

令和 5 年 5 月 27 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15088

研究課題名(和文) 導電性金属酸化物担体を用いた低白金電極触媒の開発

研究課題名(英文) Low Pt electrode catalysts with conductive metal oxide supports

研究代表者

朝倉 博行 (Asakura, Hiroyuki)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：40631974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子型燃料電池用 Pt 触媒における炭素担体の腐食などの問題を解決すべく、高活性かつ高耐久性の酸素還元反応電極反応用の担体開発に取り組んだ。酸化インジウムを担体とすることで従来の炭素担持触媒に比べて高い比表面積活性及び耐久性を見出した。更に In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に異種元素ドーピングを行うことで導電性などの特性向上を試みたが、活性向上はわずかであった。そこで、酸化インジウムの窒化処理によって得られた窒化インジウムを担体とすること (Pt/InN) で、高い比表面積活性が得られることを見出すとともに、カーボンナノチューブを添加することで Pt/C を上回る質量活性を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素燃料自動車には炭素に希少元素である白金を混合させた触媒が大量に利用されている。本研究では白金が少量でも高い性能を発揮することを目標に、導電性金属酸化物である酸化インジウムおよび関連して窒化インジウムを利用することで従来の炭素を利用した者よりも高い活性を示すことを見出した。現時点では耐久性に問題があるため、さらなる改良が望まれる。また、大型放射光施設 SPring-8 における分析で、窒化インジウムを用いることで確かに白金が高い性能を示す状態に変化させることができたことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To solve the problem of corrosion of carbon supports in Pt catalysts for polymer electrolyte fuel cells (PEFC), we have developed highly active and durable supports for the oxygen reduction reaction electrode. Using indium oxide as a support, we found higher specific surface area activity and durability than those of conventional carbon-supported catalysts. Furthermore, we attempted to improve the electrical conductivity and other properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by doping it with different elements, but the improvement in activity was limited. We found that the use of indium nitride (Pt/InN), obtained by nitridation of indium oxide, as a support (Pt/InN) resulted in a high specific surface area activity, and that the addition of carbon nanotubes resulted in a mass activity that exceeded that of Pt/C.

研究分野：触媒化学

キーワード：固体高分子型燃料電池 酸素還元反応 金属窒化物 金属酸化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題の解決のためになされている試みのうち、石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料ではなく、水力、太陽光、風力などのいわゆる自然エネルギーの利用が盛んになっている。しかし、発電量が自然条件によって容易に上下するため、自然エネルギーを水素として、すなわち化学エネルギーとして貯蔵し、クリーンなエネルギーシステムを構築する水素社会の実現に向けて、盛んに研究がなされている。

水素を燃料とした燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicle, FCV) を実現するうえで欠かせない酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) を促進する触媒は炭素担体に大量の Pt 系金属を担持されたもの (Pt/C) が利用されている。世界の Pt 年間使用量はリサイクルを含んでおよそ 400 t であり、FCV 一台あたりおよそ 25 g の Pt が利用されているといわれているため、仮に Pt の年間使用量 400 t すべてを FCV 製造に利用したとしても、1600 万台に相当し、2017 年の世界全体の四輪自動車生産台数約 1 億台に遠く及ばない。FCV の普及には Pt 使用量の削減が必須である。

Pt/C は極めて高い ORR 活性を示す触媒であるが、Pt 粒子の劣化や反応中に生成する過酸化水素による炭素担体の腐食が問題となっている。この問題を抜本的に解決するため、金属酸化物を担体として利用することが提案されてきている。

## 2. 研究の目的

インジウムドープ酸化スズやアンチモンドープ酸化スズ、ニオブドープ酸化スズなどが良好な ORR 活性および耐久性を示すことが報告されていたが、導電性金属酸化物の ORR 触媒の担体としての利用は短絡に就いたばかりであった。そこで、酸化スズ以外の金属酸化物担体を探索するとともに、金属窒化物担体を ORR 触媒の担体として用い、高活性及び高耐久性の ORR 触媒の開発を目的に研究を行った。

## 3. 研究の方法

酸化インジウムの合成および化学還元法、光電析法による白金の担持、回転ディスク電極法により酸素還元反応活性を含む電気化学特性を評価した。また、合成方法を工夫することによる酸化インジウムの高比表面積化や異種元素ドープによる電気化学特性の制御を試みた。更に酸化インジウムの窒化による窒化インジウムの合成と担体としての応用、酸化インジウムおよび窒化インジウムを担体として利用した際の酸素還元反応条件の電位における白金の化学状態を Operando X 線吸収分光により検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 酸化インジウムを担体とした酸素還元反応触媒の開発

硝酸インジウムを前駆体として錯体重合法を用いて酸化インジウムを合成した。これに光電析法により白金を担持することで、酸素還元反应用電極触媒を得た。本触媒を回転ディスク電極法によるリニアスイープボルタンメトリー(対流ボルタンメトリー)で評価したところ、Pt 質量あたりの活性は市販の触媒と同等の活性を示し、また、Pt 表面積あたりの活性は2倍以上に向上した。

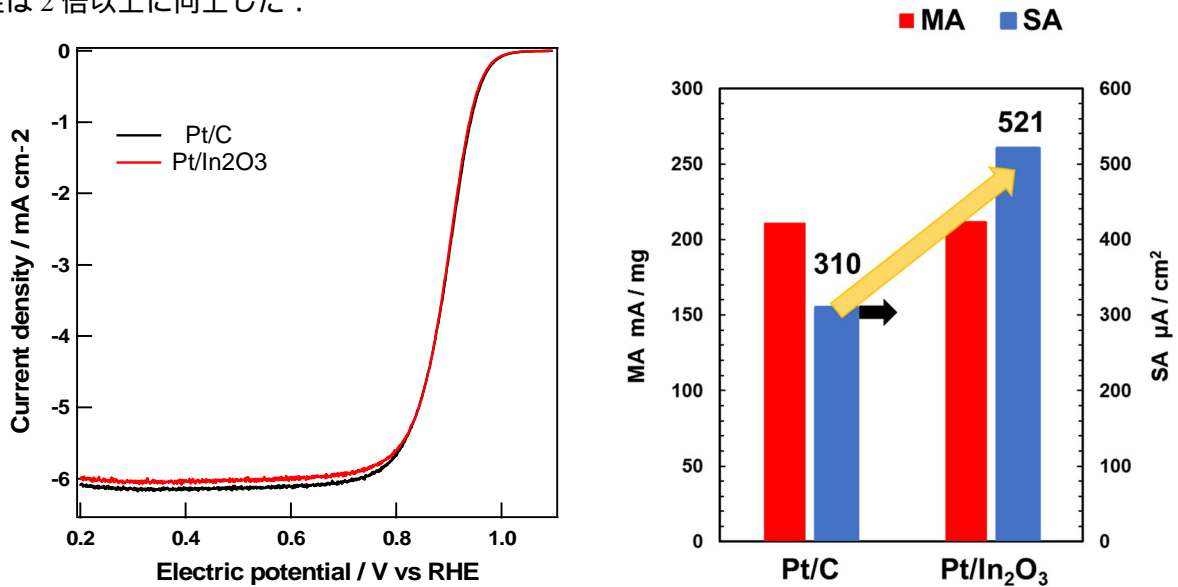


図 1 Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と市販の Pt/C を触媒として利用した際の酸素還元反応評価 (リニアスイープボルタンメトリー) の結果 (左図) およびその質量活性(MA)と比活性(SA)右図)

##### (2) 窒化インジウムを担体とした酸素還元反応触媒の開発

酸化インジウムをアンモニア流通下で加熱することで窒化インジウムを得て、これに光電析法により白金を担持することで、酸素還元反应用電極触媒を得た。TEM 観察から Pt の担持量が低い時には市販の Pt/C 触媒と同等の 2-3 nm の粒子として担持されているが担持量が多くなると 5 nm 程度の大きな粒子として担持されていることが分かった。これらの触媒を回転ディスク電極法によるリニアスイープボルタンメトリー(対流ボルタンメトリー)で評価したところ、5 wt% Pt/InN に CNT を添加した触媒の Pt 質量あたりの活性は市販の触媒の 2 倍以上に向上した。

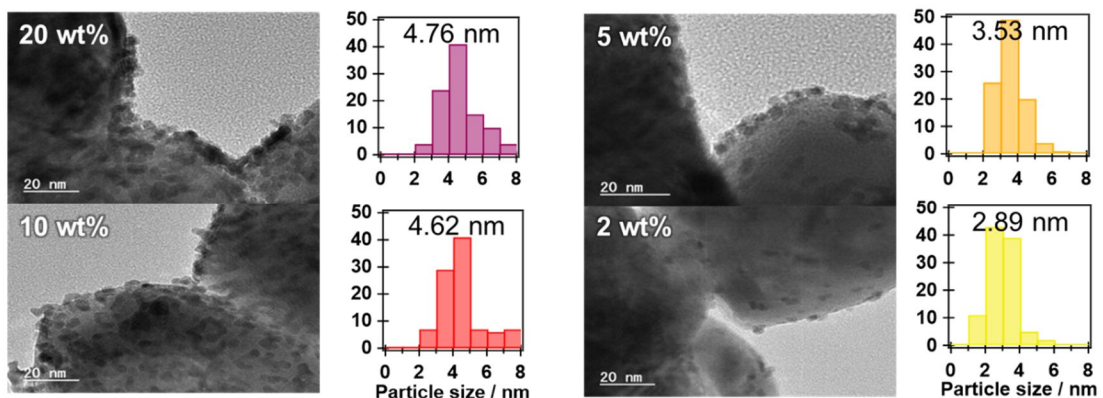


図 2 担持量の異なる Pt/InN の電子顕微鏡像と白金粒子の粒径分布

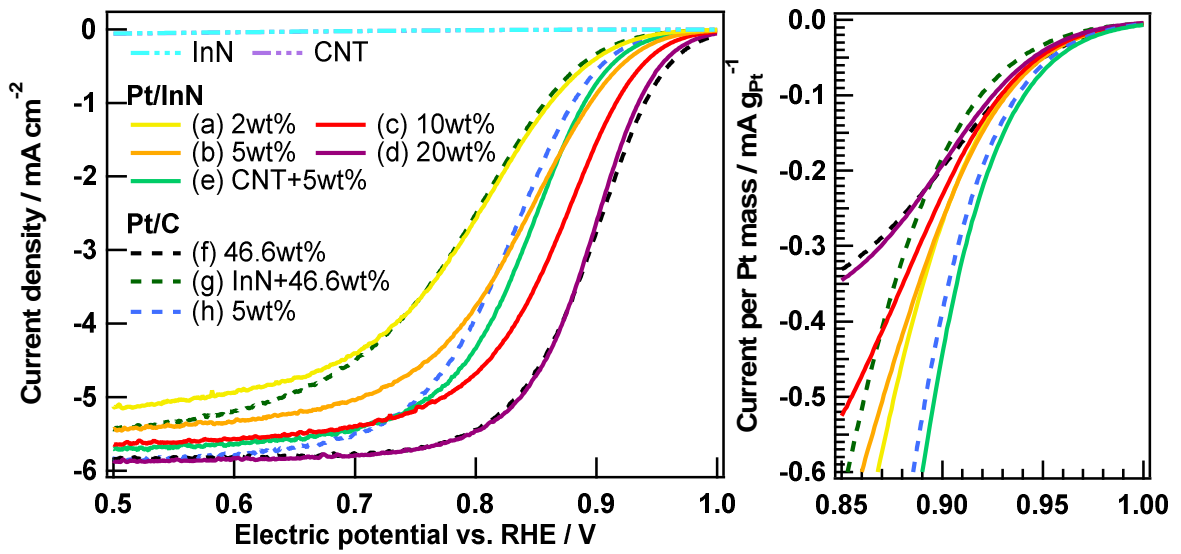


図 3 担持量の異なる Pt/InN およびカーボンナノチューブ (CNT) を添加した試料を触媒として利用した際の酸素還元反応評価 (リニアスイープポルタンメトリー) の結果 (左図) および Pt 量あたりに規格化した場合の高電位領域の図 (右図)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 廣瀬 駿, 朝倉 博行, 寺村 謙太郎, 田中 庸裕
2. 発表標題 酸素還元反応に有効なPt/InNの検討
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣瀬 駿, 朝倉 博行, 細川 三郎, 寺村 謙太郎, 田中 庸裕
2. 発表標題 酸素還元反応に有効なLaNiO <sub>3</sub> 触媒へのAlドーブによる耐久性向上
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田良祐, 朝倉博行, 吉川聡一, 寺村謙太郎, 細川三郎, 田中庸裕
2. 発表標題 ドーブ型導電性酸化物を担体とした担持白金触媒の酸素還元反応活性と耐久性
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田良祐, 朝倉博行, 細川三郎, 寺村謙太郎, 田中庸裕
2. 発表標題 ドーブ型導電性金属酸化物を担体とした担持白金触媒の酸素還元反応活性と耐久性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
英国	University College London		