

整理番号	H29-J-025	報告者氏名	松澤 幸一
------	-----------	-------	-------

研究課題名

燃料電池の低コスト・高耐久化に抜本的に貢献する脱白金・脱炭素触媒の創製

<代表研究者> 機関名：横浜国立大学 職名：准教授 氏名：松澤幸一

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)は、家庭用定置電源や燃料電池自動車の動力源として実用化が始まっている。現在、PEFC用酸素還元触媒として大量の白金担持カーボンが用いられているが、白金は高価・少資源であり、担体カーボンは高電位における耐久性が不十分であるため、PEFCの本格普及のためには、代替材料の開発が必要である。そこで安価で高い化学的安定性を持つ4,5族金属酸化物に着目し、最高酸化状態に近い酸化物表面に低次金属イオンを生成することで酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)の活性を示すことを見出してきた。

その中でNbドーパ TiO₂触媒は、還元熱処理により高活性化し、高電位で高耐久であることを実証したが、ORR活性およびその活性影響因子の検討も不十分である。そこでTiO₂をベースとした粉末触媒の高活性化への基礎検討として、異元素ドーパ TiO₂粉末触媒の物性及びORR活性影響因子の検討を試みた。具体的には、Nb、Ta及びNonドーパ TiO₂を用いてORR活性と物性の相関を調査し、ORR活性影響因子を検討した。

また、活性点を有する酸化物それ自体は比抵抗が大きく、例えば酸化物粒子を導電担体に担持しても担体から離れた表面が機能しない可能性が高い。酸化物表面でのORRを継続的に進行させるには電子供給パスの形成が必要であるが、それを表面外側から、活性点や反応物である酸素分子の供給に影響を与えずに行うことは困難である。この問題解決のためには、トンネル電子透過を利用し、ナノレベルで酸化物粒子の粒子径または酸化物薄膜の膜厚を制御できれば、担体側から酸化物を透過しての電子供給が可能になると考えた。具体的にはナノ粒子を蒸着できるアークプラズマ蒸着法(APD法)および薄膜を蒸着できるスパッタ法の二種類の物理蒸着法に着目し、蒸着量を変化させて酸素還元活性への影響も検討した。

これらを検討した結果、TiO₂系酸素還元粉末触媒の酸素還元反応の活性点は、Ti³⁺や酸素空孔の生成により格子が歪んだAnatase相表面に存在すると推察された。また、グラッシーカーボンのような導電担体に担持したZrO₂の表面への、担体側からの継続的な電子供給は、平均膜厚として2~3nm程度に制御すれば可能であることが分かった。さらに表面に活性点を形成することにより、酸素還元反応を継続的に進行できる。これは、導電性に乏しい酸化物触媒の触媒設計において、重要な知見を与えると考えている。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

・口頭(国際学会)

A. Ishihara, M. Arao, H. Imai, S. Kasamatsu, M. Matsumoto, ○K. Matsuzawa, S. Mitsushima, T. Nagai, K. Ota, O. Sugino, Y. Yamamoto, 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 15-18 April 2018, Tokyo, Japan.

・ポスター(国内及び国際学会)

- 1) ○長野薫、石原顕光、永井崇昭、黒田義之、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、第24回燃料電池シンポジウム、P6、東京(2017/5).
- 2) ○東海翼、石原顕光、永井崇昭、黒田義之、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、第24回燃料電池シンポジウム、P9、東京(2017/5).
- 3) ○K. Nagano, T. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, A. Ishihara and S. Mitsushima, K. Ota, IUMRS-ICAM 2017, A7-P30-002, Aug. 27 – Sep. 1, 2017, Kyoto, Japan.
- 4) ○T. Tokai, T. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, A. Ishihara and S. Mitsushima, K. Ota, IUMRS-ICAM 2017, A7-P30-003, Aug. 27 – Sep. 1, 2017, Kyoto, Japan.
- 5) ○東海翼、石原顕光、永井崇昭、黒田義之、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、第10回新電極触媒シンポジウム、静岡(2017/10).
- 6) ○長野薫、石原顕光、永井崇昭、黒田義之、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、第10回新電極触媒シンポジウム、静岡(2017/10).
- 7) ○T. Tokai, A. Ishihara, T. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, I International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, 2P-38, Oct. 28-30, 2017, Tokyo Japan.
- 8) ○K. Nagano, A. Ishihara, T. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, I International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, 2P-39, Oct. 28-30, 2017, Tokyo Japan.
- 9) ○長野薫、石原顕光、永井崇昭、黒田義之、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、第28回日本MRS年次大会、B1-P19-005、福岡(2018/12).
- 10) ○東海翼、石原顕光、永井崇昭、黒田義之、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、第28回日本MRS年次大会、B1-P19-007、福岡(2018/12).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

(目的)

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)は、家庭用定置電源や燃料電池自動車の動力源として実用化が始まっている。現在、PEFC 用酸素還元触媒として大量の白金担持カーボンが用いられているが、白金は高価・少資源であり、担体カーボンは高電位における耐久性が不十分であるため、PEFC の本格普及のためには、代替材料の開発が必要である。そこで安価で高い化学的安定性を持つ 4,5 族金属酸化物に着目し、最高酸化状態に近い酸化物表面に低次金属イオンを生成することで酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)の活性を示すことを見出してきた¹。

その中で Nb ドープ TiO₂ 触媒は、還元熱処理により高活性化し、高電位で高耐久であることを実証したが²、ORR 活性およびその活性影響因子の検討も不十分である。そこで TiO₂ をベースとした粉末触媒の高活性化への基礎検討として、異元素ドープ TiO₂ 粉末触媒の物性及び ORR 活性影響因子の検討を試みた。具体的には、Nb、Ta 及び Non ドープ TiO₂ を用いて ORR 活性と物性の相関を調査し、ORR 活性影響因子を検討した(1)。

また、活性点を有する酸化物それ自体は比抵抗が大きく、例えば酸化物粒子を導電担体に担持しても担体から離れた表面が機能しない可能性が高い。酸化物表面での ORR を継続的に進行させるには電子供給パスの形成が必要であるが、それを表面外側から、活性点や反応物である酸素分子の供給に影響を与えずに行うことは困難である。この問題解決のためには、トンネル電子透過を利用し、ナノレベルで酸化物粒子の粒子径または酸化物薄膜の膜厚を制御できれば、担体側から酸化物を透過しての電子供給が可能になると考えた。具体的にはナノ粒子を蒸着できるアークプラズマ蒸着法(APD 法)および薄膜を蒸着できるスパッタ法の二種類の物理蒸着法に着目し、蒸着量を変化させて酸素還元活性への影響も検討した(2)。

(実験方法)

(1) 酸化チタンへの異元素添加効果

高濃度ゾルゲル法³によって Nb、Ta 及びドープ無し TiO₂ 粉末(Nb, Ta ドープ量: 10mol%)を作製し、前駆体を得た。前駆体粉末を、電気炉にて 500-800 °C、4%H₂/Ar 雰囲気中で還元熱処理を行い、粉末触媒とした。得られた触媒に導電補助剤として Ketjen Black EC300J を添加・混合し、触媒インクを作製、グラッシーカーボン(GC)ロッドに滴下・乾燥させ、触媒を担持し作用極とした。対極に GC プレート、参照極を可逆水素電極(RHE)とした三電極式セルを用いて、0.1 mol dm⁻³の硫酸中 30 ± 0.5 °C で電気化学測定を行った。酸素還元電流値 i_{ORR} は 5 mV s⁻¹、0.2 - 1.2 V で電位走査し、酸素飽和中での電流値から窒素飽和中での電流値を差し引いた値から算出し、電気化学的に有効な表面積で規格化するため電気二重層容量基準とした。

(2) 物理蒸着による酸化ジルコニウムナノ粒子を用いた PEFC 環境での酸素還元活性発現条件の検討

2-1 触媒作製法

いずれの蒸着法においてもグラッシーカーボンを基板に、ターゲット材料を金属ジルコニウムとし、低酸素圧下で、ジルコニウム酸化物を基板表面上に蒸着させた。APD 法では酸素分圧を一定とし、ショット数を変化させ蒸着量が異なる試料を作製した。APD 法の場合、蒸着量は平均膜厚で表示する。スパッタ法でも出力および酸素分圧を一定とし、蒸着時間を変化させて蒸着量の異なる試料を作製した。

2-2 電気化学測定法

電気化学測定には、三電極式セルを用いた。電解質は 0.1 mol dm⁻³の硫酸を用い、酸素あるいは窒素雰囲気中において室温で測定した。参照極は可逆水素電極 (RHE)、対極は白金線とした。5 mV s⁻¹、0.2 - 1.1 V で電位走査し、酸素雰囲気と窒素雰囲気の電流密度の差を酸素還元電流密度 i_{ORR} と定義し、幾何面積基準で算出したものを ORR 活性の指標とした。電気二重層容量は窒素雰囲気下に

おけるサイクリックボルタモグラムから算出した。

(結果および考察)

(1) 酸化チタンへの異元素添加効果

Nb あるいは Ta ドープ、ドープ無し(Non ドープ)の TiO_2 の i_{ORR} の還元熱処理温度依存性を検討した。熱処理温度の上昇とともに、粒成長するため比表面積は減少するが、電気二重層容量基準としたため、その影響は排除されている。ドープ TiO_2 は熱処理温度に寄らず、ORR 活性は低い。一方、Nb 及び Ta ドープ TiO_2 はいずれも 700 °C まで ORR 活性が向上し、その後低下する挙動を示した。以下、700 °C で ORR 活性が極大値を持つ原因について考察していく。

Nb、Ta 及び Non ドープ TiO_2 の、Ti 2p の XPS から算出した Ti^{3+} の割合の還元熱処理温度依存性を検討した。Non ドープ TiO_2 では Ti^{3+} の割合は 4% 程度で、熱処理温度を上昇させても変化しなかった。一方、Nb 及び Ta ドープ TiO_2 の Ti^{3+} の割合は、500 °C では Non ドープと同程度の 4% であったが、熱処理温度の上昇に伴い徐々に増加し続けた。これは、Nb 及び Ta をドープした場合、 Ti^{4+} が Ti^{3+} へ還元されやすくなり、それが熱処理温度の上昇とともに進み進むことを示している。そして Ti^{3+} の割合の増加は、電荷補償による酸素空孔の形成を促進していると考えられる。すでに、酸化チタン触媒において、酸素空孔が活性点であることが見出されている⁴。酸化チタンの場合も、700 °C までの活性向上は酸素空孔密度の増加によると推定される。ただし、Fig. 1 及び 2 より明らかなように、 Ti^{3+} の割合は 700 °C 以上でも増加するが、ORR 活性は低下する。第一原理計算によると、歪みを持つ Anatase 相が ORR 活性を持つと推測されている⁵。そこで XRD パターンから、Anatase 相の割合を求めた。

Nb、Ta 及び Non ドープ TiO_2 の Anatase 相の割合の還元熱処理温度依存性を検討した。Non ドープ TiO_2 は 600 °C 以下で Anatase 相のみ、600-800 °C で Rutile 相への相転移が進行し、800 °C 以上で Rutile 相のみになる。一方、Nb 及び Ta ドープ TiO_2 は 700 °C 以下で Anatase 相のみ、700 °C 以上で Rutile 相への相転移が急激に進行し、800 °C 以上で Rutile 相のみとなった。Nb 及び Ta ドープにより相転移が抑制されることはよく知られているが⁶、還元熱処理においてもその影響が現れることがわかった。Anatase 相の割合に注目すると、Nb 及び Ta ドープの場合、700 °C 以上で Anatase の割合が減少すると ORR 活性も低下している。このことから、Anatase 相に存在する酸素空孔が活性点形成に関与していると推察される。また、 Ti^{4+} よりもイオン半径の大きい Ti^{3+} や酸素空孔の生成は、Anatase 相に歪みを生じさせると考えられる。そこで、Anatase 相の歪みを反映する格子体積に注目した。

Fig. 1 に、Nb、Ta 及び Non ドープ TiO_2 の Anatase 相の格子体積の還元熱処理温度依存性を示す。Non ドープの場合、熱処理温度の上昇に対して少し増加傾向にあった。一方、Nb 及び Ta ドープは 600-700 °C で格子体積が劇的に増加し歪みが增大している。これは、 Ti^{3+} の増加や酸素空孔の増加が原因と考えられるが、その温度域で ORR 活性も飛躍的に増大した。白金触媒の場合、格子歪みと ORR 活性に相関があることから⁷、酸化チタン系触媒の場合も、格子歪みの増加が活性向上に寄与していると推定できる。

以上のことから、 TiO_2 系酸素還元粉末触媒の ORR 活性点は、 Ti^{3+} や酸素空孔の生成により格子が歪んだ Anatase 相表面に存在すると推察された。

(2) 物理蒸着による酸化ジルコニウムナノ粒子を用いた PEFC 環境での酸素還元活性発現条件の検討

2-1 アークプラズマ蒸着法で作製した触媒の評価

Fig. 2 に、APD 法で作製した触媒の平均膜厚と電気二重層容量の関係を示した。二重層容量は平均膜厚 3.0 nm のときに極大となった。APD 法ではナノ粒子が堆積しやすいことが知られている。蒸着面の断面 HAADF-STEM 観察により、平均膜厚が 0.5 nm のときからすでに平均粒子径が 1.1 nm 程度のナノ粒子が形成され、平均膜厚の増加とともに堆積していくように推察された。そのため

平均膜厚 3 nm までの二重層容量の増加は、粒径 1.1 nm 程度の蒸着ナノ粒子が 2~3 層堆積し、その表面が電気化学的に機能したためと考えられる。一方、平均膜厚 3 nm 以上では、ナノ粒子の薄膜化に伴う抵抗増加により、二重層容量が低下すると考えられる。

2-2 スパッタ法で作製した触媒の評価

スパッタ法で作製した触媒のスパッタ時間と電気二重層容量の関係を評価した。APD の場合と異なり、二重層容量は蒸着時間によらず、ほぼ一定であった。スパッタ法では薄膜が形成しやすいが、今回の蒸着時間では薄膜は十分に薄く、基板表面を島状に被覆していき、また酸化物薄膜の二重層容量が基板のグラッシーカーボンと大差なかったため、二重層容量が変化しなかったと考えられる。

スパッタ法で作製した触媒の蒸着時間と ORR 電流密度の関係を評価した。スパッタ法の試料では蒸着時間が 15 分の試料が最も高活性であった。ORR 電流密度が増加する 15 分までは、蒸着薄膜の基板上での被覆率が増加するためと推察している。一方、15 分以上で ORR 電流密度は減少するが、二重層容量は変化しない為、薄膜抵抗の増大が原因ではない。そのため薄膜表面の組成や電子状態が異なり、活性点密度が減少するためであると考えている。

以上の結果より、グラッシーカーボンのような導電担体に担持した酸化ジルコニウム表面への、担体側からの継続的な電子供給は、平均膜厚として 2~3 nm 程度に制御すれば可能であることが分かった。さらに表面に活性点を形成することにより、ORR を継続的に進行できる。これは、導電性に乏しい酸化物触媒の触媒設計において、重要な知見を与えると考えている。

(参考文献)

1. A. Ishihara, C. Wu, T. Nagai, K. Ohara, K. Nakada, K. Matsuzawa, T. Napporn, M. Arao, Y. Kuroda, S. Tominaka, S. Mitsushima, H. Imai, K. Ota, *Electrochim. Acta*, **283**, 1779 (2018).
2. M. Hamazaki, A. Ishihara, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, *Electrochemistry*, **83**, 817 (2015).
3. H. Matsuda, T. Mizushima, M. Kuwabara, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **107**, 290 (1999).
4. A. Ishihara, M. Tamura, Y. Ohgi, M. Matsumoto, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, H. Imai, K. Ota, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18837 (2013).
5. 太田健一郎, 平成 30 年度 NEDO 次世代電池・水素部成果報告会, 横浜 (2018/9).
6. R.D. Shannon, J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 392 (1965).
7. M. Asano, R. Kawamura, R. Sasakawa, N. Todoroki, T. Wadayama, *ACS Catalysis*, **6**, 5285 (2016).

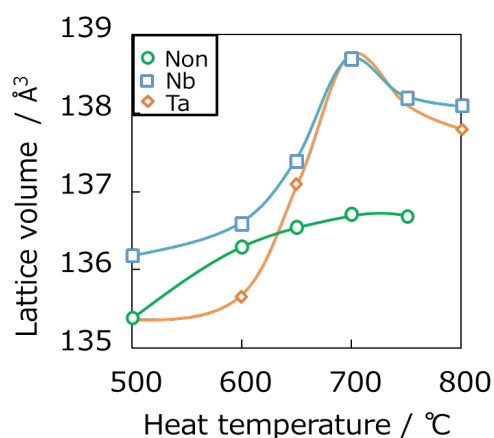


Fig. 1 Relationship between heat treatment temperature and lattice volume of Anatase phase of Nb, Ta, and Non-doped TiO₂.

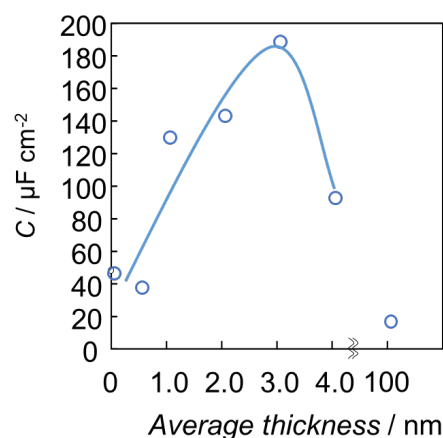


Fig. 2 Relationship between average thickness of catalysts and capacitance (APD).