

令和 2 年 6 月 23 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06180

研究課題名(和文)担体フリー非白金・非炭素触媒の細孔制御とこれを用いた燃料電池触媒層の高性能化

研究課題名(英文) Pore structure control of support-free catalyst utilizing neither platinum nor carbon and the performance enhancement of the catalyst layer for fuel cells

研究代表者

千坂 光陽 (Chisaka, Mitsuharu)

弘前大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20513310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物系材料は固体高分子形燃料電池の正極触媒として開発されてきたが、その酸素還元性能と比表面積は、高くはなかった。本研究では酸化チタン触媒の性能と比表面積を向上させるため、その細孔構造を二種類の方法により制御した。一つ目の方法はシリカテンプレートの利用であり、もう一つはリン原子と窒素原子の共置換である。

特に後者により性能と比表面積は向上した。近年報告した簡易燃焼法を改良し、5価のリンを触媒内部の窒化チタンと表面のルチル型酸化チタン相どちらにも置換導入した。リン原子由来の新しい反応サイトが形成され、触媒使用量を従前の半値以下に抑えたうえで性能が向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体高分子形燃料電池正極に用いられている白金系触媒の希少性と、炭素担体の低い耐久性は、燃料電池車の本格普及に対する大きな障壁と考えられてきた。白金系触媒と炭素担体のいずれも用いない酸化物系材料は、燃料電池正極で安定であるものの、性能と比表面積が低いことが課題だった。新たにリン原子を酸化チタン相へ置換導入することにより、その性能と比表面積のどちらも向上することを初めて見出した点が、本研究の学術的意義である。上述した本格普及に対する二つの課題を解決し得る材料を、安価で簡易な手法で合成した点が社会的な意義である。

研究成果の概要(英文)：Oxide catalysts have been developed in polymer electrolyte fuel cell cathodes to replace platinum-group-metal catalysts, while both the oxygen reduction reaction activity and the surface area remained moderate. In this study, the pore structure of titanium oxide catalysts was controlled by two methods; the one is the use of silica templates and the other is codoping of phosphor and nitrogen atoms.

The latter significantly enhanced the activity and increased the surface area. A recently reported facile combustion method was modified by simply adding H₃PO₄ to the precursor dispersion. Pentavalent phosphor atoms were doped into both the bulk and surface to form new active sites without alternating the number of oxygen vacancy on the surface rutile TiO₂, which was formed by nitrogen-doping. The catalyst loading was reduced to less than half of the previous phosphor-free catalysts while the activity was successfully enhanced by the phosphor-doping.

研究分野：熱工学

キーワード：酸素還元 酸化チタン 窒化チタン カソード

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

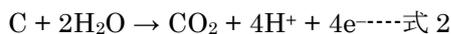
1. 研究開始当初の背景

自動車からの排出ガスに対する規制が一部の国々で強化されつつあり、固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) を動力源とした燃料電池車は日本、米国、欧州の一部において販売され始めていた。しかしながら強酸雰囲気 ($\text{pH} \leq 1$) かつ高電位 (0.6–1.0 V vs. Reversible Hydrogen Electrode, RHE) の正極において、式 1 に示す酸素還元反応速度が小さく、多量の白金・コバルト粒子を付着(担持)したカーボンブラック (PtCo/C) を必要としていた。



本報告書執筆の 2020 年 5 月現在においても、セダンタイプの燃料電池乗用車一台当たり 22 g から 38 g の白金が使われていると推定されている [1]。2018 年における世界の白金生産量は 180 トンであり、これを全てセダンタイプの燃料電池車に使ったとしても生産台数は高々 818 万台に留まる。一方バス・トラック等の大型車を含めた 2018 年の世界自動車生産台数は 9571 万台に上り、燃料電池車の本格普及に向けてはさらなる白金使用量低減が必要不可欠である。

またカーボンブラックは安価で導電率の高い優れた触媒担体であるが、自動車の起動・停止時においては、式 2 に示す反応が無視できない速度で生じ、腐食する。



これを抑えるため、燃料電池車内ではシステムレベルでコストをかけて電位を制御している [2]。

これまで報告されてきた PEFC 正極用非白金触媒の 9 割超は、鉄塩もしくは鉄・コバルト混合塩と有機金属構造体や高分子等の炭素源、窒素源を高温で加熱して得られる所謂 Fe/N/C 触媒である。白金触媒に迫る初期性能が得られるため、多くの研究者が注目してきたが、単セルで 1 V 以下に制御した場合においても発電性能は低下し、炭素成分の腐食が性能低下の主因であると報告されている [3]。報告例は少ない酸化物系触媒も、最近多層カーボンナノチューブを担体として用いた場合に最先端の Fe/N/C 触媒に匹敵する高性能が得られているが、1 V 以下で動作させても徐々に性能が低下する [4]。そこで研究代表者らは PEFC 正極で安定な酸化物系材料の中で、最も資源量豊富かつ導電率も高い酸化チタン [5] に着目し、2016 年に白金族金属と炭素担体いずれも利用しないチタン酸窒化物 (TiO_xN_y) 触媒を報告した [6]。従前は酸化物系触媒に必要な不可欠と考えられてきた炭素担体に代えて水熱法経路で合成した Ti_4O_7 ファイバ [7] を用い、炭素担体フリーの非白金触媒から白金触媒と同等の限界電流密度が初めて得られた。しかしながら合成時に凝集するため比表面積が小さく、ハーフセルでの評価にもグラッシーカーボン電極を覆うために 2 mg cm^{-2} の高い使用量を必要としていた。

2. 研究の目的

比表面積増大により触媒使用量を低減し、単セルにおいて 0.9 V で 44 mA cm^{-2} の電流密度を得ることが研究開始当初に設定した目的である。

3. 研究の方法

本研究では (1) シリカ (SiO_2) テンプレート導入・除去と (2) リン原子の置換導入の二種類の方法により、 TiO_xN_y 触媒の細孔構造制御と高性能化を試みた。

(1) シリカテンプレートを利用した高比表面積化・高性能化

簡易燃焼法 [6] を応用し、 TiO_xN_y 触媒を担体無しで合成した。 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$:尿素の質量比が 1:1:100 となるようにヒュームドシリカ、フッ化チタンと尿素を 1 mol dm^{-3} 塩酸溶液中で加熱攪拌したのち、 850°C で 2 時間窒素流通下の石英管状炉で熱処理した。この時生成する多量の析出物が炉の出入口に詰まらぬように、石英管やガス配管の寸法を調整した。得られたサンプルをメノウ乳鉢で播潰した後、フッ酸溶液中で攪拌・ろ過した。その後再度アンモニア流通下の別の石英管状炉において、 700°C から 900°C で熱処理 (アンモニア窒化) した。コントロール品として、 SiO_2 を加えずフッ酸処理もしないサンプルも合成した。

(2) リン原子の置換導入を利用した高比表面積化・高性能化

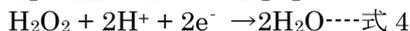
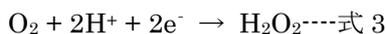
上述の簡易燃焼法を利用し、リン酸、硫酸チタニルと尿素を 1 mol dm^{-3} 塩酸溶液中で加熱攪拌した。チタンに対するリンの原子比 R_p を 0 から 1 の範囲とした一方、 TiO_2 :尿素の質量比は 1:100 となるように固定した。乾燥した粉末試料を $800\sim 950^\circ\text{C}$ で 2 時間窒素流通下の石英管状炉で熱処理した。メノウ乳鉢での播潰後、一部の触媒については他の石英管状炉を用いて 600°C から 700°C でアンモニア窒化した。

4. 研究成果

(1) シリカテンプレートを利用した高比表面積化・高性能化

触媒性能を迅速にスクリーニングするため、ハーフセルを用いて回転ディスク電極ボルタモグラムを測定した。フッ酸処理後のアンモニア窒化温度と時間が、 TiO_xN_y 触媒の性能に与える影響を Figure 1 に示す。いずれも性能に大きく影響し、最適温度と時間はそれぞれ 800°C と 3 時間であることがわかった。後述のリン置換した触媒に比べアンモニア窒化温度の最適値が

150°C 高く、フッ酸洗浄により表面が酸化したため、高温で多量の窒素原子を置換導入する必要があったと考えられる。SiO₂を添加せずに合成した TiO_xN_y触媒についても、アンモニア窒化条件を最適化した。触媒使用量 m がこれら最適条件で合成した二種類の触媒性能に与える影響を、Figure 2 に示す。Figure 2(a)より SiO₂を導入・除去した触媒は、0.60 mg cm⁻²まで m を低減しても性能が大きく低下せず、またグラッシーカーボン電極を均一に覆うことができた。Figure 2(b)より従前どおり SiO₂を導入せずに合成した TiO_xN_y触媒は、 $m = 2.00$ mg cm⁻²では SiO₂を利用した触媒より高い性能を示した。一方 m を低下させると、グラッシーカーボンが露出してその表面を均一に覆うことができず、性能が大きく低下した。SiO₂を導入・除去することにより、狙い通り従来研究と比べ比表面積が向上したことが示唆された。Figure 3 に SiO₂を導入・除去した TiO_xN_y触媒の過酸化水素生成率—電位特性を示す。 m の低下とともに過酸化水素生成率は増加し、本触媒表面では式 1 に示す四電子反応が主として進行しているものの、式 3-4 に示す所謂 2+2 電子反応[8]が最大 15%程度進行していることがわかった。



本触媒のエネルギー分散型 X線分光スペクトルや X線光電子分光スペクトルを解析した結果、フッ酸処理後もその表面に SiO₂が残留した。反応サイトをブロックして選択性に影響していることが示唆された。フッ酸濃度の調整やフッ酸に代えて水酸化ナトリウムの利用による SiO₂の除去も試みたが、チタンも一部溶出し SiO₂を完全に除去したうえでの四電子反応への選択性向上ができなかった。そこで当初研究計画に研究項目を追加し、次節に示すリン原子の置換導入による高比表面積化を試みた。

紙面の都合上詳細は割愛するが、合成条件最適化の過程で反応サイトを探索し、ルチル型 TiO₂相の酸素欠損がその形成に不可欠であることを見出した。

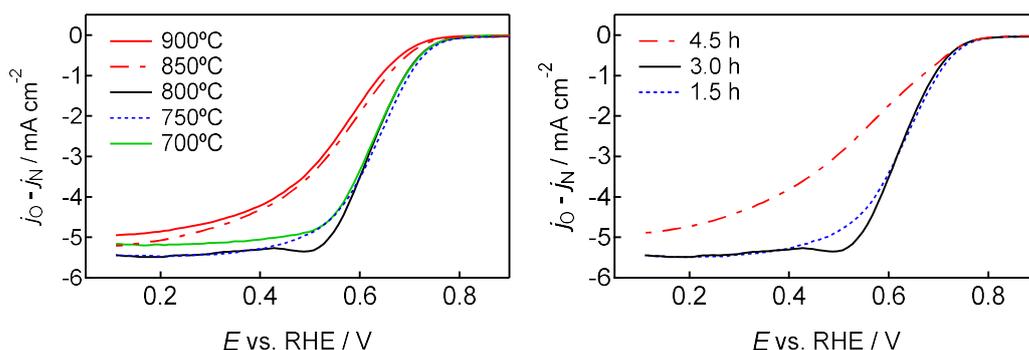


Figure 1. Rotating disk electrode (RDE) voltammograms of TiO_xN_y catalysts synthesized with SiO₂ for (left) five different ammonia annealing temperatures of 700, 750, 800, 850 and 900°C at a fixed duration of 3.0 h and (right) three different annealing durations of 1.5, 3.0 and 4.5 h at a fixed temperature of 800°C. The scans were performed in N₂ and O₂ atmospheres, at a rotation speed of 1500 revolutions per minute (rpm) and a cathodic scan rate of -5 mV s⁻¹ in 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄ solution. The catalyst loading, m , was set constant at 2.00 mg cm⁻².

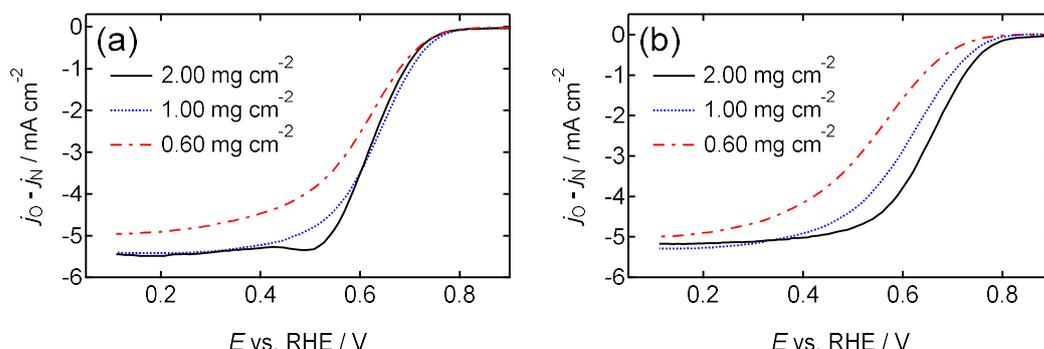


Figure 2. RDE voltammograms of TiO_xN_y catalysts synthesized (a) with and (b) without SiO₂ for three different m of 0.60, 1.00 and 2.00 mg cm⁻².

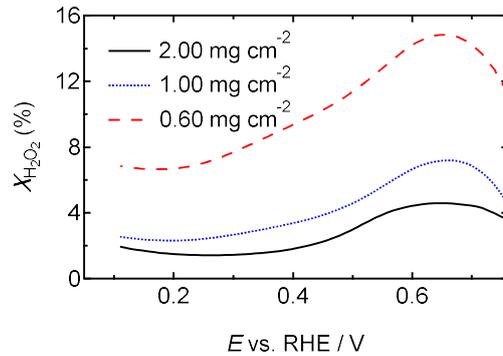


Figure 3. Hydrogen peroxide yield versus potential ($X_{H_2O_2} - E$) curves of a TiO_xN_y catalyst synthesized using SiO_2 for three different m of 0.60, 1.00 and 2.00 mg cm^{-2} .

(2) リン原子の置換導入を利用した高比表面積化・高性能化

窒素原子とリン原子を共置換した酸化チタンは光触媒分野で近年注目を集め、表面のリンを含有する層が酸化チタンの凝集を抑制するとともに、チタンサイトへ置換導入された P^{5+} イオンが導電率を向上させることが報告されている[9]。本研究ではこれを初めて PEFC 触媒用途に応用した。

Figure 4 に R_p がその結晶構造に与える影響を示す。 R_p によらず TiN 相が形成されたことがわかった。 TiP_2O_7 、 P_3N_5 、 TiP 等他の相は一切発現しなかった。また X 線回折パターンの半値幅は R_p に依存しなかった。 700°C 以下で合成したアナターゼ型 TiO_2 光触媒[10]や直接メタノール型燃料電池アノードにおける白金・ルテニウム触媒[11]、磁気記録用アルマイト膜における鉄単結晶[12]は、リン置換/リン添加によりその結晶子径/粒径が低減することが報告されている。本触媒は 850°C の高い合成温度により、上記の先行研究[10]とは異なり結晶子径が R_p に依存しなかったと考えられる。

そのラマン分光スペクトルより、すべての触媒表層にはルチル型 TiO_2 相が形成され、 443 cm^{-1} 近傍の E_g ピークのみ市販のルチル型 TiO_2 粒子より低波数領域にシフトした。当該ピークシフトは酸素欠損が生成したことを示し[13]、その数は R_p によらず同等だった。酸素欠損は TiO_xN_y 触媒の活性発現に必要な不可欠であることがわかっている[14]が、リン原子の置換導入によりその数は変わらなかった。アルゴンスパッタリングを併用した X 線光電子分光分析結果より、バルクならびに表層に 5 価のリン(P^{5+})が存在し、 TiN とその表面のルチル型 TiO_2 相のチタンサイトへ P^{5+} が置換導入されたと考えられる。また窒素とチタンの化学状態は R_p に依存しなかった。 R_p が触媒性能と反応選択性に与える影響を Figure 5 に示す。従来の 2.00 mg cm^{-2} より大幅に低い 0.86 mg cm^{-2} の触媒使用量で、リン置換により性能が向上した。ラマン分光スペクトルより酸素欠損の数は R_p に依存せず、X 線光電子分光スペクトルからチタン・窒素の化学状態も R_p に依存していない。 P^{5+} 由来の新しい反応サイトにより、性能が向上したと考えられる。また Brunauer-Emmett-Teller 法を用いて測定した本触媒の比表面積は、 $433 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。熱分解前における原材料の X 線回折パターンと、熱分解後に石英管に付着した副生成物の X 線回折パターンより、四塩化アンモニウムが熱分解時に昇華して触媒に多くの細孔を形成したことが示唆された。

Figure 5 にアンモニア窒化条件も最適化した触媒の使用量が、反応選択性に与える影響を示す。依然過酸化水素は副生成物として生成しているものの、Figure 3 に比べその生成率は低下しており、選択性も向上した。本触媒を用いて発電した結果、目標値の 7 割を超える電流密度が 0.9 V で得られた。最先端の $Fe/N/C$ 触媒に匹敵する高性能であり、現在リン酸に代えてよりリン原子の置換導入量を制御できる開始材料を利用した合成・評価を続けている。

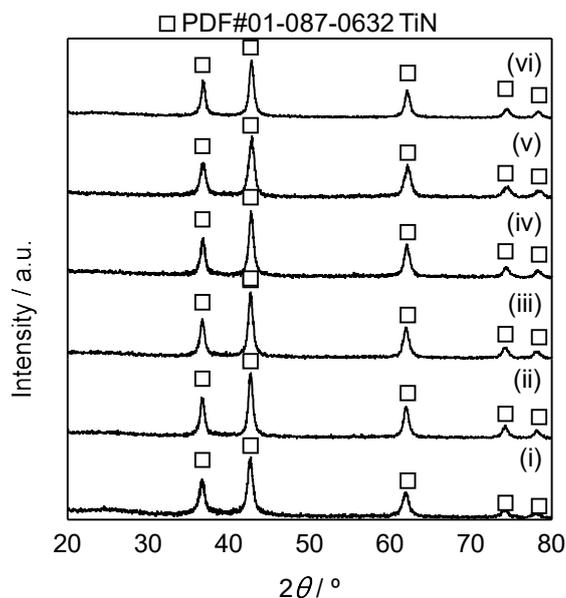


Figure 4. X-ray diffraction patterns of P,N-codoped TiO_2 catalysts for five different atomic ratio of phosphor to titanium, R_P (i) 0.0, (ii) 0.2 (iii) 0.35, (iv) 0.5, (v) 1.0 synthesized by N_2 -pyrolysis at 850°C and (vi) ammonia-annealed (iii) at 650°C .

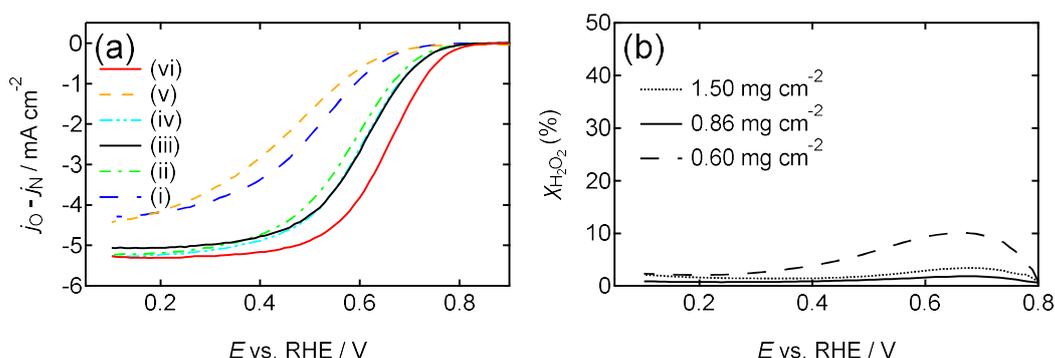


Figure 5. (a) RDE voltammograms of P,N-codoped TiO_2 catalysts for five different atomic ratio of phosphor to titanium, R_P (i) 0.0, (ii) 0.2 (iii) 0.35, (iv) 0.5, (v) 1.0 synthesized by N_2 -pyrolysis at 850°C and (vi) ammonia-annealed (iii) at 650°C . The m was set constant at 0.86 mg cm^{-2} except for (i), 1.00 mg cm^{-2} . (b) $X_{\text{H}_2\text{O}_2} - E$ curves of (vi) at three different m of 0.60, 0.86 and 1.50 mg cm^{-2} .

参考文献

- [1] O. Gröger *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2605 (2015).
- [2] U. Eberle *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8780 (2012).
- [3] G. Zhang *et al.*, *Nano Energy*, **29**, 111 (2016).
- [4] M. Chisaka *et al.*, *ACS Omega*, **2**, 678 (2017).
- [5] M. Chisaka, *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals and Recent Trends*, Wiley-VCH, Weinheim, p.423-441 (2017).
- [6] M. Chisaka *et al.*, *Electrochim. Acta*, **214**, 165 (2016).
- [7] 千坂光陽、 Ti_4O_7 の製造方法、特許第 6716219 号
- [8] A. Bonakdarpour *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, B105 (2008).
- [9] L. Lin *et al.*, *Appl. Catal. B*, **76**, 196 (2007).
- [10] F. Li *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18134 (2009).
- [11] H. Daimon and Y. Kurobe, *Catal. Today*, **111**, 182 (2006).
- [12] H. Daimon *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 282 (1991).
- [13] X. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10982 (2005).
- [14] M. Chisaka, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, **20**, 15613 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mitsuharu Chisaka* and Hiroyuki Morioka	4. 巻 9
2. 論文標題 Phosphor and Nitrogen Co-doped Rutile TiO ₂ Covered on TiN for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 611-619
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8CY01973H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mitsuharu Chisaka, Yusuke Yamamoto, Noriaki Itagaki and Yuhei Hattori	4. 巻 1
2. 論文標題 Active Site Formation for Oxygen Reduction Reaction on Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride with Boosted Activity in Acidic Media	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 211-219
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.7b00100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mitsuharu Chisaka	4. 巻 20
2. 論文標題 Creation of Oxygen Reduction Reaction Active Sites on Titanium Oxynitride Without Increasing the Nitrogen Doping Level	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 15613-15617
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8CP01420E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 3件/うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Mitsuharu Chisaka
2. 発表標題 Group IV Metal Oxynitride Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells Cathodes
3. 学会等名 ACS 257th National meeting（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuharu Chisaka and Hiroyuki Morioka
2. 発表標題 Creation of Active Sites on Phosphor and Nitrogen Co-doped Rutile TiO ₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes
3. 学会等名 25th Topical meeting of ISE (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千坂光陽
2. 発表標題 リン・窒素共置換による酸化チタン酸素還元触媒の高活性化
3. 学会等名 第12回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuharu Chisaka
2. 発表標題 Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity on Phosphor and Nitrogen Co-doped TiO ₂ catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes
3. 学会等名 8th European Fuel Cell Technology and Applications Piero Lunghi Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuharu Chisaka
2. 発表標題 Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride Catalyst by Phosphor Doping
3. 学会等名 69th annual meeting of ISE (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mitsuharu Chisaka
2. 発表標題 Phosphor and Nitrogen Codoped Rutile TiO ₂ on TiN for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media
3. 学会等名 AiMES2018 (234th ECS and 2018 SMEQ joint meeting) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 千坂光陽
2. 発表標題 リン・窒素共置換による酸化チタン触媒の高活性化
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 千坂光陽、盛岡弘幸
2. 発表標題 酸化チタン系酸素還元触媒の活性点形成過程に関する研究
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuharu Chisaka
2. 発表標題 Nitrogen-Doped Titanium Oxide as Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells
3. 学会等名 EMN meeting on fuel cells 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mitsuharu Chisaka, Yusuke Yamamoto and Noriaki Itagaki
2. 発表標題 Titanium Oxynitride for Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes Utilizing Neither Platinum Catalyst Nor Carbon Supports
3. 学会等名 HYPOTHESIS XII (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mitsuharu Chisaka and Yusuke Yamamoto
2. 発表標題 Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride with Reduced Catalyst Loading
3. 学会等名 232nd ECS meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 千坂 光陽, 服部 裕平
2. 発表標題 チタン酸窒化物酸素還元触媒の活性点と耐久性に関する研究
3. 学会等名 第10回 新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 千坂 光陽, 山本 悠介
2. 発表標題 担体フリーチタン酸窒化物触媒の使用量低減と酸素還元活性
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mitsuharu Chisaka
2. 発表標題 Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity on Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride Catalyst by Pyrolysis under Reductive Atmosphere
3. 学会等名 EHEC 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Claude Lamy, N. Rajalakshmi, R. Imran Jafri, K.S. Dhathathreyan, Ayan Mukherjee, Suddhasatwa Basu, Thandavarayan Maiyalagan, Subbiah Maheswari, Viswanathan S. Saji, Mitsuharu Chisaka, Chilan Ngo, Michael J. Dzara, Sarah Shulda, Radoslav R. Adzic et al.	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Wiley-VCH	5. 総ページ数 588
3. 書名 Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals and Recent Trends	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 燃料電池用触媒、電極触媒層、膜電極接合体、固体高分子形燃料電池、燃料電池用触媒の製造方法、および、電極触媒層の製造方法	発明者 盛岡弘幸, 小澤まどか, 千坂光陽	権利者 弘前大学他
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-200163	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

弘前大学千坂研究室ホームページ http://www.eit.hirosaki-u.ac.jp/~chisaka/
--

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----