

固体高分子形燃料電池カソードに用いられる酸素還元反応触媒
Ti 窒化物および Ti-Fe 酸窒化物の局所微細構造の解明

**Study of Local Micro-structure of Ti Nitride, Ti-Fe oxynitride
for cathode catalyst of Polymer Electrolyte Fuel Cell**

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

博士後期課程 2 年 0027485 大西良治

課題番号：2010B1691

利用ビームライン：BL01B

1. 目的および概要

本研究の目的は、近年申請者らが発見した、酸素還元反応(ORR)に触媒活性を持つ材料の局所構造解析・電子状態解析を行い、触媒活性と、それを随伴する構造の相関を明らかにすることである。

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、発電効率が高く発電時に二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギー変換技術として現在研究が進められている。PEFC の性能を決定するのは、カソード(空気極)における ORR の電極触媒である。また現在カソード触媒として用いられている白金は希少で高価であり、埋蔵量も不十分である。そこで PEFC の更なる普及のためには、白金に代わる安価な材料を用いた電極触媒の開発が不可欠である。白金代替触媒としてはこれまでに Fe, Co 系金属錯体が用いられてきたものの¹⁾、これら材料は酸性雰囲気下で安定ではなく、代替触媒としては不適當であった。近年、Ti や Nb といった 4、5 族の遷移金属の窒化物、酸窒化物が酸性雰囲気下で安定であり、ORR に触媒活性を示すことが見いだされた²⁻⁶⁾。以来、この分野の研究が活発に進んでいるものの、これら材料の活性点に関する研究は殆どなされていない。加えて酸素還元反応機構の解明は、触媒活性向上のみならず、電気化学の分野における長年の課題であり、学術的にも意義が大きい。

近年申請者らはナノ粒子化した窒化チタン(TiN)が ORR に優れた触媒活性を持つことを報告しているほか⁶⁾、また申請者らの研究室において Fe を含んだ触媒が Ti を加えることで安定性が向上することを報告している⁵⁾。これらの材料はナノサイズもしくは、それ以下のサイズであるため、結晶構造等を持たないことも多い。本測定は、これら材料における他の測定では見られない非晶質な部分も含めた微細構造を XAFS によって測定することを目的とした。

2. 実験方法

試料調製

TiN ナノ粒子の調製には C_3N_4 テンプレートを用いて行った⁷⁾。 C_3N_4 テンプレート調整には前駆体であるシアナミド(CH_2N_2 , CA; 99%, Aldrich)をコロイダルシリカ (Ludox HS-40, $\phi \sim 12$ nm, Aldrich)を用いて、重量を 1:1 として混合し、 550°C に加熱した。得られたサンプルをフッ化水素アンモニウム(NH_4HF_2)で洗浄し、シリカテンプレートを除去した後、蒸留水、エタノールで洗浄しメソポーラス構造を有する C_3N_4 を得た。このテンプレートの細孔径はシリカの粒径を反映し、約 12 nm であった。

$TiCl_4$ をエタノールに溶解させ、エトキシドとしたものを前駆体とし、テンプレートに含浸させた状態で 1073 K、3 h、窒素中で焼成を行うことによりテンプレートが分解し、生じる分解物により前駆体が窒化されることで、TiN ナノ粒子が得られた。また燃料電池セルへの実用を考えた場合、酸性・酸化雰囲気には晒されるため、組成が変化し性能劣化することが考えられる。そこで本研究では 0.5 M H_2SO_4 にて 80°C 24 h 処理をしたサンプルも測定した。

Ti-Fe 系材料は錯体重合法を応用し、既報の方法に従って行った。 $TiCl_4$ および $FeCl_2$ をメタノール中に溶解させ、クエン酸およびポリエチレングリコールを混合し、金属イオンをポリマー内に高分散化させた状態で担体カーボン状に高分散担持させ、その後にアンモニア中で焼成を行うことで窒化させている。調製したサンプルの TEM 像から、金属元素は原子状に高分散担持されていることが分かっている。

XAFS 測定方法

XAFS 測定は Spring-8 の BL01B1 にて行い、定位置出射二結晶分光器を用いた。結晶面は Si (111) を用い、ミラー角度は 8 mrad、4 象限スリットは高さ : 1 mm、幅 : 5 mm で測定した。透過法で測定を行う場合はイオンチャンバー内のガスは、Ti K-edge(4.965 keV)においては、I0, I の検出にそれぞれ He (70%) / N_2 (30%), N_2 (100%)で満たし、Fe K-edge(7.112 keV)の際は I0 に He(50%) / N_2 (50%)、I に N_2 (85%) / Ar(15%)をそれぞれ用いた。エネルギー補正は Ti フォイルを用いた。Fe-Kedge を蛍光法にて測定を行う場合は I チャンバーの代わりにライトル検出器 (Kr(100%))を用いて測定した。当初は Ti-Kedge の蛍光測定も行う予定であったが、BL01B1 備え付けのバナジウムのフィルターがなく、自作のフィルターも無かったため今回は測定していない。全ての測定はステップスキャンモードで測定した。

解析条件

測定したスペクトルの解析は REX2000 Ver.2.3 プログラム(Rigaku)を用いて行った。

3. 結果

C₃N₄ テンプレートを用いて調製した窒化チタンのナノ粒子は、事前に行った X 線結晶構造解析(XRD)から TiN の結晶構造を持っており、X 線光電子分光法 (XPS)による解析から、表面組成はある程度酸化されており、Ti 2p 軌道のスペクトルから、Ti⁴⁺になっていることが示唆されている。

Fig. 1 に C₃N₄ を用いて調製したナノサイズの TiN (nano-TiN)、および参照として用意した市販品の TiN(ref-TiN), の XANES の結果を示す。Pre-edge においてはこの両者は似ているものの、4980 eV 程度に表れるピークにおいては、これらには差があり、C₃N₄ で調製したナノサイズの TiN は市販品の TiN(ref-TiN)の構造とは異なり、高 eV 側にシフトしていることから、酸化が進行している可能性があることが分かった。また nano-TiN を酸処理したサンプルは XRD パターンにはピークがあまり表れないため結晶構造をあまり持たないことが分かっているが、XANES 測定により酸化が進行しており、TiO₂-rutile 構造になっていることが分かった。

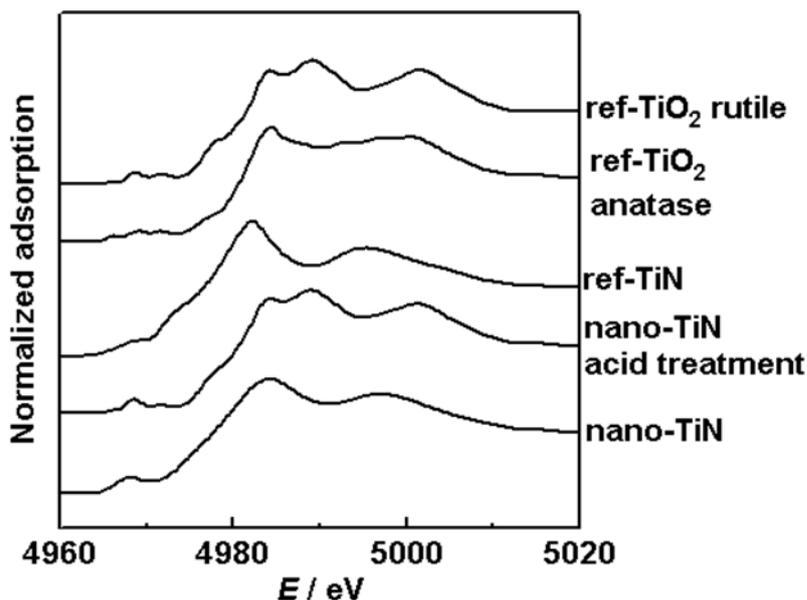


Fig. 1. ナノサイズ TiN、酸処理した TiN、
および各種リファレンスの XANES スペクトル

Fig. 2 に Ti K-edge の EXAFS スペクトルを示す。ナノサイズの TiN の第二近接のピーク 2.49 Å は、市販品の TiN の値 2.57 Å と異なり、市販品の TiN と構造が異なることを裏付けるデータとなった。また酸処理を施された試料は、XANES の結果と同様、rutile 構造を持つ TiO₂ であることが示唆された。

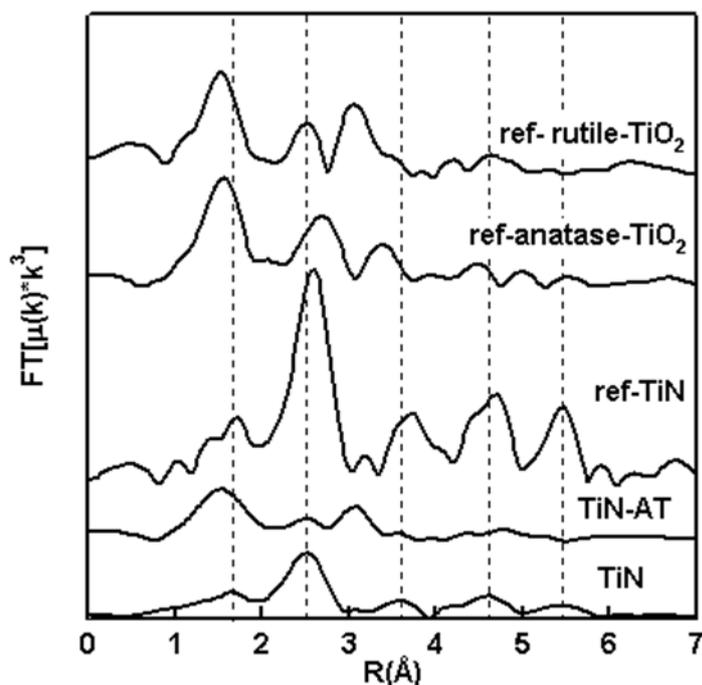


Fig. 2. ナノサイズ TiN、酸処理した TiN、および各種リファレンスの Ti K-edge の EXAFS スペクトル

Fig. 3 に Fe K-edge の XANES スペクトルを示す。XANES からは最近接の配位数等の情報が得られるが、今回 Fe のみを使用し、錯体重合法にて調製したサンプル(Fe PC method)の XANES スペクトルは、比較サンプルとして測定した FeO(六配位)、Fe₂O₃(八配位)、FePO₄(四配位)の中で FePO₄ と最も近く、四配位であることが示唆された。Fe 錯体を利用した触媒における ORR の活性点は Fe-N₄ 結合の四配位構造にあるといわれており⁸⁾、今回の測定では第一近接の元素が何であるかは分からなかったものの、本研究室の錯体重合法を用いた調製法においても、同じような四配位の構造を形成する可能性を示唆する結果となった。Fe とともに Ti を加えたサンプル(Fe-Ti PC method)においても、この 4 配位の構造は保たれていることが分かる。しかし Ti を加えることによる変化はほとんど見られず、複合化しているのかは今回の測定では見られなかった。

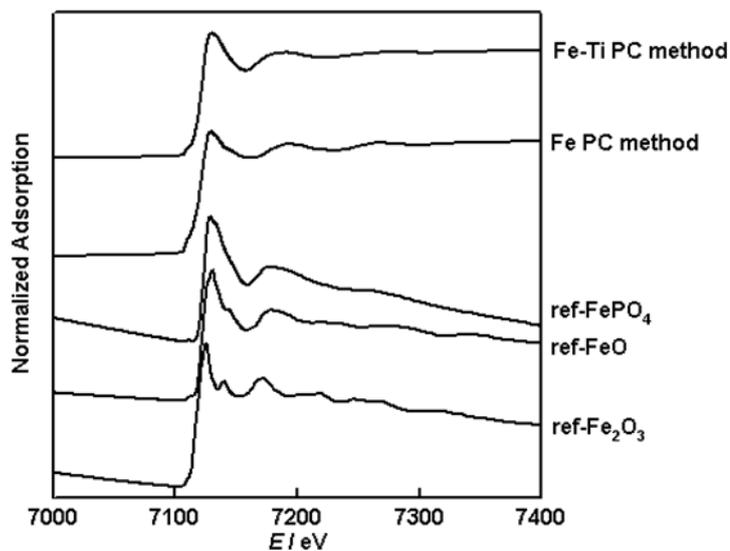


Fig. 3. 錯体重合法で調製した Fe 触媒、Fe の他に Ti を混合して調製した触媒、およびリファレンスの Fe K-edge の XANES スペクトル

4. 結論

燃料電池用カソード触媒として近年申請者らが報告した TiN 系触媒、および錯体重合法で調製した Fe 系、Fe-Ti 系触媒の酸化状態、および微細構造の解析を XAFS 測定にて行った。

ナノ粒子の TiN は、市販品のバルキーな TiN とは微細構造が異なることが分かった。殆んど ORR 触媒活性を示さないバルキーな TiN が、ナノ粒子化によって活性が発現する要因の一つが、本研究に見られた微細構造の変化であるということが考えられる。今後 XPS 測定や電子顕微鏡写真の解析等も組み合わせることで、より厳密に解析を行う。また劣化後の TiN は rutile 型の TiO₂ となり、触媒活性を失うということが分かった。

また Fe 系触媒においては、多くの Fe に関する既報の研究において触媒活性点とみなされている Fe-N4 が、本研究室の調製法でも得られていることを示唆する結果が得られた。

5. 参考文献

- 1) R. Jasinski. *Nature*, **202**, 1212 (1964)
- 2) A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N.Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda, K. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A201 (2005).
- 3) R. Ohnishi, Y. Takahashi, A. Takagaki, J. Kubota, K.Domen, *Chem. Lett.*, **37**, 838 (2008).

- 4) R. Ohnishi, M. Katayama, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, *Electrochim. Acta*, **55**, 5393 (2010)
- 5) F. Yin, K. Takanabe, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1177 (2010)
- 6) J. Chen., K. Takanabe, R. Ohnishi, J. Kubota, K. Domen, et al., *Chem. Comm.*, **46**, 7492 (2010)
- 7) A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mater.* **19**, 264 (2007)
- 8) F. Jaouen, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, M. Cai, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5553 (2006)