

ソノケミカル合成を利用したチタン系燃料電池正極触媒の高性能化

所属： 弘前大学 大学院理工学研究科理工学専攻

新エネルギー創造工学コース

助成対象者： 千坂 光陽

概要

固体高分子形燃料電池を動力源とする燃料電池車は 2014 年に一般販売されたが、業界全体で年数千台の生産台数に留まっている。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は燃料電池車本格普及への障壁となりうる。本研究ではこれら二つの課題を同時に解決する新触媒として開発した、ルチル型酸化チタン粒子へリンと窒素を共置換した。従前のリンを用いない触媒合成法である、簡易燃焼法を応用し、(1)リン酸もしくはホスフィン酸を原材料分散液へ添加し、(2)超音波ホモジナイザーで処理したことが変更点である。触媒のバルクと表面に置換導入された 5 価のリン(P^{5+})由来の新しい反応サイトが発現し、従来反応サイトとして考えられてきたルチル型酸化チタン相における酸素欠損は窒素原子の置換導入により生成したものの、その数は P^{5+} に依存しなかった。 P^{5+} を置換導入することにより、大幅に性能が向上した。

abstract

Polymer electrolyte fuel cell-powered vehicles have already been commercialized in 2014, while the annual production remained several thousands. Scarce resource of platinum-cobalt catalysts at the cathodes and low durability of carbon supports would be the barrier for the widespread use

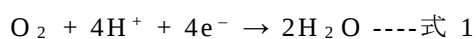
of fuel cell vehicles. In this study, carbon-support-free non-platinum catalyst, phosphor and nitrogen codoped rutile TiO_2 was synthesized. A recently reported facile combustion method was modified by (1) simply adding H_3PO_4 or H_3PO_2 to the precursor dispersion and (2) the dispersion was treated with an ultrasonic homogenizer. Pentavalent phosphor atoms (P^{5+}) were doped into both the bulk and surface to form new active sites without alternating the number of oxygen vacancy on the rutile surface, which was formed by nitrogen-doping. The ORR activity was successfully enhanced by P^{5+} -doping with a catalyst loading which was reduced from previous studies on phosphor-free catalysts.

研究内容

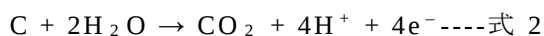
背景

近年自動車からの排出ガスに対する規制が世界的に強化されており、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。米国では自動車総販売台数の 1/4 超を占める 10 州において、ハイブリッド車も含まないゼロエミッション車の販売比率が自動車メーカーに対して義務付けられてきた。欧州連合加盟国では乗用車の走行距離あたり二酸化炭素排出量が規制され、2021 年に 95 グラム／キロメートル、2030 年には 60 グラム／キロメートルと強化される。これを満たさない場合のペナルティーは十分大きい。経済規模の大きいフランス・イギリス・スペインでは、さらにより踏み込んだ独自規制が導入される。上記三か国では 2040 年にかけて、ガソリン車・ディーゼル車・ハイブリッド車等の新規販売が禁止される見通しであり、インドでも同様の規制が検討されている。

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、これら各国の規制をクリアするゼロエミッション車の中でも、500 km 以上の長距離走行性能やバス・トラック等の高負荷運搬性能に優れ、二次電池駆動の電気自動車に対し優位である[1]。セダントタイプの燃料電池車は 2014 年 12 月より一般販売され始めたが、業界で年間数千台の生産に留まる。PEFC では強酸($\text{pH}<1$ [2])かつ高電位の正極にて、式 1 の酸素還元反応速度が小さく、現状は多量の白金-コバルト触媒を付着(担持)したカーボンブラック(PtCo/C)を要する。



炭素材料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 に示す反応が生じ腐食する[3]ため、現在は高コストなシステムで正極電位を制御している[4]。



白金触媒の希少性と炭素担体の低耐久性から、代替触媒と代替担体材料がこれまで別々に開発されてきた。前述の厳しい酸性雰囲気中で性能を示す非白金触媒の種類は少なく、ほぼすべての非白金触媒が炭素担体を利用してきた。著者らは近年導電性窒化物 TiN を利用し、白金と炭素担体をいずれも利用しない非白金触媒触媒 TiO_xN_y を報告した[5]。初めて炭素担体を利用しない非白金触媒から白金触媒と同等の限界電流密度を得たものの、その比表面積が小さいことが課題であった。

目的・方法

本研究の目的は、現状の TiO_xN_y 触媒より 0.9 V で得られている 3 mA/cm² から約 15 倍電流密度を向上させ、米国エネルギー省の目標値である 44 mA/cm² を得ることである。そのため新たにリン原子(P)を置換導入することにより TiO_xN_y の高比表面積化・導電率向上と窒素原子の置換導入量増大を図った。 TiO_xN_y 触媒の合成に従来用いてきた簡易燃焼法[5,6]を応用し、新触媒 $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ を合成した。従前からの変更点は、(1)チタンに対するリンの原子比 R_p を 0 から 1 の範囲として、原材料の分散液にリン酸もしくはホスフィン酸を添加したことと、(2)さらに分散液を新たに超音波ホモジナイザーで処理したことである。分散液を加熱攪拌して得られた粉末を、窒素流通下の石英管状炉で 800℃ から 1000℃ の範囲で熱処理して $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ 触媒を得た。高性能を示した一部の $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ 触媒については、さらにアンモニアガス流通下の石英管状炉において 600℃ から 800℃ の範囲で熱処理した。

結果

X 線回折パターンより、 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せず、 R_p の増加によりピークが高角側にシフトしたことから TiN 相にリンが固溶したと考えられる。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℃ 以下で合成したアナターゼ型 TiO_2 光触媒[7]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[8]、磁気記録用アルマイト膜における鉄単結晶[9]はリン置換／リン添加により結晶子径／粒径が低減することが報告されているが、本触媒は

850°C の高い合成温度と合成中に生成する多量のガス[6]により、これら先行研究とは異なる結果になったと考えられる。しかしながらガス吸着法により比表面積を測定した結果、従前より大幅に高い、433 m²/g が得られた。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 TiO₂ が形成され、TiO_xN_y 触媒の活性発現に必要な酸素欠損[10]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 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(P⁵⁺)が存在し、X 線回折パターンのピークシフトからチタンサイトへ P⁵⁺ 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。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既に報告されており[7]、本触媒でも同様にリン置換による導電率向上もしくは P⁵⁺ 由来の新しい活性点発現により、従来の 2.00 mg cm⁻²[5,6,10]より大幅に低い 0.86 mg cm⁻² の触媒使用量で硫酸溶液中での活性が向上した。さらに単セルにおいても 0.9 V で目標値に迫る 31 mA cm⁻² の記録的高性能が得られた。

今後

本報告書を執筆した 12/1 現在では、組成など「触媒そのもの」の最適化と触媒層構造の最適化が十分にできていない。引き続き目標値達成に向け、合成手法と触媒層作製方法を検討している。特にリン源が大きく活性に影響しており、安全性を確保したうえで活性が最大化する合成方法開発に今後注力する予定である。

謝辞

本研究は公益財団法人住友電工グループ社会貢献基金の助成により、実施されました。関係各位に謝意を表します。

引用文献

- [1] U. Eberle and R. von Helmolt, “Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: a brief overview,” *Energy Environ. Sci.*, **3**, 689 (2010).
- [2] F. Jaouen, J. Herranz, M. Lefevre, J. P. Dodelet, U. I. Kramm, I. Herrmann, P. Bogdanoff, J. Maruyama, T. Nagaoka, A. Garsuch, J. R. Dahn, T. Olson, S. Pylypenko, P. Atanasov and E. A. Ustinov, “Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1623 (2009).

- [3] C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, Jung S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry and T. D. Jarvi, "A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A273 (2005).
- [4] U. Eberle, B. Müller and R. von Helmolt, "Fuel cell electric vehicles and hydrogen infrastructure: status 2012," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8780 (2012).
- [5] M. Chisaka, Y. Ando, Y. Yamamoto and N. Itagaki, "A Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes" *Electrochim. Acta*, **214**, 165 (2016).
- [6] M. Chisaka, Y. Yamamoto, N. Itagaki and Yuhei Hattori, "Active Site Formation for Oxygen Reduction Reaction on Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride with Boosted Activity in Acidic Media," *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 211 (2018).
- [7] F. Li, Y. Jiang, M. Xia, M. Sun, B. Xue, D. Liu and X. Zhang, "Effect of the P/Ti Ratio on the Visible-Light Photocatalytic Activity of P-Doped TiO₂," *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18134 (2009).
- [8] H. Daimon and Y. Kurobe, "Size reduction of PtRu catalyst particle deposited on carbon support by addition of non-metallic elements," *Catal. Today*, **111**, 182 (2006).
- [9] H. Daimon, O. Kitakami, O. Inagoya and A. Sakemoto, "Magnetic Properties of Fe-Cu and Fe-P Electrodeposited Alumite Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 282 (1991).
- [10] M. Chisaka, "Creation of Oxygen Reduction Reaction Active Sites on Titanium Oxynitride Without Increasing the Nitrogen Doping Level," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 15613 (2018).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

投稿準備中

[口頭発表]

- [1] (Invited) M. Chisaka, "Group IV metal oxynitride catalysts for polymer electrolyte fuel cells cathodes," 257th ACS National Meeting & Exposition, Orlando, U. S. A. (Apr 2019)
- [2] M. Chisaka, "Mass activity enhancement of carbon support free titanium oxide based catalysts for polymer electrolyte fuel cell cathodes," HYPOTHESIS XII, pp.174–176, Foz do Iguassu, Brasil (Apr 2019)
- [3] M. Chisaka and H. Morioka, "Creation of Active Sites on Phosphor and Nitrogen Co-doped

Rutile TiO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes,” 25th Topical meeting of ISE, #190046, Toledo, Spain (May 2019).

[4] M. Chisaka, “Enhancement of the Activity on Phosphor and Nitrogen Co-doped TiO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes,” 16th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, Thessaloniki, Greece (Jul 2019)

[5] (招待講演) 千坂光陽, “リン・窒素共置換による酸化チタン触媒の高活性化” 第12回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー、触媒学会燃料電池関連触媒研究会、東レ研修センター、三島市 (2019年11月)

[ポスター発表]

なし

[その他]

なし