

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 3 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420132

研究課題名(和文)非アンモニア雰囲気で作成する炭素フリー非白金触媒の開発

研究課題名(英文)Development of non-platinum carbon-free catalyst without the use of ammonia gas pyrolysis

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)は、有害な排出ガスが無い次世代自動車用動力源として期待されてきました。2014年12月には国内で、2015年からは欧米諸国でもPEFC駆動の乗用車が一般販売され始めましたが、年間の生産台数は数千台にとどまっています。その正極に多量に用いられている白金-コバルト触媒の希少性と、炭素担体の低耐久性がPEFC本格普及への障壁となり得ます。本研究では炭素担体を用いない酸化チタンベースの非白金触媒を開発し、従来は白金の1/1000程度しか得られなかった電流密度を、初めて白金と同レベルまで向上させました。

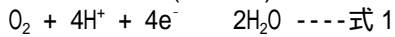
研究成果の概要(英文)：Cathode catalysts without platinum group metals (PGMs) or carbon supports can reduce the price of polymer electrolyte fuel cells in automobiles, making them commercially competitive. In this paper, an inexpensive and PGM-free catalyst; i.e., amorphous nitrogen-doped TiO₂-shell on TiN-core was synthesized without carbon support. While existing PGM-free all-oxide catalysts without carbon support have shown moderate current densities (at the order of $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), the current density of this new catalyst is three orders of magnitude higher. Replacing commercial carbon support by hydrothermally synthesized Ti407 significantly enhanced the activity to be close to that of carbon-supported platinum. Although its conductivity and surface area were not sufficient for an accurate evaluation of its activity, these new results demonstrate the possibility of high-performance non-PGM catalysts without carbon supports.

研究分野：熱工学、電気化学

キーワード：固体高分子形燃料電池 カソード 酸化チタン

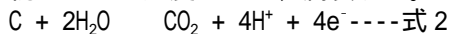
1. 研究開始当初の背景

起動性に優れた小型/軽量である固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) は、特にバスやトラックなどの大型車もしくは長距離を移動する乗用車の動力源として期待されてきた [U. Eberle and R. von Helmolt, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 689 (2010)]. しかしながら強酸雰囲気 (pH < 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。



本研究開始後の 2014 年 12 月に、PEFC 駆動の燃料電池乗用車 (セダントタイプ) が一般販売された。その白金使用量は公開されていないが、同業他社の推定では少なくとも一台当たり 22-38g であるとされている [O. Gröger *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2605 (2015)]. 2015 年における世界の白金生産量は 178 トンであり、これを全てセダントタイプの燃料電池車に使ったとしても生産台数は高々 869 万台に留まる。一方大型車を含めた 2015 年の世界自動車生産台数は 9080 万台に上り、燃料電池車販売メーカーからも、本格普及に向けてはより一層の白金使用量低減が必要であると報告されている [T. Yoshida and K. Kojima, *ECS Interface*, **24**, 45 (2015)].

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。



本研究開始当初までに開発されてきたほぼ全ての非白金触媒は、多数の欠陥を有するグラファイトを利用しており、炭素を利用しないごく少数の例外的な触媒からは、燃料電池車で利用される電位域 (0.6-1.0 V vs. RHE) で高々 $\mu\text{A cm}^{-2}$ オーダーの電流密度しか得られていなかった。

2. 研究の目的

PEFC 本格普及への二大障壁である触媒の資源量ならびに担体の耐久性に関する課題を同時に材料レベルで解決することを見据え、白金触媒と炭素担体双方を用いない酸化物系触媒を開発する。シンプルかつ触媒機能評価が容易な TiO_xN_y - TiO_x ナノ粒子触媒の合成方法を確立し、0.8 V vs. RHE の高電位で 300Acm^{-3} の体積電流密度を得ることを目的としていた。

3. 研究の方法

窒素・フッ素同時置換型 TiO_2 光触媒の合成方法である簡易燃焼法 [G. Wu *et al.*, *Nanotechnol.*, **21**, 085701 (2010)] を燃料電池向けに改良して、フッ素フリー TiO_xN_y 触媒を合成した。担体、窒素源ならびにチタン源

を塩酸溶液中で加熱しながら攪拌し、乾燥後に窒素流通下の石英管状炉で熱処理した。本研究の最終目的は炭素担体を用いずに 0.8 V vs. RHE で 300Acm^{-3} の体積電流密度を得ることであるが、最初にカーボンブラック (Vulcan Xc-72, Cabot Co.) を用いて、主に以下のパラメータが触媒活性に与える影響を重点的に探索した。

- (1) チタン源
- (2) 窒素源
- (3) 窒素源の添加量 (窒素原子の置換導入量 y)
- (4) 熱処理温度
- (5) 熱処理時間

上記パラメータを触媒活性に対して最適化したうえで、水熱法経由で作製した導電性酸化物 Ti_4O_7 ファイバ (千坂光陽, 特開 2017-43521) を担体として用い、 TiO_xN_y 触媒を合成した。さらにこれを利用して膜電極接合体を作製し、水素・酸素供給下での発電実験を実施した。

また活性発現の要因を解明するため、担体フリーの TiO_xN_y 触媒と ZrO_xN_y 触媒も合成・評価した。

4. 研究成果

本研究では尿素、メラミン、アデニン、塩化アンモニウムを窒素源として検討したが、尿素を用い TiO_2 に対する質量比を 100 とした場合に活性が最大化した。尿素は炭化して触媒に残存した場合に、低電位で活性を示す可能性がある [J. P. Dodelet *et al.*, *Electrocatalysis in Fuel Cells*, Springer, London (2013) p. 271]。担体を用いずに合成した TiO_xN_y 触媒と、 ZrO_xN_y 触媒の回転電極ボルタモグラムを Figure 1 に示す。これらは同条件で合成・活性評価をしており、違いは金属源のみである。もし尿素由来の炭素成分が活性種であれば、これら二種類の触媒は同じ特性を示すべきである。しかしながら ZrO_xN_y 触媒からは全く活性が得られず、炭素成分由来の活性が無いことが示された。また TiO_xN_y 触媒からは炭素担体フリーの非貴金属触媒として既報 [A. Ishihara *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, F603 (2016)] より三桁高いオーダーの電流密度が得られた。

Ti_4O_7 を担体として利用し、 TiO_2 に対する質量比ならびに温度・時間などの合成条件と電極における電解質量を最適化した TiO_xN_y 触媒の回転電極ボルタモグラムと単セル発電特性を Figure 2 に示す。硫酸溶液中において市販されている Pt-C 触媒と同等の限界電流密度が TiO_xN_y 触媒から得られた。またカーボンブラックを担体として利用した TiO_xN_y -C 触媒と比べても、大幅に活性は向上した。限界電流密度の半値が得られる電位 (半波電位) で比較すれば、Pt-C 触媒よりわずかに 0.15 V 低く、炭素担体フリーの酸化物触媒として他の報告例と比較しても最高の活性が得られた。本実験結果と Figure 1 より、本触媒表

面で反応が進行しているサイト（活性点）は炭素担体ならびに尿素由来の炭素成分ではなく TiO_xN_y 触媒であると考えられる。単セル発電特性から開回路電圧は 0.93 V であり、硫酸溶液中のみならず PEFC カソードにおいても、酸素還元触媒として機能することが示された。本触媒の X 線回折パターン、紫外・可視ラマン分光スペクトルならびに X 線光電子分光スペクトルから、その表面層は窒素原子が置換導入されたルチル型 TiO_2 とアモルファス相の混相であり、内部は TiN 相であることがわかった。

著者らは TiO_2 相の酸素サイトへ置換導入された窒素原子の電荷補償のために生成する酸素欠損が、酸素還元反応の活性点として機能することを提案してきた。走査型トンネル顕微鏡による観察の結果、ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 面上の酸素欠損へ、酸素分子が吸着・解離するという報告もある [Y. Du *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2649 (2008)]。Du らの報告で使われた実験環境は室温ではあるが酸性雰囲気ではなく、単純に硫酸溶液中や PEFC カソードでの酸素還元反応機構に関連付けることはできない。しかしながら酸性雰囲気においても、酸素還元反応の第一ステップである酸素分子の吸着サイトとして、酸素欠損が機能していることはあり得る。本仮説を検証するには、酸素欠損サイトの特定や酸素欠損数の定量化が必要不可欠である。これらの研究項目を汎用実験機のみで実施するのは困難だが、国内外の研究機関と協力して進める計画を立てている。

Figure 3 に触媒層における電解質の質量分率 χ_N が活性に与える影響を示す。 χ_N の増加により活性が単調に低下した。触媒の導電率

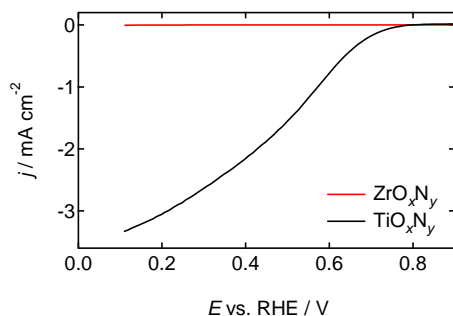


Figure 1. Rotating disk electrode (RDE) voltammograms of TiO_xN_y and ZrO_xN_y catalysts synthesized without supports at 900°C. The scans were performed with a rotation speed of 1500 rpm at a scan rate of 5 mV s^{-1} in 0.1 mol dm^{-3} H_2SO_4 . The catalyst loading, m , and mass fraction of Nafion in the catalyst layer, χ_N values were fixed at 1 mg cm^{-2} and 0.3, respectively. No carbon was added to the catalyst layers. The current density was background-corrected.

が低いこともしくは比表面積が小さいことにより、少量の電解質を添加しても正確な活性評価ができないことを示している。 $\chi_N = 0$ の触媒層においてさえも、活性を過小評価している可能性がある。また高活性種のスクリーニングを目的とした硫酸溶液中での活性評価時には、プロトン輸送が律速段階とならないが、PEFC カソードではプロトン輸送のための電解質添加が不可欠である。上述の酸素欠損サイト探索に加え、導電率・比表面積の向上が本触媒の性能向上に必要不可欠であると考えられ、現在新たな研究課題として科

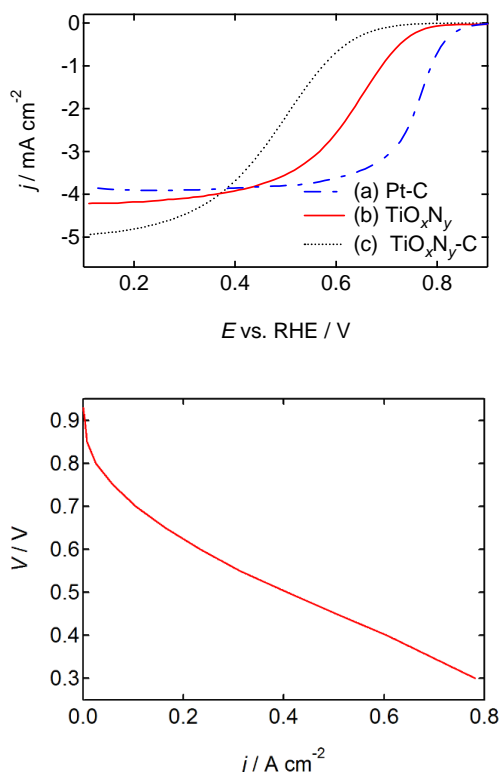


Figure 2. (Top) RDE voltammograms of (a) commercial Pt-C (36.7% w/w platinum) at $m = 1 \text{ mg cm}^{-2}$ and $\chi_N = 0.3$, (b) TiO_xN_y after optimized N_2 -pyrolysis at 1000°C with Ti_4O_7 supports at $m = 2 \text{ mg cm}^{-2}$ and $\chi_N = 0$ and (c) $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{-C}$ after optimized N_2 -pyrolysis at 900 °C with Ti_4O_7 supports at $m = 1 \text{ mg cm}^{-2}$ and $\chi_N = 0.3$. The other conditions were identical to those of Figure 1. (Bottom) A cell voltage versus current density ($V-j$) curve of a single cell with membrane electrode assembly using TiO_xN_y at the cathode ($m = 11 \text{ mg cm}^{-2}$) and Pt-C at the anode (0.65 mg cm^{-2}). The flow rate for both H_2 and O_2 was 500 sccm whereas the back pressures (gage) were 0.2 MPa and 0.3 MPa for anode and cathode, respectively. The membrane was NR-211.

学研究費補助事業の支援を受けて取り組んでいる。

本触媒合成に利用している簡易燃焼法では、最初に触媒原料を水中で混合し、酸化チタンの粒径をナノメートルオーダーに制御することを目的として、水酸化物が形成するとされる $\text{pH} < 1$ となるよう塩酸を添加してから加熱している。塩酸の濃度が X 線光電子分光スペクトルから算出した表面組成と活性に与える影響を、Figure 4 に示す。その濃度を $0.5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{M})$ 以上にするこで、窒素原子の導入量が増加し、活性が最大化することがわかった。これらの $\text{N} 1s$ スペクトルから、導入された窒素の大部分は TiO_2 相の酸素サイトを置換しており、その電荷補償のため酸素欠損が生じていることを示唆している。また TiN 相の面積比は塩酸の濃度に依存せず、概ね 20% 以下であることがわかった。

本研究の最終目的は、 300 A cm^{-3} の体積電流密度を 0.8 V で得ることである。前頁 Fig. 2 に示した発電特性は、ガス拡散層に触媒スラリーを塗布後、電解質膜にホットプレスして作製した膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly, MEA) を用いて得たものである。体積電流密度を得るには、MEA の断面から触媒層厚みを測定する必要がある。しかしながら本製法で作製した MEA にダメージを与えず、触媒層厚みを変化させることなくありのままの断面を形成することができなかった。また触媒層とガス拡散層の境界を判別することも難しく、定量的な測定に至らなかった。そこで次善策として、グラッシカーボン電極上に触媒層を形成し、走査型電子顕微鏡を用いて厚みのオーダーだけでも測定することを試みた。電子線を照射している間に触媒層の端部が膨れて触媒層厚みが増してしまい、これも定量的な測定には至らなかった。定量的な厚み測定のため、MEA 作製方法から再検討する必要がある。また Figure 2, 4 から発

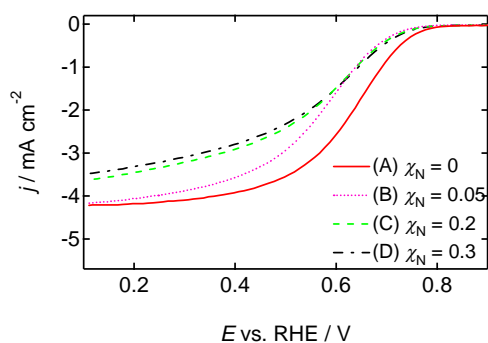


Figure 3. RDE voltammograms of TiO_xN_y catalyst after optimized pyrolysis at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h under flowing N_2 gas, for four different mass fractions (χ_{N}) of Nafion in the catalyst layers: (A) 0, (B) 0.05, (C) 0.2 and (D) 0.3. The m was 2 mg cm^{-2} and the other conditions were identical to those of Figure 1.

電特性を取得した触媒よりも硫酸溶液中で高性能を示す触媒が合成できており、これらの発電特性取得を予定している。Pt-C 触媒を用いた触媒層においても、反応サイトである白金粒子への酸素・プロトン輸送と生成水の排出に起因する過電圧は無視できず、これらを考慮した電解質の添加量 [M. Uchida *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2245 (1996)] や、触媒スラリー作製時に添加する溶媒 [M. Chisaka *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1218 (2010)] 等による触媒層構造の最適化は必要不可欠である。本研究課題で合成した触媒は、その合成条件 (2 頁 (1)-(5)) はある程度最適化したものの、これを利用した触媒層の発電性能に対する構造最適化は未実施である。今後の課題として、引き続き取り組む予定である。

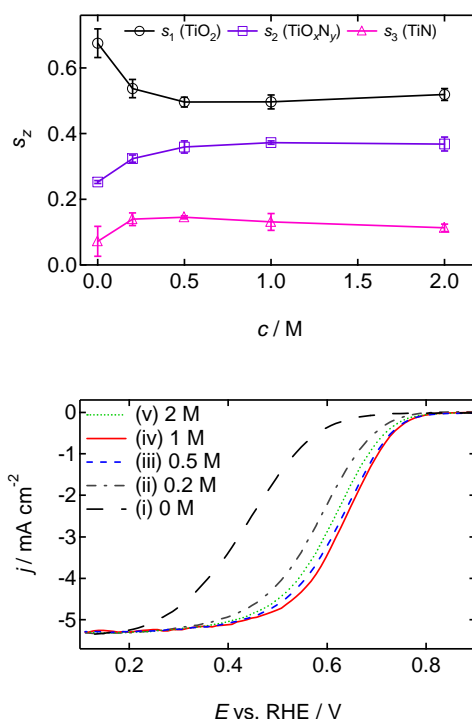


Figure 4. (Top) Area fraction of TiO_2 , TiO_xN_y and TiN calculated from X-ray photoelectron $\text{Ti} 2p$ spectra versus HCl concentration in the precursor dispersion ($s_z - c$) curve of support-free TiO_xN_y catalysts and (bottom) the RDE voltammograms after optimizing the N_2 -pyrolysis temperature. The m was 2 mg cm^{-2} and the other conditions were identical to those of Figure 1.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

[1] Mitsuharu Chisaka^{*}, Yuta Ando, Yusuke Yamamoto and Noriaki Itagaki, "A Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes," *Electrochimica Acta*, **214**, 165-172 (2016).Invited. 査読有

[2] 千坂光陽

"酸化チタン系酸素還元触媒 ~特徴、開発の現状・課題と将来像~" *MATERIAL STAGE*, **16**, 18-25 (2016).Invited. 査読無

[3] Mitsuharu Chisaka^{*}, Yuta Ando and Noriaki Itagaki, "Activity and Durability of the Oxygen Reduction Reaction in a Nitrogen-Doped Rutile-Shell on TiN-Core Nanocatalysts Synthesised via Solution-Phase Combustion,"

Journal of Materials Chemistry A, **4**, 2501-2508 (2016). 査読有

[4] Mitsuharu Chisaka^{*} and Noriaki Itagaki,

"Evaluation and Enhancement of the Oxygen Reduction Reaction Activity on Hafnium Oxide Nanoparticles Assisted by L(+)-lysine,"

Electrochimica Acta, **201**, 279-285 (2016).Invited. 査読有

[5] Mitsuharu Chisaka^{*}, Yuta Ando, and Hirokazu Muramoto,

"Facile Combustion Synthesis of Carbon-Supported Titanium Oxynitride to Catalyse Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media,"

Electrochimica Acta, **183**, 100-106 (2015). 査読有

〔学会発表〕(計 13 件)

[1] 千坂光陽,

"チタン系酸素還元触媒：固体高分子形燃料電池カソードの脱白金と脱炭素担体化," 電気化学会東北支部第 29 回東北若手の会, 青森市 南部屋・海扇閣, 2016 年 11 月. 招待講演

[2] 板垣威亮, 山本悠介, 千坂光陽

"チタン酸窒化物触媒の酸素還元活性向上と活性点解明に関する研究," 電気化学会東北支部第 29 回東北若手の会, 青森市 南部屋・海扇閣, 2016 年 11 月. 査読無

[3] Mitsuharu Chisaka, Yusuke Yamamoto and Noriaki Itagaki,

"Key Factors to Display Oxygen Reduction Reaction Activity on Support-free Group 4 Oxynitride Catalysts in Acidic Media,"

Pacific RIM meeting on Electrochemical and Solid State Science 2016, Honolulu, U.S.A., Oct 2016. 査読有

[4] 千坂光陽,

"固体高分子形燃料電池カソードにおける酸窒化物系酸素還元触媒," 第 118 回触媒討論会, 岩手大学, 2016 年 9 月. 招待講演

[5] Mitsuharu Chisaka, Noriaki Itagaki and Yusuke Yamamoto,

"Active Site for Oxygen Reduction Reaction on Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride Catalysts in Acidic Media," 67th International Society of Electrochemistry meeting, The Hague, The Netherlands, Aug 2016. 査読有

[6] Mitsuharu Chisaka, Yuta Ando, Yusuke Yamamoto and Noriaki Itagaki,

"Group 4 Metal Oxynitride Nanocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media," 228th Electrochemical Society Meeting, San Diego, U.S.A., May 2016. 査読有

[7] Mitsuharu Chisaka,

"Group 4 Metal Oxynitride Catalysts With and Without Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes," EMN meeting of Fuel Cells 2016, Jeju, Republic of Korea, May 2016. 招待講演

[8] Mitsuharu Chisaka,

"Nano-Titanium Oxynitride Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media" 2nd International Symposium on Nanoparticles/Nanomaterials and Applications, Costa de Caparica, Portugal, Jan 2016. 招待講演

[9] 千坂光陽,

"IoT 社会を支える分散エネルギー技術：固体高分子形燃料電池の技術動向" 電子情報通信学会東北支部学術講演会, 八戸工業大学, 2015 年 11 月. 招待講演

[10] Mitsuharu Chisaka, Hirohito Sasaki, and Noriaki Itagaki,

"Evaluation of the Oxygen Reduction Reaction Activity of Nano-Oxynitride Catalysts with Conventional Electrochemical Techniques"

17th International Society of Electrochemistry topical meeting, Saint-Malo, France, Jun 2015. 査読有

[11] Mitsuharu Chisaka, Yuta Ando, Yusuke Yamamoto, and Hirokazu Muramoto

"Heteroatom-doped Titanium Oxide-Carbon Nanocomposites to Catalyse Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes"

Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sitges, Spain, Mar 2015. 査読有

[12] Yuta Ando, Hirokazu Muramoto, and Mitsuharu Chisaka

"Facile Combustion Synthesis of Carbon-Supported Titanium Oxynitride to Catalyze Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media,"

10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies, Okinawa, Japan, Oct 2014.

査読有

[13] Mitsuharu Chisaka, Yuta Ando, Yusuke Yamamoto, and Hirokazu Muramoto,

"Effect of Synthesis Route and Heteroatom Doping on Oxygen Reduction Reaction Activity of Titanium Oxide in Acid Media"

10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies, Okinawa, Japan, Oct 2014.

査読有

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eit.hirosaki-u.ac.jp/~chisaka/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

干坂 光陽 (Chisaka, Mitsuharu)

弘前大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20513310