乳鉢を用いて粉碎処理を施し、粉末状試料を得た。前処理として、赤外線ランプ加熱装置を用いて、 $0.1\%\text{O}_2$ 、および  $\text{N}_2$  バランスガスを総流量  $350 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  でフローし、粉末試料を  $700^\circ\text{C}$  (昇温速度:  $700^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) で 3 時間熱処理した。熱処理後の試料を、メノウ乳鉢を用いて粉碎処理し、粉末状試料を得た。XRF 分析により評価した結果、こ

の試料の Nb 担持量は約 23 wt.% であった。これを触媒前駆体 (Impregnated) とし、放射線照射試料の場合と同様の手順で PAN 添加および熱処理を施し触媒試料を得た。熱処理温度は 800 °C で、処理時間は 3 時間、昇温速度は設定温度まで 1 分間で到達するよう設定した。得られた触媒粉末は、メノウ乳鉢を用いて粉碎された。

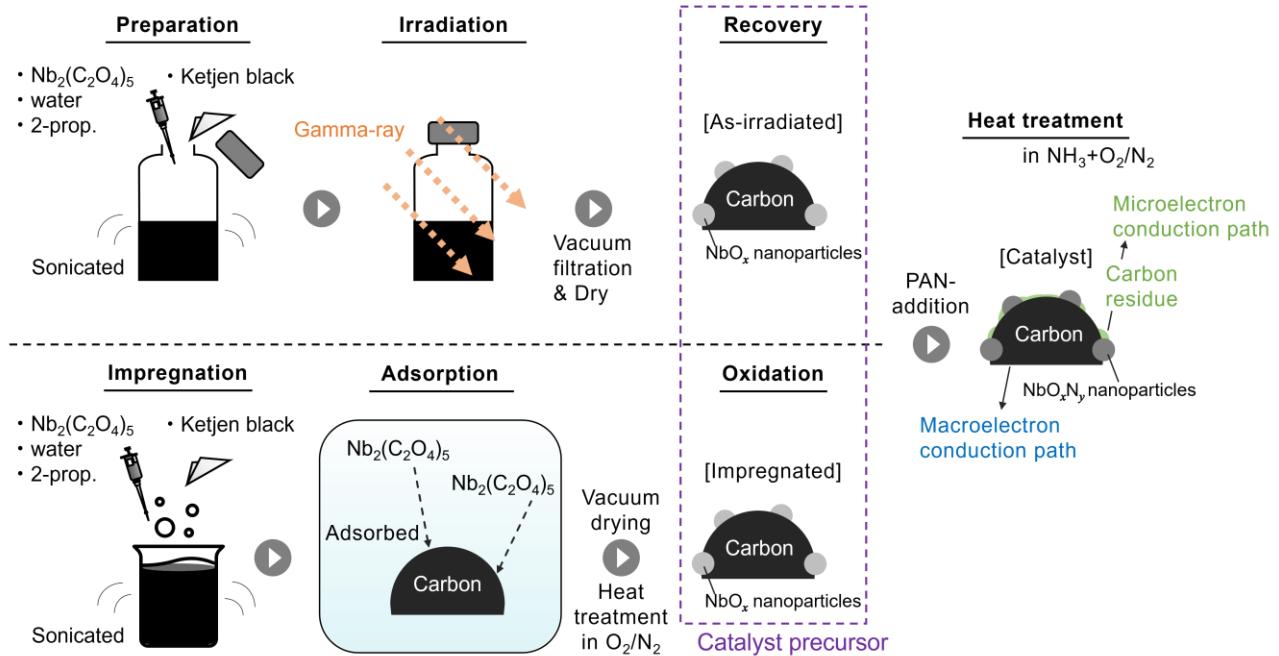


図 4.1 触媒前駆体の調製および熱処理による触媒合成の概略図

#### 4.2.2 材料解析

触媒試料のモルフォロジーは TEM を用いて観察した。観察用グリッドは 2.2.2 節で記載した手順で作製した。平均粒子径 ( $n=50$ ) は、3.2.2 節に記した方法で算出した。結晶構造の解析には、XRD を用いた。3.2.2 節で記載した方法に従って結晶相の同定を行い、2.2.2 節で記した方法に基づいて結晶子径の算出を行った。および結晶子径の算出を行った。さらに、Nb 酸窒化物に由来する回折パターンが得られた場合、NbO と NbN の組成比を Vegard の法則より式 (4.2) で算出した[2, 3]。

$$a = x_{\text{NbO}}a_{\text{NbO}} + x_{\text{NbN}}a_{\text{NbN}} \quad (x_{\text{NbO}} + x_{\text{NbN}} = 1) \quad (4.2)$$

ただし、 $a$  を試料の格子定数 (nm)、 $x_{\text{NbO}}$  と  $x_{\text{NbN}}$  を NbO と NbN の組成比、 $a_{\text{NbO}}$  と  $a_{\text{NbN}}$  をそれぞれ NbO と NbN の格子定数 (nm) とした。Nb の化学状態の評価には、Nb-K 吸収端の XAS 測定を用いた。測定は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の NW-10A ビームラインにおいて、透過法を用いて実施した。測定された XAS スペクトルの処理や解析、化学組成比の推定は、3.2.2 節で示した方法に従って実施した。Nb 担持量の算出には、XRF を用いた。測定用粉末は、3.2.2 節に記載の手順で調製した。

#### 4.2.3 電気化学的評価

電気化学測定および電極の作製は、主に 3.2.3 節で記載した手順に従って実施した。測定前には、 $O_2$  霧囲気下で  $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  の掃引速度、0.05–1.1 V の電位範囲で 200 サイクルの電位掃引を行い、電極表面をクリーニングした。SSV は、 $O_2$  および  $N_2$  霧囲気下それぞれで、 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  の掃引速度、0.2–1.1 V の電位範囲で実施した。 $i_{\text{ORR}}$  は  $N_2$  霧囲気下で測定された電流密度を  $O_2$  霧囲気下で測定された電流密度から差し引くことで算出した。また、 $O_2$  霧囲気下で 1 時間電極を静止させることで、 $E_{\text{rest}}$  を測定した。本研究では、 $i_{\text{ORR}}$  と  $E_{\text{rest}}$  を ORR 活性の指標として使用した。

### 4.3 材料解析結果

#### 4.3.1 触媒前駆体の調製手法が触媒構造に及ぼす影響

放射線照射法 (As-irradiated) もしくは含浸法 (Impregnated) によって調製された触媒前駆体を、熱処理して得られた触媒の材料学的性質を比較した。いずれの場合も、アンモニアを含むガス霧囲気下で  $800^\circ\text{C}$ 、3 時間での熱処理を行い、触媒を合成した。

各前駆体を熱処理して得られた試料の TEM 画像を図 4.2 に示す。いずれの試料においても、カーボン担体表面に Nb 系ナノ粒子が分散担持している様子が観察された。観察視野から算出された Nb 系ナノ粒子の平均粒子径は、As-irradiated 由来の試料では約 7 nm、Impregnated 由来の試料では約 13 nm であり、粒子径に明確な違いが見られた。熱処理後の試料の XRD パターンを図 4.3 に示す。両試料とも、Nb 酸窒化物に対応する回折パターンを示した。NbO、NbN の (111) 面 ( $2\theta = \text{約 } 36^\circ$ ) に対応する回折ピークから Scherrer の式を用いて計算した結晶子径は、As-irradiated 由来の試料では約 9 nm、Impregnated 由来の試料では約 30 nm であった。TEM 観察視野と XRD パターンから得られた粒子径の不一致は、TEM 観察領域外に存在する粗大粒子の影響によるものと考えられる。一方で、結晶子径の相対的な差は TEM 観察結果と一致しており、定性的な議論においては十分に妥当であることを示唆している。また、Vegard の法則に基づき  $\text{NbO}_x\text{N}_{1-x}$  を仮定すると、As-irradiated 由来および Impregnated 由来の試料における  $x$  の値は、それぞれ 0.42 および 0.43 と算出され、結晶相に有意な差は見られなかった。これらの結果は、前駆体の調製に放射線照射法もしくは含浸法を選択的に使用することで、粒子径が明確に異なるが同一の結晶相を持つ Nb 酸窒化物触媒を得ることが可能であることを示している。この知見は、粒子径が ORR 活性に与える影響を検討するための基盤となるものである。粒子径と ORR 活性との関係については 4.4.1 節で議論を展開する。

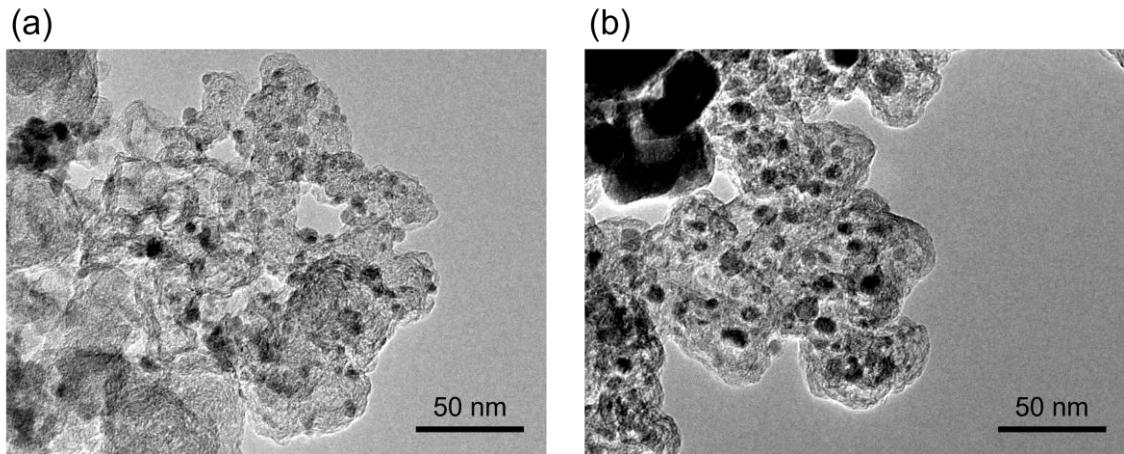


図 4.2 各前駆体 (a) “As-irradiated”、(b) “Impregnated” を熱処理して得られた触媒の TEM 画像

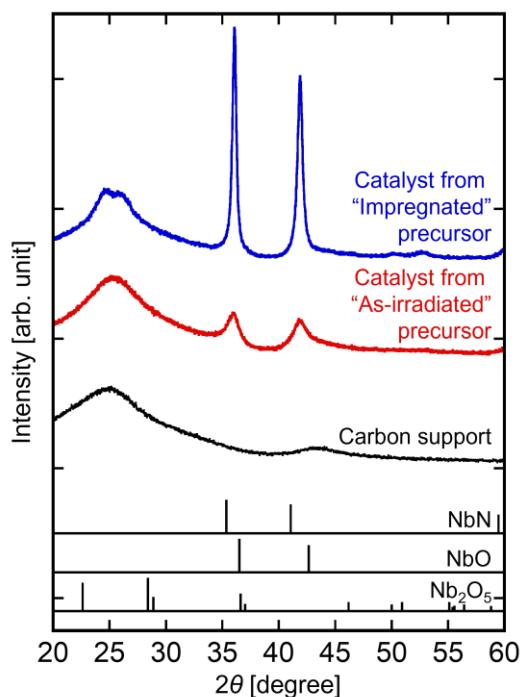


図 4.3 各前駆体を熱処理して得られた触媒の XRD パターン

#### 4.3.2 热処理温度が触媒構造に及ぼす影響

異なる熱処理温度で合成した触媒の材料学的性質を比較した。これらの触媒は、As-irradiated 前駆体に対し、アンモニアを含むガス雰囲気下において 800、900 または 1000 °C で、3 時間熱処理することで合成した。

異なる温度で熱処理して得られた試料の TEM 画像を図 4.4 に示す。いずれの試料においても、Nb 系ナノ粒子がカーボン担体表面に分散担持している様子が観察されたが、1000 °C の場合では顕著な粒子凝集が見られた。Nb 系ナノ粒子の平均粒子径を算出した結果、平均粒子径は熱処理温度の上昇に伴い増加した。異なる温度で熱処理して得られた試料の XRD パターンを図 4.5 に示す。熱処理温度に関わらず、Nb 酸窒化物に対応する回折パターンが観察された。また、Nb 酸窒化物由来の回折

ピーク強度は、熱処理温度の上昇に伴い増大し、1000 °C ではピーク位置が低角度側にシフトした。Vegard の法則に基づき  $\text{NbO}_x\text{N}_{1-x}$  を仮定すると、 $x$  の値は 800 °C で 0.42、900 °C で 0.39 であり、窒素ドーピングの程度に大きな差は見られなかった。一方 1000 °C では、 $x$  の値が 0.27 に減少し、Nb 酸窒化物粒子への窒素ドーピングがさらに進行したことを示唆している。図 4.6 に、異なる温度で熱処理して得られた試料の、規格化された Nb-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。800 °C で熱処理された試料と比較して、900 °C および 1000 °C で熱処理された試料では、約 18990 eV 付近のピーク強度が減少しており、試料中の  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の割合が低下したことを示唆している。標準スペクトルを用いた LCF に基づき推定された Nb の化学組成を表 4.1 に示す。800 °C で熱処理された試料とは異なり、900 °C および 1000 °C で熱処理された試料では、試料中の  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の比率が減少し、低次の  $\text{NbO}$  および  $\text{NbN}$  の比率が増加していた。これらの結果は、熱処理温度の上昇により Nb の低価数化が促進され、さらに Nb 酸化物粒子への窒素ドーピングをより進行させる可能性を示唆している。窒素ドーピングと ORR 活性との相関については、4.4.2 節で議論する。

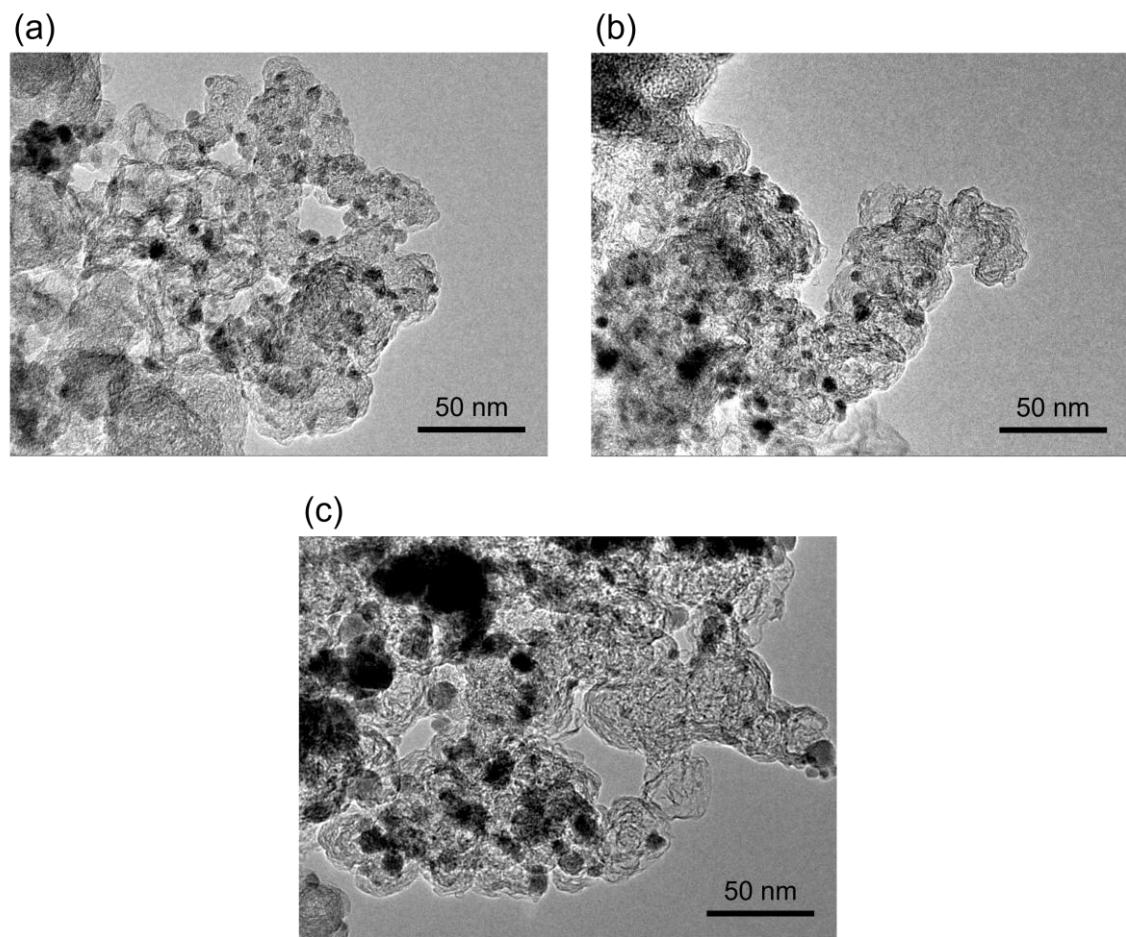


図 4.4 “As-irradiated”前駆体を異なる温度 (a) 800 °C、(b) 900 °C、(c) 1000 °C で熱処理して得られた触媒の TEM 画像

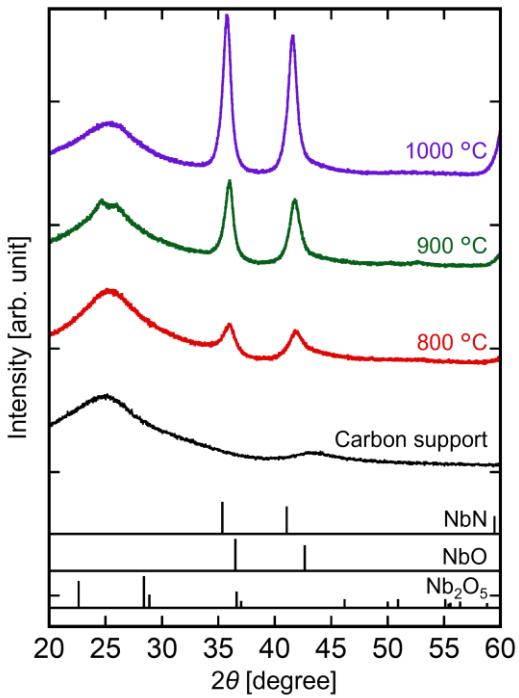


図 4.5 “As-irradiated”前駆体を異なる温度で熱処理して得られた触媒の XRD パターン

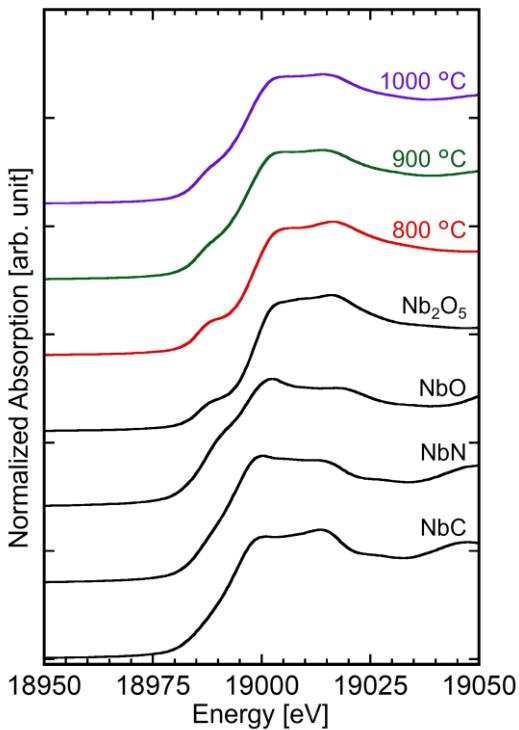


図 4.6 “As-irradiated”前駆体を異なる温度で熱処理して得られた触媒の XANES スペクトル

表 4.1 LCF から求めた、“As-irradiated”前駆体を異なる温度で熱処理して得られた触媒の化学組成

Precursor preparation	Heating temperature	Molecular ratio				R-factor
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NbO	NbN	NbC	
	800 °C	0.90	0.10	0	0	1.52×10 <sup>-3</sup>
Irradiation	900 °C	0.59	0	0.41	0	7.02×10 <sup>-5</sup>
	1000 °C	0.60	0	0.40	0	5.50×10 <sup>-5</sup>

#### 4.4 考察

##### 4.4.1 粒子径が酸素還元反応活性に与える効果

4.3.1 節で評価した試料の ORR 活性を比較することで、Nb 系ナノ粒子の粒子径と ORR 活性との関係について検討した。

各触媒の SSV グラフを図 4.7 に示し、表 4.2 には  $E_{\text{rest}}$  および SSV グラフから得られた  $i_{\text{ORR}}$  を記した。 $E_{\text{rest}}$  および  $i_{\text{ORR}}$  は、いずれの前駆体調製手法においても、ほぼ同じ値を示した。前駆体の Nb 担持量の違いを考慮すると、触媒間でも Nb 担持量は異なると推測されるが、この担持量の差は ORR 活性に大きな影響を与えないと推定される。4.3.1 節で示すように、触媒中の Nb 酸窒化物ナノ粒子の結晶相は同一であったが、粒子径には違いが見られた。これらの結果は、Nb 酸窒化物ナノ粒子の微細化に伴う比表面積の増加が必ずしも ORR 活性を向上させるとは限らないことを示している。通常、触媒粒子の比表面積増加は活性サイト数の増加をもたらすと考えられているが、本研究では Nb 酸窒化物粒子の微細化が ORR 活性の向上には結び付かなかった。その要因について、電子伝導パスの観点から考察する。

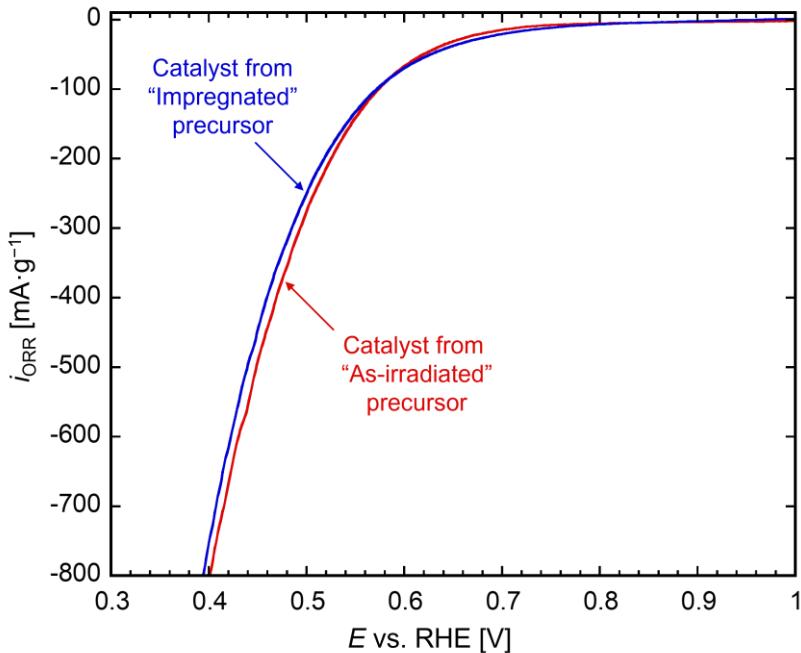


図 4.7 各前駆体を熱処理して得られた触媒の SSV グラフ

表 4.2 各触媒の  $E_{\text{rest}}$  および SSV グラフから求めた  $i_{\text{ORR}}$  @0.5 V

Precursor preparation	Heating temperature	$i_{\text{ORR}}$ at 0.5 V [mA·g <sup>-1</sup> ]	$E_{\text{rest}} (\text{O}_2)$ [V vs. RHE]
	800 °C	-275.3	0.849
Irradiation	900 °C	-418.6	0.823
	1000 °C	-473.1	0.819
Impregnation	800 °C	-250.0	0.841

ORR の電流は、第 3 章の図 3.1 に示すように、電極上の電子がカーボン担体内のマクロ電子伝導パスを通り、次にミクロ電子伝導パスを経由して、Nb 系ナノ粒子表面の活性サイトに到達することで得られる。この概念に基づき、粒子径が異なる 2 つの触媒を比較することで、粒子径と電子伝導パスとの関係を議論し、それが ORR 活性に与える影響を評価した。

ここで、触媒モデルを定義するために設定した仮定を以下に示す。

(仮定 1) 両触媒において、Nb 系ナノ粒子はカーボン担体表面に同様に分散している。

(仮定 2) 両触媒において、Nb 系ナノ粒子とカーボン担体表面との界面に存在し、ミクロ電子伝導パスとして機能するカーボン残渣のモルフォロジーは同一である。

(仮定 3) Nb 系ナノ粒子の電気伝導性は低く、ミクロ電子伝導パス近傍に形成される活性サイトのみが ORR に寄与する。

これらの仮定に基づき、以下のパラメータを定義し、Nb 系ナノ粒子の粒子径と ORR に寄与する活性サイト数との関係を検討した。

(パラメータ 1) Nb 系ナノ粒子は半径  $r$  の球としてモデル化され、その個数を  $n$  とする。

(パラメータ 2) Nb 系ナノ粒子の表面に存在するミクロ電子伝導パスの個数を  $m$  とし、それらはアイランド状である。

(パラメータ 3) ミクロ電子伝導パス 1 個当たりの表面積を  $\sigma$ 、周長を  $l$  とし、これらは一定とする。

これらの仮定およびパラメータは、Nb 系ナノ粒子の周長に対して、ミクロ電子伝導パスの周長が十分に小さいという条件の下、設定した。以上のパラメータに基づく触媒構造の模式図を図 4.8 に示す。まず、Nb 系ナノ粒子の粒子径  $r$  と個数  $n$ 、およびミクロ電子伝導パスの個数  $m$  との関係を考察した。Nb 系ナノ粒子の密度から、個数  $n$  は以下の式 (4.3) で表される。

$$n \propto \frac{1}{r^3} \quad (4.3)$$

Nb 系ナノ粒子 1 個当たりにおけるミクロ電子伝導パスが占める面積  $S'$  は、以下の式 (4.4) で表され、この面積  $S'$  は粒子径  $r$  と式 (4.5) の関係にある。

$$S' = \sigma \times m \quad (4.4)$$

$$S' \propto r^3 \quad (4.5)$$

ミクロ電子伝導パス 1 個当たりの表面積  $\sigma$  は一定であるため、式 (4.4)、(4.5) より、Nb 系ナノ粒子 1 個当たりのミクロ電子伝導パスの個数  $m$  は以下の式 (4.6) で表される。

$$m \propto r^3 \quad (4.6)$$

次に、触媒中におけるミクロ電子伝導パスの重量割合を  $X$  とすると、面積  $S'$  は以下の式 (4.7) で表される。

$$S' \propto \frac{X}{n} \propto r^3 \quad (4.7)$$

Nb 系ナノ粒子 1 個当たりの表面積を  $S$  とすると、以下の式 (4.8) で表される。

$$S \propto r^2 \quad (4.8)$$

ここで、Nb 系ナノ粒子 1 個当たりにおけるミクロ電子伝導パスの被覆率  $\theta$  を以下の式 (4.9) で定義する。

$$\theta \equiv \frac{S'}{S} \quad (4.9)$$

式 (4.8)、(4.9) より、被覆率  $\theta$  は粒子径  $r$  と以下の式 (4.10) の関係で示される。

$$\theta \propto r \quad (4.10)$$

式 (4.10) に基づくと、被覆率  $\theta$  は粒子径  $r$  に依存し、粒子径  $r$  の増加に伴い  $\theta$  も増加することが示唆される。Nb 系ナノ粒子は電気伝導性が低く、ミクロ電子伝導パス近傍の活性サイトのみが ORR に寄与することを考慮すると、ORR に寄与する活性サイト数  $\alpha$  は以下の式 (4.11) で表される。

$$\begin{aligned} & (\text{ORR に寄与する活性サイト数}) \propto \\ & (\text{Nb 系ナノ粒子の個数}) \times (\text{ミクロ電子伝導パスの個数}) \times (\text{ミクロ電子伝導パスの周長}) \end{aligned}$$

$$\alpha \propto n \times m \times l \quad (4.11)$$

式 (4.3)、(4.6) より、ORR に寄与する活性サイト数  $\alpha$  と Nb 系ナノ粒子の粒子径  $r$  との関係は以下の式 (4.12) で表される。

$$\alpha \propto n \times m \times l \propto \frac{1}{r^3} \times r^3 \times l \propto l \quad (4.12)$$

以上より、ORR に寄与する活性サイト数は Nb 系ナノ粒子の粒子径ではなく、ミクロ電子伝導パスの周長すなわちモルフォロジーに依存することが示唆された。すなわち、(仮定 1-3) の条件下では、Nb 系ナノ粒子の微細化は ORR 活性の向上に対して必ずしも支配的な要因とはならないと言える。これらの考察は本研究で得られた実験結果とも矛盾していない。

Nb 系ナノ粒子の微細化により得られる比表面積の増加効果を活用し、ORR 活性を向上させるためには、先述した仮定要素の精査、特に (仮定 2) で示した要因の改善が重要であると考えられる。ミクロ電子伝導パスのモルフォロジーを緻密に制御出来れば、Nb 系粒子の微細化に伴う比表面積の増加が、Nb 系ナノ粒子とミクロ電子伝導パス間の界面積增加に繋がる可能性がある。結果として、ミクロ電子伝導パス近傍に存在する、すなわち ORR に寄与し得る活性サイト数が増加し、ORR 活性が向上すると推察される。また、ミクロ電子伝導パスのモルフォロジーを最適化した上で、(仮定 1、3) を改善することで、さらなる ORR 活性の向上が期待される。(仮定 1) に関しては、導電性担体表面における Nb 系ナノ粒子の分散性を向上させることで、表面に露出した Nb 系ナノ粒子の個数

が増加し、活性サイト数の増加をもたらすと考えられる。(仮定 3) に関しては、活性サイトを担う粒子の結晶相や組成を制御して、電気伝導性を向上させることで、ミクロ電子伝導パスからより離れた活性サイトも機能させられる可能性がある。以上の改善が達成されれば、Nb 系ナノ粒子の微細化による比表面積の増加が、有効な活性サイト数の増加に寄与すると期待される。

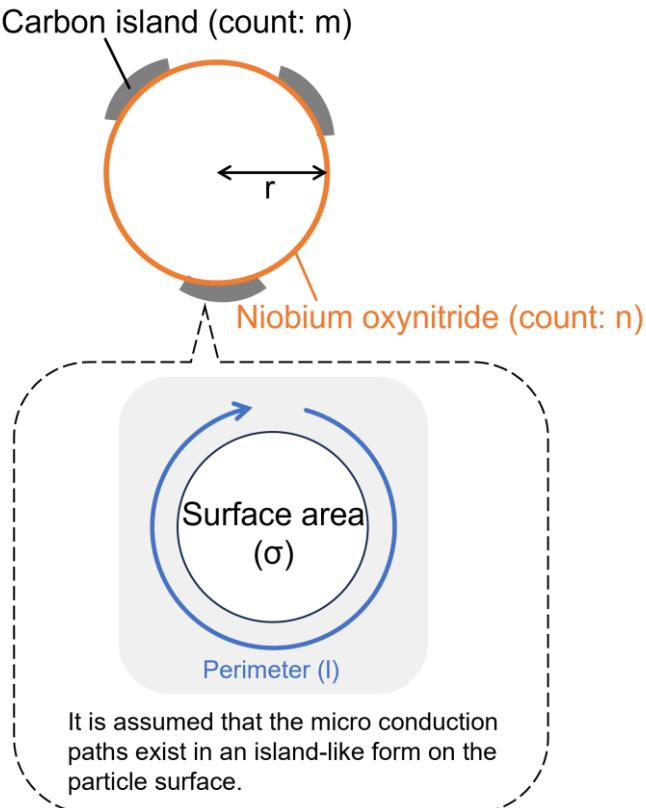


図 4.8 定義された触媒モデルの構造およびそのパラメータ

#### 4.4.2 触媒構造が酸素還元反応活性に与える効果

4.3.2 節で評価した試料の ORR 活性を比較することで、窒素ドープ量、ミクロ電子伝導パスの状態、および、それらが ORR 活性に与える影響について検討した。各触媒の SSV グラフを図 4.9 に示し、表 4.2 には  $E_{rest}$  および SSV グラフから得られた  $i_{ORR}$  を併記した。800 °C で熱処理された試料と比較して、900 °C および 1000 °C で熱処理された試料では、 $E_{rest}$  が低下し、 $|i_{ORR}|$  が増加した。この結果は、合成した触媒における開回路電位と電流密度の間にトレードオフの関係があることを示している。そこで、それぞれの値の測定方法を考慮し、開回路電位は活性サイトの質を、電流密度は活性サイトの質と触媒の電気伝導性の両者を反映する指標であるという考えに基づき、以下で議論を展開する。

まず、窒素ドーピングと活性サイトとの関係について検討する。表 4.1 に示された化学組成によると、900 °C および 1000 °C で熱処理された試料では約 40% の NbN が確認されたが、800 °C で熱処理された試料では NbN は検出されなかった。また、800 °C で熱処理された試料について、標準スペクトルを用いた LCF に基づき推定された化学組成では窒化物が確認されなかったものの、図 4.5 に

示した XRD パターンでは Nb 酸窒化物に相当する結晶相の存在が観察された。これらの結果は、いずれの処理温度においても、Nb 酸化物粒子への窒素ドーピングが進行したことを見ている。一方で、800 °C の場合と比較して 900 °C および 1000 °C では、過剰な窒素ドーピングにより活性サイトの質の低下を引き起こし、開回路電位が低下したと推察される。これは先行研究の結果と一致しており、窒素が少量ドーピングされた Nb 酸化物が高い ORR 活性を示す触媒として適していることを示唆している[1]。

次に、ミクロ電子伝導パスの状態と電気伝導性との関係について検討する。800 °C で熱処理された試料と比較して、900 °C および 1000 °C で熱処理された試料から得られた電流密度は大きかった。この理由は、添加剤である PAN を熱処理することで形成されたカーボン残渣が、より高温の処理でグラファイト化し、電気伝導性を向上に結び付いたためであると考えられる。以上の結果は、カーボン残渣の十分なグラファイト化による電気伝導性の向上と、酸化物ナノ粒子に対する適切な量の窒素ドーピングを両立することが、高い ORR 活性を示す酸化物系触媒の実現に重要であることを示唆している。

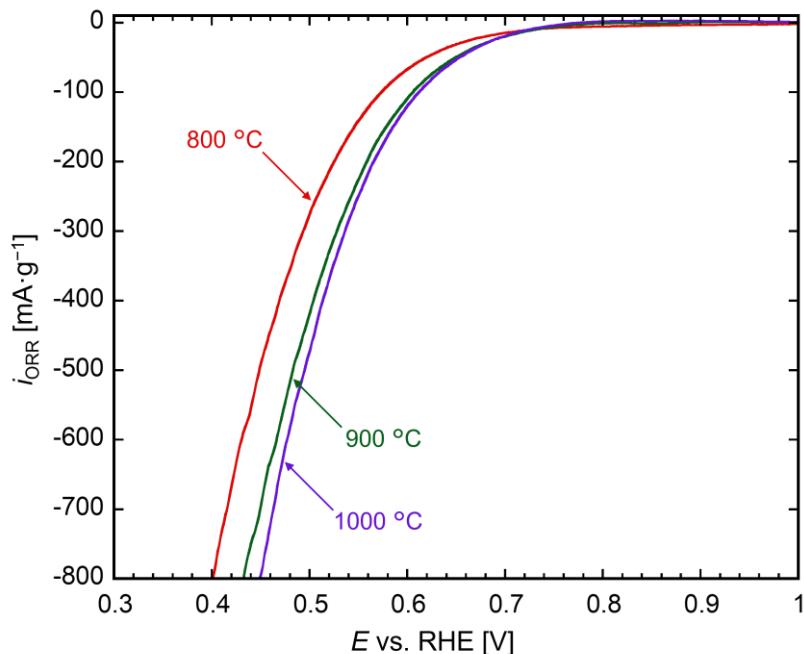


図 4.9 “As-irradiated”前駆体を異なる温度で熱処理して得られた触媒の SSV グラフ

#### 4.5 小括

本章では、カーボン担体表面に粒子径の異なる Nb 酸窒化物ナノ粒子を合成し、粒子の微細化が ORR 活性に及ぼす影響を検討した。その結果、Nb 酸窒化物粒子の微細化は ORR 活性の向上に必ずしも結び付くわけではないことが示され、この結果は計算結果に基づく推論からも支持された。一方で、粒子径の微細化効果を十分に活用し ORR 活性を向上させるためには、ミクロ電子伝導パスのモルフォロジーを緻密に制御することが重要であると考えられる。

また、熱処理温度の上昇に伴い、Nb酸化物粒子への窒素ドーピングがより進行することも示された。この過剰な窒素ドーピングは活性サイトの質の低下をもたらし、これが開回路電位の低下を引き起こしたと考えられる。一方で、熱処理温度の上昇によってミクロ電子伝導パスとして機能するカーボン残渣のグラファイト化が電気伝導性を向上させたと推察される。これらの結果は、高い電気伝導性を有するミクロ電子伝導パスの形成と、酸化物ナノ粒子への適切な窒素ドープ量の維持を両立することが、高いORR活性を有する酸化物系触媒の合成に重要であることを示唆している。本研究の成果は、酸化物系触媒の性能向上に向けた材料設計戦略の発展に貢献するものである。

## 参考文献

- [1] J. Seo, et al., A N-doped NbO<sub>x</sub> nanoparticle electrocatalyst deposited on carbon black for oxygen reduction and evolution reactions in alkaline media, *Mater. Adv.*, **3**, 5315–5324 (2022)
- [2] A. R. Denton, et al., Vegard's law, *Phys. Rev. A*, **43**, 3161–3164 (1991)
- [3] T. T. Chen, et al., Porous titanium oxynitride sheets as electrochemical electrodes for energy storage, *Nanoscale*, **6**, 5106–5109 (2014)

## 第5章 総括

### 5.1 本研究の目的と成果

本研究では、非貴金属元素である Sn および Nb を対象とし、放射線照射法を利用したナノ粒子合成の可能性を実験的に検証し、粒子の構造、化学状態、モルフォロジー、およびその生成過程についての新たな知見を得ることを目的とした。さらに、生成したナノ粒子の特性を活かし酸素還元反応（ORR）用触媒としての性能向上に寄与する化学的および構造的要因について評価を行った。

第2章では、Sn 系ナノ粒子を対象とし、放射線照射法による生成が可能であることを示した。特に、還元反応による金属 Sn ナノ粒子の生成を実証し、さらに担体共存下では酸化反応を経て  $\text{SnO}_2$  ナノ粒子が担体表面に分散担持される可能性を示した。これらの成果は、低い酸化還元電位（ORP）を持つ非貴金属元素における放射線照射法の適用可能性を示す重要な知見である。

第3章では、Nb 系ナノ粒子を対象とし、放射線照射法によりカーボン担体表面への  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノ粒子の分散担持が可能であることを示した。吸収線量の増加に伴い Nb 担持量が増加したことから、放射線照射による  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ナノ粒子の生成が示唆された。このナノ粒子に PAN を添加した後に熱処理を施することで、担持された粒子の粗大化を抑制するとともに窒素ドーピングが誘起されたことを確認した。また、PAN に由来するミクロ電子伝導パスの形成が示唆され、これらの結果として、活性サイトの質および触媒の電気伝導性が向上したと推察される。これらの成果は、放射線照射法と熱処理を組み合わせた手法が、酸化物系ナノ粒子触媒の新たな調製法となり得る可能性を示している。

第4章では、粒子径の異なる Nb 酸窒化物ナノ粒子を合成し、粒子の微細化が ORR 活性に及ぼす影響は限定的であることを示した。この結果は、触媒モデルを仮定した計算結果に基づく推論とも矛盾がないことを示した。粒子の微細化のみでは ORR 活性の向上に結び付かない一方で、活性向上に直結させるにはミクロ電子伝導パスにおけるモルフォロジーの適切な制御が重要であることを示した。また、高い電気伝導性を有するミクロ電子伝導パスの形成と、酸化物ナノ粒子への適切な窒素ドープ量の維持を両立することが、高い ORR 活性を有する酸化物系触媒の合成に重要であることを示唆した。これらの成果は、酸化物系触媒の性能向上に向けた材料設計戦略の発展に貢献するものである。

本研究は、放射線照射法における非貴金属系ナノ粒子の生成と担体へ酸化物ナノ粒子の分散担持に関する基礎的知見を提供した。また、放射線照射法と熱処理を組み合わせた複合的な調製プロセスにおける、ORR 用金属酸化物系触媒への応用可能性を示した。

### 5.2 本研究の意義と展望

本研究の意義は、放射線照射法を非貴金属系ナノ粒子の調製技術として適用し、その基盤を確立することで、非貴金属元素を対象とした触媒設計の新たな可能性を示した点にある。従来、主に貴金属元素を対象としてきた放射線照射法において、Sn および Nb という異なる ORP を持つ非貴金属元素においても、ナノ粒子の生成や担体表面への高分散担持が可能であることが明らかとなった。

本研究の成果は、放射線照射法によるナノ粒子合成技術の応用範囲を広げるとともに、非貴金属元素を活用した酸化物系触媒の設計指針に対する知見を提供するものである。特に、Sn および Nb を対象とした研究により、放射線照射法は非貴金属元素を対象とした場合においても、粒子の微細

化や高分散担持を実現するための有効な手法であることが示された。この技術は、従来の含浸法では克服が難しい粒子の粗大化抑制を可能にし、より触媒性能を高め得る構造を実現することが期待される。さらに、Nb酸化物系粒子の微細化のみではORR活性の向上に結び付かないことや、高い電気伝導性を有するミクロ電子伝導パスの形成と、酸化物ナノ粒子への適切な窒素ドープ量の維持を両立することが、活性の向上には重要であることを示した点も成果として挙げられる。

今後の展望としては、放射線照射法を利用する際の出発原料や照射条件のさらなる改良により、ナノ粒子の結晶相や粒子径をより精密に制御する技術の開発が期待される。その結果として、ナノ粒子のさらなる高機能化が見込まれる。また、本研究で得られた知見を基に、非貴金属系触媒の実用化に向けた検討が進めば、燃料電池やその他のエネルギー変換デバイスにおける貴金属使用量の低減に寄与する可能性がある。さらに、放射線を活用したナノ粒子合成技術は、触媒分野以外の材料科学や環境技術への展開も期待される。これにより、放射線利用技術の産業的価値がさらに拡大することが想定される。

## 謝辞

まず、本研究を遂行するにあたり、清野智史准教授、中川貴教授、島根大学先端マテリアル研究開発協創機構の藤枝俊教授、山本孝夫名誉教授に格別のご指導を賜りましたこと、心より深謝申し上げます。清野智史准教授には、実験方法や研究計画のみならず、輪講やミーティングにおける議論、学術論文の添削に至るまで、研究活動全般にわたり手厚くご指導をいただきました。そのお力添えにより、研究を着実に進めることができましたこと、厚く御礼申し上げます。中川貴教授には、充実した研究環境を整えていただき、また研究内容に対する適切なご助言を頂戴しましたこと、謹んで感謝の意を表します。藤枝俊教授には、実験結果や考察に対して鋭い視点からのご助言を頂戴し、大いに研究の質を高めることができましたこと、深く感謝申し上げます。山本孝夫名誉教授には、研究者としての姿勢や態度について貴重な教えをいただきましたこと、厚く御礼申し上げます。

次に、本学位審査において主査を務めてくださった清野智史准教授、副査をお引き受けいただきました中川貴教授ならびに、工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻の倉敷哲生教授に、審査の過程で多くのご助言と貴重なご指摘を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

また、XAS 測定に際しては高輝度光科学研究センター（JASRI）ならびに高エネルギー加速器研究機構（KEK）、工学研究科応用化学専攻の植竹裕太助教の多大なるご協力を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。横浜国立大学先端科学高等研究院先進化学エネルギー研究センターの石原顕光特任教授および門田隆二客員准教授、永井崇昭特任助教、竹内悠博士には、電気化学測定に加え、研究方針についてもご助言を賜り、篤く御礼申し上げます。量子科学技術研究開発機構高崎量子技術基盤研究所の佐伯盛久上席研究員、山本春也上席研究員、ならびに水素エネルギー変換デバイスプロジェクトの皆様には、学生実習生として受け入れていただき、実験遂行においてご助力を賜りましたこと、心より感謝いたします。放射線照射実験にご尽力いただきました住重アテックス株式会社様および株式会社コーラガアイソトップ様にも、厚く御礼申し上げます。大阪大学フェローシップ「量子リーダー人材」（QLEAR）および日本学術振興会（JSPS）には、研究活動に対する貴重なご支援をいただき、心より感謝申し上げます。

さらに、これまで触媒チームとして共に研究を進めてきた上垣直人博士、藤田健太郎氏、小野源弥氏、玉置友史氏、長谷川優太氏、上野敦寛氏、石井拓馬氏には、ミーティングを通して、多様な視点からご意見やご指摘をいただき、本研究において非常に有益なものとなりました。ここに、敬意と共に感謝の意を表します。博士前期課程および後期課程の同期である岡田拓氏とは、お互い切磋琢磨し研究に取り組み、その存在は私にとって大きな支えとなりました。末廣理恵様には研究室生活における多大なご協力を賜りましたこと、謹んで感謝申し上げます。本研究室の皆様のご助言とご協力を得て、無事に本論文を執筆することができました。ここに、心からの感謝を申し述べます。

最後に、今まで私を支え、育ててくださった両親ならびに家族に対し、今後の飛躍を誓うとともに、心より感謝の意を表します。

2025年1月

大阪大学大学院工学研究科 ビジネスエンジニアリング専攻

中川・清野研究室

新吉直樹

## 本研究に関する業績

### [学術論文（査読付）]

1. 新吉直樹、清野智史、上垣直人、藤枝俊、植竹裕太、中川貴、「放射線を用いたスズ系ナノ粒子の合成および生成機構の検討」、*RADIOISOTOPES*, **71** 171-177 (2022)  
[DOI: 10.3769/radioisotopes.71.171](https://doi.org/10.3769/radioisotopes.71.171)
2. Naoki Shinyoshi, Satoshi Seino, Yuta Uetake, Takaaki Nagai, Ryuji Monden, Akimitsu Ishihara, Takashi Nakagawa, “Radiation-induced synthesis of carbon-supported niobium oxide nanoparticle catalysts and investigation of heat treatment conditions to improve the oxygen reduction reaction activity”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **131** [9], 575-580 (2023)  
[DOI: 10.2109/jcersj2.23039](https://doi.org/10.2109/jcersj2.23039)
3. Yushi Tamaki, Satoshi Seino, Naoki Shinyoshi, Yuta Uetake, Takaaki Nagai, Ryuji Monden, Akimitsu Ishihara, Takashi Nakagawa, “Synthesis and characterization of titanium oxynitride catalyst via direct ammonia nitridation of titanium polyacrylate for oxygen reduction reaction”, *Journal of Materials Science: Materials in Engineering*, **19**, 40 (2024)  
[DOI: 10.1186/s40712-024-00189-1](https://doi.org/10.1186/s40712-024-00189-1)
4. Naoki Shinyoshi, Satoshi Seino, Yuta Hasegawa, Yuta Uetake, Takaaki Nagai, Ryuji Monden, Akimitsu Ishihara, Takashi Nakagawa, “Effect of Particle Size on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon-Supported Niobium-Oxide-Based Nanoparticle Catalysts”, *Journal of Materials Science*, (2025)  
[DOI: 10.1007/s10853-025-10632-z](https://doi.org/10.1007/s10853-025-10632-z)

### [学会発表]

1. 新吉直樹、清野智史、上垣直人、藤枝俊、中川貴、山本孝夫、「放射線を用いたカーボン担持 SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成」、日本化学会 第 101 春季年会（オンライン開催）、2021 年 3 月
2. 新吉直樹、清野智史、上垣直人、藤枝俊、中川貴、山本孝夫、「放射線を用いたカーボン担持 SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成」、ナノ学会 第 19 回大会（オンライン開催）、2021 年 5 月
3. 新吉直樹、清野智史、上垣直人、中川貴、「放射線を用いた Sn 系ナノ粒子の合成」、第 64 回放射線化学討論会（オンライン開催）、2021 年 9 月
4. 新吉直樹、清野智史、小野源弥、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、植竹裕太、中川貴、「PEFC 用カソード触媒のための非白金系金属酸化物ナノ粒子の合成および ORR 活性向上に向けた熱処理条件の検討」、公益社団法人日本セラミックス協会 第 35 回秋季シンポジウム（徳島大学）、2022 年 9 月
5. Yuta Hasegawa, Naoki Shinyoshi, Genya Ono, Satoshi Seino, Takaaki Nagai, Akimitsu Ishihara, Takashi Nakagawa, “Radiation Induced Synthesis of Niobium Oxide Nanoparticle Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Effect of Carbon Support on Catalytic Activity”, 1<sup>st</sup>. STACY Young Generation Symposium (Kwansei Gakuin University, Japan), December 2022
6. 新吉直樹、清野智史、長谷川優太、植竹裕太、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「放射線を用いた MO<sub>x</sub>/CNT ナノ粒子触媒の合成 (M = Nb, Zr)」、公益社団法人日本セラミックス協会 2023 年年会（神奈川大学）、2023 年 3 月

7. 新吉直樹、清野智史、植竹裕太、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴 / 新吉直樹（学生招待講演）「カーボン担持ニオブ酸化物ナノ粒子触媒の合成におけるポリアクリロニトリル添加の影響」、第 17 回日本セラミックス協会 マテリアル・ファブリケーション・デザイン研究会（沖縄県男女共同参画センター）、2023 年 3 月
8. 長谷川優太、清野智史、新吉直樹、植竹裕太、中川貴、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、「酸素還元反応活性の向上に向けたカーボン担持ニオブ酸化物ナノ粒子触媒の合成条件の検討」、公益社団法人日本セラミックス協会 第 36 回秋季シンポジウム（京都工芸繊維大学）、2023 年 9 月
9. 新吉直樹、清野智史、長谷川優太、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「高分子錯体を原料としたニオブ酸化物ナノ粒子の放射線法による合成」、第 66 回放射線化学討論会（名古屋大学）、2023 年 9 月
10. 新吉直樹、清野智史、長谷川優太、植竹裕太、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「高分子錯体を原料とした金属酸化物ナノ粒子の放射線法による合成」、第 19 回日本セラミックス協会 マテリアル・ファブリケーション & プロダクション・デザイン研究会（東北大学）、2024 年 3 月
11. 新吉直樹、清野智史、山本春也、植竹裕太、門田隆二、石原顕光、中川貴、「ニオブ高分子錯体への放射線照射によるニオブ/カーボン複合ナノ粒子の合成」、第 67 回放射線化学討論会（広島大学）、2024 年 9 月

## 付録

### A.1 白金代替触媒の具体例

1.4 節で記した白金代替触媒として検討されている金属錯体触媒、金属カルコゲナイト触媒および金属酸化物系触媒に関して、以下で紹介する。

- ・金属錯体触媒：

カーボン原子の集合体を基材とし、異種元素や異種材料を添加した触媒である。Co や Fe を用いた金属錯体触媒が開発されており、一部は白金系触媒に匹敵する ORR 活性を示すものの、耐久性の改善が必要である[1]。

- ・金属カルコゲナイト触媒：

貴金属および非貴金属元素と、O や S など第 16 族元素の化合物から構成される触媒である。Mo などの第 4 族、5 族元素を用いた化合物が酸性条件下で安定性を持つ一方で、性能は白金系触媒に及ばないため、さらなる活性向上が求められる[2]。

- ・金属酸化物系触媒：

Nb や Ti、Zr などの第 4 族、5 族元素の酸化物を主成分とする触媒である。同触媒は、その表面に形成される強固な不動態により、酸性条件下での化学的安定性に優れている。一方で、酸化物が主成分であるため電気伝導性が低く、その触媒性能は白金系触媒と比較して大きく異なっている[3]。

[1] H. Abe, et al., Fe azaphthalocyanine unimolecular layers (Fe AzULs) on carbon nanotubes for realizing highly active oxygen reduction reaction (ORR) catalytic electrodes, *NPG Asia Mater.*, **11**, 57 (2019)

[2] N. A. Vante, et al., Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds, *Nature*, **323**, 431–432 (1986)

[3] A. Ishihara, et al., Progress in non-precious metal oxide-based cathode for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta*, **55**, 8005–8012432 (2010)

## A.2 XRF の測定方法

2.2.2 節で記した XRF の測定法について説明する。XRF は試料中の元素組成を特定するための手法である。試料に X 線を照射した際に発生する、特有の蛍光 X 線を検出することで、元素の種類や量が分析可能である。本研究では、粉末状試料を分析対象としたため、図 A.1 に示すような測定用試料ホルダーを用いて試料を適切に配置した。試料ホルダーの底部には、X 線を透過させるフィルム（3521 Polypropylene Pre-Cut Circles、厚さ 5  $\mu\text{m}$ 、直径 63.5 mm、Spex SamplePrep 社製）を取り付け、その上に粉末試料を投入した。

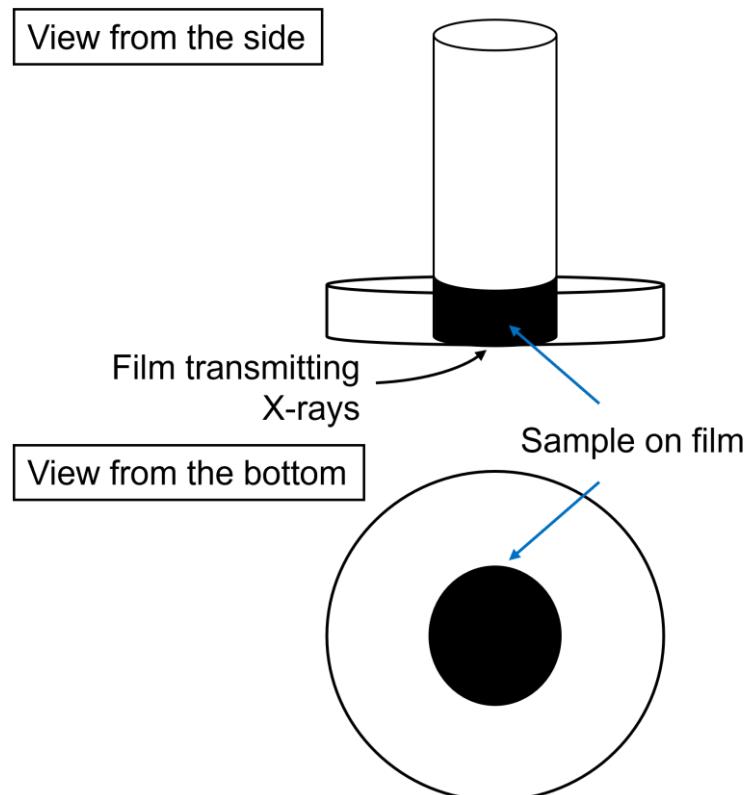


図 A.1.1 XRF 測定用試料ホルダーと試料配置

また、XRF 測定により得られるスペクトルのピーク強度は、試料中の元素濃度だけでなく、充填される粉末の量にも依存する。そのため、試料をそのまま試料ホルダーに投入して測定を行うだけでは、元素の担持量を算出することは困難である。そこで本研究では、この問題を解決するために内部標準法を採用した。具体的には、試料と ZnO 粉末を 1:1 の重量比で均一に混合し、この混合物を試料ホルダーに充填して XRF 測定を行った。得られたスペクトルから Zn を基準としたピーク強度比 ( $\text{Sn/Zn}$ 、 $\text{Nb/Zn}$ ) を計算し、これに基づき Sn および Nb の担持量を算出した。この手法により、試料の充填量の影響を排除した定量分析が可能である。

### A.3 XANES スペクトルに基づく LCF の結果

第3章および4章において、各試料中の化学組成を求める際に用いたLCFの結果について以下に示す。

- 放射線照射試料(CB担体)と、それにPANを添加した後に熱処理して得られた触媒(第3章)

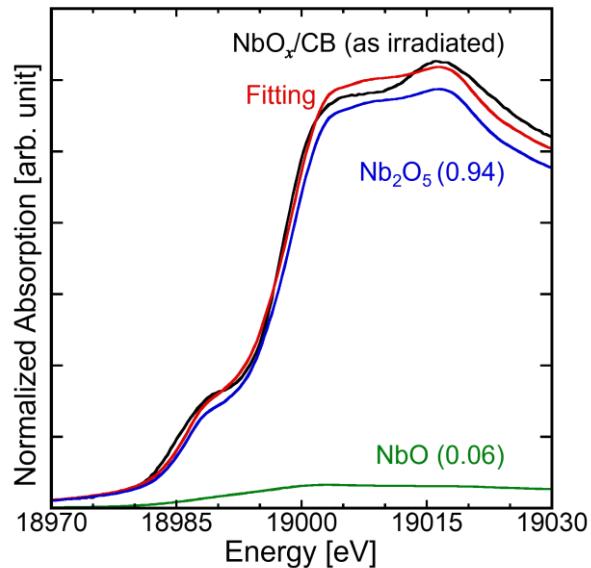


図 A.3.1 放射線照射試料の LCF 結果

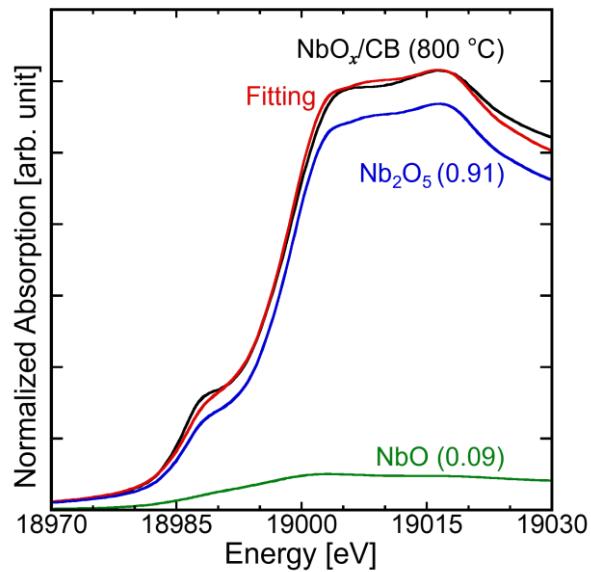


図 A.3.2 800 °C で熱処理して得られた触媒の LCF 結果

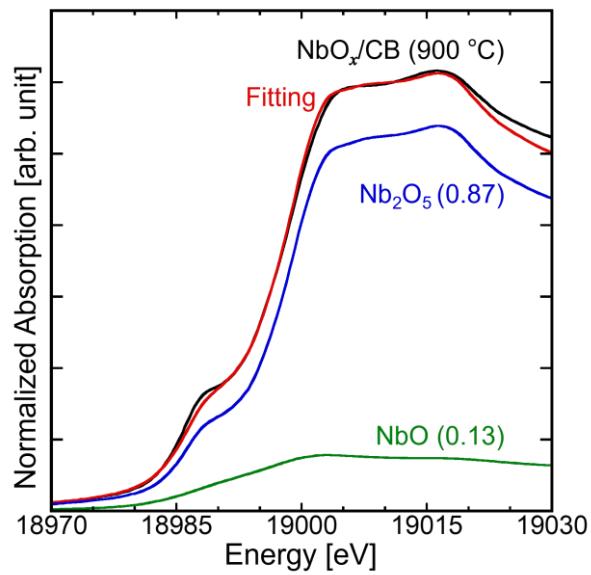


図 A.3.3 900 °C で熱処理して得られた触媒の LCF 結果

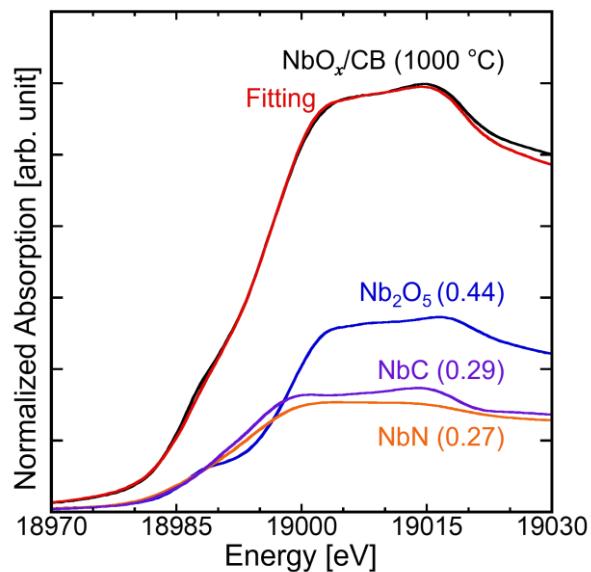


図 A.3.4 1000 °C で熱処理して得られた触媒の LCF 結果

- ・放射線照射試料 (CNT 担体) と、それに PAN を添加した後に熱処理して得られた触媒 (第 3 章)

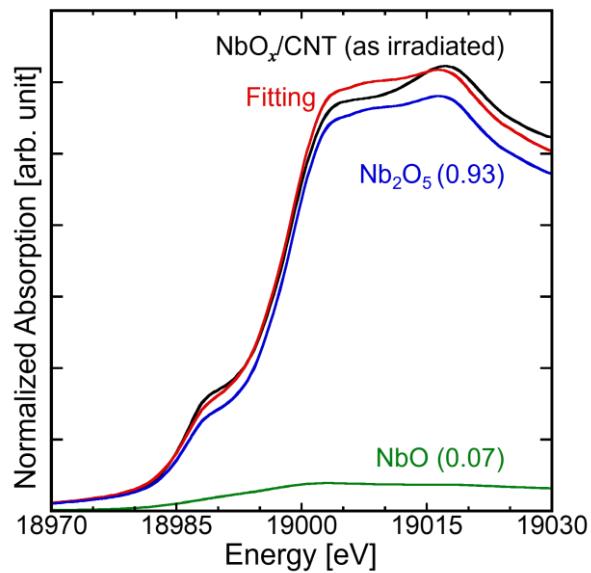


図 A.3.5 放射線照射試料の LCF 結果

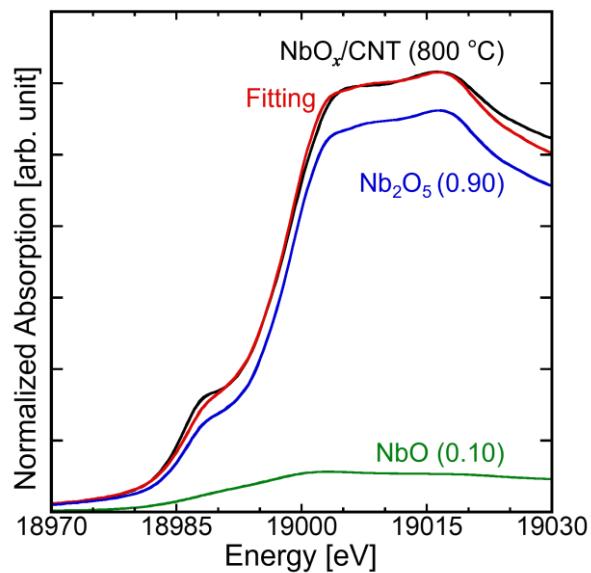


図 A.3.6 800 °C で熱処理して得られた触媒の LCF 結果

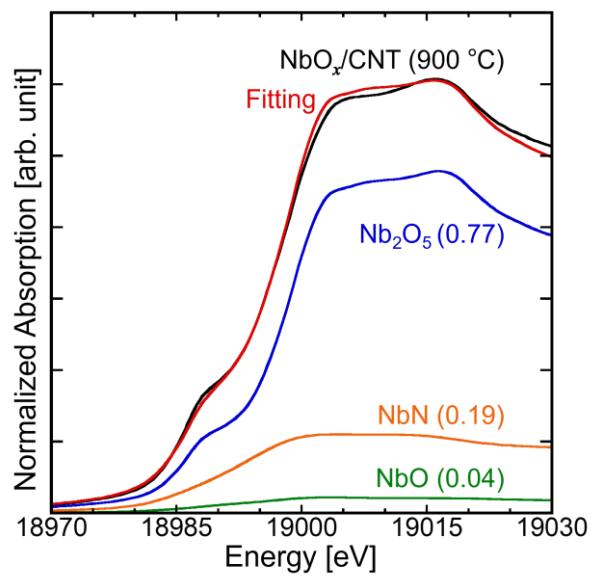


図 A.3.7 900 °C で熱処理して得られた触媒の LCF 結果

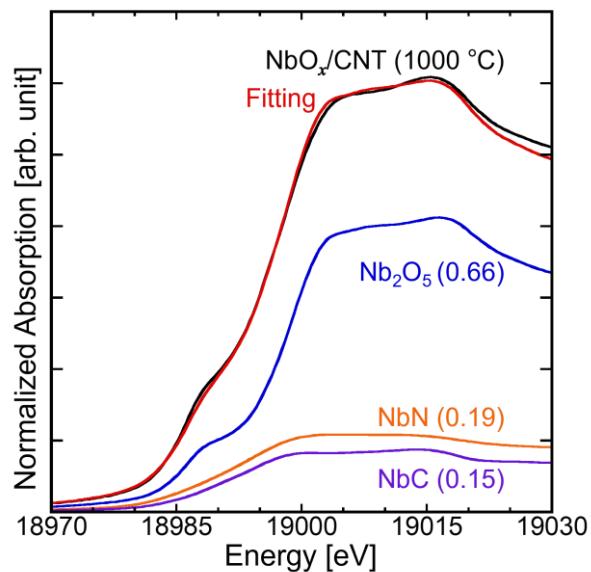


図 A.3.8 1000 °C で熱処理して得られた触媒の LCF 結果

- As-irradiated 前駆体を熱処理して得られた触媒 (第 4 章)

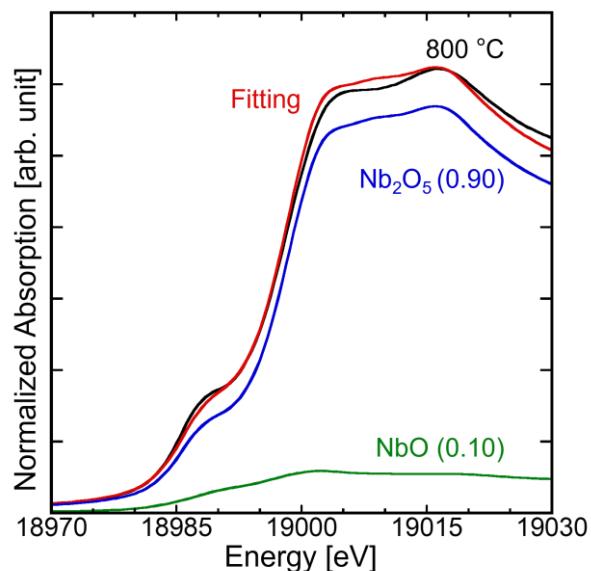


図 A.3.9 800 °C で熱処理して得られた触媒の LCF 結果

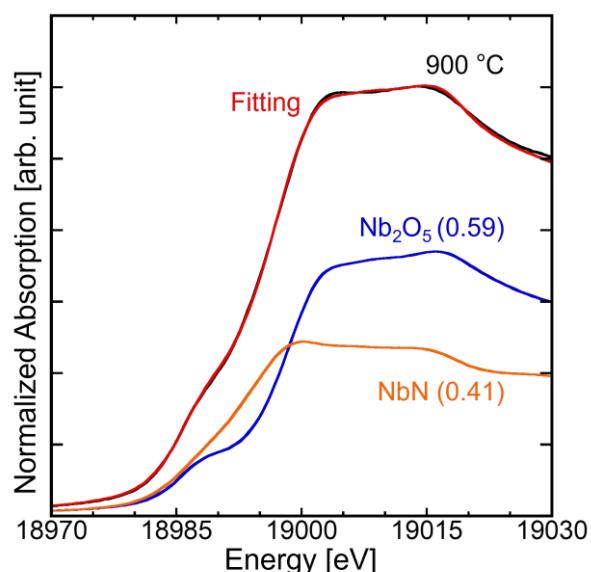


図 A.3.10 900 °C で熱処理して得られた触媒の LCF 結果

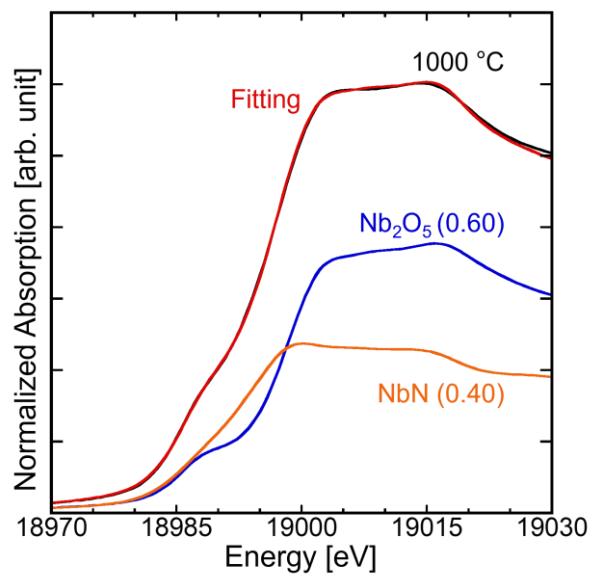


図 A.3.11 1000 °C で熱処理して得られた触媒の LCF 結果