

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04299

研究課題名（和文）酸化チタン系燃料電池電極の革新的高性能化

研究課題名（英文）Innovative enhancement of titania-based fuel cell electrode performances

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：酸化物系触媒は、固体高分子形燃料電池正極の強酸雰囲気かつ高電位作動に耐える次世代材料として注目されてきたが、現在用いられている白金コバルト系触媒に比べ酸素還元性能が低かった。本研究では資源量豊富かつ高導電率の酸化チタン系触媒に着目し、各種異元素置換による高性能化・高耐久化に取り組んだ。

リンと窒素を置換導入した触媒におけるリンの置換導入量を開始材料により制御し、特に表面におけるリンの置換導入量を増大させることで初期性能のみならず、起動・停止試験に対する耐久性能も向上した。また異種金属を置換導入することで仕事関数を制御し、その反応機構を四電子反応に近づけて耐久性を向上させられることがわかった。

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は既に実用化されたものの、その正極に用いられている白金コバルト触媒の希少性と炭素担体の低い耐久性が普及拡大への障壁となっている。白金と炭素担体をいずれも用いない酸化チタン系触媒は上記障壁を乗り越える可能性があるが、性能が不十分だった。

その表面におけるリンの置換導入量を開始材料により制御することにより、高性能化することを示した点が本研究の第一の学術的意義である。さらに異種金属を置換導入することで仕事関数を制御し、反応機構を四電子反応に近づけて耐久性を向上させられることを解明した点が第二の意義である。安価で簡易な手法で本格普及への課題解決の可能性を示した点が社会的意義である。

研究成果の概要（英文）：Oxide catalysts have attracted increasing attentions as they are durable against highly acidic environments and high potentials in polymer electrolyte fuel cell cathodes while their oxygen reduction reaction activities remained lower than that of currently available platinum-cobalt catalysts. In this study, we focused on abundant and highly conductive titania catalysts and the activity and durability were enhanced by substituting several elements for titanium and oxygen ions in titania.

Phosphorus doping level of phosphorus and nitrogen co-doped titania catalysts were controlled by the starting material and both the initial activity and durability against startup/shutdown cycles were enhanced by increasing the surface phosphorus doping level. Further, the work function was controlled by doping foreign metals to increase the selectivity toward four electron reaction and thus to improve the startup/shutdown durability.

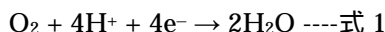
研究分野：熱工学

キーワード：固体高分子形燃料電池 酸素還元反応 カソード 窒化チタン 酸化チタン 酸窒化物

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

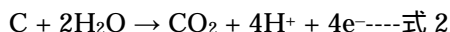
### 1. 研究開始当初の背景

自動車をはじめとする内燃機関からの排出ガスに対する規制が世界的に広がりつつあり、研究開始当初から10～20年の間に運輸部門の電動化が急速に進むと考えられていた。その後の情勢は大きく変化し、電動化がさらに前倒しされると見込まれている。固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)を動力源とする燃料電池車は、競合する二次電池駆動の電気自動車に対し、500 km以上の長距離走行性能やバス・トラック等に必要の高負荷運搬性能が優れている[1]。セダンタイプの燃料電池車は2014年より一般販売されたが、その生産台数は業界で研究開始当初は年間1万台弱に留まっていた。2022年実績でも年間2万台弱となる見込みである。PEFCでは強酸(pH<1)かつ高電位の正極にて、式1に示す酸素還元反応速度が小さく、多量の白金-コバルト触媒を担持したカーボンブラック(PtCo/C)を要する。



2014年に初めて市販された、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2015年に推定されていた[1]。その後2020年に販売開始された最新モデルの分解実験結果より、一台当たり19.2 gの白金が使われていると報告された[2]。2022年における世界の白金生産量は190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990万台に留まる。一方バス・トラック等の大型車を含めた2021年の世界自動車生産台数は8015万台に上り、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、燃料電池車内では停止時における正極ガス流量の精密制御や負極における燃費を犠牲にする等、システムレベルでコストをかけて正極電位を制御している[3]。

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・コバルト混合塩と金属有機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[4]。研究代表者らはPEFC正極で安定な酸化チタン材料に着目し、その中で最も資源量豊富かつ導電率も高い酸化チタンを利用してきた。2019年には白金族金属と炭素担体のいずれも利用せずに、リンと窒素を置換導入した酸化チタン( $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ )触媒を報告した[5]。それまでに報告された酸化チタン触媒に比べ最も高い質量活性が $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ 触媒から得られた一方、大きく性能向上に寄与したリンの置換導入量は十分に制御できていなかった。また燃料電池実用化推進協議会(Fuel Cell Commercialization Conference of Japan, FCCJ)が定めるプロトコルにより、自動車の起動・停止試験を5千回繰り返す加速劣化試験を実施した後は、触媒表層から一部のリンと窒素が脱離し触媒性能の重要な評価指標である半波電位が0.11 V低下してしまっていた。

### 2. 研究の目的

酸化チタン系触媒の初期性能ならびに耐久性を向上させ、単セルにおいて0.9 Vで44 mA cm<sup>-2</sup>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)  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ 触媒へのリン置換導入量増大と(2)  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 触媒への異種金属置換によりそれぞれ高性能化と高耐久化を試みた。

#### (1) $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ 触媒へのリン置換導入量増大による高性能化

硫酸チタンル、ホスフィン酸と尿素をそれぞれチタン源、リン源、窒素源として1 mol dm<sup>-3</sup>塩酸溶液中で加熱攪拌した。ホスフィン酸は従前のリン酸[5]に比べ一分子当たりの酸素原子数が少なく、リンの置換導入量増大を狙った。チタンに対するリンの原子比  $R_p$  は0.1から0.35とし、硫酸チタンルが $\text{TiO}_2$ を形成すると仮定した場合の $\text{TiO}_2$ に対する尿素の質量比を、100とした。得られた粉末試料をメノウ乳鉢で播潰後、800°Cから950°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副生成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。石英管に付着した副生成物を完全に除去するため、熱処理後の石英管を水で洗浄した後、1027°Cでサンプルを入れずに2時間以上大気加熱した。熱処理後のサンプルをメノウ乳鉢で播潰した。一部のサンプルはアンモニア流通下の石英管状炉で3時間、600°Cから700°Cで再度熱処理(アンモニア窒化)した。X線回折(X-ray diffraction, XRD)法とラマン分光法を用いて、バルクと表層の結晶構造を評価した。エネルギー分散型X線分光(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)法とX線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy,

XPS)法を用いて、バルクと表層の組成を評価した。窒素または酸素雰囲気とした  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸溶液で回転ディスク電極(Rotating disk electrode, RDE)ボルタモグラムと回転リング電極(Rotating ring disk electrode, RRDE)ボルタモグラムを取得し、それぞれ酸素還元活性と反応電子数  $n$  を評価した。

#### (2) $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 触媒への異種金属置換による高耐久化

塩化ジルコニウム、塩化ニオブ、酢酸ニッケルまたは酸化バナジウムを異種金属(M)源とし、(1)に記載の方法でリン源を加えずに  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y\text{N}_z$  ( $M = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ni}, \text{V}$ ) 触媒を合成した。(1)に記載の各種評価手法に加えて、大気中光電子収量分光法により  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y\text{N}_z$  (触媒の仕事関数を測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ 触媒へのリン置換導入量増大による高性能化

Figure 1(a)に本研究で利用したホスフィン酸( $\text{H}_3\text{PO}_2$ )と、従前の研究で利用したリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )をそれぞれリン源として合成した  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$  触媒の  $z$  値を示す。 $\text{H}_3\text{PO}_2$  由来の  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$  触媒は  $\text{H}_3\text{PO}_4$  由来触媒に比べ、XPS により評価した表層の  $z$  値が高かった。高温での材料合成時には、アルゴン・水素混合ガス中のごく微量な酸素でも酸窒化物材料表面を酸化させることが知られている[6]。図1に示される  $z$  値の違いは、リン源一分子当たりの酸素原子数の差によると思われる。またリン源に関わらず、 $R_p$  を 0.2 より増大させても  $z$  値が増加しなかった。 $R_p$  に対して  $y$  値も  $z$  値と同様の傾向を示しており、リン源を過大に添加すると表層が酸化することが示唆された。また EDS により評価した  $z$  値はいずれも XPS で評価した値より小さく、内部より表面にリンが豊富に存在することがわかった。XRD パターンとラマン分光分析結果より、本触媒の内部は  $\text{TiN}$  単一相であり、その表面が酸化して酸素欠陥を含有するルチル型  $\text{TiO}_2$  相を形成している。各種分析結果より  $\text{TiN}$  層にも幾分リンが固溶したと考えられるが、リンの多くは表面の  $\text{TiO}_2$  相に置換導入されている。

Figure 1(b)に合成温度を最適化した  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$  触媒の RDE ボルタモグラムを示す。 $\text{H}_3\text{PO}_2$  由来の  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$  触媒は  $R_p$  の増加により活性が向上し、0.2 で最大化した。Figure 1(a)より触媒表層の  $z$  も 0.2 で最大化しており、良い相関を示した。また  $z$  値がより低い従前の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  由来触媒に比べても、0.6 V 以上の実用電位域で高い電流密度を示した。本触媒の活性向上に  $z$  が支配的であることが示唆された。

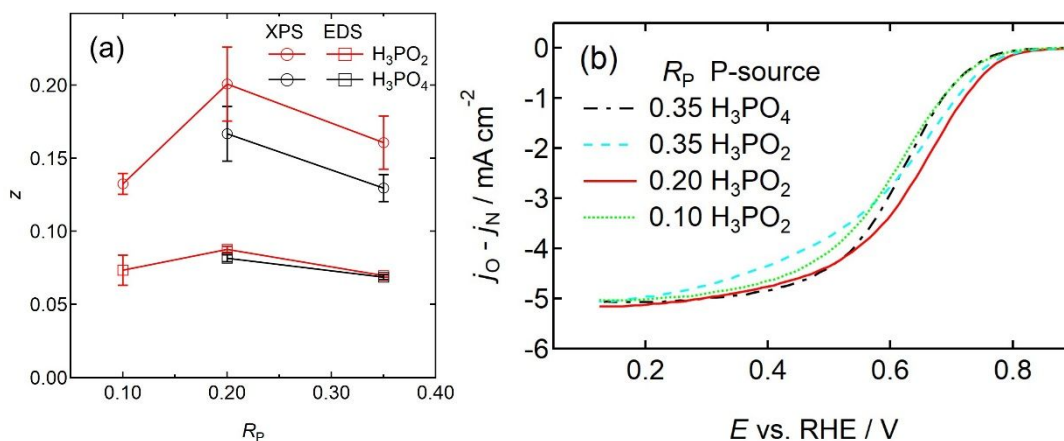


Figure 1(a) Phosphorous-to-titanium atomic ratio,  $z$ , calculated from X-ray photoelectron spectra (circle symbols) and energy dispersive X-ray spectra (square symbols) versus the nominal value,  $R_p$  curves for  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$  catalysts synthesized from two different phosphorous sources,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (red) and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (black). (b) Rotating disk electrode (RDE) voltammograms of  $\text{H}_3\text{PO}_2$ -derived  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$  catalysts for three different  $R_p$ , 0.10, 0.20 and 0.35 and RDE voltammogram of the best  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -derived  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$  catalyst after optimizing the  $R_p$  at 0.35. The scans were performed in  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  atmospheres at a rotation speed of 1500 revolutions per minute (rpm) and a cathodic scan rate of  $-5 \text{ mV s}^{-1}$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution.

$\text{H}_3\text{PO}_2$  由来の  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$  触媒をさらにアンモニア窒化し、活性に対して窒化温度・時間を最適化した後に加速劣化試験を実施した結果を Figure 2 に示す。FCCJ が定める負荷応答プロトコルに対しては劣化しないものの、起動・停止プロトコルを 5 千サイクル実施した後は半波電位が 0.08 V 低下した。従前の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  由来の  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$  触媒[5]より劣化を抑えられたものの、XPS 分析結果より加速劣化試験後にリンと窒素原子の一部が脱離しており、これら異元素の安定化がまだ不十分であり課題として残されている。

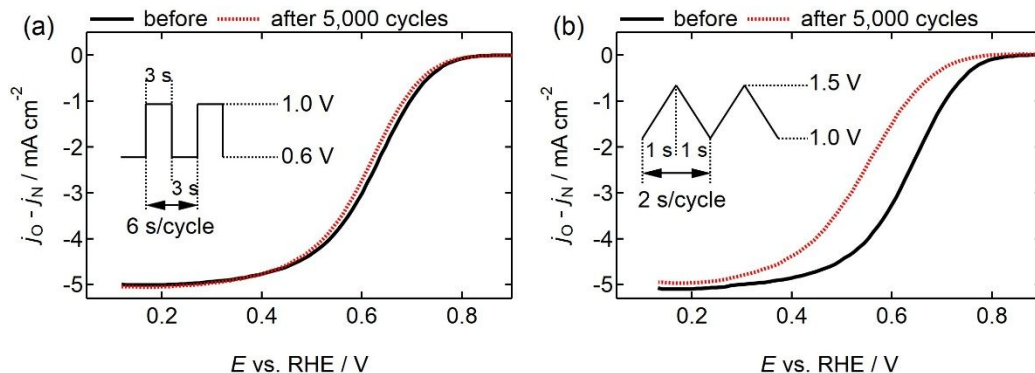
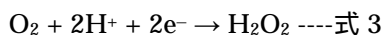


Figure 2 RDE voltammograms of a  $\text{H}_3\text{PO}_2$ -derived  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$  catalyst before (solid curves) and after (dashed curves) 5,000 cycles with (a) rectangular waves between 0.6 V (3 s) and 1.0 V (3 s) and (b) triangular waves between 1.0 V and 1.5 V at a scan rate of  $0.5 \text{ V s}^{-1}$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution.

## (2) $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 触媒への異種金属置換による高耐久性

多くの非白金触媒表面においては、式 1 に示す四電子反応だけでなく、式 3 に示す二電子反応が同時に進行して過酸化水素を生成することが知られている。



過酸化水素が生成すると、これがヒドロキシ/ヒドロパーオキシラジカルとなって電解質膜をはじめとする PEFC の構成要素を分解する。本研究では異種金属を TiN に固溶させることで、過酸化水素の生成を抑制し四電子反応を主として進行させられることを見出した。その仕事関数で反応機構を整理した結果を Figure 3(a) に示す。仕事関数は真空準位とフェルミ準位のエネルギー差であり、固体から 1 個の電子を外部的に取り出すに要するエネルギーに相当する。Zr、Nb、V、Ni の各種金属を TiN に固溶させたところ、Zr を用いた際に仕事関数  $\phi$  が 5.0 eV 近傍で  $n$  が 4 となり、式 1 に示す四電子反応が最も進行した。Figure 3(b) に示す通り  $\phi$  の低下により、吸着した酸素分子へ電子を供与するエネルギー障壁が下がり  $n$  が向上したことが示唆された。一方、最適値より  $\phi$  が下がると反応中間体  $\text{HO}_2$  が強く吸着し、O-O 結合が切れずに過酸化水素が生成されたと考えられる。García-Mota らは異種金属を置換した  $\text{TiO}_2$  の酸素発生反応に着目し、その第一原理密度汎関数計算を実施した[7]。酸素発生反応は式 1 の逆反応であるが、酸素還元反応と同様に反応の素過程で  $\text{HO}_2$  が発生すると考えられている。彼らの計算では Zr を扱っていないが、Nb、V、Ni の順に活性点と  $\text{HO}_2$  の結合エネルギーが増加し、本研究で提案した反応機構を支持する結果と言える。Figure 4 に組成を最適化した Zr 置換触媒の、加速劣化試験結果を示す。5000 回の起動・停止電位サイクル後に 0.04 V しか性能が低下せず、これまでで最高の加速劣化耐性を示した。最近 Xie らも Ta で置換した  $\text{TiO}_2$  触媒をカーボンブラックに担持し、Fe/N/C 触媒から発生する過酸化水素由来のラジカルを捕捉して耐久性が向上することを報告した[8]。過酸化水素の発生を抑制することが、耐久性向上に必要不可欠であると考えられる。本研究結果と(1)で得られた知見を掛け合わせて新しい触媒を合成したところ、最も高い初期性能と耐久性が得られたため、現在合成量を増加させたうえで発電する準備を進めている。



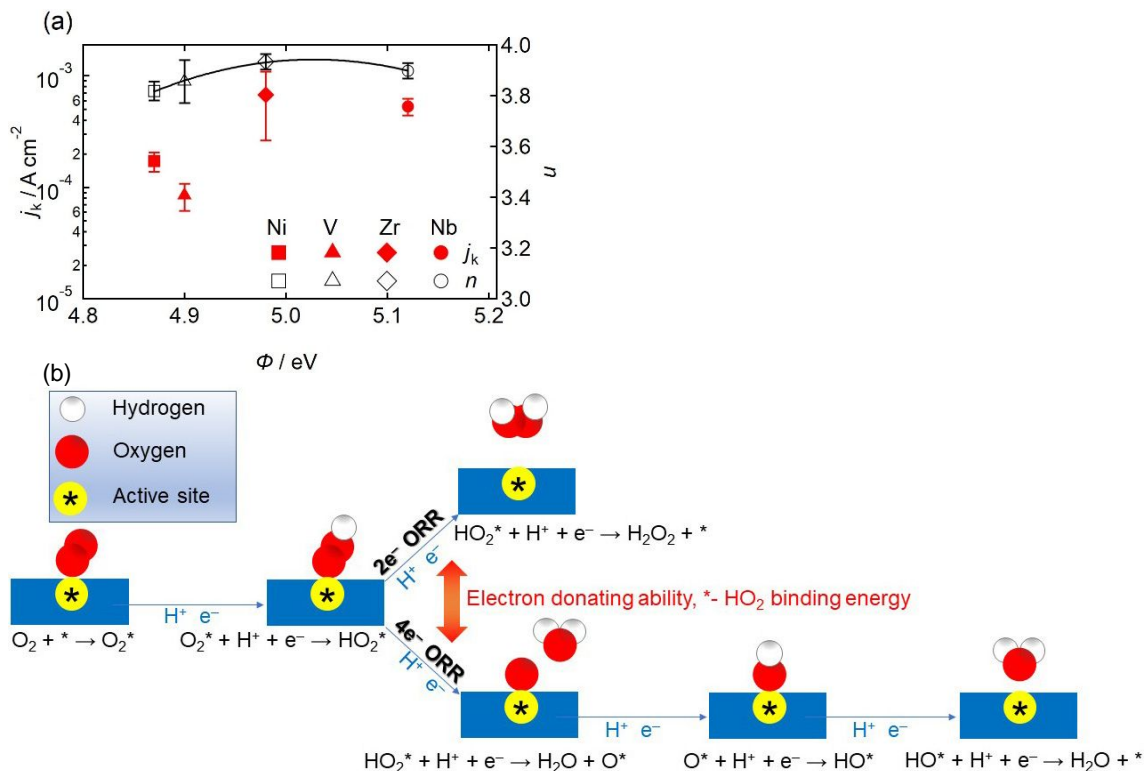


Figure 3 (a) Kinetic current density and number of electrons transferred per unit oxygen molecules versus the work function ( $j_k-\Phi$  and  $n-\Phi$  curves, respectively) obtained from four  $\text{Ti}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_x\text{N}_y$  catalysts, where  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ni}$  and  $\text{V}$ . (b) Two reaction pathways for the ORR on conventional catalysts.

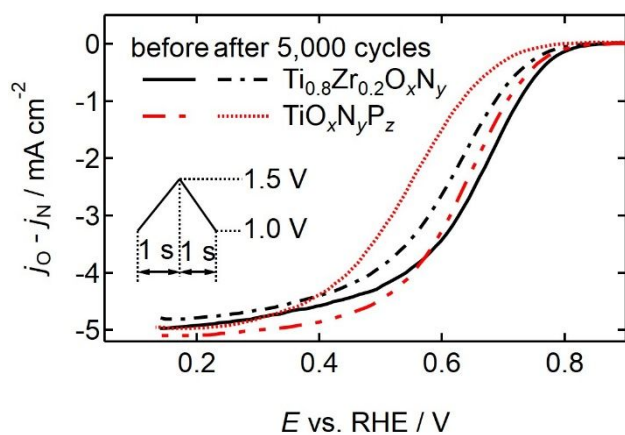


Figure 4 RDE voltammograms of the  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_x\text{N}_y$  catalyst before (solid curve) and after (dash-dotted curve) 5,000 potential cycles between 1.0 V and 1.5 V versus the RHE at  $0.5 \text{ V s}^{-1}$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution. For comparison, RDE voltammograms of the  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$  catalyst before (dash-double-dotted curve) and after (dashed curve) 5000 cycles are shown.

#### 参考文献

- [1] O. Gröger *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2605 (2015).
- [2] 日経エレクトロニクス, 2022.6, 73-77 (2022).
- [3] U. Eberle *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8780 (2012).
- [4] G. Zhang *et al.*, *Nano Energy*, **29**, 111 (2016).
- [5] M. Chisaka *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **9**, 611 (2019).
- [6] M. Chisaka, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, **20**, 15613 (2018)./M. Chisaka *et al.*, *ECS Electrochem. Lett.*, **1**, F4 (2012).
- [7] M. García-Mota *et al.*, *ChemCatChem*, **3**, 1607 (2011).
- [8] H. Xie *et al.*, *Nat. Energy*, **7**, 281 (2022)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mitsuharu Chisaka, Rong Xiang, Shigeo Maruyama and Hirofumi Daiguji	4. 巻 36
2. 論文標題 Twofold Effects of Zirconium Doping into TiN on Durability and Oxygen Reduction Reactivity in an Acidic Environment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 539 ~ 547
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.1c03210	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, Rong Xiang, Shigeo Maruyama and Hirofumi Daiguji	4. 巻 3
2. 論文標題 Efficient Phosphorus Doping into the Surface Oxide Layers on TiN to Enhance Oxygen Reduction Reaction Activity in Acidic Media	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 9866-9876
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c01576	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, Toshiyuki Abe, Rong Xiang, Shigeo Maruyama and Hirofumi Daiguji	4. 巻 24
2. 論文標題 Enhancement of Oxygen Reduction Reactivity on TiN by Tuning the Work Function via Metal Doping	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 29328-29332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP04326B	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 該当する
1. 著者名 千坂光陽	4. 巻 65
2. 論文標題 酸性雰囲気下・溶液中における酸窒化物系酸素還元触媒の作用	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 184-190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------