

## 論文の内容の要旨

論文題目 IV、V族遷移金属系化合物を用いた新規燃料電池カソード触媒の開発と酸素還元反応の触媒活性発現に関する研究

氏名 大西 良治

### 第一章. 諸言

燃料電池は高効率でクリーンな次世代のエネルギー変換技術として現在幅広く研究されている。その中でも固体高分子形燃料電池(PEFC)は電流密度が大きく、低温動作が可能で且つ小型軽量化が可能なことから、燃料電池自動車、ノートパソコンや携帯電話の電源等、幅広い利用法が期待されている。現在、PEFC カソードにおける酸素還元反応(ORR)の触媒としては白金系触媒が用いられているが、コストや資源量から、PEFC の普及の妨げになっている。白金に替わる安価なカソード触媒の開発は燃料電池の更なる普及のために非常に有効である。白金代替触媒としては Fe や Co を用いた触媒等がこれまでに広く研究されているが、これらの触媒は酸性雰囲気における耐久性に問題がある。近年、IV、V族金属の酸化物、酸窒化物が高い酸素還元能を持ち、酸性電解質中において安定であることが報告されているものの、これら触媒は調製時の焼成プロセスにより、触媒表面積の低下を起こすという問題点を抱えている。そこで本研究室ではこれまでに、IV、V族化合物のナノ粒子化による触媒活性の向上を報告してきた。しかし、これまでのところ白金代替触媒として実用化に至る材料は開発されていない。

本研究は Ti、Nb、Ta といったIV、V族化合物を用いた新規非白金 ORR 触媒の開発を目指し、RF マグネトロンスパッタを用いた薄膜電極や、アークプラズマガンや  $C_3N_4$  を用いてナノ粒子を調製し、ORR 触媒の活性を評価した。また、これら材料の酸化や窒化、粒径の変化等が触媒活性にどのように影響するのかを評価することで ORR の活性発現条件の解明を試みた。この他、IV、V族化合物の ORR 触媒活性点と相関関係がある測定法として、ORR の反応物である触媒表面上の分子状吸着酸素を評価した。手法としては低温に置ける酸素の昇温脱離法( $O_2$ -TPD)を用いた。酸素の吸着エネルギーや触媒表面の吸着サイト密度を計算し、これらと ORR 活性との相関関係を評価した。

### 第二章. RF マグネトロンスパッタを用いて調製した $NbO_x$ 、 $NbO_xN_y$ 電極触媒の ORR 触媒としての特性

これまでに報告されていない Nb 系化合物の ORR 活性を評価した。Nb 酸化物粉末を用いた実験では、粒径が数 10  $\mu m$  にもおよび、再現性の低さが問題であった。そこで本研究では RF マグネトロンスパッタ(ULVAC)を用いてグラッシーカーボン(1 cm $\times$ 1 cm $\times$ 1 mm)基

板上に Nb 金属をスパッタして、基板と良好な電氣的接触を持つ NbO<sub>x</sub>、NbO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 電極を作製した。

反応性ガスとして O<sub>2</sub>のみ用いて作製した NbO<sub>x</sub> のボルタモグラムからは、O<sub>2</sub>分圧が低く結晶構造が Nb metal の薄膜においては、ORR 電流値は得られず、その後 O<sub>2</sub>分圧を上げていくことで、ORR 開始電位は上昇していくという結果が得られた。また O<sub>2</sub>とともに N<sub>2</sub>を用いて作製した NbO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜電極は、NbO<sub>x</sub>と比べ著しい高い活性の向上が見られた(Fig. 1)。最も活性が高かったのは N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> = 1:3 で調製した Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶構造を持った薄膜であり、約 0.86 V vs. RHE より ORR を開始した。一方で反応性ガスとして N<sub>2</sub>のみ使用して調製した NbN 薄膜電極は(N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> = 4:0)、ORR 活性をほとんど示さなかった。

NbO<sub>x</sub> および NbO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> の薄膜電極の XPS の結果から、高い ORR 触媒活性を持つ電極はいずれも最高酸化数の Nb<sup>5+</sup>のみで構成されていることが分かった。また、活性の向上には窒素が寄与していると考えられるが、N<sub>2</sub>のみを用いて作製した NbN の結晶構造の薄膜電極は不安定であり ORR 触媒活性を殆ど示さなかった。また最も高い ORR 触媒活性を示した N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=1:3 で作製したサンプルにおいては結晶、表面ともに窒素種は検出されなかった。これらの結果から窒化物表面が ORR 触媒活性点そのものになるわけではないことが考えられる。

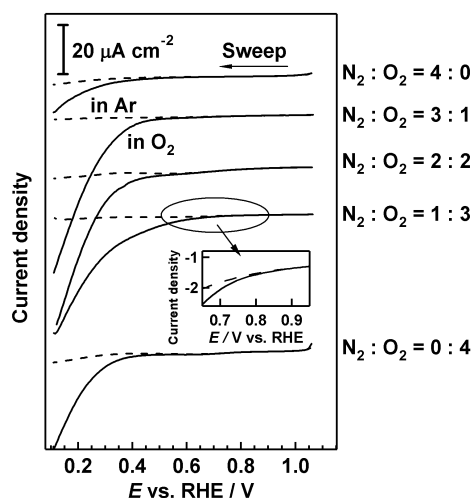


Fig. 1. N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>比を変えて作製した NbO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜電極の ORR ボルタモグラム。

### 第三章. アークプラズマガンを用いて調製した、粉末カーボン担持 NbO<sub>x</sub> および NbO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 触媒の ORR 触媒活性

第二章では Nb 系化合物における酸化および窒化が ORR 活性に及ぼす影響を評価した。こうして得られた知見を活かして、Nb 系ナノサイズ粉末触媒の開発を行った。本研究が用いたアークプラズマ法は、真空チャンバー内でアーク放電により、ターゲット金属をプラズマ化させ、目標に堆積させる方法であり、ナノサイズの緻密な膜や、ナノ粒子の形成に有効であることが知られている。アークプラズマガン(ULVAC, 以下 APG)を用い、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>などの反応性ガス下で Nb ターゲットを昇華させ、担体上に堆積させた。本研究は始めに APG によって担持される材料を分析するために、N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=1:1 の条件で高配向熱分解黒鉛 (HOPG) 上に 1 pulse だけ Nb 種を堆積させた。STM 像と XPS 測定によって HOPG 上に Nb 種の存在を確認した。この Nb-O-N/HOPG をそのまま電極として評価したところ、1 pulse のみの極微量の Nb 種を担持したサンプルにおいて ORR 由来の電流値が観測された。XPS

によって組成を分析した結果、Nb 種は最高酸化数である Nb<sup>5+</sup>であること、また N 1s スペクトルからは反応性ガスである N<sub>2</sub>と Nb が反応して窒化物由来の構造が出来ていることを確認した。

同様の方法で APG を用いて CB 上に酸窒化物が高分散担持された触媒を得た。得られた Nb-O-N/CB サンプルの TEM 像、および EDX スペクトルから、粒径 20 nm の CB に 1 nm 以下のサイズで Nb 微粒子が高分散担持していることが分かった。反応性ガスとして O<sub>2</sub>のみを用いて Nb-O/CB、N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> = 1:1 として Nb-O-N/CB をそれぞれ調製し、電気化学測定によって ORR 触媒活性を評価した。Nb-O/CB は 0.72 V vs. RHE から ORR 電流が見られた。一方で、Nb-O-N/CB は 0.86 V vs. RHE より ORR が開始しており、反応性ガスとして N<sub>2</sub>を用いたことによる活性の向上が見られた。一方で N<sub>2</sub>のみを用いて調製した Nb-N/CB 触媒は、測定中に不安定な挙動を示した。これら粉末材料の表面状態を XPS によって評価したところ、反応性ガスの種類に関わらず触媒表面の Nb 種は全て酸化されて Nb<sup>5+</sup>になっており、反応性ガスに N<sub>2</sub>を用いて調製した Nb-O-N/CB 触媒の表面には N の存在を確認した。O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>を両方用いることによる Nb 触媒の ORR への触媒活性向上という結果は第二章の薄膜電極の結果と一致した。

#### 第四章. C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を用いて調製した窒化物ナノ粒子の ORR 触媒としての特性

ナノ粒子化触媒は活性表面積が大きく、ORR 触媒として期待される。本章では第三章まで行ったドライプロセスではなく、大量調製が可能なウェットプロセスでのナノ粒子調製をめざし、C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> テンプレートを用いて Ti、Nb、Ta の窒化物ナノ粒子を調製した。窒化物ナノ粒子は表面が不動体を形成することで酸化物になっており、ORR に適した構造を有することが考えられる。得られた粒子は Ti においては TiN、Nb においては NbN、Ta を前駆体に用いた場合には N<sub>2</sub> 雰囲気中での調製では TaN、NH<sub>3</sub> 雰囲気での調製では Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の XRD パターンがそれぞれ得られた。Scherrer 式から、TiN は <5 nm、NbN は 6 nm、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> は 14 nm であることがわかった。TaN は結晶性が悪く、XRD パターンからは粒径は計算できなかった。これら材料の ORR ボルタモグラムから、TiN、NbN、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> は ORR 触媒活性を示した。一方で TaN は殆ど ORR 活性を示さなかった。これらの中で最も高い ORR 活性を示した TiN は、オンセットポテンシャルを 0.75 V vs. RHE にもち、大きな電流値が得られた。

また、ORR の活性点に迫るべく、液体窒素温度にて O<sub>2</sub> を触媒表面に吸着させ、昇温脱離法によって分子状吸着酸素を分析した。各種サンプルの TPD スペクトルを Fig. 2 に示す。縦軸はいずれも BET 比表面積にて規格化してある。100-200 K における O<sub>2</sub> 脱離ピークが CB、TiN、Ti-Fe-O-N、Pt といった ORR 活性なサンプル全てに表れ、活性を持たない SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においては表れなかった。また Fig. 2、3 より、TPD ピークの温度と ORR の onset 電位の序列はいずれも CB < TiN < Ti-Fe-O-N < Pt の順であり、高い ORR 活性を持つ触媒は、酸素の吸着が強いという傾向が得られた。この傾向は TiN 以外の窒化物材料にも見られ、ORR 活性な NbN、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> には O<sub>2</sub> 脱離ピークが見られ、不活性な TaN には脱離ピークが現れなかった。

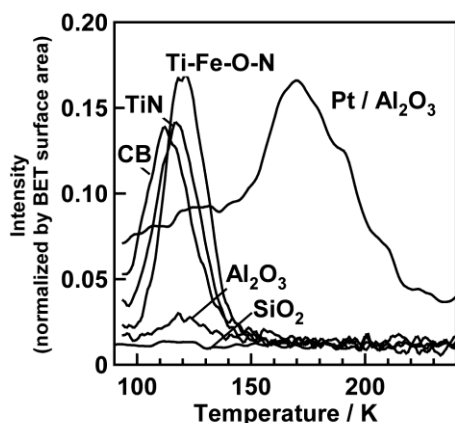


Fig. 2. 各種 ORR 触媒の O<sub>2</sub>-TPD スペクトル

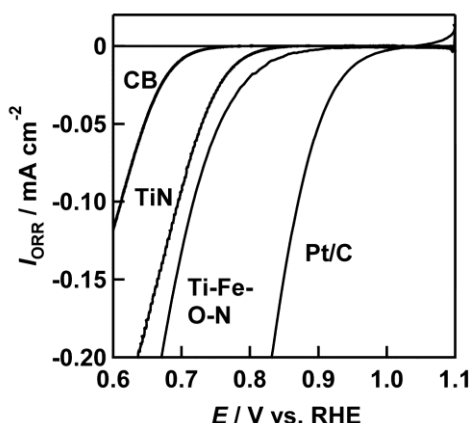


Fig. 3. 各種 ORR 触媒の ORR ボルタモグラム

細孔サイズの異なる C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を用いて粒径の異なる TiN を調製した。ORR ボルタモグラムからは、粒径が小さくなるのに従い、ORR 電流値の増加が見られた。また O<sub>2</sub>-TPD スペクトルからは、脱離ピーク温度は粒径によらず、脱離ピーク面積が粒径の減少に従い大きくなることが分かった。TPD ピーク面積からは単位表面積あたりの吸着酸素量を求めた。Pt における単位表面積あたりの酸素吸着量である 2.1 molecules nm<sup>-2</sup> という数値と比べ、本研究で用いた非白金触媒における単位表面積における吸着酸素量は 0.5~0.6 molecules nm<sup>-2</sup> と白金の 1/4~1/3 程度であり、表面に存在する酸素吸着サイト密度が低いことが示唆された。一方で、TiN は市販品の 100 nm 程度のサイズの粒子においては酸素の脱離ピークが見られなかったものの、粒径の減少とともに吸着サイト密度が著しく上昇した。

## 第五章. 総括

燃料電池用非白金カソード触媒の開発をめざし、IV、V 族の Ti、Nb、Ta の酸化物、窒化物、酸窒化物触媒を調製し、ORR 触媒活性を評価した。これまでに報告されていない Nb 酸化物、酸窒化物系材料の ORR 触媒活性を報告した。表面 Nb 種は 5 価であり、活性点形成に、窒化種が寄与していると考えられる。この知見を活かしてアークプラズマガンにより調製した CB 担持 Nb-O-N 触媒は、0.86 V vs. RHE より開始するなど優れた ORR 触媒活性を示した。また C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を用いて調製した Ti、Nb、Ta のナノ粒子はいずれも ORR 触媒活性を示し、その中でも TiN が最も高い活性を示した。これら材料を用いて行った O<sub>2</sub>-TPD の測定から求めた酸素吸着エネルギーの大小と ORR 触媒活性の大小には相関があることが示唆された。また脱離ピーク面積から算出した非白金触媒の O<sub>2</sub> 吸着サイト密度は、白金触媒に比べて 1/4~1/3 程度と低いことがわかった。その一方で TiN は、粒径の減少とともに単位表面積あたりの O<sub>2</sub> 吸着サイト密度が飛躍的に向上しており、ナノ粒子化により新しい吸着サイトが形成されていることが分かった。これらの結果から、非白金触媒開発において、O<sub>2</sub> 吸着エネルギーの強い材料を用いるとともに、酸素吸着サイト密度を上昇させるという二つの指標が得られた。