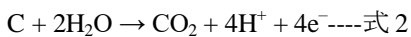




自動車メーカーから公表されていないものの、セダンタイプの FCV には、競合他社が少なく見積もっても約 22 g の白金が搭載されている<sup>[2]</sup>。一方同等サイズのガソリン車に搭載されている排出ガス浄化用白金族金属は、約 5 g である<sup>[3]</sup>。またガソリン車の排出ガス浄化触媒としては、白金のみならずパラジウムも使われているが、FCV の触媒として単独でパラジウムを利用することはできない。2018 年の世界白金生産量は 180 トンであり<sup>[4]</sup>、前述の白金使用量では、818 万台の乗用車しか生産できない。同年の世界自動車生産台数は、バス・トラック等の大型車を含めて 9,571 万台であり<sup>[5]</sup>、FCV 本格普及期には現状の白金使用量から 1/10 以下への大幅な低減が求められる。炭素材料は安価で導電率の高い優れた触媒担体であるが、自動車の起動・停止時においては、式 2 に示す反応が生じ腐食するため、現在は高コストなシステムで正極電位を制御している<sup>[6]</sup>。



白金触媒の希少性と炭素担体の低い耐久性は FCV 本格普及への大きな障壁と言えるが、正極用白金代替触媒の種類は非常に少なく、過去十年に出版された論文の 9 割超は所謂 Fe-N-C 系材料について報告している。同触媒は白金に迫る非常に高い初期特性を示すが、燃料電池車の起動停止時においては式 2 により体積の大部分を占める炭素成分が酸化し、完全に触媒活性を失う<sup>[7]</sup>。助成研究者らはこれまで報告例は少ないものの、PEFC 正極で安定な酸化物系材料に着目した<sup>[8]</sup>。近年白金のみならず炭素担体をも用いないチタン酸窒化物 ( $TiO_xN_y$ ) 触媒を報告した<sup>[9]</sup>が、その形態は粒子状で制御できておらず酸素ガスを反応サイトに十分に供給できなかった。本助成研究では、水電解触媒の合成方法として利用されてきた溶融塩法<sup>[10]</sup>を新たに燃料電池用本触媒合成に応用し、触媒の繊維化・高性能化を試みた。

## 2. 研究方法

### 2.1 繊維状酸化チタンの合成

溶融塩法<sup>[10]</sup>を改良し、アスペクト比が 10 程度以上となることを目的に繊維状酸化チタン (TNT) を合成した。TiO<sub>2</sub>、

NaCl と Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> もしくは Na(PO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> をメノウ乳鉢で播潰・混合した。得られた混合物をアルミナボートもしくはジルコニアるつぼに入れて、大気雰囲気下で加熱した。室温まで冷却後、温水を用いた洗浄を繰り返し、遠心分離した。

### 2.2 TNT を利用した触媒の合成

TNT, TiOSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (n = 1 - 2) と尿素を原料として、簡易燃焼法<sup>[11]</sup>を用い触媒を合成した。質量比を TNT: TiOSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O 由来の TiO<sub>2</sub>: 尿素 = R: 1: 100 とし、R は 1, 5, 20 とし三種類の触媒原料を作製後、850°C で加熱した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 溶融塩法に用いる容器と混合塩種の選定

図 1 に NaCl-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 混合塩を用いて作製した TNT の X 線回折パターンを、図 2 にエネルギー分散型 X 線分光スペクトルを示す。加熱時にアルミナボートを利用すると NaAlTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 相が生成し、原材料とボートが反応したと考えられる。NaAlTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 相は洗浄を繰り返しても除去できない一方、ジルコニアるつぼを利用することでルチル型 TiO<sub>2</sub> 相が生成し、ジルコニアは原材料と反応せず TNT の結晶構造に影響しないことがわかった。エネルギー分散型 X 線分光スペクトルからも、アルミナボート由来と考えられる Al/Si ピークと原料由来の Na ピークが無くなり、ジルコニアるつぼを用いたことで不純物が除去できたと考えられる。図 3 に原料の TiO<sub>2</sub> 粒子とジルコニアるつぼを用いて合成した TNT の電界放出型走査電子顕微鏡像を示す。溶融塩中で形状が繊維化したことがわかった。

Beyene らは 2018 年に、混合塩種が TNT の形状に与える影響を探索した<sup>[12]</sup>。800°C においては NaCl-(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 混合塩を用いることで酸素イオンの活性を下げ、TiO<sub>2</sub> 粒子の溶解度を上げ、溶融塩中で TNT の結晶成長を促進してアスペクト比を 15.3 まで高められることを報告した<sup>[12]</sup>。本研究でも Beyene らの報告を参考に、NaCl-(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 混合塩を用いて 900°C にて合成した TNT の電界放出型走査電子顕微鏡画像を図 3(c) に示す。図 3(b) に比べアスペクト比が幾らか向上しており、(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> は Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> に比べ繊維化を促進することが確認された。

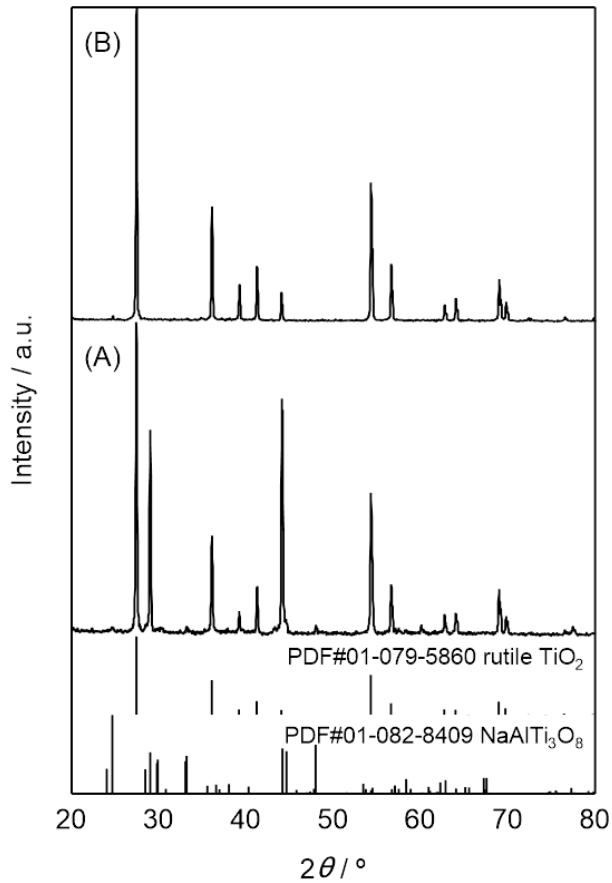


図 1 TiO<sub>2</sub> 粒子と NaCl-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 混合塩を(A)アルミナボート(B)ジルコニアるつぼに入れて 900°C で合成した TNT の X 線回折パターン

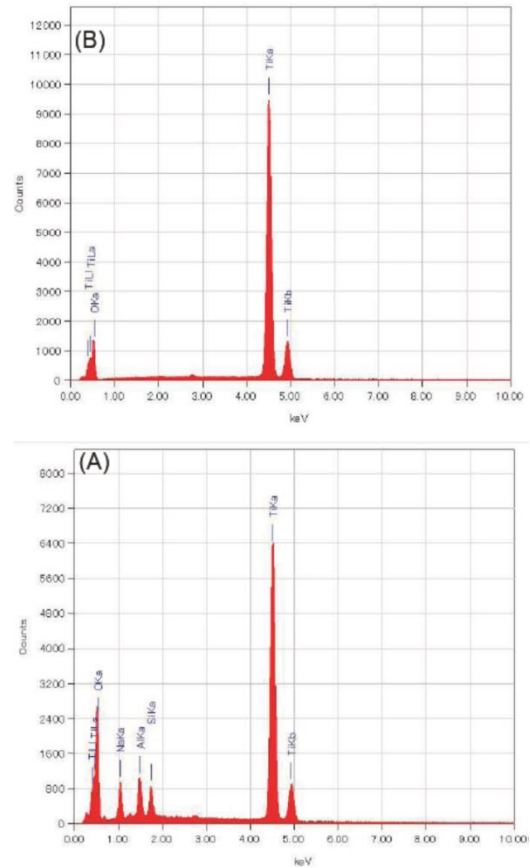


図 2 TiO<sub>2</sub> 粒子と NaCl-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 混合塩を(A)アルミナボート(B)ジルコニアるつぼに入れて 900°C で合成した TNT のエネルギー分散型 X 線分光スペクトル

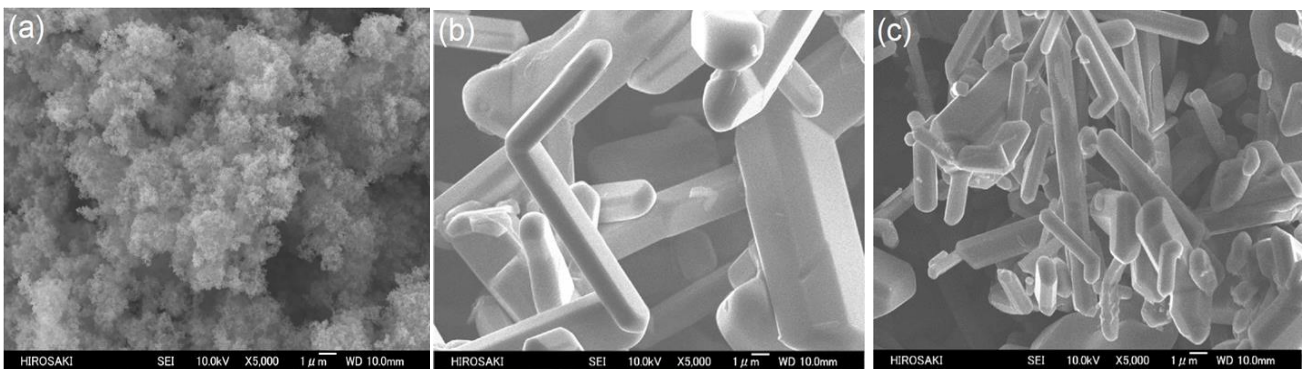


図 3 (a) TiO<sub>2</sub> 粒子とこれを用い(b) NaCl-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 混合塩、(c) NaCl-(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 混合塩中で 900°C にて合成した TNT の電界放出型走査電子顕微鏡画像

### 3. 2 温度が TNT の形態に与える影響

よりアスペクト比を向上させるため、温度が TNT の形態に与える影響を探索した。図 4(i)と(ii)に、それぞれ 825°C と 867°C の NaCl-(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 混合熔融塩中で合成した TNT の電界放出型走査電子顕微鏡画像を示す。図 3(c)に比べ大幅にアスペクト比が向上した。825°C で合成した TNT のアスペクト比は凡そ 50 であり、Beyene らの報告値<sup>[12]</sup>の 3 倍程度となった。Beyene らの合成温度 800°C より高温のため、825°C から 867°C の温度域で成長が促進されたことが示唆された。一方 900°C まで上げると熱処理時の質量損失率が大きく、熔融塩が一部蒸発して図 3(c)に示す通り TNT が凝集したと考えられる。

### 3. 3 TNT を用いた触媒の高性能化

825°C で合成した TNT を担体として利用し、簡易燃焼法により TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-TNT 触媒を合成した。電界放出型電子

顕微鏡画像を図 5 に、回転電極ボルタモグラムを図 6 にそれぞれ示す。内部は空洞でチューブである TNT 表面へ、粒子状の TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> が担持された。従前の水熱法由来の TNT は、窒素原子を置換導入する際に繊維形状が失われ粒子化した<sup>[11]</sup>が、本研究で合成した TNT に同じ簡易燃焼法で TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> を担持しても形状を維持することがわかった。Fu らも四塩化アンモニウムを利用した窒素原子の置換導入により、TNT が粒子化することを報告しており<sup>[13]</sup>、繊維形状を維持するメカニズムは未解明であるが、本研究で利用した熔融塩法の形状維持に関する優位性が確認された。

一方  $R$  の低下により触媒活性が向上し、TNT の導電率に改善の余地があることが示唆された。

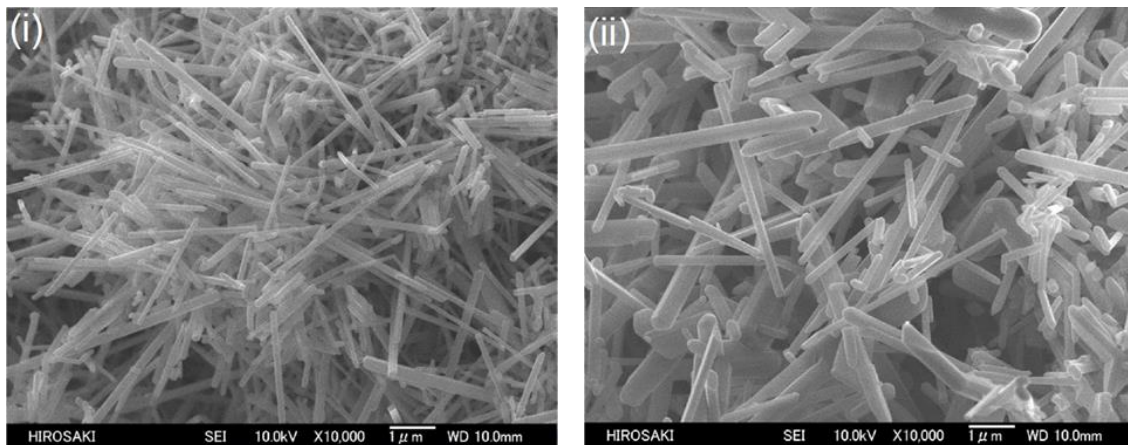


図 4 (i) 825°C (ii) 867°C の NaCl-(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 混合熔融塩中で合成した TNT の電界放出型走査電子顕微鏡画像

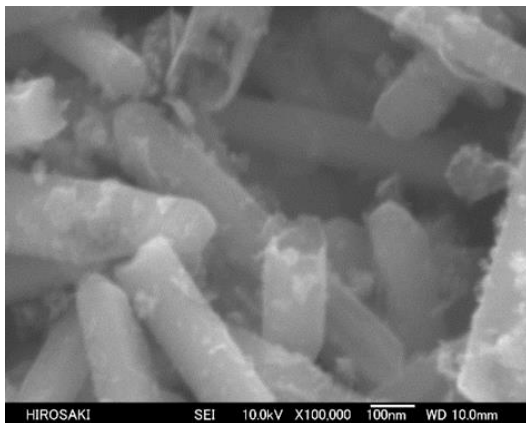


図 5 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-TNT( $R = 20$ )触媒の電界放出型走査電子顕微鏡画像

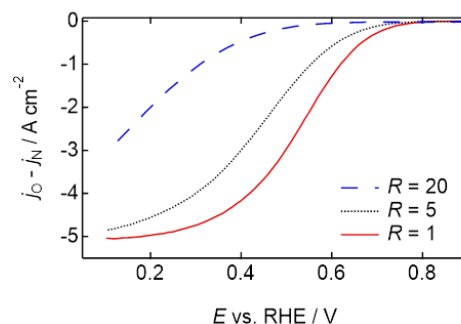


図 6 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-TNT( $R = 1, 5, 20$ )の 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における回転電極ボルタモグラム  
触媒使用量: 0.86 mg cm<sup>-2</sup> 回転速度: 1500 rpm 掃引速度: 5 mVs<sup>-1</sup>

#### 4. まとめ

熔融塩法を利用し、TNT を合成した。合成時に用いる容器、熔融塩種と合成温度を検討し、825°C のジルコニアるつぼ内 NaCl-(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 混合熔融塩中で TiO<sub>2</sub> 粒子を成長させることにより、アスペクト比が 50 程度の TNT が得られた。これを燃料電池における非白金触媒担体として応用し、初めて窒素原子の置換導入後も粒子化せず触媒として機能する繊維状材料が得られた。

#### 5. 文献

- [1] U. Eberle and R. von Helmolt, "Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: a brief overview," *Energy Environ. Sci.*, 3, 689–699 (2010).
- [2] O. Gröger, H. A. Gasteiger and J. P. Suchsland, "Review—Electromobility: Batteries or Fuel Cells?" *J. Electrochem. Soc.*, 162, A2605–A2622 (2015).
- [3] U. S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Program Record 16006, Platinum Group Metals (PGM) for Light-Duty Vehicles.  
[https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/16006\\_pgm\\_light\\_duty\\_vehicles.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/16006_pgm_light_duty_vehicles.pdf)
- [4] U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2020.  
<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>
- [5] 日本自動車工業会, 世界各国／地域の四輪車生産台数:  
[http://www.jama.or.jp/world/world/world\\_t2.html](http://www.jama.or.jp/world/world/world_t2.html)
- [6] U. Eberle, B. Müller and R. von Helmolt, "Fuel cell electric vehicles and hydrogen infrastructure: status 2012" *Energy Environ. Sci.*, 5, 8780-8798 (2012).
- [7] C. Choi, C. Baldizzone, J. P. Grote, A. K. Schuppert, F. Jaouen, and J. J. Mayrhofer, "Stability of Fe-N-C Catalysts in Acidic Medium Studied by Operando Spectroscopy," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 12753–(2015).
- [8] M. Chisaka, "Transition Metal Oxide, Oxynitride, and Nitride Electrocatalysts with and without Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes," in T. Maiyalagan and V. S. Saji (Eds), *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals and Recent Trends*, Wiley-VCH, Weinheim, p.423-441 (2017).
- [9] M. Chisaka and H. Morioka, "Phosphor and Nitrogen Co-doped Rutile TiO<sub>2</sub> Covered on TiN for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media," *Catal. Sci. Technol.*, 9, 611–619 (2019).
- [10] B. Liu, H. M. Chen, C. Liu, S. C. Andrews, C. Hahn and P. Yang, "Large-Scale Synthesis of Transition-Metal-Doped TiO<sub>2</sub> Nanowires with Controllable Overpotential," *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 9995–9998 (2013).
- [11] M. Chisaka, Y. Ando, Y. Yamamoto and N. Itagaki, "A Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes," *Electrochim. Acta*, 214, 165–172 (2016).
- [12] A. M. Beyene, C. Baek, W. K. Jung, P. Ragupathy and D. K. Kim, "Understanding the role of oxygen ion (O<sup>2-</sup>) activity in 1-D crystal growth of rutile TiO<sub>2</sub> in molten salts," *CrystEngComm*, 20, 487–495 (2018).
- [13] J. Fu, Y. Tian, B. Chang, F. Xi, X. Dong, "Facile fabrication of N-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalyst with superior performance under visible light irradiation," *J. Solid State Chem.*, 199, 280–286 (2013).

## Morphology Control and Innovative Performance Enhancement of Titania-based Non-platinum Catalyst for Fuel Cells by Using NaCl-based Mixed Molten Salts

Mitsuharu Chisaka

Department of Sustainable Energy, Hirosaki University

### Summary

N Oxide catalysts have been developed to replace platinum-group-metal catalysts in polymer electrolyte fuel cell cathodes while the oxygen reduction reaction (ORR) activity remained moderate. Recent breakthrough in the ORR activity was achieved by replacing the carbon supports with hydrothermally synthesized  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  fibers while the fibrous morphology was broken to form particles during the nitrogen-doping process owing to the harsh conditions. In this study, titania nanotubes (TNTs) were synthesized under a molten-salt flux. Effect of the crucible components, molten salt types and synthesis temperature on the TNT's morphology were investigated. The TNTs with a high aspect ratio of ~50 were successfully grown from  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in a mixture of NaCl and  $(\text{NaPO}_3)_6$  at 825°C. They were durable against nitrogen doping not to be broken to particles and exhibited ORR activity in acidic media.