

機関番号 : 13904

研究種目 : 若手研究 (B)

研究期間 : 2009~2010

課題番号 : 21760154

研究課題名 (和文)

固体高分子形燃料電池カソードにおける非白金触媒の開発

研究課題名 (英文) Development of non-platinum catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cell cathodes

研究代表者

千坂 光陽 (CHISAKA MITSUHARU)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 20513310

研究成果の概要 (和文) :

含浸法を用いて作製したハフニウム酸化物担持カーボンを、アンモニア雰囲気下において熱処理(窒化処理)して、ハフニウム酸窒化物担持カーボン(HfO_xN_y-C)触媒を合成した。X線回折パターン、X線光電子分光スペクトル及び透過型電子顕微鏡画像より、ナノサイズの HfO_xN_y が市販のカーボンブラックである Vulcan XC-72 表面に分散していることが確認された。HfO_xN_y-C を 303 K の 0.1 mol dm⁻³ 硫酸中に浸漬し、溶解した Hf の質量を、誘導結合プラズマ発光分光分析により測定した。浸漬した HfO_xN_y-C に対する溶解した Hf の質量比は、浸漬時間が 24 時間程度の時点において 0.8–4.0 mg g⁻¹ の低いレベルで飽和した。その酸素還元反応 (ORR) 活性及び ORR レートは、サイクリックボルタモグラム及び回転ディスク電極ボルタモグラムを測定して評価した。HfO_xN_y-C は同条件で窒化処理した C に比べ高い活性及び低いターフェル勾配を示し、HfO_xN_y が酸素還元反応に対して活性を有していることがわかった。ORR 活性は窒化処理温度に最も依存した。1223K における窒化処理時間の増加により ORR レートは増加した。本研究では水素基準電極に対し、最高で 0.78 V の反応開始電位が得られた。これは白金担持カーボン触媒より 0.18 V 低い値であり、HfO_xN_y-C は固体高分子形燃料電池のカソード触媒として有望であると考えられる。

研究成果の概要 (英文) :

Highly stable carbon-supported hafnium oxynitride (HfO_xN_y-C) was synthesized by heating carbon-supported hafnium oxide, prepared using an impregnation method, under NH₃ gas in various conditions. X-ray diffraction patterns, X-ray photoelectron spectra, and field-emission transmission electron microscope images confirmed that HfO_xN_y nanoparticles were dispersed onto commercial carbon black, Vulcan XC-72. The stability of HfO_xN_y-C in 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄ at 303 K was evaluated by measuring the mass ratio of dissolved hafnium to immersed HfO_xN_y-C using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. It saturated at a low level of 0.8–4.0 mg g⁻¹ with increasing immersion time up to ~24 h. The oxygen reduction reaction (ORR) activity and rate were evaluated by obtaining cyclic voltammograms and rotating disk electrode voltammograms, respectively. The HfO_xN_y-C exhibited higher ORR activity and a lower Tafel slope than NH₃-treated C under identical conditions, demonstrating that HfO_xN_y is active toward ORR. The ORR activity most depended on the heating temperature. The ORR rate increased with increasing the heating time at 1223 K which could be due to the increased y in HfO_xN_y-C. The maximum onset potential for ORR was 0.78 V vs. standard hydrogen electrode, which is 0.18 V lower than that of carbon-supported platinum, demonstrating that HfO_xN_y is promising candidate for use as an ORR catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cell cathodes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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、非白金触媒、酸素還元反応、ハフニウム酸窒化物

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEMFC) は起動性に優れ、低温での作動が可能であることなどから小型・高効率エネルギー源として自動車用動力源等への応用が期待されている。しかしながら特に式1に示すカソードでの酸素還元反応速度が、アノードでの水素酸化反応速度に比べて著しく小さいため、カソード触媒層に多量の白金を必要とする。



これまで数多くの非白金触媒が開発されているが、未だ白金と同等または白金以上の触媒活性を有し、かつ白金以上の耐久性を有する触媒は開発されていない。

2. 研究の目的

本研究では、環境に優しく豊富な資源量をもつ非白金触媒を開発し、触媒層・MEAまで仕上げることを目的とする。文献調査の結果、これまで PEMFC カソード触媒として試験されたことのないものの酸性雰囲気中で十分安定である、ハフニウム酸窒化物に着目し、酸素サイトへの窒素の置換導入を行った。比表面積の大きい、実用可能な形態とするため、カーボンブラック表面にナノサイズで担持した。

3. 研究の方法

エタノールと水の混合溶媒にカーボンブラック Vulcan XC-72(C)を分散させたのち、塩化ハフニウムを加えて攪拌・超音波照射した。分散液を 363 K で乾燥させ、300 sccm の窒素ガスを供給した石英管状炉内において 1073 K で 2 時間保持して 20%(w/w) HfO_xN_y-C を得た。これを石英管状炉内において窒化処理温度 T で t 時間保持後 $25 K h^{-1}$ で 773 K まで冷却して $HfO_xN_y-C(T, t)$ を合成した。773 K 以上では 200 sccm のアンモニアを、773 K 未満では 1000 sccm の窒素を供給した。 $HfO_xN_y-C(1173 K, 12 h)$ 及び

$HfO_xN_y-C(1223 K, 50 h)$ を 1 mg ずつ $10 cm^3$ の $0.1 mol dm^{-3}$ 硫酸に浸漬し、Hf の溶解度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置

(ICP-AES,SPS1200A, SII)を用いて測定した。 HfO_xN_y-C の形態を、透過型電子顕微鏡 (TEM,JEM-2100F, JEOL)を用いて観察した。 HfO_xN_y-C 及び同条件で窒化処理した C の酸素還元活性を、窒素/酸素雰囲気 $0.1 mol dm^{-3}$ 硫酸中のサイクリックボルタモグラム

(CV) 測定により評価した。最高の活性を示した $HfO_xN_y-C(1223 K, 50h)$ をカソード触媒として、白金担持カーボンのアノード触媒として用いて膜電極接合体を作製し、単セル発電実験を行った。

4. 研究成果

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた観察の結果、約 5-20 nm 程度の範囲で直径にばらつきがあるものの、 HfO_xN_y が C 表面に担持されていることが示された。ICP-AES 測定結果を図 1 に示す。約 24 時間程度で溶解度が飽和し、PEMFC カソード雰囲気模擬した酸中でも安定であることがわかった。

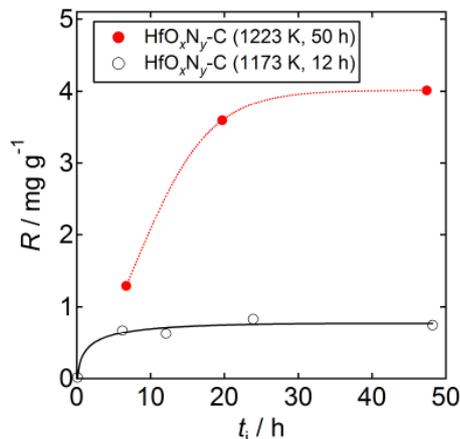


図 1 303 K において $0.1 mol dm^{-3}$ 硫酸に浸漬した HfO_xN_y-C に対する溶解した Hf の質量比-浸漬時間 ($R-t$) 特性

図2に $\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$ 及び同条件で窒化処理したCの ORR 電流-電位 $[(I_0 - I_N) - E]$ 特性を示す。 T 及び t にかかわらず $\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$ が C に比べ高い $|I_0 - I_N|$ を示し、 HfO_xN_y に酸素還元活性があることが初めてわかった。 $|I_0 - I_N|$ 値が $2 \mu\text{A}$ を超えた際の E をオンセット電位 E_0 と定義し、活性を評価した。 T 及び t の増加により E_0 は増加し、本実験条件では $\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$ (1223 K, 50 h) が最高の $E_0 = 0.78 \text{ V vs. SHE}$ を示した。また単セル発電実験の結果、PEMFC カソード触媒として機能することが実証された。

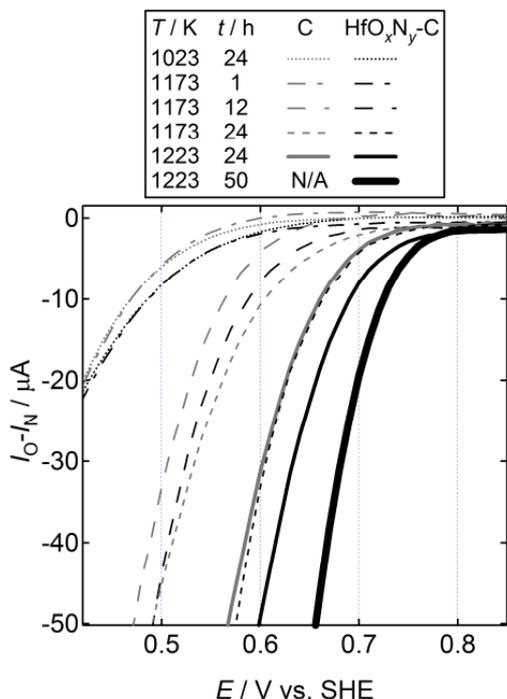


図2 $\text{HfO}_x\text{N}_y\text{-C}$ 及び同条件で窒化処理したCの ORR 電流-電位 $[(I_0 - I_N) - E]$ 特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. Mitsuharu Chisaka, Tomohiro Iijima, Tatsuro Yaguchi, and Yoji Sakurai, "Carbon-supported hafnium oxynitride as cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells," *Electrochimica Acta*, 査読有, (2011) in press doi:10.1016/j.electacta.2011.02.084.
2. Mitsuharu Chisaka, Tomohiro Iijima, Akira Tomita, Tatsuro Yaguchi, and Yoji Sakurai, "Oxygen reduction reaction activity of Vulcan XC-72

doped with nitrogen under NH_3 gas in acid media," *Journal of the Electrochemical Society*, 査読有, 157, B1701-B1706 (2010).

[学会発表] (計6件)

1. Mitsuharu Chisaka, Tomohiro Iijima, Tatsuro Yaguchi, and Yoji Sakurai, "Carbon-supported hafnium oxynitride as cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells," 219th the Electrochemical society meeting, 査読有, #552, Montreal, Canada (May 3, 2011).
2. Mitsuharu Chisaka, Tomohiro Iijima, Akira Tomita, Tatsuro Yaguchi, and Yoji Sakurai, "Oxygen reduction reaction activity and durability of nitrogen doped Vulcan XC-72 as a support material in polymer electrolyte membrane fuel cell cathodes," 61st annual meeting of the international society of electrochemistry, 査読有, s04-P-046, Nice, France (Sep. 27, 2010).
3. 千坂光陽、鈴木雄太、飯島友広、櫻井庸司、"固体高分子形燃料電池カソードにおけるハフニウム酸窒化物担持カーボン触媒の合成方法に関する研究、" 第18回燃料電池シンポジウム、査読有、タワーホール船堀、(2011年5月19日)
4. 千坂光陽、飯島友広、矢口達郎、鈴木雄太、櫻井庸司、"ハフニウム酸窒化物担持カーボンの酸素還元活性、" 電気化学会第78回大会、査読有、3A25、横浜国立大学、(2011年3月31日)
5. 飯島友広、千坂光陽、富田輝、矢口達郎、櫻井庸司、"窒化処理した Vulcan XC-72 の酸素還元活性に関する研究、" 第51回電池討論会、査読有、1F07、愛知県産業労働センター、(2010年11月9日)
6. 千坂光陽、飯島友広、富田輝、矢口達郎、櫻井庸司、"アンモニア雰囲気下で熱処理した Vulcan XC-72 の触媒活性及び固体高分子形燃料電池カソードへの応用、" 電気化学会第77回大会、査読有、3H17、富山大学、(2010年3月31日)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cec.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

千坂光陽 (CHISAKA MITSUHARU)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20513310

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：