

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：11101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760185

研究課題名（和文）

異元素置換・欠損導入による固体高分子形燃料電池カソード用金属酸化物触媒の高性能化

研究課題名（英文） Activity Enhancement of Metal-Oxynitride Catalysts in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Cathodes by Heteroatom-Doping and Defect-Incorporation

研究代表者

千坂 光陽（CHISAKA MITSU HARU）

弘前大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：20513310

研究成果の概要（和文）：

固体高分子形燃料電池は、近年特に自動車用動力源として期待されている。本研究ではそのカソード(正極)における酸素還元触媒として、白金族金属を用いない金属酸窒化物の高性能化に取り組んだ。研究期間前半は特にハフニウム酸窒化物(HfO_xN_y)触媒における反応が進行しているサイトの解明に注力した。 HfO_xN_y 触媒においては、窒素原子の置換導入が性能の最大化に必要な不可欠であること、 Hf_2ON_2 相の結晶化度と性能に正の相関があることを見出した。研究期間後半では、金属酸窒化物触媒表面への導電パスとなる炭素担体ならびにチタン酸窒化物触媒の開発にも取り組んだ。触媒性能の評価指標である反応開始電位は、最大で白金触媒のそのの 9 割を超えた。

研究成果の概要（英文）：

Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs) have long been expected as energy conversion devices in many applications; recently, particular interest has focused on their use in vehicles. In this study, metal-oxynitrides without using platinum-group metals were developed for use as the oxygen reduction reaction (ORR) catalyst in PEMFC cathodes. Active sites for an ORR and the reaction mechanism in hafnium oxynitride nanoparticles supported on carbon black ($\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$) were investigated. The results indicated that at least, nitrogen atoms in HfO_xN_y are necessary for maximizing the ORR activity. Further, the ORR activity of the $\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$ catalysts increased with increasing crystallinity of the Hf_2ON_2 phase in the HfO_xN_y particles. Then, carbon supports and titanium oxynitride catalysts were developed. The maximum onset potential for ORR obtained from the best catalyst was above 90% of that of carbon-supported platinum.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：固体高分子形燃料電池、カソード、非白金触媒、酸素還元反応

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)は起動性に優れ、低温(約 90°C 以下)での作動が可能であることなどから自動車用動力源、家庭用分散

電源等への応用が期待されている。しかしながら式 1 に示すカソードでの酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)速度が小さく、多量の白金触媒を担持したカーボンブラック(C)を必要とする。



そのため、これまで数多くの非白金触媒が開発されてきたが、強酸雰囲気である PEMFC カソードにおいて白金と同等の酸素還元性能・耐久性を示すものは無かった。そこで本研究では耐酸性については白金以上の性能を示す、金属酸窒化物触媒に着目した。

2. 研究の目的

金属酸窒化物触媒における金属/酸素サイトに、異元素の置換導入/欠損導入を行い、標準水素電極電位 (Standard Hydrogen Electrode, SHE) に対し 0.85 V 以上の ORR 開始電位 (E_0) を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) ハフニウム酸窒化物担持カーボン触媒の活性点・反応機構解明と高性能化

はじめに研究代表者らが近年発見した、ハフニウム酸窒化物担持カーボン ($\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$) 触媒 [M. Chisaka *et al.*, *Electrochim. Acta*, **56**, 4581-4588 (2011).] の合成方法・条件が性能に与える影響を重点的に探索することで、その表面で反応が進行しているサイト (活性点)・反応機構の解明に注力し、性能向上への指針を得た。さらに Hf サイトへの異種金属元素置換導入による、性能向上に取り組んだ。

(2) カーボン担体の開発

(1) で得られた指針に基づき 1273 K を超える高温での合成に取り組んだが、 HfO_xN_y 粒子表面への導電パスとして機能する C がアンモニア雰囲気中で大部分酸化した。そのため、耐アンモニア性の高い C の開発を研究項目に追加した。

(3) チタン酸窒化物担持カーボン触媒の開発

HfO_xN_y と同様に耐酸性が高く、かつ資源量豊富なチタンを利用したチタン酸窒化物担持カーボン ($\text{TiO}_x\text{N}_y\text{-C}$) 触媒の開発も追加して実施した。

4. 研究成果

(1) ハフニウム酸窒化物担持カーボン触媒の活性点・反応機構解明と高性能化

ハフニウム酸窒化物担持カーボン ($\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$) 触媒の合成ルートがその性能に与える影響を探索した。3 種類の含浸法 (IM-C11, IM-C12, IM-OR) ならびに錯体重合法 (PCM-C1) を用いて計 4 種類の $\text{HfO}_x\text{-C}$ を作製し、1023-1223K の温度範囲で 24-50 時間アンモニアガス雰囲気中で熱処理 (窒化処理) して $\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$ 触媒を合成した。図 1 に 1223 K で 24 時間窒化処理した 4 種の $\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$ の透過型電子顕微鏡画像を示す。

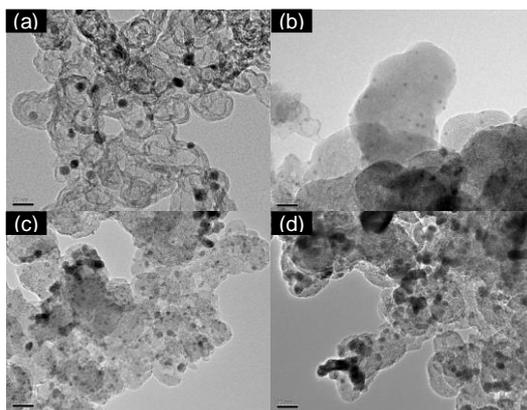


図 1 1223 K で 24 時間窒化処理した 4 種の $\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$ 触媒 [(a) IM-C11, (b) IM-C12, (c) IM-OR (d) PCM-C1] の透過型電子顕微鏡画像

いずれの合成方法を用いても、ナノサイズの立方晶 Hf_2ON_2 粒子がカーボン表面に担持された。しかしながらその粒子サイズ、均一性ならびに結晶化度は合成条件よりも合成方法に強く依存し、図 1 (b) に示す含浸法 (IM-C12) を用いて合成した HfO_xN_y 粒子が最も小さく且つ均一な粒子径を示した。各 HfO_xN_y 粒子の E_0 を、その X 線回折パターンにおける Hf_2ON_2 相最強線の半値幅 FWHM の関数として図 2 に示す。

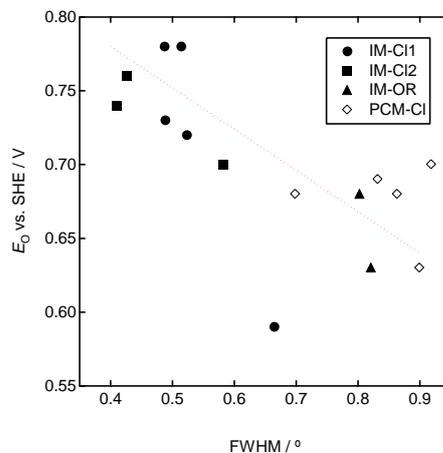


図 2 $\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$ 触媒の E_0 -FWHM 特性

FWHM 値の減少により、 E_0 は単調に増加した。 HfO_xN_y 粒子径と結晶化度が FWHM 値に影響する。本触媒の場合、図 1 に示す透過型電子顕微鏡画像より FWHM 値の減少により粒子径が増加したのではなく、結晶化度が増加したと考えられ、性能と結晶化度に正の相関があることがわかった。硝酸で還流した C と水の分散液中において、四塩化ハフニウムの加水分解を利用した含浸法 (IM-C12) により合成した触媒が、最も均一且つ小さい数ナノメートルの HfO_xN_y 粒子径を有し、最高レベルの結晶化度と酸素還元性能ならびに電流値を示した。

したがって、粒径を低減し且つ Hf_2ON_2 相の結晶化度を向上させることが HfO_xN_y 触媒の性能向上に必要不可欠であることが初めて示された。

さらに水素・アルゴン(5% 水素)混合ガス、アンモニアガスまたは両者を用いた複数の熱処理工程を利用し、 HfO_xN_y -C 触媒上での ORR に対する活性点ならびに反応機構を探索した。窒素非含有である単斜晶 HfO_2 ナノ粒子も ORR 性能を示すことが初めて明らかになった。しかしながら、酸化ハフニウムに窒素を置換導入することで、より高性能なサイトが形成されることがわかった。さらに、その反応機構は、酸素分子が直接水に還元される 4 電子反応(式 1)が主となることがわかった。したがって、性能を最大化するには少なくとも窒素原子が必要不可欠であることが示された。

以上の研究期間前半から得られた指針に基づき、より結晶化度の高い Hf_2ON_2 相を得るため、1323 K で合成したところ、 E_0 が低下した。1323 K では C の大部分が気化し、導電性が低下したことが原因と判断され、耐アンモニア性の高い C の開発を研究項目に追加した。本項目の結果は、次節に示す。

また、Hf サイトへ Zr を置換導入し、窒素フリーの酸化物触媒を高性能化することに取り組んだ。モル比を $\text{Hf}:\text{Zr}=1:1$ とすれば、酸化物の結晶構造が単斜晶から正方晶に変化し、性能が向上した。 $\text{Hf}:\text{Zr}=3:7$ もしくは $\text{Hf}:\text{Zr}=7:3$ とした場合には単斜晶となり、性能が低いことから、単一金属の酸化物ではなく、Hf と Zr が複合化した正方晶を有する酸化物の表面に活性点が発現したと考えられる。

(2) カーボン担体の開発

従来の C (Vulcan XC-72) に代わる担体として、予めグラファイト構造を有する炭素表面にホウ素と窒素を同時に置換導入した BCN を合成した。二酸化炭素吸着剤の合成法として開発されたゾルゲル法 [K. Raidongia *et al.*, *Chem. A European J.*, **16**, 149 (2010).] を応用して合成した BCN を、1223 K で 24 h アンモニア雰囲気中で熱処理した。その気化率は 86.9 % であり、Vulcan XC-72 の 93.5 % に比べ低く、狙い通り耐アンモニア性が高い担体の合成に成功した。 HfO_xN_y を担持した際の性能に対する寄与を確認するため、新規に合成した担体 BCN のみの性能を評価した結果を図 3 に示す。

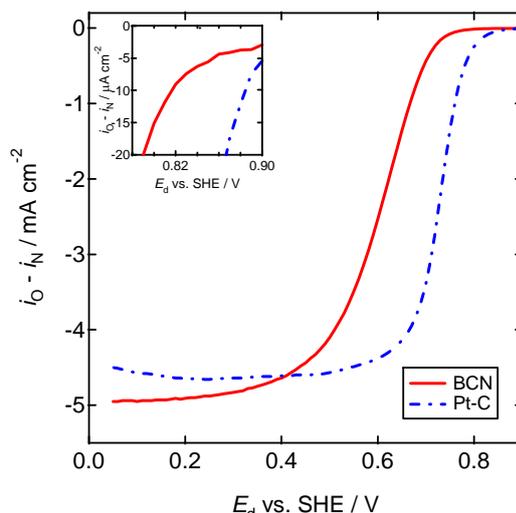


図 3 ホウ素—窒素同時置換導入型炭素担体 (BCN) と白金担持カーボン (Pt-C) 触媒の酸素還元電流密度—電位 [$(i_0 - i_N) - E$] 特性。最高で HfO_xN_y -C の性能を上回り、本研究の目標値の 95% を超える、0.81 V vs. SHE の E_0 が得られた。同条件で測定した白金担持カーボン (Pt-C) 触媒の E_0 は 0.88 V vs. SHE であり、本担体の E_0 は Pt-C のその 9 割を超えた。なお、本研究で参照極として用いている SHE は pH=0 で定義されるが、これはネルンストの式から PEMFC カソード雰囲気 (pH \approx 1) より電位が 0.06 V 低くなる環境である。これを補正すれば、本担体の E_0 は pH=1 では 0.87 V と等価である。今後は HfO_xN_y 触媒や、次節で紹介するチタン酸窒化物を含む他の金属酸窒化物触媒を担持することを予定しているが、担持条件の最適化が課題として残されている。

(3) チタン酸窒化物担持カーボン触媒の開発

ハフニウムよりも資源量が豊富で、かつ耐酸性が高いチタン酸窒化物 (TiO_xN_y) を、ルチル型 TiO_2 ナノ粒子を合成するためのゾルゲル法 [Q. Zhang *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **26**, 207 (2000).] を応用して初めてカーボン担体に担持した。原材料を窒素もしくはアンモニア雰囲気中で合成した TiO_xN_y -C 触媒の透過型電子顕微鏡画像を図 4 に示す。

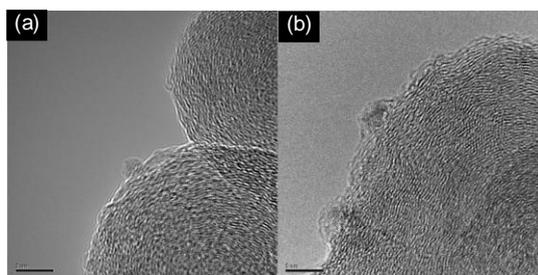


図 4 (a) 窒素、(b) アンモニア雰囲気において 873 K で 3 時間熱処理した TiO_xN_y -C 触媒の透過型電子顕微鏡画像

いずれの雰囲気でも合成した TiO_xN_y 触媒も、その数は限られていたが 5 nm 以下の粒子径であることがわかった。X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) による分析の結果、これらいずれのサンプルにも、窒素を置換導入した二酸化チタンにおけるチタンと窒素の結合が確認された。これは非アンモニア雰囲気でも酸素サイトへ窒素原子を置換導入することに成功したことを意味する。本触媒はアンモニア雰囲気において、873-1273 K で 3-30 時間と種々の条件で合成したが、いずれも従来研究 [M. Chisaka *et al.*, *Electrochim. Acta*, **88**, 697-707 (2013).] で性能が低いとされる、窒化チタン TiN におけるチタンと窒素の結合が XPS スペクトルから確認された。873 K で 3 時間窒素雰囲気でも合成した TiO_xN_y -C 触媒は、アンモニア雰囲気でも合成した他のどの TiO_xN_y -C 触媒よりも、0.74 V vs. SHE において高い電流値を示した。今後はアンモニア窒化より、安価で環境への負荷が小さい合成方法として利用されることが期待される。学術的には窒素が置換導入されたメカニズムの解明や、 TiO_xN_y 粒子担持密度の向上、結晶構造の制御等が課題として挙げられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Mitsuharu Chisaka, Tomohiro Iijima, 他 4 名, 1 番目 “Carbon Catalyst Codoped with Boron and Nitrogen for Oxygen Reduction Reaction in Acid Media,” *Electrochimica Acta*, **85**, 399-410 (2012) 査読有 DOI: 10.1016/j.electacta.2012.07.131
- ② Mitsuharu Chisaka, Yuta Suzuki, Tomohiro Iijima, 他 3 名, 1 番目 “Active Sites for Oxygen Reduction Reaction and the Reaction Mechanism in Carbon-Supported Hafnium Oxynitride,” *ECS Electrochemistry Letters*. **1**, F4-F8 (2012). 査読有 DOI: 10.1149/2.004201eel
- ③ Mitsuharu Chisaka, Yuta Suzuki, 他 2 名, 1 番目, “Effect of Synthesis Route on Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon-supported Hafnium Oxynitride in Acid Media,” *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 20610-20617 (2011). 査読有 DOI: 10.1021/jp2068107

[学会発表] (計 8 件)

- ① Mitsuharu Chisaka, Tomohiro Iijima, 他 4 名, 1 番目 “Carbon Catalyst Codoped with Boron and Nitrogen for Oxygen Reduction Reaction in Acid Media,” 64th International Society of Electrochemistry meeting, 2013 年 9 月, Queretaro, Mexico, accepted.

- ② 鈴木雄太, 千坂光陽, 他 2 名, 2 番目 “ハフニウム - ジルコニウム酸窒化物担持カーボン触媒における酸素還元活性の組成依存性,” 第 53 回電池討論会, 2012 年 11 月 15 日, 福岡県,
- ③ 千坂光陽, 鈴木雄太, 他 4 名, 1 番目 “ハフニウム酸窒化物担持カーボン触媒の活性点解明に関する研究,” 第 53 回電池討論会, 2012 年 11 月 15 日, 福岡県
- ④ 飯島友広, 千坂光陽, 石原侑樹, 他 3 名, 2 番目 “ホウ素-窒素同時置換導入型炭素触媒の酸中における酸素還元活性,” 第 53 回電池討論会, 2012 年 11 月 14 日, 福岡県
- ⑤ Mitsuharu Chisaka, Yuta Suzuki, Tomohiro Iijima, 他 3 名, 1 番目 “Active Sites for Oxygen Reduction Reaction and the Reaction Mechanism in Carbon-Supported Hafnium Oxynitride,” 13th International Symposium on Polymer Electrolytes, 2012 年 8 月 29 日, Selfoss, Iceland
- ⑥ Mitsuharu Chisaka, Akimitsu Ishihara, Ken-ichiro Ota, and Hirokazu Muramoto, “Synthesis of Carbon-Supported Titanium Oxynitride Nanoparticles as Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells,” 9th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies, 2012 年 08 月 15 日, Linz, Austria
- ⑦ 千坂光陽, 鈴木雄太, 他 3 名, 1 番目 “ハフニウム酸窒化物担持カーボン触媒の酸素還元活性向上に関する研究,” 第 52 回電池討論会, 2011 年 10 月 17 日, 東京都
- ⑧ Mitsuharu Chisaka, Yuta Suzuki, 他 2 名, 1 番目 “Mass Activity Enhancement of Hafnium Oxynitride Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Cathodes,” 62nd International Society of Electrochemistry meeting, 2011 年 9 月 15 日, Niigata, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

千坂 光陽 (CHISAKA MITSUHARU)

弘前大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 20513310