

ルチル型チタン酸窒化物触媒を用いた 固体高分子形燃料電池正極の創製

弘前大学 大学院理工学研究科 理工学部自然エネルギー学科併任 千坂光陽

Creation of Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes
with Nitrogen Doped Rutile TiO₂

Mitsuharu Chisaka

Department of Sustainable Energy, Hirosaki University

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) は、自動車用動力源として期待されている。白金族金属と炭素担体をいずれも用いない PEFC 正極触媒は、燃料電池車の価格を下げ、その本格普及を推進する可能性がある。しかしながらこれまで報告されてきた白金族金属と炭素担体を用いない全酸化物触媒からは、高々 μAcm^{-2} オーダーの電流密度しか得られなかった。本研究では炭素担体を用いずに、ルチル型チタン酸窒化物触媒を合成し、従来触媒より三桁高い電流密度が得られた。市販されているカーボンブラックを、水熱法経路で合成した Ti_4O_7 ファイバに置き換えることにより、白金担持カーボン触媒に迫る活性が得られた。窒素フリーの酸化物系触媒における活性点として考えられてきた酸素欠陥が、本触媒でも活性点形成に必要な不可欠であることがわかった。さらに5価のリニウム原子を置換導入することにより新たな活性点が発現し、質量活性は2倍以上増加した。

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. However, existing PGM-free all-oxide catalysts without carbon support have shown moderate current densities at the order of μAcm^{-2} . In this study, nitrogen-doped rutile TiO₂ catalysts were synthesized without carbon supports to exhibit the current density which is three orders of magnitude higher. Replacing commercial carbon support by hydrothermally synthesized Ti_4O_7 significantly enhanced the activity to be close to that of carbon-supported platinum. An oxygen vacancy, which has been believed to be an active site for nitrogen-free oxide catalysts was revealed necessary to form active site (s) on this novel nitrogen-doped rutile catalyst. Phosphor atoms were further doped into the rutile TiO₂ to produce another new active sites without alternating the number of oxygen vacancy. The ORR mass activity was successfully enhanced by more than double with P⁵⁺-doping.

1. はじめに

自動車からの排出ガスに対する規制が世界中で強化されつつあり、今後数十年で運輸部門の電動化が急速に進むと考えられている。電動車として二次電池駆動の電気自動車と、PEFC を動力源とする燃料電池車が期待されている。電気自動車に対し燃料電池車は、500 km 以上の長距離走行やバス・トラック等の高負荷運搬に優位である [1]。水素を利用す

るセダンタイプの燃料電池車が2014年12月に国内で、翌2015年には米国、ドイツなどで相次いで一般販売されたが、その生産台数は業界で年間数千台に留まる。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、現状は多量の白金-コバルトナノ粒子触媒を付着(担持)したカーボンブラック(PtCo/C)が使われている。



カーボンブラックは安価で導電率が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に示す反応が生じ腐食するため、現在はシステムレベルで正極電位を制御している。



厳しいPEFC正極の動作環境に耐える白金代替触媒の種類は非常に少なく、過去十年に出版された論文の9割超は所謂Fe-N-C系材料について報告している。同触媒は白金に迫る非常に高い初期特性を示すが、燃料電池車の起動停止時において、式2により体積の大部分を占める炭素成分が酸化し、完全に触媒活性を失う[2]。一方炭素担体を利用しない非白金触媒からは、高々白金触媒の1/1000程度の電流密度しか報告されていなかった[3]。本研究では白金触媒と炭素担体をいずれも利用しない触媒として、酸化チタンの酸素サイトへ窒素原子を置換導入したチタン酸窒化物(TiO_xN_y)触媒を合成し、初めてPEFC正極での発電実証実験を実施した。

2. 実験方法

2.1 Ti_4O_7 担体の合成

二酸化チタン(P25, Degussa Co.)を 10mol dm^{-3} の水酸化ナトリウム溶液中にて72時間攪拌しながら、テフロン内筒製のオートクレーブを利用し 150°C で水熱処理した。サンプルから十分にナトリウムを除去するまで酸洗浄し、乾燥後に 1050°C で6時間、水素・アルゴン混合ガス流通下の石英管状炉で熱処理して導電性酸化物 Ti_4O_7 を得た。

2.2 触媒合成

近年著者らが報告した簡易燃焼合成法[4]において利用していたカーボンブラックに代えて、 Ti_4O_7 を担体として用いた TiO_xN_y 触媒ならびに担体を一切用いない触媒を合成した。チタン源に TiF_4 もしくは $\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を、窒素源には尿素を利用した。また当初計画にはなかったものの、窒素とリンを共置換した $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ 触媒もリン酸を利用して合成した。チタンに対するリンの原子比 R_p は0から1の範囲とした。

2.3 評価方法

透過型電子顕微鏡法、X線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)法、X線回折(X-ray diffraction, XRD)法ならびにラマン分光法を用いて形態、化学結合状態、バルクならびに表面の結晶構造を評価した。窒素または酸素雰囲気とした 0.1mol dm^{-3} 硫酸溶液で回転ディスク電極(Rotating disk electrode, RDE)ボルタモグラムを取得し、各雰囲気下で得られた電流値の差分を酸素還元電流とみなして活性を評価した。本稿ではすべての電位を可逆水素電極(Reversible hydrogen electrode, RHE)基準で示す。また高活性を示

した TiO_xN_y 触媒ならびに $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ 触媒を利用して膜電極接合体を作製し、単セル発電実験を行った。

3. 結果と考察

3.1 Ti_4O_7 担体を用いた TiO_xN_y 触媒の合成条件最適化(発表論文、著書1-4)

触媒合成温度、時間ならびに担体の質量分率を触媒活性に対して最適化した。合成温度が触媒活性と化学状態に与える影響を、Fig. 1 と 2 にそれぞれ示す。最も高活性化した 1000°C で、XPS Ti 2p スペクトルにおける 457 eV 近傍のサテライトピークの面積比も最大

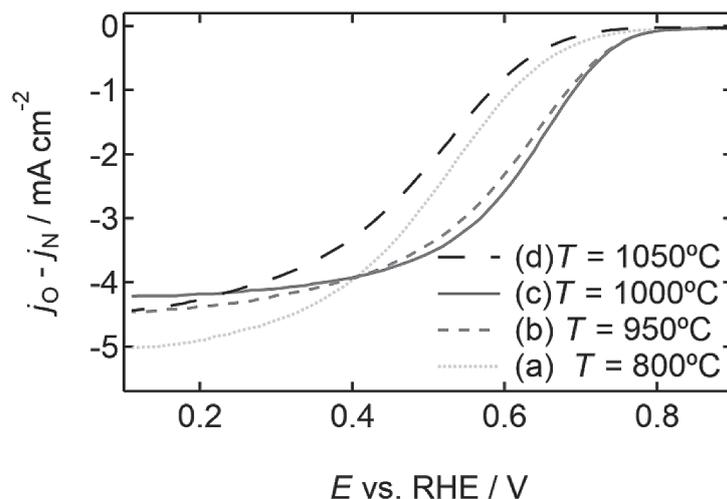


Fig. 1 RDE voltammograms of TiF_4 -derived TiO_xN_y catalysts prepared by pyrolysis at four different temperatures: (a) 800°C , (b) 950°C , (c) 1000°C , and (d) 1050°C . The scans were performed in N_2 and O_2 atmospheres, with the rotation speed of 1500 rpm at a scan rate of 5 mV s^{-1} in $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$. The catalyst loading was 2.00 mg cm^{-2} .

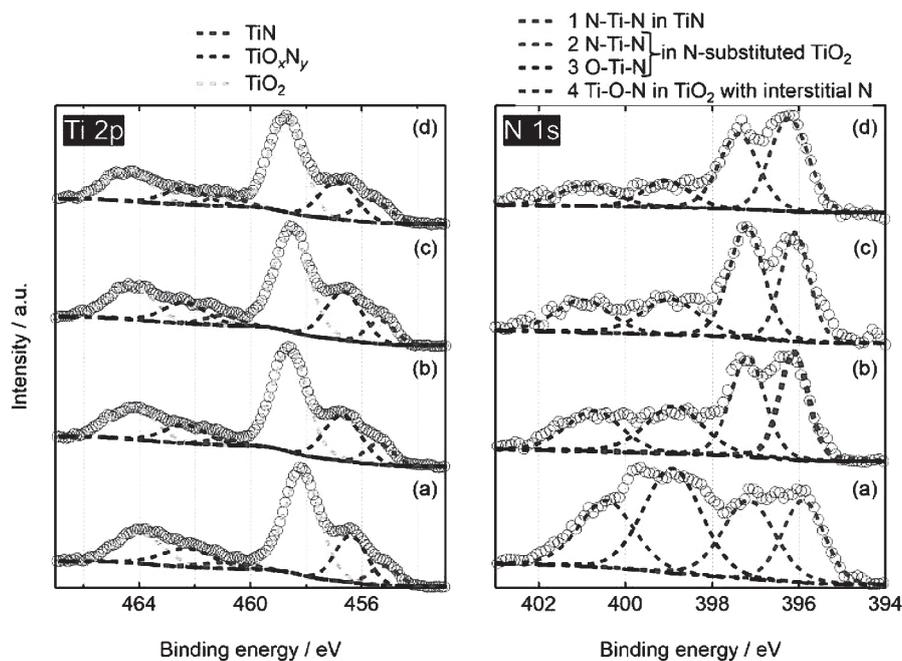


Fig. 2 X-ray photoelectron Ti 2p and N 1s spectra of TiO_xN_y catalysts prepared by pyrolysis at four different temperatures: (a) 800°C , (b) 950°C , (c) 1000°C , and (d) 1050°C .

化し、酸化チタン相へ窒素原子が導入されたことが示唆された [5]。XPS N 1s スペクトルより、1000°Cでは 397 eV 近傍のピーク面積が最大化し、導入された窒素原子は主に酸化チタン相の酸素原子を置換したと考えられる [6]。初めて炭素担体を用いない非白金触媒より、従来触媒 [3] と比べ三桁高い mA cm^{-2} オーダーの幾何電流密度が硫酸溶液中で得られた。カーボンブラックに担持した TiO_xN_y 触媒 [4] と比べても、0.15 V 高い半波電位が得られた。

3.2 活性点の探索(発表論文、著書5,6)

本研究では触媒の窒素源として尿素を利用したが、これが炭化して触媒に残存した場合に低電位で触媒活性を示す可能性がある [7]。担体を用いずに TiF_4 と尿素から合成した触媒ならびに Ti_4O_7 担体と尿素から合成した触媒の RDE ボルタモグラムを Fig. 3 に示す。仮に尿素由来の炭素成分が活性点であれば、これら二つの触媒は同条件で合成したため、同じ活性を示すはずである。しかしながら Ti_4O_7 担体と尿素から合成した触媒からは一切活性が発現せず、炭素成分が残存していても活性や導電性がないことが示された。Fig. 1 に示す触媒は TiF_4 、 Ti_4O_7 ならびに尿素から合成しており、同触媒の活性点は担体ではなく TiF_4 由来であることが示された。その XRD パターン、ラマン分光スペクトルならびに XPS スペクトルより、導電性窒化物 TiN 表面に形成されたルチル型 TiO_2 相に窒素原子が置換導入されていることがわかった。 TiO_2 相には酸素欠陥が生成しており、活性発現に必要不可欠であることが解明された。

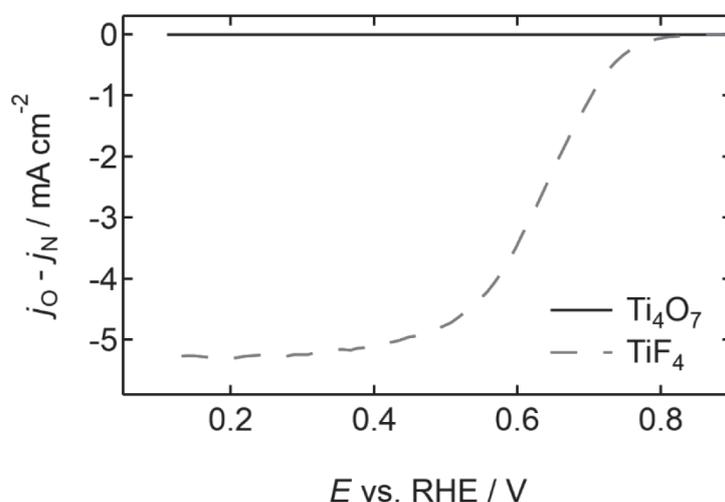


Fig. 3 RDE voltammograms of TiF_4 - and Ti_4O_7 -derived TiO_xN_y catalysts synthesized under identical conditions. The scans were performed in N_2 and O_2 atmospheres, with the rotation speed of 1500 rpm at a scan rate of 5 mV s^{-1} in $0.1\text{-mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$. The catalyst loading was 2.00 mg cm^{-2} .

3.3 リン・窒素共置換による高活性化(発表論文、著書7)

前項までに示した TiO_xN_y 触媒の高比表面積化ならびに高活性化のため、リンをルチル型酸化チタン相のチタンサイトへ置換導入した。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 が形成され、 TiO_xN_y 触媒の活性発現に必要な酸素欠陥の

数は R_p によらず同等であることがわかった。アルゴンスパッタリングを併用した XPS 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、XRD パターンのピークシフトからチタンサイトへ P^{5+} が置換導入されたと考えられる。窒素とチタンの化学状態は R_p に依存しなかった。 R_p が触媒活性に与える影響を Fig. 4 に示す。アナターゼ型酸化チタン光触媒の導電率が、リン置換により向上することは報告されている [8]。本触媒でも同様にリン置換による導電率向上もしくは P^{5+} 由来の新しい活性点発現により、従来の 2.00 mg cm^{-2} (Fig. 1, 3) と比べ半値以下の大幅に低い触媒使用量で活性が向上した。発電実験を行っても本触媒が最も高い性能を示し、申請書に記載した目標値 (0.8 V において 300 A/cm^3) を超えた。膜電極接合体における触媒層構造の最適化により、さらなる性能向上が見込まれており、現在は合成量のスケールアップに取り組んでいる。

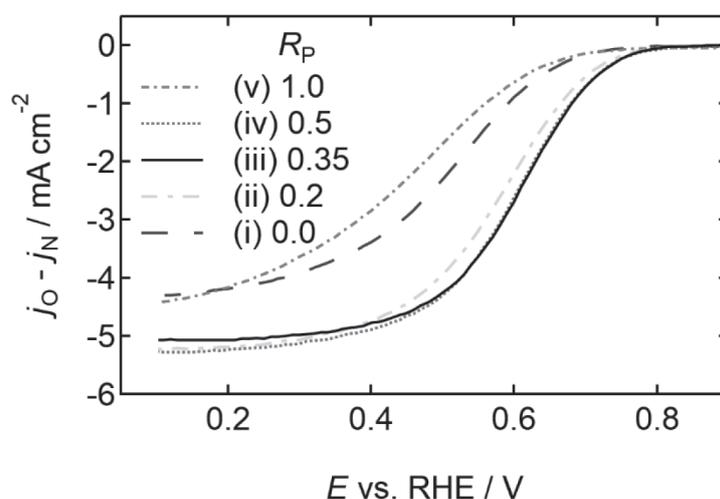


Fig. 4 RDE voltammograms of phosphor and nitrogen co-doped rutile TiO_2 on TiN catalysts with five different R_p (i) 0.0, (ii) 0.2, (iii) 0.35, (iv) 0.5 and (v) 1.0. The scans were performed under N_2 and O_2 atmospheres, with a rotation speed of 1500 rpm and a scan rate of 5 mV s^{-1} in $0.1\text{-mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. The catalyst loading was set constant at 0.86 mg cm^{-2} except for (i), 1.00 mg cm^{-2} .

4. 結論

炭素担体と白金族金属をいずれも用いずに、PEFC 正極用触媒としてルチル型酸化チタンを合成した。 TiO_2 相における酸素サイトへ窒素原子を置換導入することで酸素還元活性は向上し、酸素欠陥が活性点発現に必要な不可欠であることが解明された。そのチタンサイトへリン原子を置換導入することにより、質量活性が 2 倍超増加した。

5. 謝辞

本研究は公益財団法人 日本板硝子材料工学助成会平成 28 年度(第 38 回)研究助成を受けて実施しました。関係各位に謝意を表します。

参考文献

- [1] U. Eberle & R. von Helmolt, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 689 (2010).
- [2] C. Choi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 12753 (2015).
- [3] C. Gebauer *et al.*, *Electrochim. Acta*, **146**, 335 (2014).

- [4] M. Chisaka *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2501 (2016)
- [5] N. C. Saha & H. G. Tompkins, *J. Appl. Phys.*, **72**, 3072 (1992).
- [6] J. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1010 (2007)
- [7] J. P. Dodelet *et al.*, *Electrocatalysis in Fuel Cells*, Springer, London (2013) p. 271
- [8] C. Sotelo-Vazquez *et al.*, *Chem. Mater.*, **27**, 3234 (2015).

発表論文、著書(計7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).
- (2) (Invited) 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).
- (3) (Invited Book Chapter) Mitsuharu Chisaka*,
"Transition Metal Oxide, Oxynitride, and Nitride Electrocatalysts with and without Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes," in
Thandavarayan Maiyalagan and Viswanathan S. Saji (Eds), *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals and Recent Trends*, Wiley-VCH, Weinheim, p.423-441 (2017).
- (4) (Invited) 千坂光陽*
"蓄電・発電技術の動向"
電子情報通信学会誌, **101**, 368-371 (2018).
- (5) Mitsuharu Chisaka*, Yusuke Yamamoto, Noriaki Itagaki and Yuhei Hattori,
"Active Site Formation for Oxygen Reduction Reaction on Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride with Boosted Activity in Acidic Media,"
ACS Applied Energy Materials, **1**, 211-219 (2018).
- (6) Mitsuharu Chisaka*
"Creation of Oxygen Reduction Reaction Active Sites on Titanium Oxynitride *Without* Increasing the Nitrogen Doping Level,"
Physical Chemistry Chemical Physics, **20**, 15613-15617 (2018).
This paper is highlighted in Inside back cover of Physical Chemistry Chemical Physics, volume 20, issue 23 (2018)
- (7) Mitsuharu Chisaka* and Hiroyuki Morioka,
"Phosphor and Nitrogen Co-doped Rutile TiO₂ Covered on TiN for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media,"
Catalysis Science & Technology, **9**, 611-619 (2019).
This paper is highlighted in Outside back cover of Catalysis Science & Technology, volume 9, issue 3 (2019)

学会発表(下記2件他計32件)

- (1) (Invited) 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, 3E05, 岩手大学 (2016 年 9 月)

(2) (Invited) Mitsuharu Chisaka*

“Group IV metal oxynitride catalysts for polymer electrolyte fuel cells cathodes,”

ACS 257th National meeting, Orlando, U.S. (Mar 2019)