

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
弘前大学 大学院理工学研究科	准教授	千坂 光陽

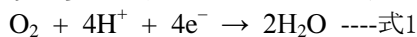
## 研究テーマ

チタン系酸窒化物触媒を用いた燃料電池正極の創製

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

世界的な広がりをみせる自動車排ガスへの規制強化政策により、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、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[U. Eberle & R. von Helmolt, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 689 (2010).]. 水素を利用するセダント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)を要する(図1)。



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。

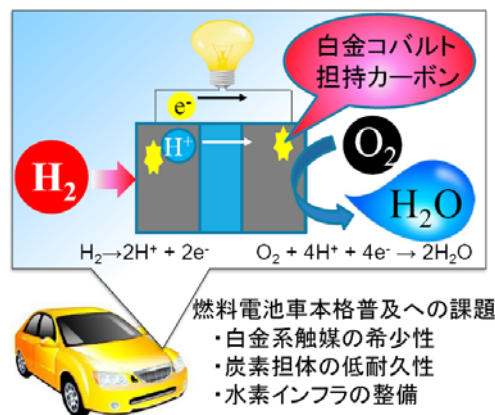
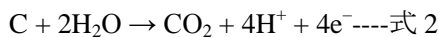


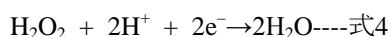
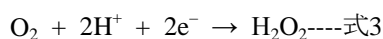
図1 固体高分子形燃料電池の動作原理と自動車用途での本格普及に対する課題

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・コバルト混合塩と有機金属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[G. Zhang *et al.*, *Nano Energy*, **29**, 111 (2016)]. 報告例は少ない酸窒化物系触媒も、最近多層カーボンナノチューブを担体として用いた場合に最先端のFe/N/C触媒に匹敵する高性能が得られているが、1 V以下で動作させても徐々に性能が低下する[M. Chisaka *et al.*, *ACS Omega*, **2**, 678 (2017)]. そこで研究代表者らはPEFC正極で安定な酸窒化物系材料の中で、最も資源量豊富かつ導電率も高いチタン系材料[M. Chisaka, *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals and Recent Trends*, Wiley-VCH, Weinheim, p.423-441 (2017)]に着目し、一昨年白金族金属と炭素担体いずれも利用しないチタン酸窒化物(TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)触媒を報告した[M. Chisaka *et al.*, *Electrochim. Acta*, **214**, 165 (2016)]. 初めて炭素担体を用いない非白金触媒から白金触媒と同等の限界電流密度が得られたが、合成時に凝集するため比表面積が小さく、ハーフセルでの評価にもグラッシーカーボン電極を覆うために2 mg cm<sup>-2</sup>の高い使用量を必要としていた。本研究ではその高比表面積化と組成制御を目的として、テンプレートを用いTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>触媒を合成した。

さらにその表面で反応が進行しているサイトを探索した。

## 2. 研究成果および考察

従来研究[M. Chisaka *et al.*, *Electrochim. Acta*, **214**, 165 (2016).]で利用していたTi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>担体に代えて、ヒュームドシリカ(SiO<sub>2</sub>)をテンプレートとして添加して簡易燃焼法によりSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>コンポジットを合成した。その後SiO<sub>2</sub>を除去するため、フッ酸洗浄し、再度アンモニアガス気流下で加熱した。得られたTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>触媒の使用量 $m$ が、回転ディスク電極ボルタモグラムと過酸化水素生成率—電位特性に与える影響を図1に示す。0.6 mg cm<sup>-2</sup>まで $m$ を低減しても性能が大きく低下することなくグラッシーカーボン電極を均一に覆うことができ、従来研究と比べ比表面積が向上したことが示唆された。一方 $m$ の低下とともに過酸化水素生成率は増加し、本触媒表面では式1に示す四電子反応が主として進行しているものの、式3-4に示す所謂2+2電子反応[A. Bonakdarpour *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, B105 (2008).]が最大15%程度進行していることがわかった。



本触媒の透過型電子顕微鏡画像とエネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)を用いた元素マッピング結果を図2に示す。フッ酸洗浄後も触媒にシリコンが残留しており、反応サイトをブロックして選択性に影響していることが示唆された。紙面の都合上詳細は割愛するが、反応サイトについては合成条件最適化の過程で探索し、ルチル型TiO<sub>2</sub>相の酸素欠陥がその形成に不可欠であることを見出した。

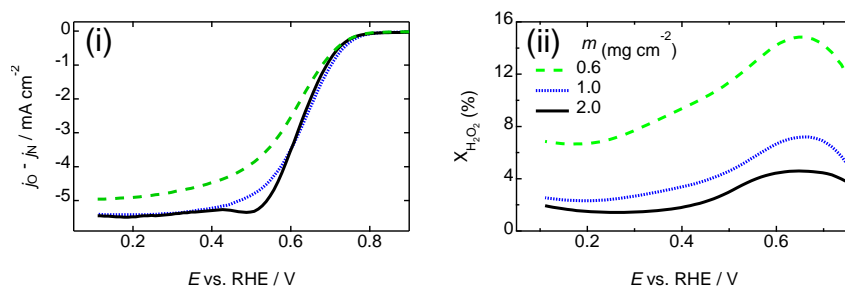


図1 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>触媒の0.1 mol dm<sup>-3</sup>の硫酸溶液中における(i) 回転ディスク電極ボルタモグラムと(ii)過酸化水素生成率—電位特性

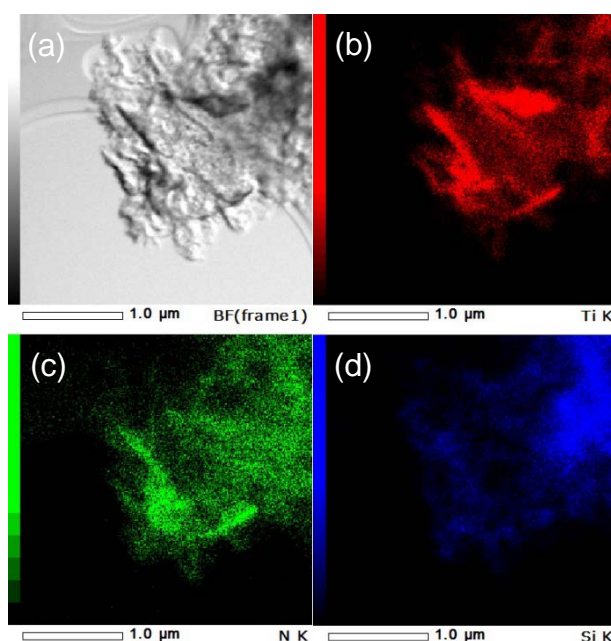


図2 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>触媒の(a)透過型電子顕微鏡画像と(b)Ti, (c)N, (d) Si元素のEDSマッピング結果

### 3. 将来展望

TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>触媒の使用量低減に成功した一方、テンプレートを用いずに合成したTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>触媒と比べ、電解質の劣化要因となる過酸化水素生成率が高く、その除去方法最適化が課題として残った。フッ酸に代えて強塩基性溶液を用いるなどの対策に、既に取り組んでいる。また最近テンプレート法以外にも、窒素と異元素を共置換することにより比表面積が増大することを確認できており、最適な合成方法を見極めたうえでの触媒の大量合成・発電実験を予定している。

### 4. 研究発表

国際学術論文 (掲載済み2件、他投稿予定2件)

Mitsuharu Chisaka\*

“Creation of Oxygen Reduction Reaction Active Sites on Titanium Oxynitride Without Increasing the Ni  
trogen Doping Level,”

*Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 15613-15617 (2018).

**Highlighted as back cover of *Physical Chemistry Chemical Physics*, volume 20, issue 23.**

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).

国内学術誌(解説記事、1件)

(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).

国際会議発表(5件)

(Invited as Keynote Lecture, to be presented) Mitsuharu Chisaka\*

“Group IV Metal Oxynitride-based Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells Cathodes,” (tentative title)  
257th ACS National Meeting, Orlando, FL, U.S.A. 2019

Mitsuharu Chisaka\*

“Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride Catalyst by  
Phosphor Doping,”

69<sup>th</sup> annual meeting of ISE, Bologna, Italy, accepted. 2018

Mitsuharu Chisaka\*

“Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity on Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride Catalyst  
by Pyrolysis under Reductive Atmosphere,”

EHEC2018, #58, Trade Fairs and Congress Center of Málaga, Spain, 2018.

Mitsuharu Chisaka\* and Yusuke Yamamoto,

“Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride with Reduced Catalyst  
Loading”

232<sup>nd</sup> ECS meeting, #I01D-1514, Gaylord National Resort & Convention Center, MD, U.S.A, 2017

(Invited) Mitsuharu Chisaka\*

“Carbon-Support-Free Nano-Titanium Oxynitride Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes,”  
International conference on small science 2017, San Sebastian, Spain, 2017

国内学会発表(2件)

千坂光陽, 山本悠介

“担体フリーチタン酸窒化物触媒の使用量低減と酸素還元活性”

第58回電池討論会, 1F28, 福岡国際会議場, 2017

千坂光陽, 服部裕平

“チタン酸窒化物酸素還元触媒の活性点と耐久性に関する研究”

第10回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, P-24, 東レ総合研修センター, 2017