2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会

発表No.FC2-5

固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析（酸化物）

石原 顕光
国立大学法人横浜国立大学
国立大学法人東京大学
(再委託先)
株式会社日産アーク
学校法人福岡大学
国立研究開発法人物質・材料研究機構
国立大学法人宇都宮大学
令和元年7月19日

連絡先
国立大学法人 横浜国立大学
E-mail: ishihara-akimitsu-nh@ynu.ac.jp
TEL: 045-339-4021

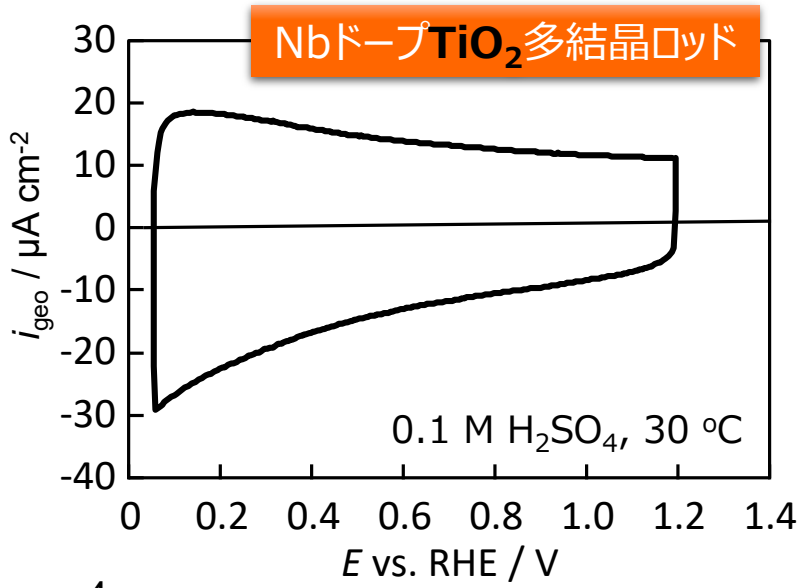
事業概要

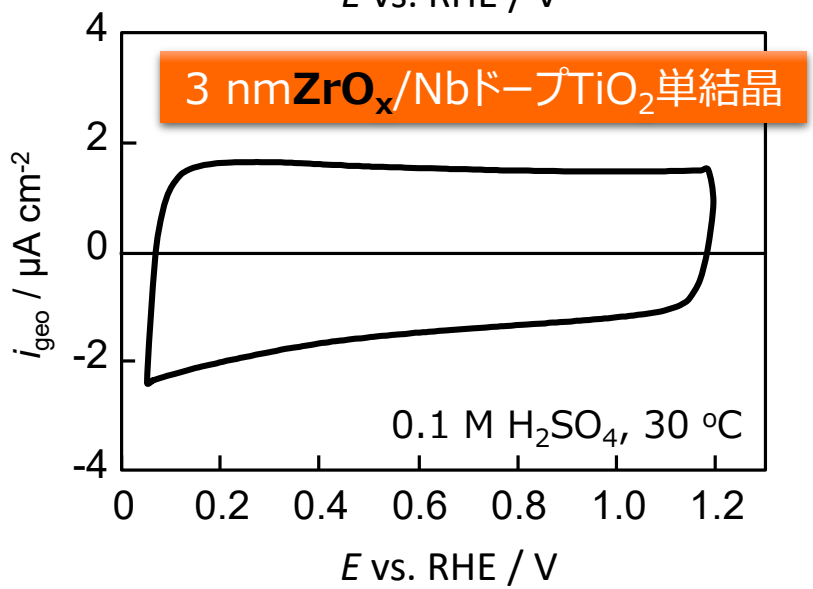
1. 期間
   開始　　：平成27年4月
   終了（予定）：令和2年2月

2. 最終目標
   A. 酸化物系触媒の酸素還元**活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明**
   B. 酸化物系触媒の**活性点密度及び耐久性評価手法の構築**
   C. 酸化物系触媒の**活性発現メカニズムに関する理論解析**
   D. 酸化物系触媒作成における**窒化効果の解析**およびその触媒メカニズムの**高度分析用サンプルの製造**技術開発

3. 成果・進捗概要
   A. **酸化物の活性サイト**は**特定の結晶構造**を有する**安定な酸素空孔**
   B. TEM+XPS、HAXPESにより、**活性点密度の定量化**が可能
   C. **PGM触媒を越えて**、**1.23 Vを達成する可能性**を提示
   D. **窒素ドープ量**と**酸素空孔量**を**独立に制御**したモデル触媒の合成に成功

なぜ4・5族酸化物なのか





酸化物の生成・還元が起こらない

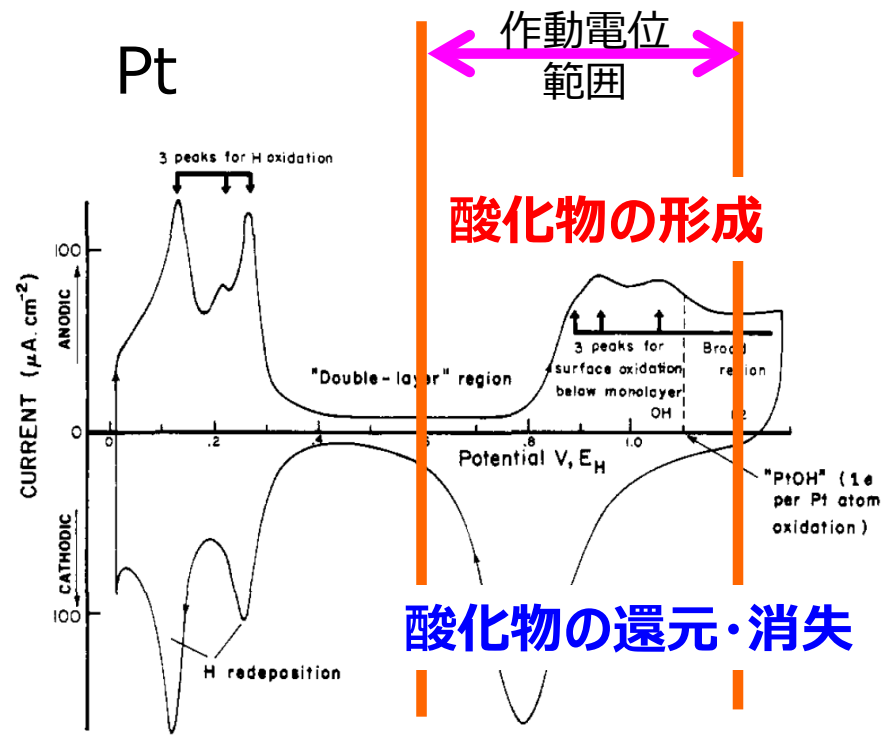


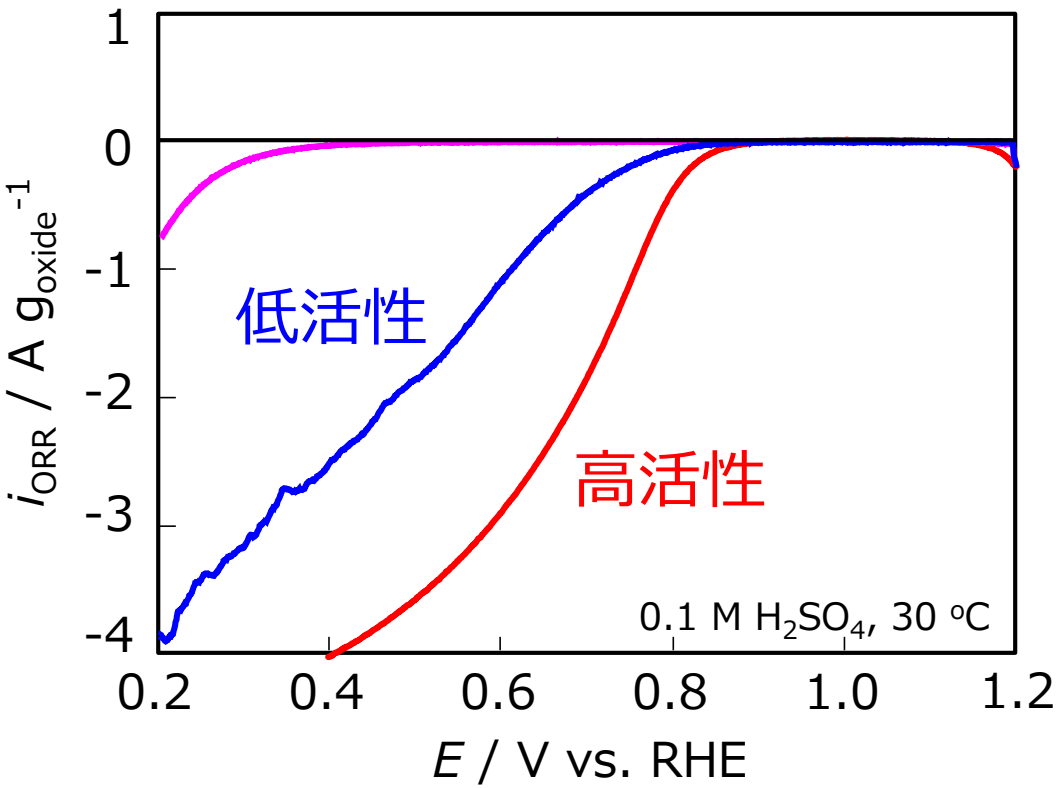
Figure 2. Potentiodynamic current–potential profile for a typical Pt electrode in pure aqueous 1*N* H_2SO_4 solution at 25 °C; The sweep rate = 50 mV sec^{-1}

B. E. Conway, et. Al., *Anal. Chem.*, 45 (1973) 7332.

強固な酸化皮膜をベースに表面チューニングして活性点を生成

酸化物触媒のORR活性解明に向けて

実測されるORR活性



活性向上の要因は? ➡ 活性点密度? 表面積? 利用率?

実測のORR活性の影響因子

$$i_{\mathrm{ORR}} = \underbrace{\left[zFk_c^{\circ}[\mathrm{O_2}]_{\mathrm{B}}\exp\left(-\frac{\alpha_c zFE_{\mathrm{eq}}}{RT}\right)\right]\frac{[\mathrm{O_2}]^*}{[\mathrm{O_2}]_{\mathrm{B}}}\exp\left(-\frac{\alpha_c zF\eta}{RT}\right)}_{[\mathrm{A/site}]\ \text{質}} \times \underbrace{\alpha \cdot d \cdot S \cdot L}_{[\mathrm{site/cm^2_{geo}}]\ \text{量}}$$

[A/cm$^2_{\mathrm{geo}}$]

解明すべき要素

反応機構
反応中間体吸着状態
活性化障壁

↑

活性点の構造
電子状態

↑

異元素ドープ
酸素空孔の効果

α: **利用率 [-]**

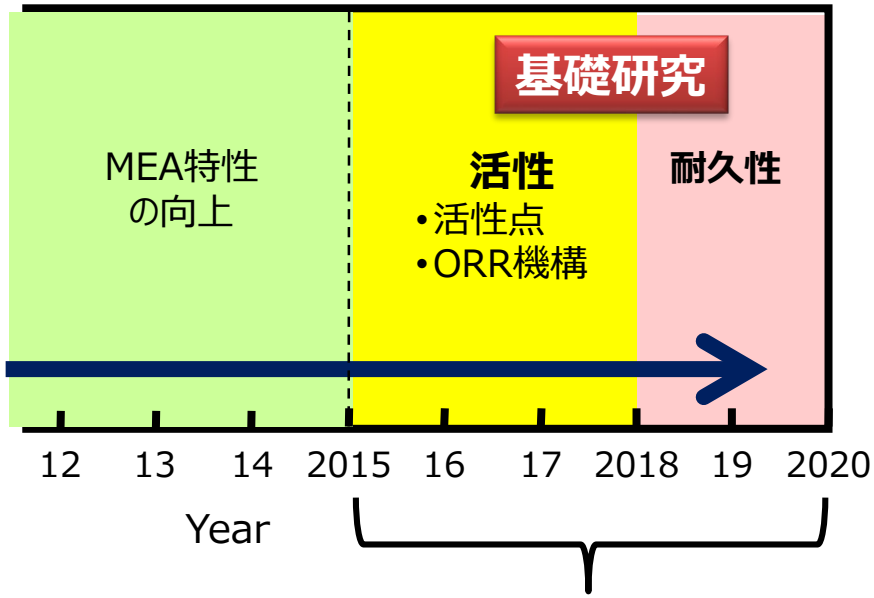
d: **活性点密度 [site/cm$^2_{\mathrm{oxides}}$]**

S: **酸化物表面積 [cm$^2_{\mathrm{oxides}}$/g]**

L: 電極への担持量 [g/cm$^2_{\mathrm{geo}}$]

研究開発体制 – 2018～19

NEDOプロジェクト



非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析（酸化物）

代表
石原顕光
横浜国立大学
特任教員(教授)

NEDO

横国大
触媒作製
・解析

東大
理論計算

The University of Tokyo
The Institute for Solid State Physics

再委託

日産アーク
高度解析

NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center

福岡大
活性点密度評価・異元素ドープ効果

NIMS
高度構造解析

NIMS

宇都宮大
窒素ドープ・酸素空孔影響解明

A．活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明

B．活性点密度評価法

NIMS

The University of Tokyo
The Institute for Solid State Physics

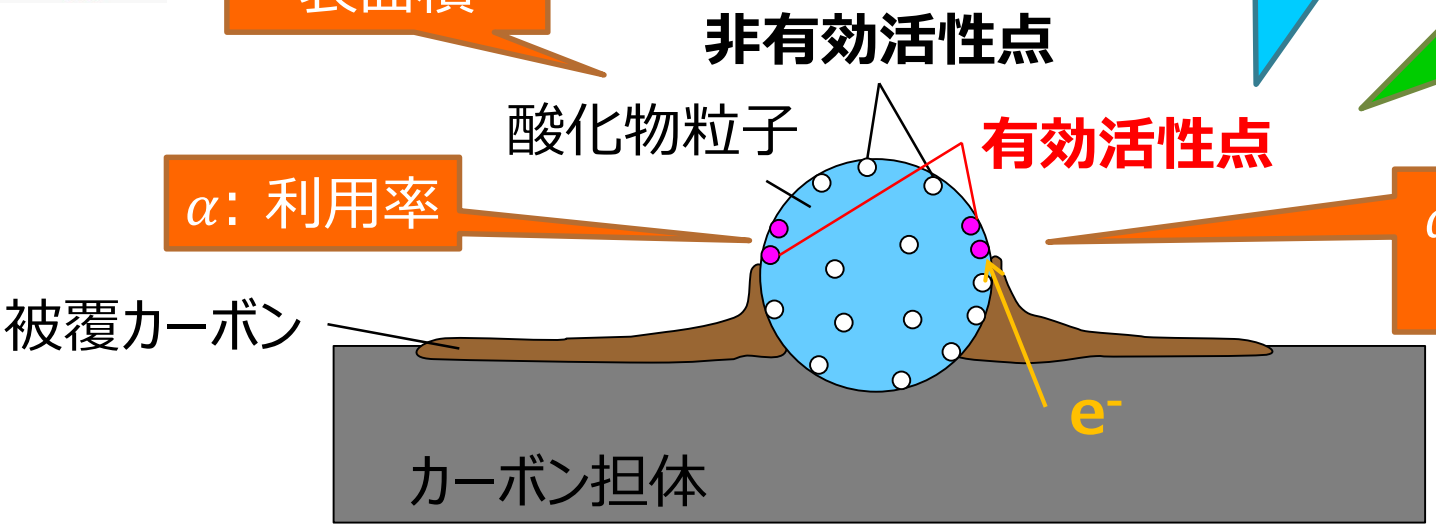
C．理論解析

NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center

S: 酸化物表面積

活性点構造
電子状態

反応機構
反応中間体
吸着状態
活性化障壁



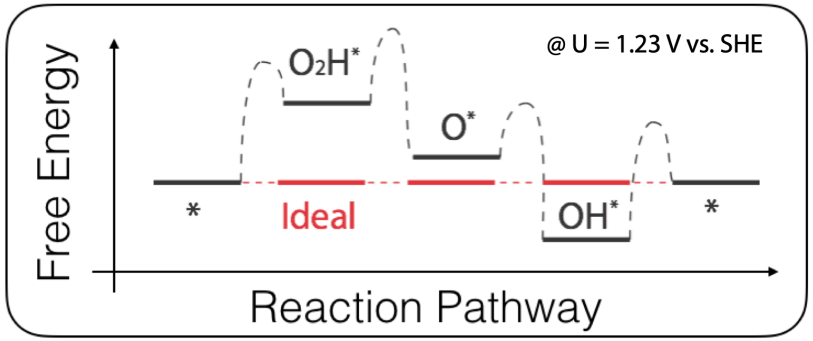
異元素ドープ
酸素空孔の効果

モデル触媒作製

D．窒化効果の解析

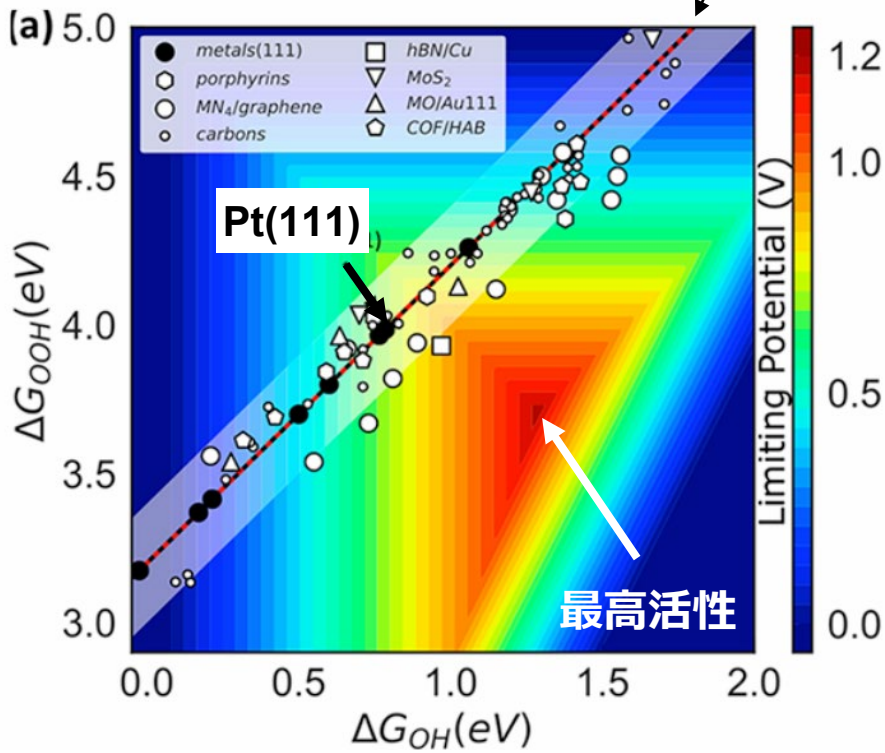
理論からのポテンシャル評価

反応中間体の吸着エネルギー



物質によらない普遍スケーリング関係
↓
PGMでも平衡電位は到達不可能

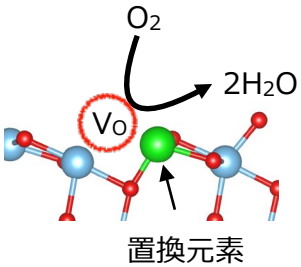
$\Delta G_{\mathrm{OOH}} = \Delta G_{\mathrm{OH}} + 3.2\mathrm{eV}$



OH, OOH吸着エネルギーの普遍スケーリング関係

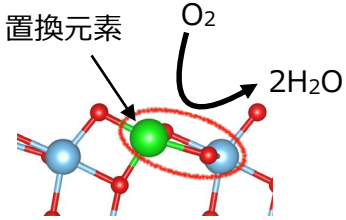
A. Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel, and J. K. Nørskov, *Chem. Rev.*, 118, 2302-2312 (2018).

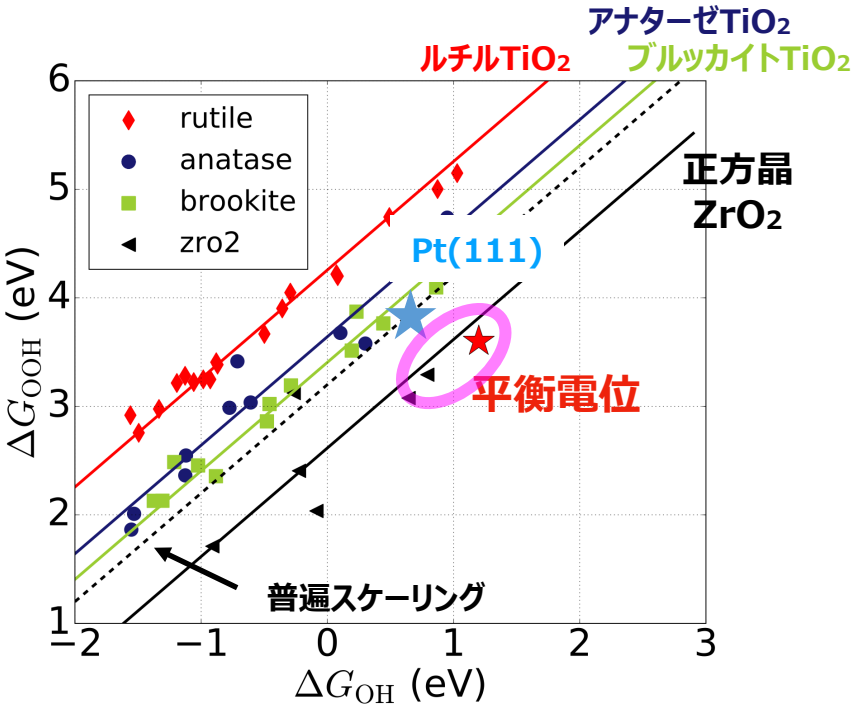
PGMを越えて!

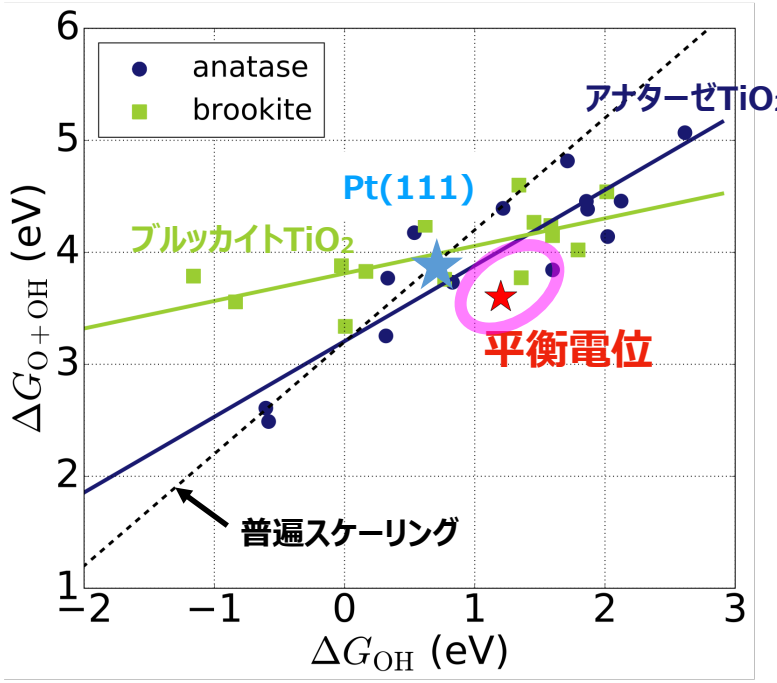


酸素空孔(V_O)サイト

複合サイト
(遷移金属+格子酸素)







正方晶ZrO_2の酸素空孔
→普遍スケーリングから外れる

複合サイト
→普遍スケーリングを破る

Ptを超える活性を示す可能性!

日産アーク・横国大　酸化ジルコニウム系触媒

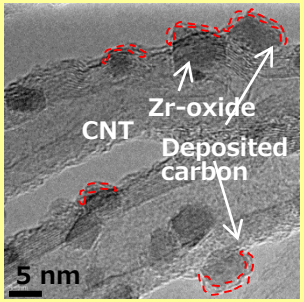
NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center

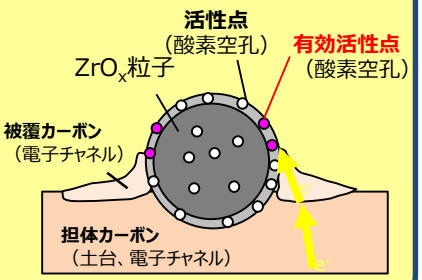
質量活性

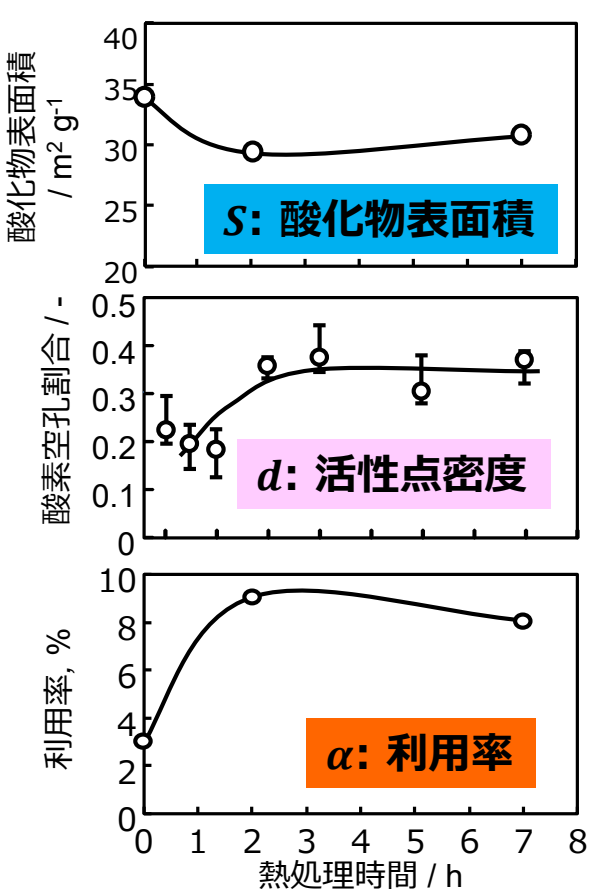
$$\frac{i_{ORR}}{L} = i_0 \frac{[O_2]^*}{[O_2]_B} exp\left(-\frac{\alpha_c zF\eta}{RT}\right) \times \alpha \cdot d \cdot S$$

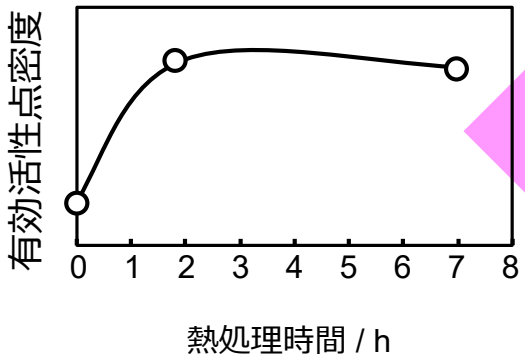
ZrO_x/MWCNT触媒

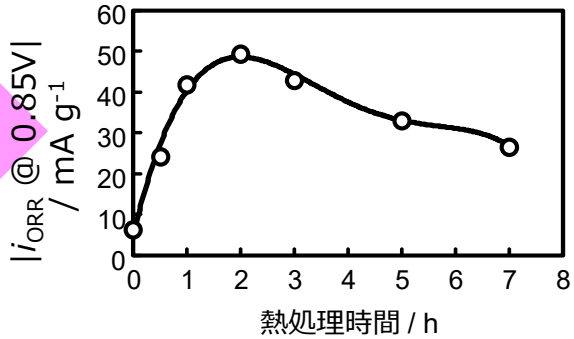
ZrOPc+CNT
2%H_2+0.05%O_2
低酸素分圧下で熱処理











活性点：
安定な酸素空孔－XPS
酸化物有効表面積－TEM

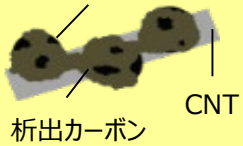
→ **要因に分解**
活性点の定量評価に成功

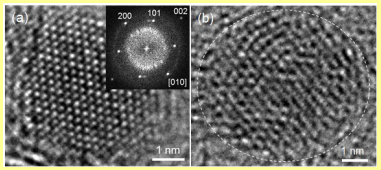
NIMS・横国大

酸化チタン系触媒

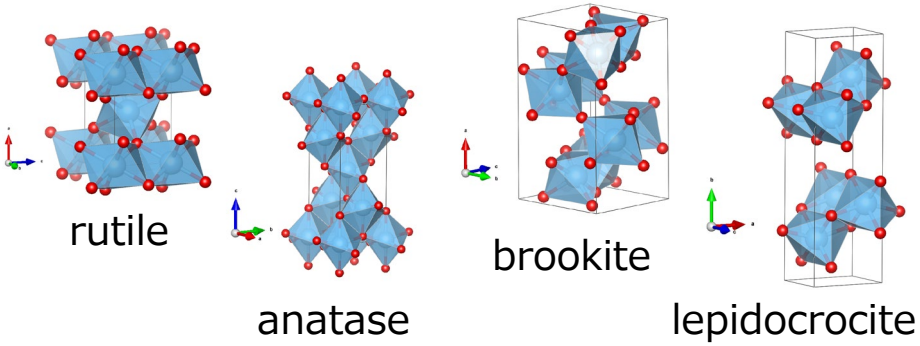
TiO_x/MWCNT触媒

TiOTPPz+CNT
2%H_2+0.05%O_2
低酸素分圧下で熱処理

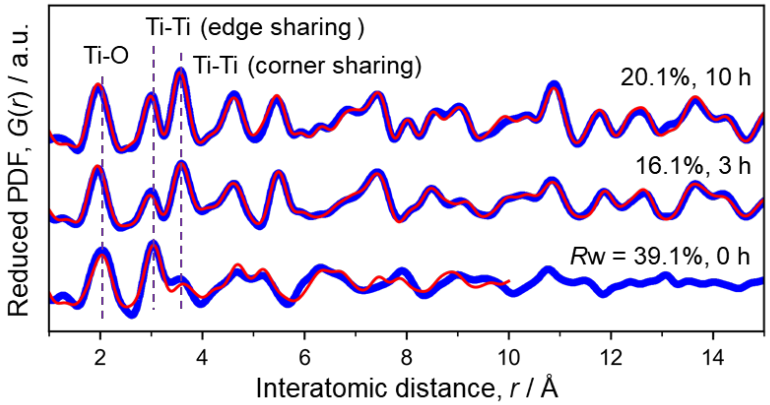




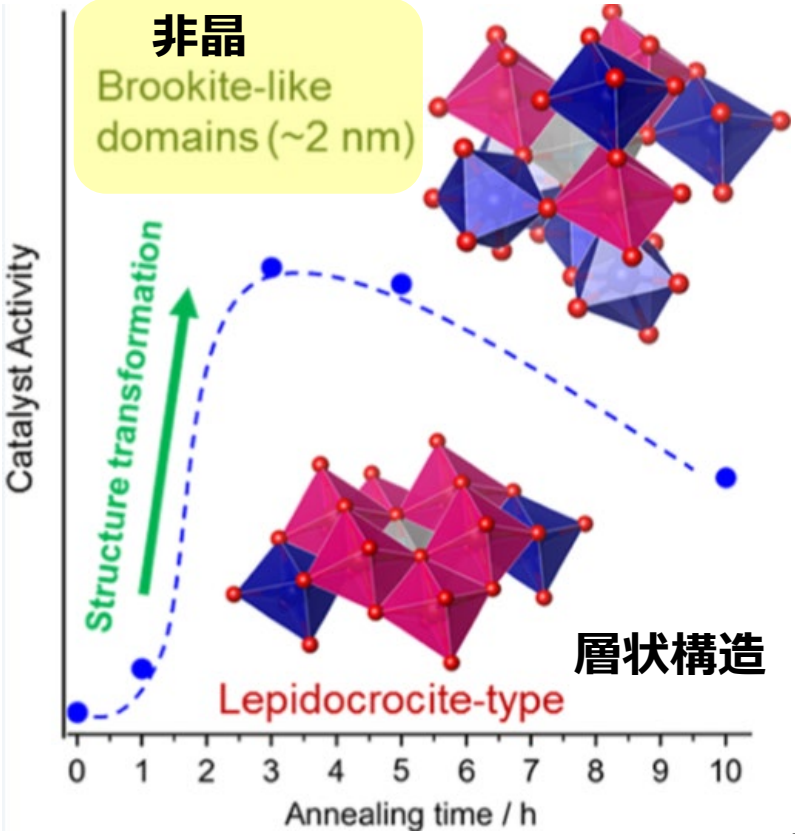
非晶質の存在も踏まえた
精密な構造解析
X線二体分布関数（PDF）



X線二体分布関数（PDF）



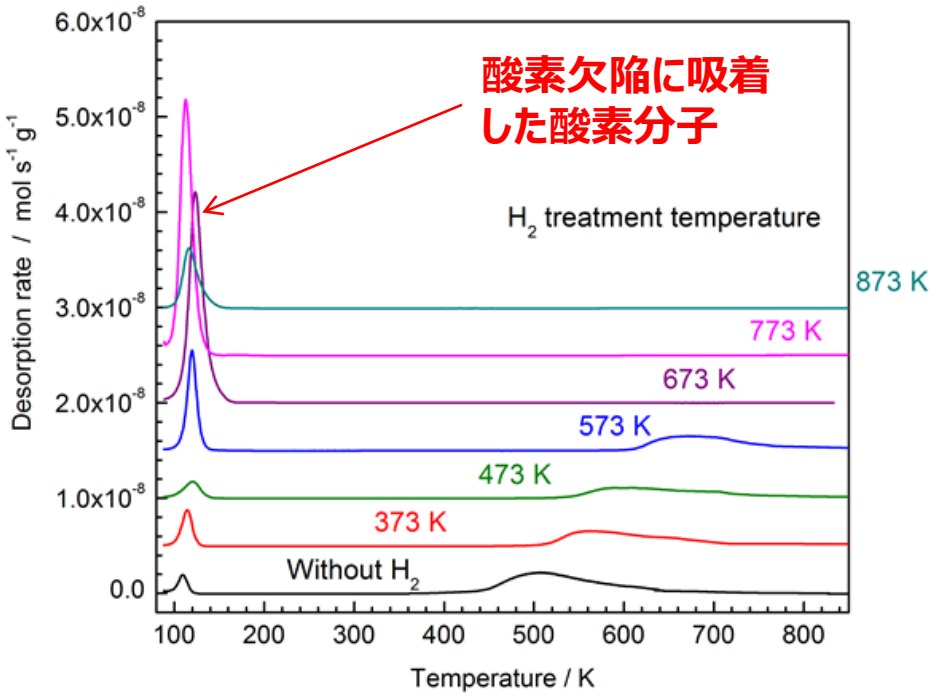
活性構造の候補



福岡大

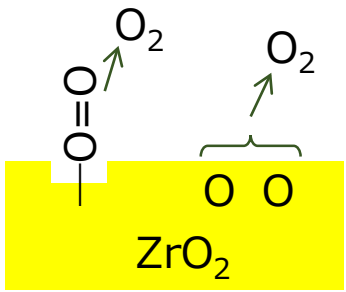
酸素のことは酸素に習え!

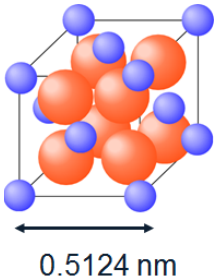
還元焼成したZrO_2
吸着酸素の昇温脱離スペクトル



分子状
吸着酸素
100~200 K

解離
吸着酸素
500~700 K





ZrO_2に吸着した酸素の吸着密度

Reduction temperature / K	120 K peak	500-700 K peak
	分子/nm^2	分子/nm^2
none	3.64×10^{-4}	3.83×10^{-3}
373	6.51×10^{-4}	2.73×10^{-3}
473	4.14×10^{-4}	2.41×10^{-3}
573	1.57×10^{-3}	2.66×10^{-3}
673	6.14×10^{-3}	5.99×10^{-7}
773	5.73×10^{-3}	1.89×10^{-4}
873	1.43×10^{-3}	9.40×10^{-6}

松のことは松に習え、
竹のことは竹に習え

松尾芭蕉

活性点密度の直接観察

6.14×10^{-3} 分子/nm^2

⇓

630格子（25×25）に
1分子が吸着
(12.8 nm四方)

窒素ドープ量と酸素空孔量の独立制御に成功!

宇都宮大

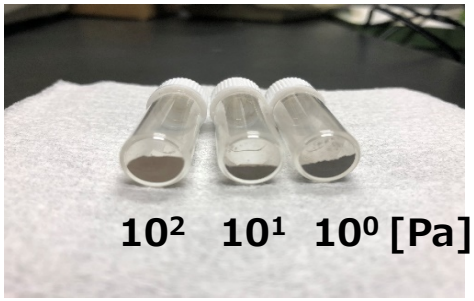
液相低温・低次元成長法

酸化チタン

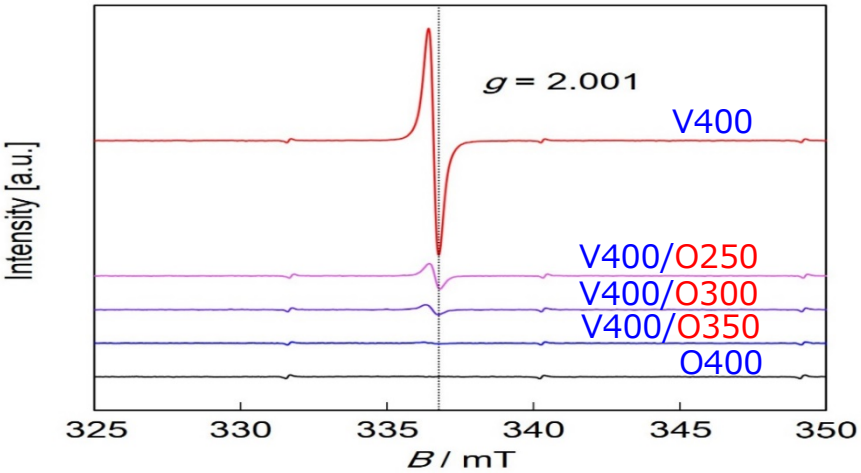
V400　V400/O250　V400/O300　V400/O350　O400

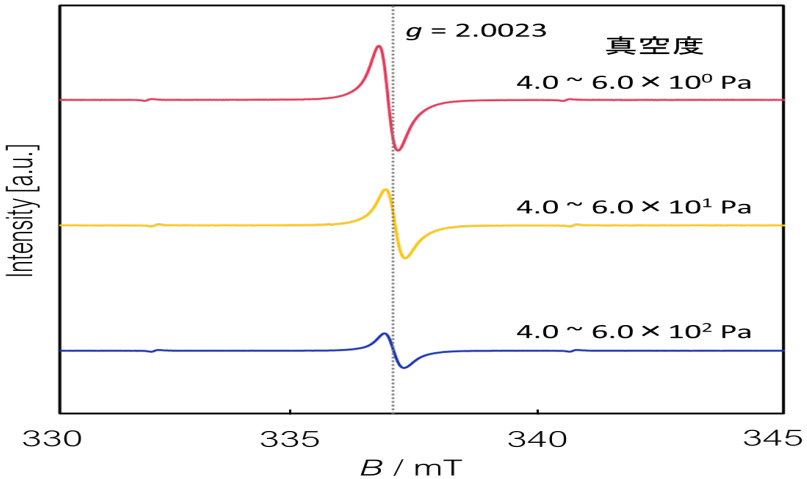
欠陥量の精密制御

酸化ジルコニウム



ESRスペクトル





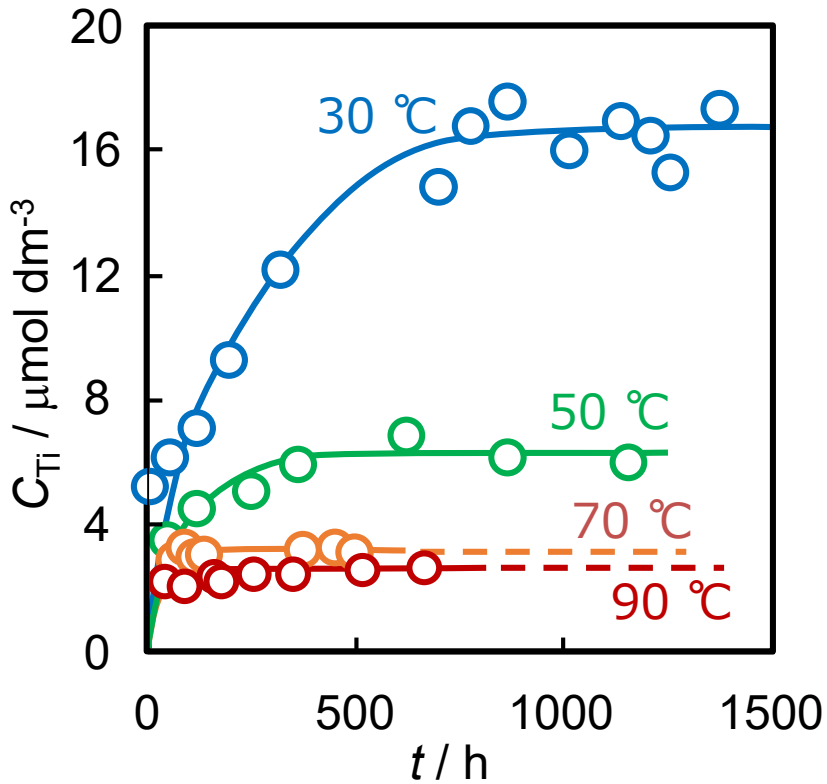
真空焼成 → 再酸化温度

焼成時の真空度

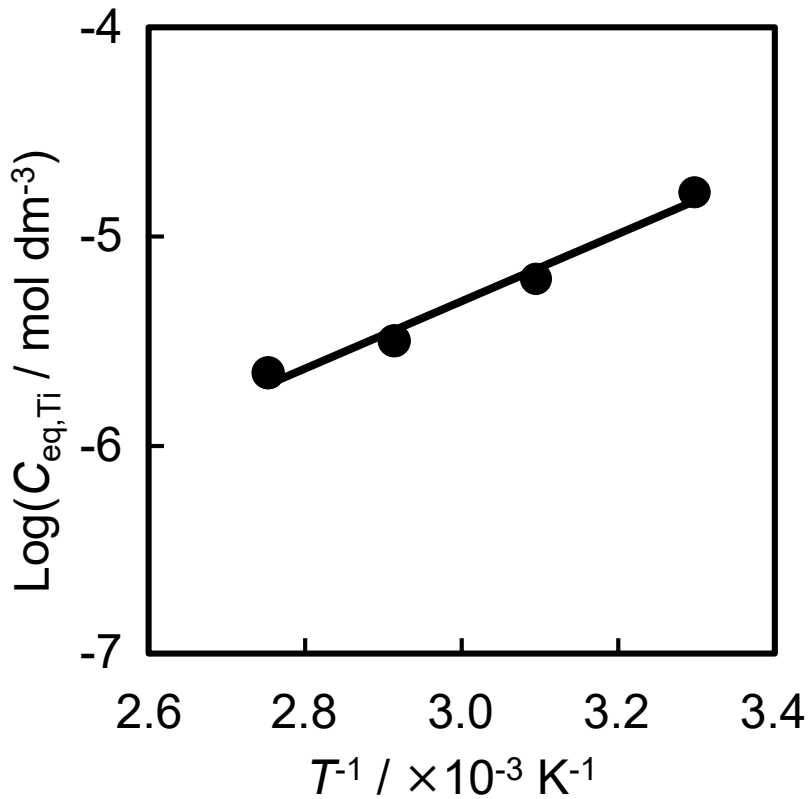
酸化物ナノ粒子の化学的安定性

0.1 M $HClO_4$, 大気中

TiO_2 : 6.0 nm Anatase



van't Hoff プロット



高温ほど、溶解度が低下

➡**高温ほど化学的に安定**

みかけの標準溶解エンタルピー

-29 kJ mol^{-1}

まとめ

4族・5族酸化物カソード触媒のポテンシャルを見極める

成果・進捗概要

A．**酸化物の活性サイト**は特定の結晶構造を有する**安定な酸素空孔**

B．TEM+XPS、HAXPESにより、**活性点密度の定量化**が可能

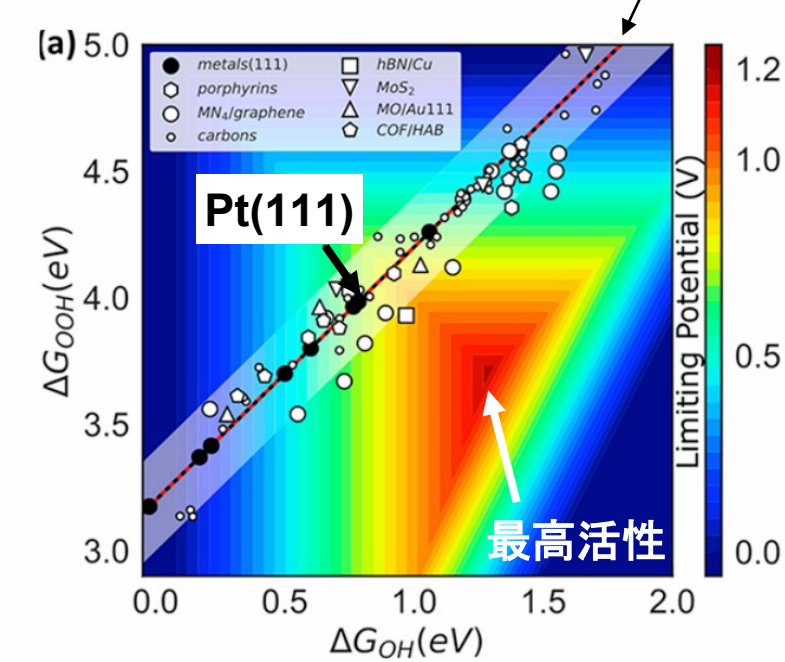
C．**PGM触媒を越えて、1.23 Vを達成する可能性を提示**

D．**窒素ドープ量**と**酸素空孔量**を**独立に制御**したモデル触媒の合成に成功

The University of Tokyo The Institute for Solid State Physics　NISSAN ARC Nissan Analysis and Research Center　NIMS

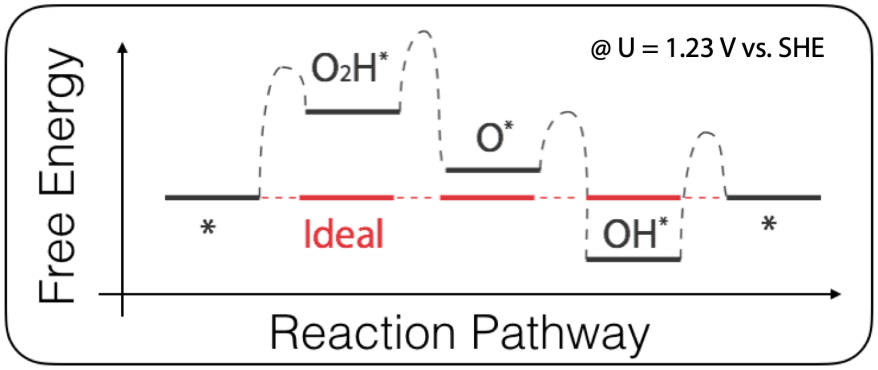
活性発現メカニズムに関する理論解析

$\Delta G_{\mathrm{OOH}} = \Delta G_{\mathrm{OH}} + 3.2\mathrm{eV}$



OH,OOH吸着エネルギーの
普遍スケーリング関係

A. Kulkami, et al., Chem. Rev., **118** 2302 (2018).



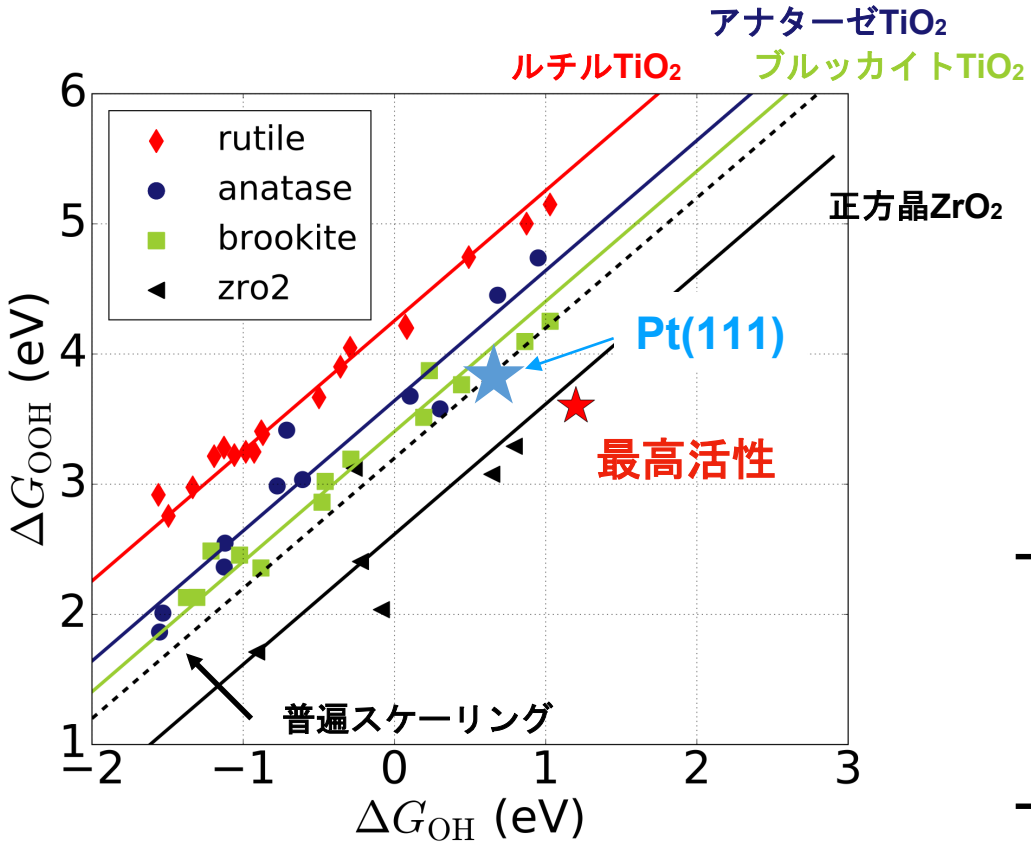
- 中間体吸着エネルギー間には物質によらない普遍の線形相関(スケーリング関係)がある。

$$\Delta G_{\mathrm{OOH}} = \Delta G_{\mathrm{OH}} + 3.2\mathrm{eV}$$

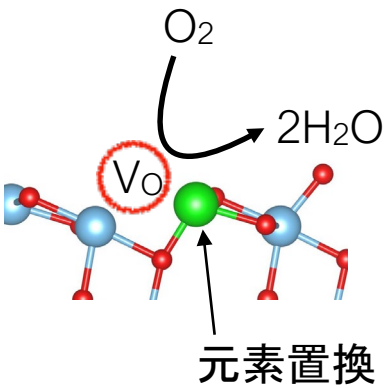
- 普遍スケーリング関係が酸素還元反応の活性を制限する。

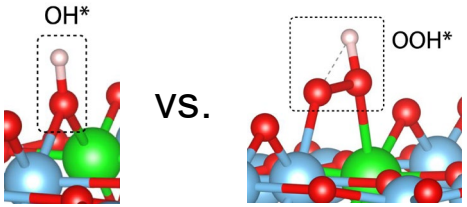
中間体吸着エネルギー間の相関の観点から、酸化物系電極触媒の活性の起源・特徴を探る

酸化物における吸着エネルギー間の相関



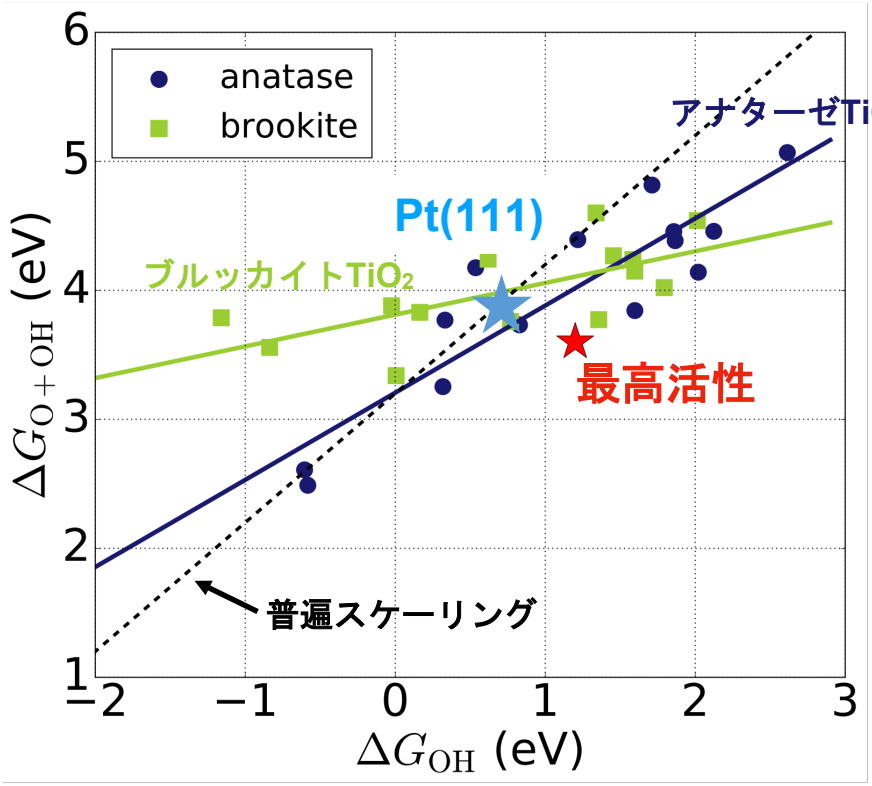
酸素空孔(V_O)サイト



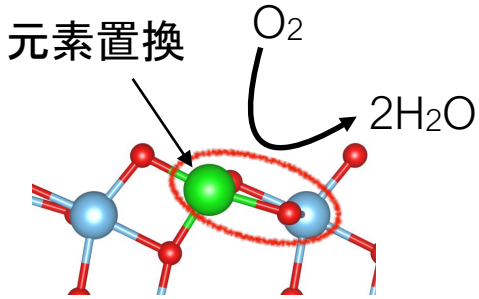


- 酸素空孔は物質によって異なるスケーリングを示す
- 特に、正方晶ZrO_2の酸素空孔はPtを超える活性を示す可能性

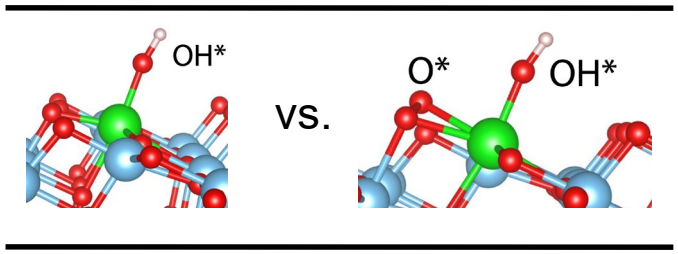
酸化物における吸着エネルギー間の相関



複合サイト(遷移金属+格子酸素)



遷移金属と格子酸素を用いた解離吸着



- 複合サイトは普遍スケーリングを破る
- Ptを超える高活性を示す可能性

非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析(酸化物)/酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築

目標

1．放射光、中性子、XPS、TEMを中心とした構造解析を行い活性点特定、反応・劣化機構の解析を進め、触媒の高活性化、高耐久化につながる開発指針を提供する。

2．合成条件の異なる触媒での活性点密度を定量化、酸素還元活性と比較する。また電池作動状態での活性点密度定量化を行う。さらに、耐久時の有効活性点密度評価を行う。

成果概要

1．XPS、TEM、TEM画像解析、TEM-電子回折、XAFS、EC-XPS、AP-HAXPESなどを総合的に活用することで、触媒材料の活性点評価、MEAにおける有効活性点評価を定量的に行う手法を確立した。

2．TEMとXPSの組み合わせで活性点密度の定量化に成功。TEM画像解析により、析出カーボンの電子伝導性の影響も含め、有効活性点を解析できる手法を確立した。さらにAP-HAXPESによる電池作動状態での活性点密度の定量化に成功。MEAの耐久性評価へも適用可能である。

NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center

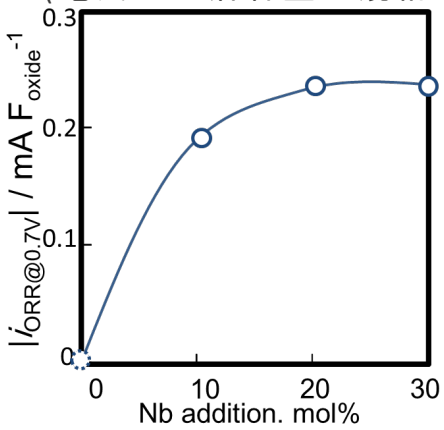
ⓒ 2017 NISSAN ARC, LTD.

非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析(酸化物)
/酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築

成果事例　NbドープTiO$_2$系カーボンフリー触媒における最適ドープ量および熱処理温度の検討

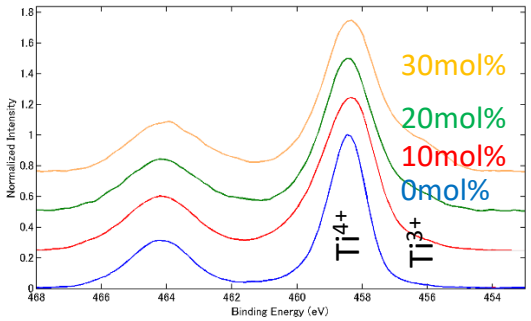
TEM、XPS分析によりNbドープ量や熱処理温度の最適条件とその要因について検討を行った。本酸化物ではNbドープされたアナターゼ型TiO$_2$にTi^{3+}が多く導入された状態が高活性であること、ドープ量が過剰または処理温度が高くなるとルチル型TiO$_2$やTiNb$_2$O$_7$の出現により活性が低下することが理解された。

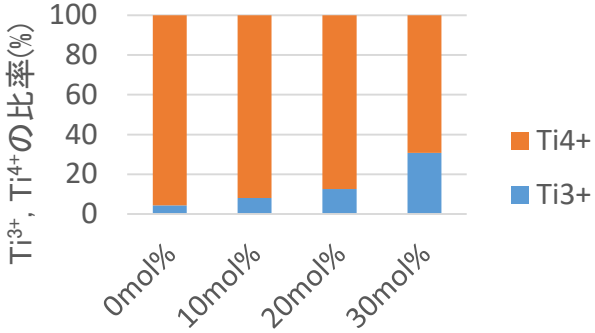
◆ ドープ量とORR活性
(電気二重層容量で規格化)



Nbドープにより活性が向上するが、20～30mol%でほぼ一定

◆ Ti2*p* XPSスペクトル





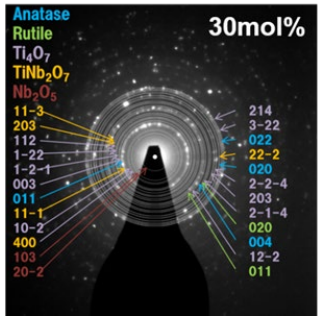
Nbドープ量増加に伴いTi^{3+}が増加。

ⓒ 2017 NISSAN ARC, LTD.

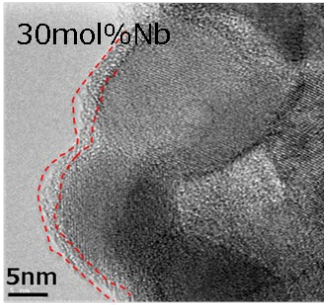
NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center

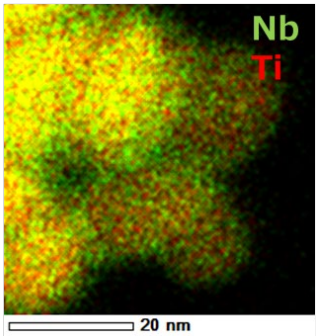
非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析(酸化物)/酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築

◆ TEM観察結果



TiO_2はNbドープされたアナターゼだが、ルチルや複合酸化物も存在。

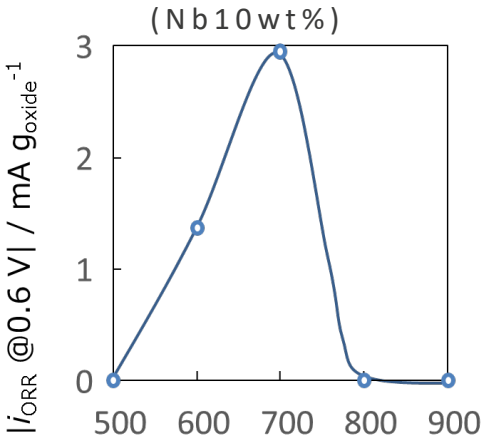




過剰ドープ状態では表面に非晶質層が出現。複合酸化物と推察。

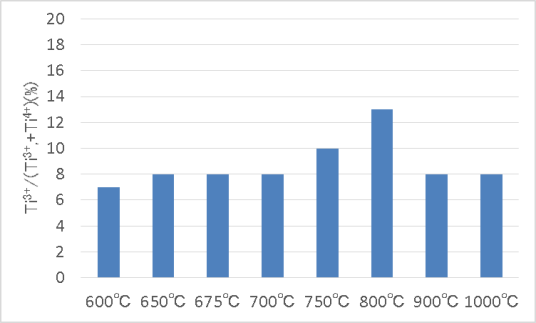
複合酸化物の被覆により活性が抑制されていると推察。

◆ 熱処理温度とORR活性



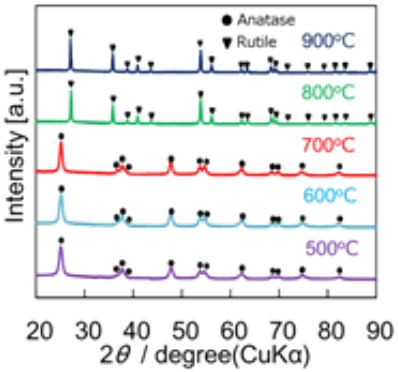
活性は熱処理温度700℃で最高になり、それ以上では低下。

◆ 熱処理温度に対するTi³⁺量の変化



熱処理温度800℃でTi³⁺量すなわち活性点の量が最大になる。

◆ 熱処理温度と結晶構造



熱処理温度800℃以上でアナターゼがルチルに変化。

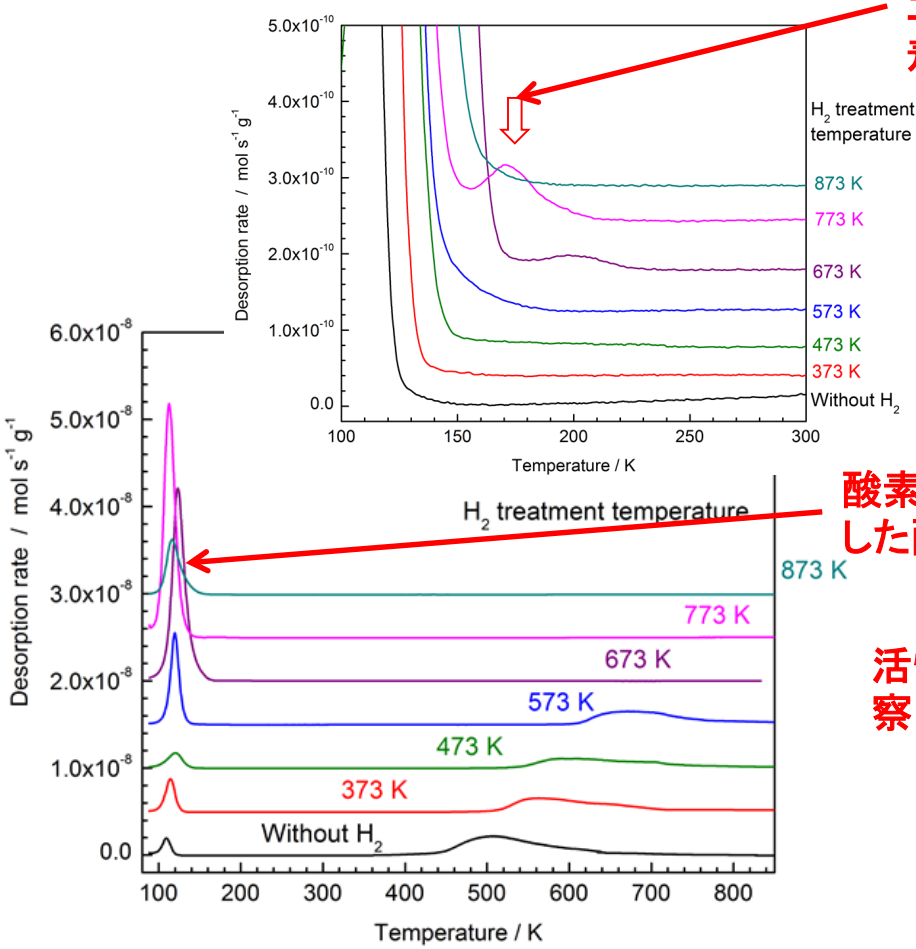
低活性のルチル相への変化で活性が低下と推察。

NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center

ⓒ 2017 NISSAN ARC, LTD.

酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築
昇温脱離ガス分析などを用いた活性点の評価（再委託先：福岡大学）

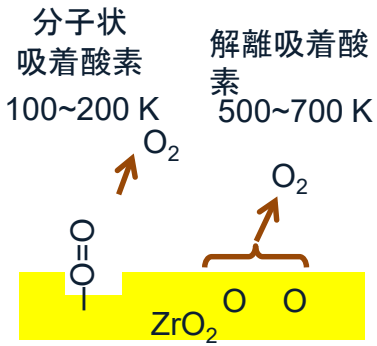
ZrO_2に吸着した酸素の昇温脱離スペクトル



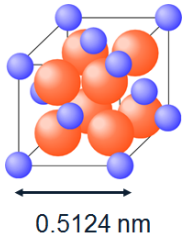
白金に類似した吸着エネルギーをもつ吸着サイト

脱離の活性化エネルギー
120 K → 30 kJ mol^{-1}
170 K → 43 kJ mol^{-1}
500 K → 130 kJ mol^{-1}
700 K → 180 kJ mol^{-1}

E_A(kcal mol^{-1}) ≈ 0.06 × T_p(K)
(0.25 in kJ)



酸素欠陥に吸着した酸素分子



活性点密度の直接観察

6.14 × 10^{-3} 分子/nm^2
⇓
630格子（25 × 25）に1分子が吸着
(12.8 nm四方)

ZrO_2に吸着した酸素の吸着密度

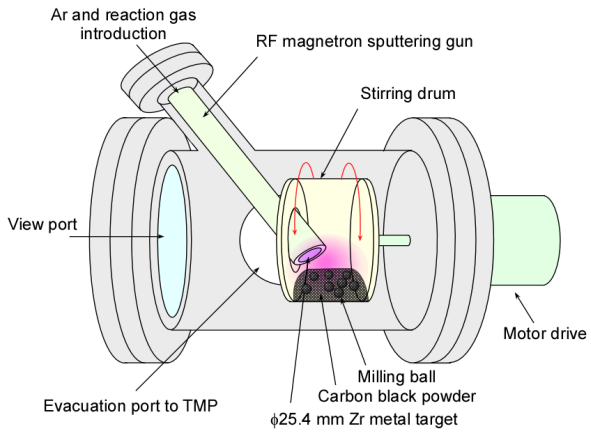
Reduction temperature / K	120 K peak	500-700 K peak
	分子/nm^2	分子/nm^2
none	3.64 × 10^{-4}	3.83 × 10^{-3}
373	6.51 × 10^{-4}	2.73 × 10^{-3}
473	4.14 × 10^{-4}	2.41 × 10^{-3}
573	1.57 × 10^{-3}	2.66 × 10^{-3}
673	6.14 × 10^{-3}	5.99 × 10^{-7}
773	5.73 × 10^{-3}	1.89 × 10^{-4}
873	1.43 × 10^{-3}	9.40 × 10^{-6}

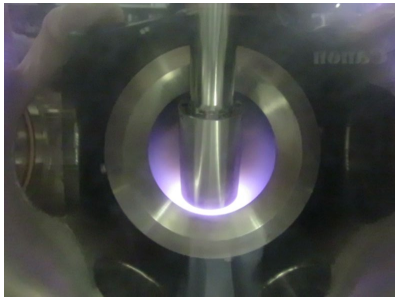
人をつくり、時代を拓く。
福岡大學

酸素空孔密度を制御した酸化チタンおよび酸化ジルコニウムを中心とした酸化物系モデル触媒の作製（再委託先：福岡大学）

ドラム型RFマグネトロンスパッタ装置を用いたZrO_2/Cカソード触媒の調製

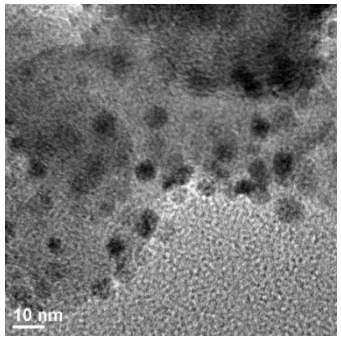
ドライプロセスによる炭素残渣のないZrO_2/C触媒の調製



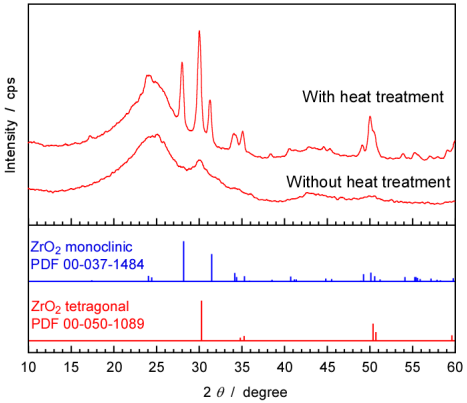


Zr金属ターゲット

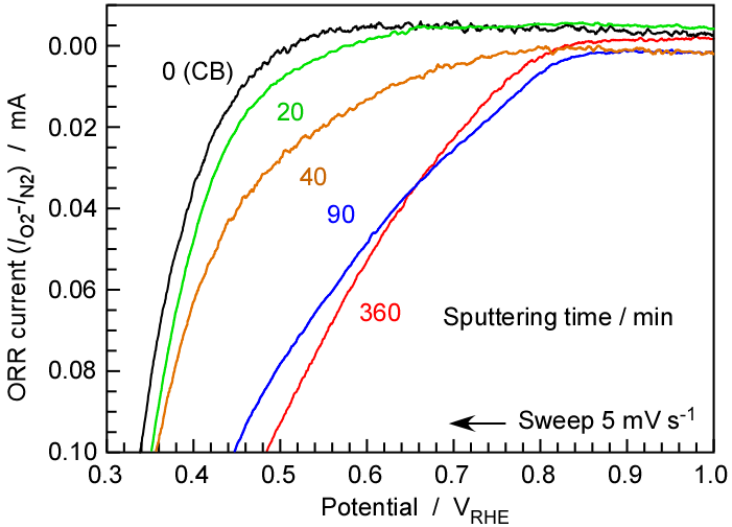
ZrO_2のシングルナノ粒子の調製



ZrO_2/CのXRD



0.1 M-H_2SO_4中のZrO_2/CのORR



還元雰囲気熱処理による結晶性制御

炭素残渣による導電性に頼らないORR活性発現

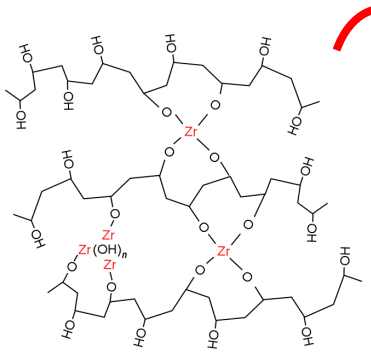
人をつくり、時代を拓く。
福岡大學

酸素空孔密度を制御した酸化チタンおよび酸化ジルコニウムを中心とした酸化物系モデル触媒の作製（再委託先：福岡大学）

炭酸ジルコニウムアンモニウム(AZC)を前駆体とするZrO_2/C触媒の調製

AZC: $(NH_4)_2Zr(OH)_2(CO_3)_2$

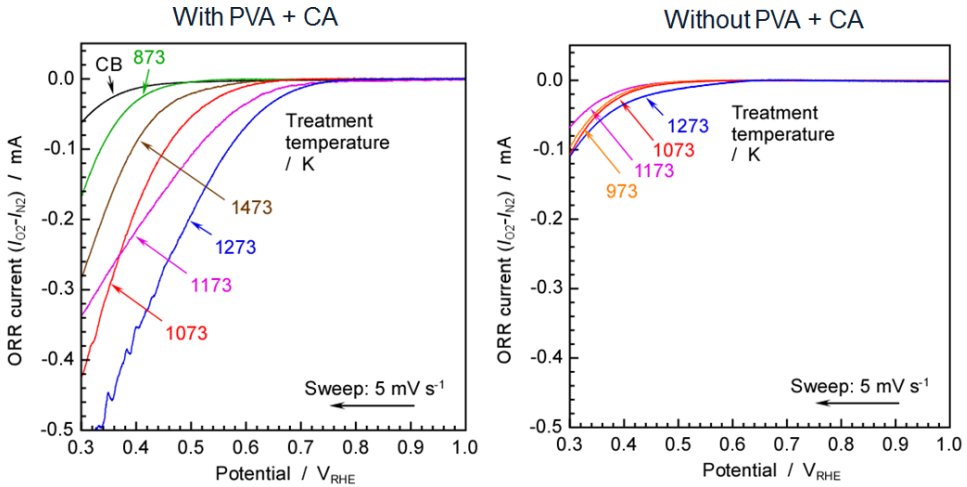
Zr架橋ポリビニルアルコール(PVA)



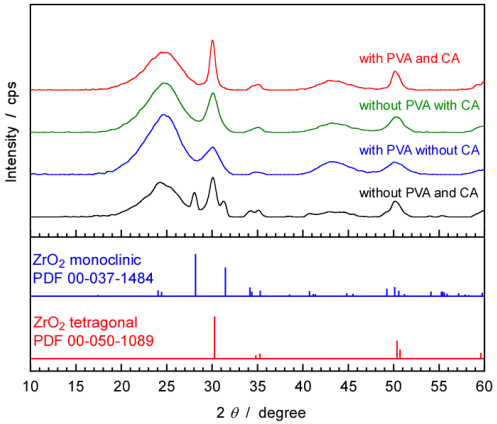
クエン酸(CA)添加

不活性ガス下焼成
水素処理

0.1 M-H_2SO_4中のZrO_2/CのORR

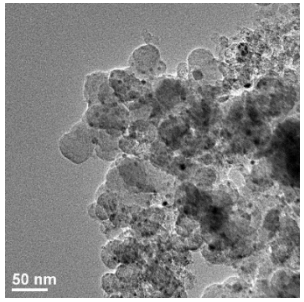


ZrO_2/CのXRD

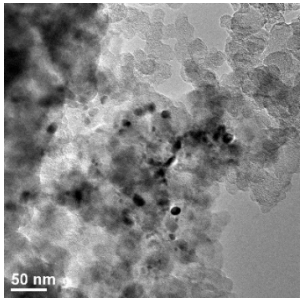


架橋ポリマーの有無で結晶性が変化

PVA+CA無



PVA+CA有



PVA+CAの添加
↓
ZrO_2粒径の増大

炭素残渣による導電性による
ORR活性発現

人をつくり、時代を拓く。
福岡大學

活性な構造を探る

活性な触媒サンプルは超微粒子化が必須

▼

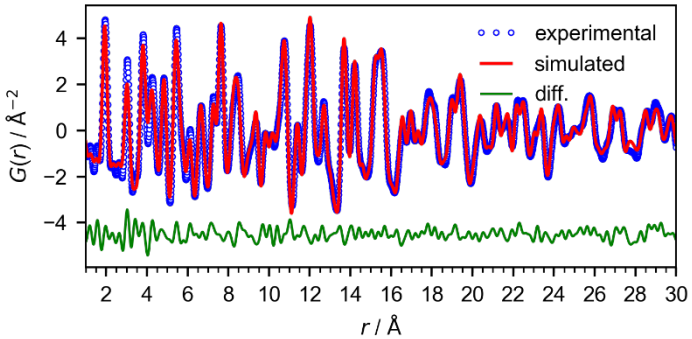
回折法では相の同定すら困難

▼

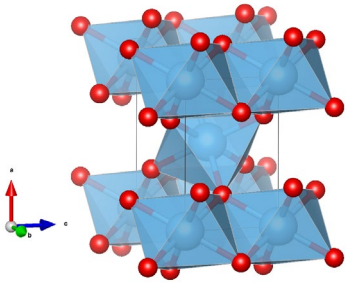
非晶質の存在も踏まえた
精密な構造解析が必要

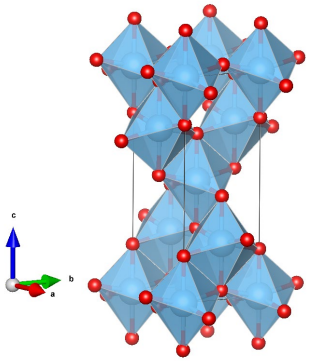
▼

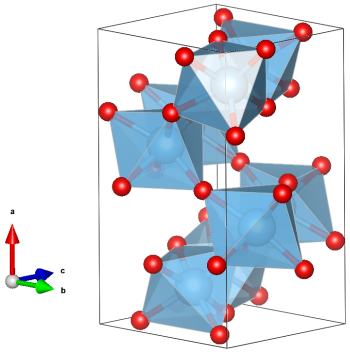
X線二体分布関数（PDF）

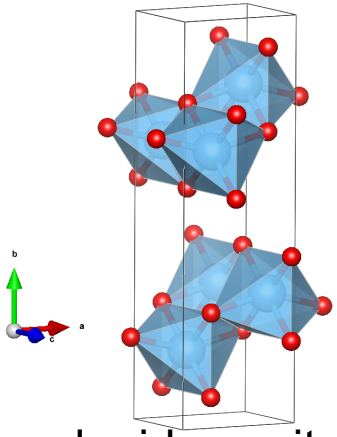


原子間距離とペア密度の関数であり、最近接原子から結晶まで精密に解析できる


rutile


anatase

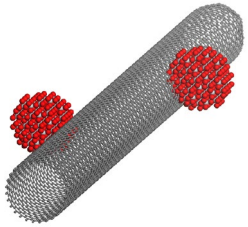

brookite

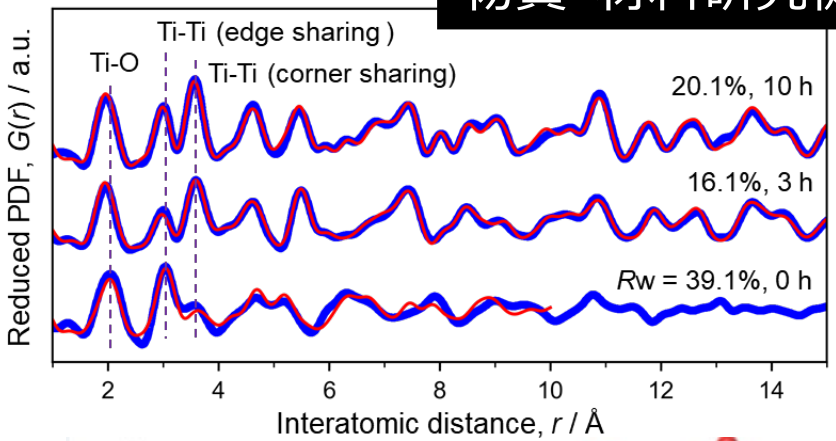

lepidocrocite

様々な結晶構造に加え、非晶質も含めて解析が必須

酸化チタン系

CNTに担持したTiOx



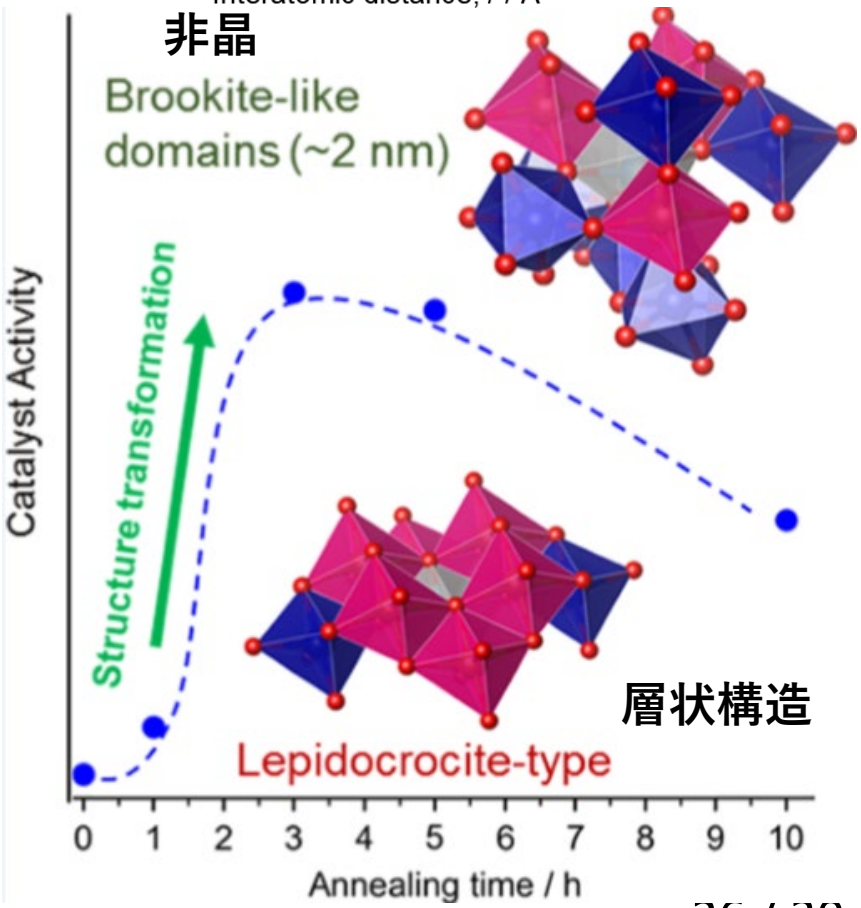


PDF解析により解明したこと

- ✓ まずレピドクロサイト型構造が形成
- ✓ 熱処理で非晶質に変化した際に活性が上昇

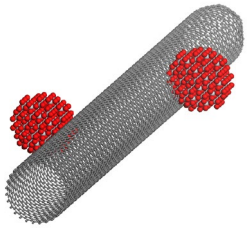
活性な構造の有力な候補

- ✓ 非晶質は完全なランダム状態ではなく、TiO_6八面体が結晶のように連結した構造で、長距離秩序はない状態
- ✓ 八面体の陵共有と角共有の割合がブルッカイトと同等
- ✓ 構造転移の際の乱れた中間体に酸素還元活性サイトが存在する可能性

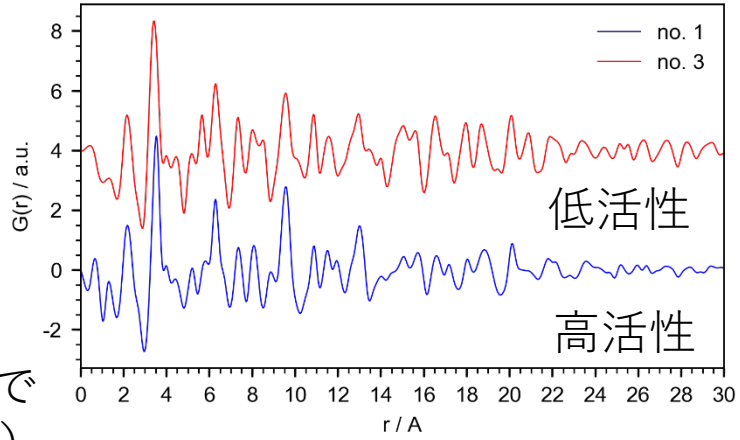


酸化ジルコニウム系

CNTに担持したZrOx

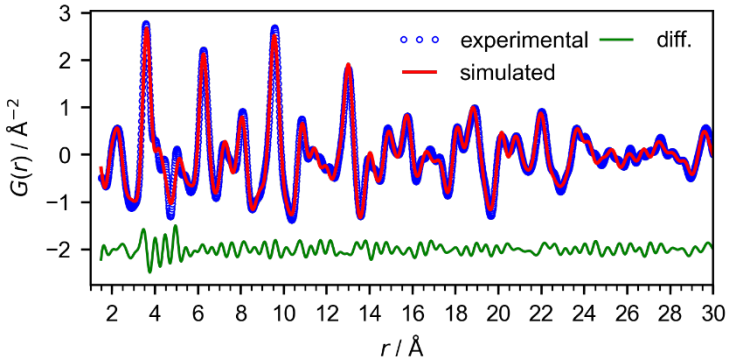


明らかに構造が異なる



達成項目

- ✓ PDFであれば構造の違いが見える
- ✓ そもそもZrO_2に短距離秩序を発見（結晶構造解析では見過ごされていた４～５ Å以下の局所的な秩序）
- ✓ 放射光でのデータ収集は終了



局所構造を含めたZrO_2の解析に独自のアルゴリズムで成功

今後の計画

- ✓ 結晶構造の違うZrO_2や還元したZrOx試料の構造解析を進め、ORRデータとの関連を調べる。
- ✓ ナノ粒子化により安定な立方晶や正方晶ジルコニアは、バルクの高温相と本当に同じ構造か調べ、活性が見られるナノ粒子ジルコニアの本質を議論する。
- ✓ 還元処理により活性が発現するため、欠陥構造の本質を解明する。

◇低次元成長金属酸化物を出発物質とする酸化物触媒系への酸素欠陥導入および欠陥量制御

1. 液相での窒素源との反応および低温結晶化

低次元成長酸化チタン

＋ 窒素源試薬

温水処理 →

—O—Ti^{4+}— N —Ti^{4+}— N—Ti —

窒素ドープ型酸化チタン

2. 真空下焼成による欠陥導入

—O—Ti^{4+}— N —Ti^{4+}— N—Ti —

窒素ドープ型酸化チタン

真空下焼成 →

— O —Ti^{3+}—□— Ti^{3+}—□—Ti^{4+}—

N N

真空下焼成により窒素が脱離し、アニオン欠陥が生成。

3. 含酸素気流下再酸化による欠陥の消失

— O —Ti^{3+}—□— Ti^{3+}—□—Ti^{4+}—

O

含酸素気流下再酸化 →

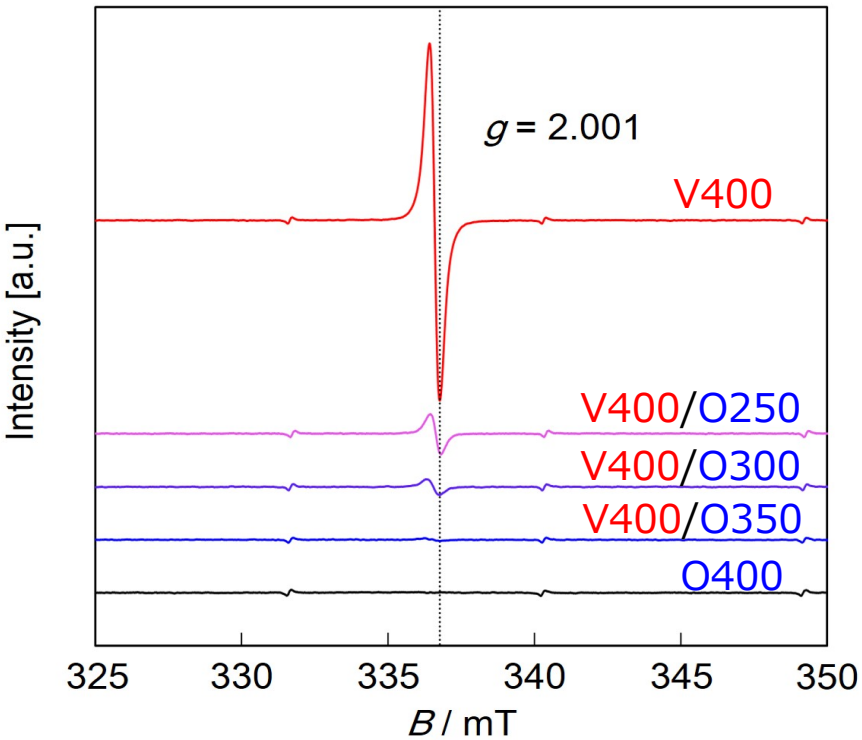
— O —Ti^{4+}— O —Ti^{3+}—□—Ti^{4+}—

アニオン欠陥を部分的に酸化して消失。
焼成温度によって酸化消失量を制御。

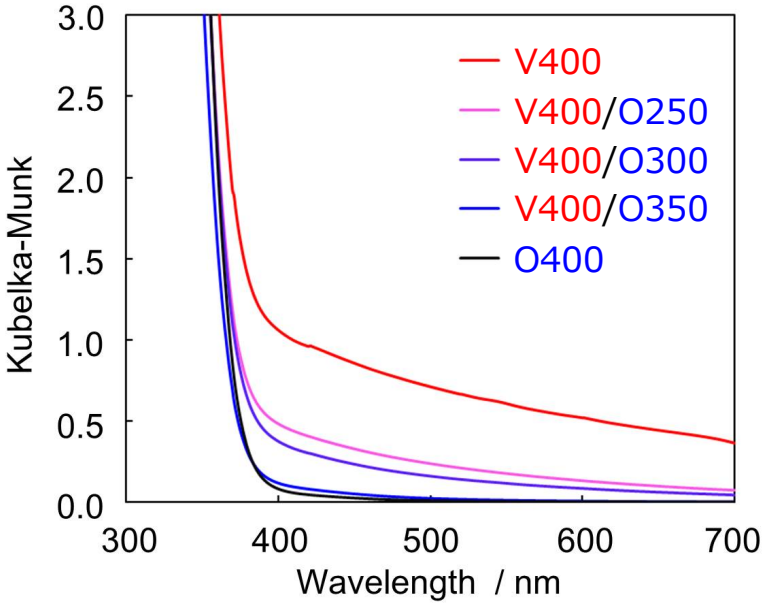
◇酸化チタン系における欠陥量制御

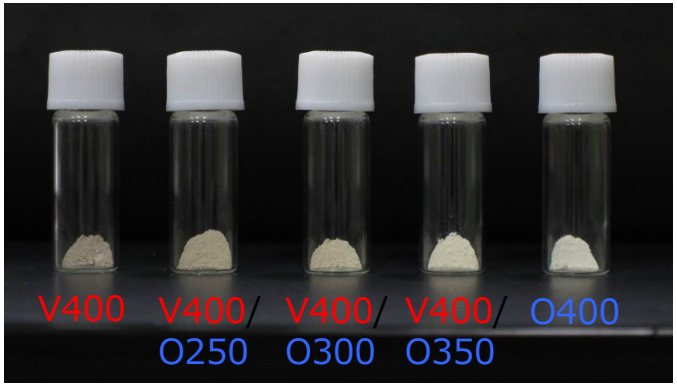
酸化チタン系においては、真空下での焼成による酸素欠陥の導入と、再酸化による欠陥量の連続的な制御を達成した。

ESRスペクトル　室温・暗所で測定



UV-vis.吸収スペクトル



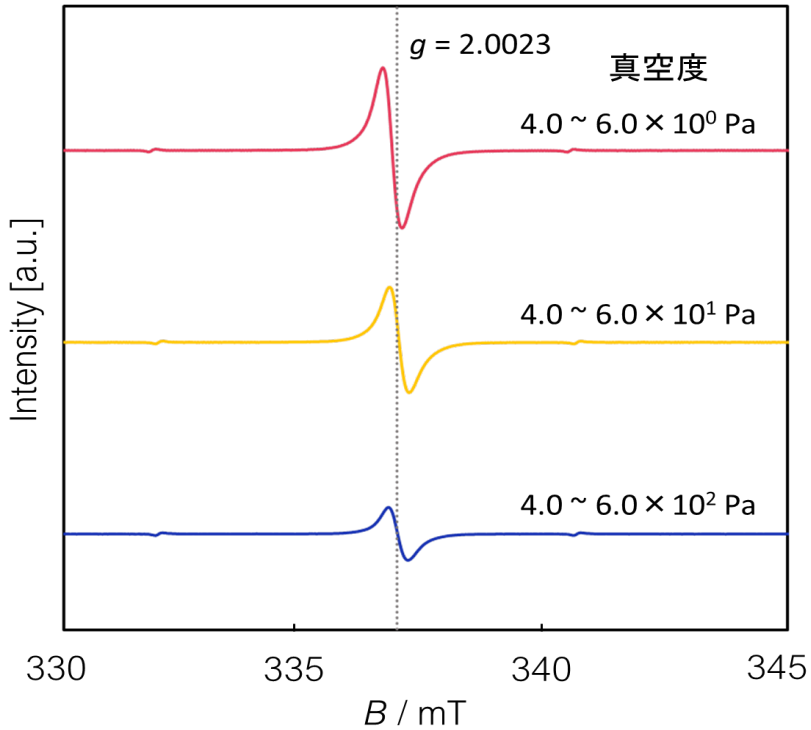


再酸化温度によって欠陥量を連続的に精密制御

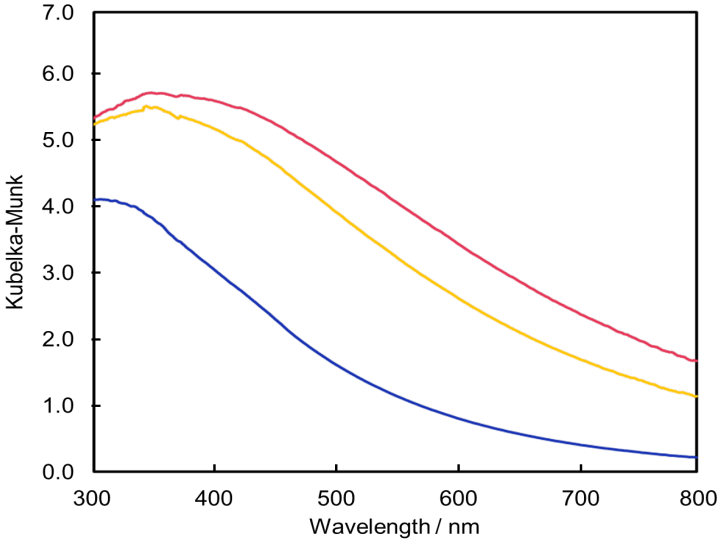
◇酸化ジルコニウム系における欠陥量制御

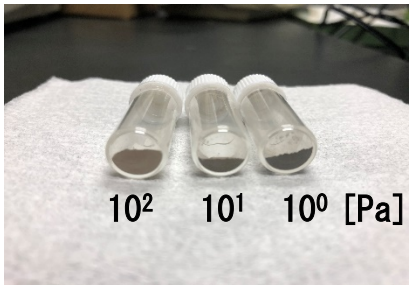
酸化ジルコニウム系においては、再酸化を行っても導入した酸素欠陥はほとんど消失せず、再酸化による欠陥量の連続的な制御はできなかった。 → 真空度制御による欠陥量制御手法を開拓

ESRスペクトル　室温・暗所で測定



UV-vis.吸収スペクトル





焼成時の真空度によって欠陥量を連続的に精密制御