

第123回定例研究会 資料I



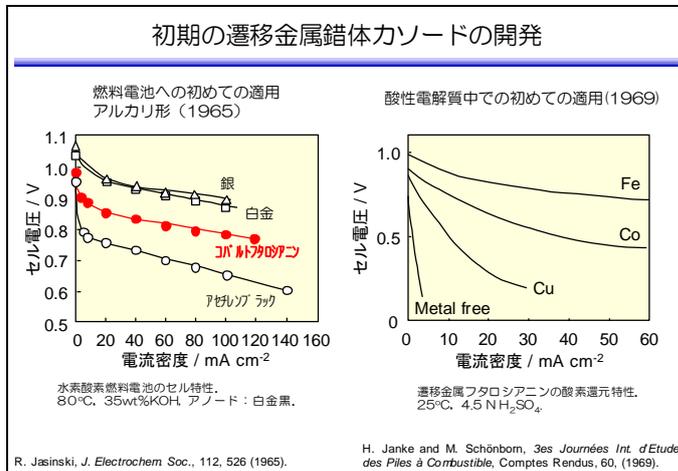
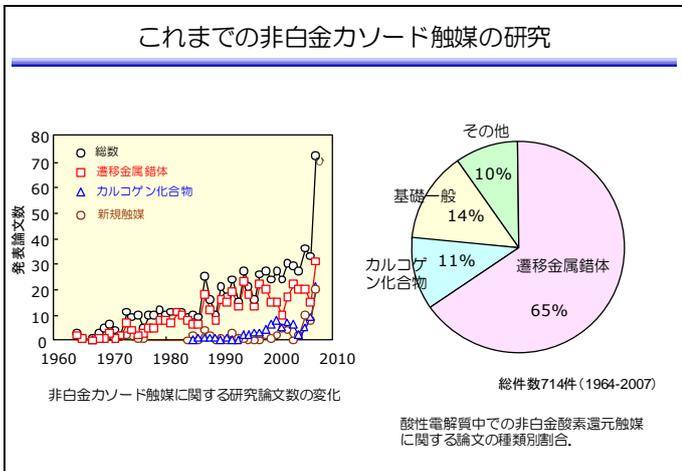
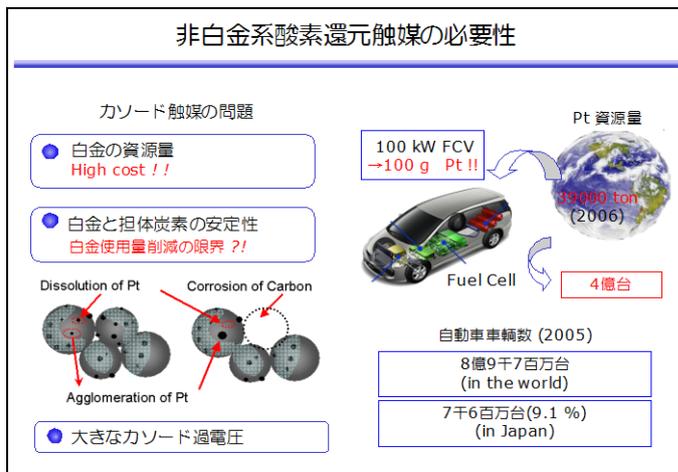
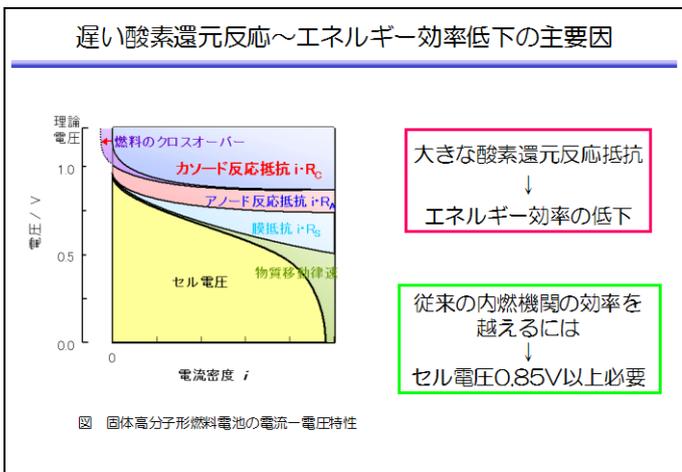
水素エネルギー協会 第123回定例研究会 配布資料

固体高分子形燃料電池の非白金酸素還元触媒の研究開発動向

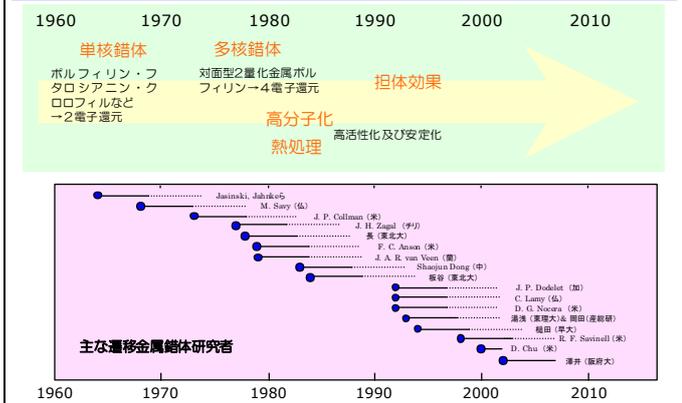
横浜国立大学 産学連携研究員

石原 顕光

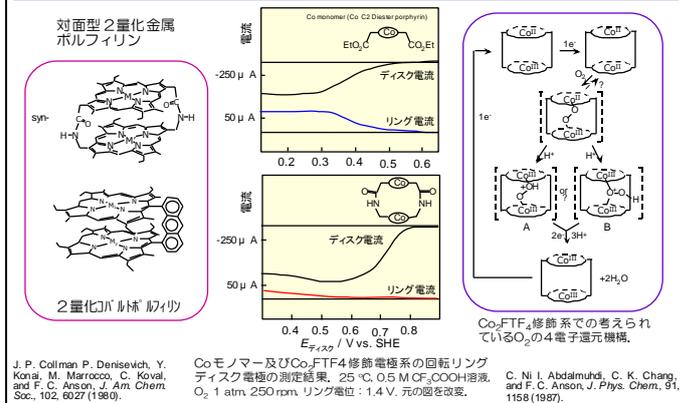
2008.03.04



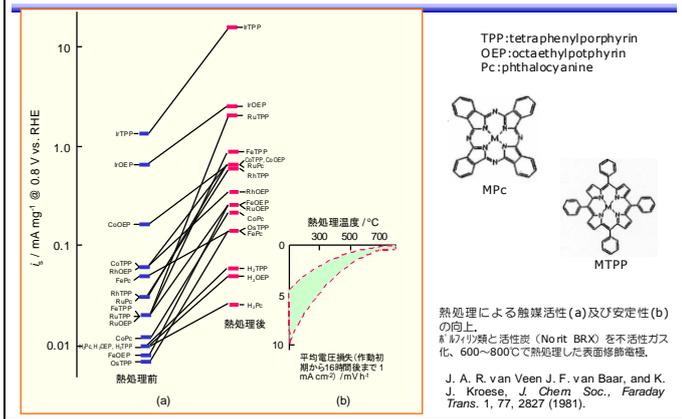
遷移金属錯体カソード触媒研究の流れ



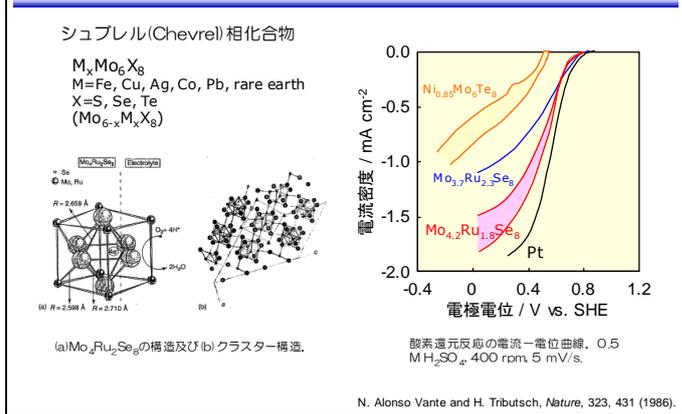
多核錯体~4電子還元効率の向上



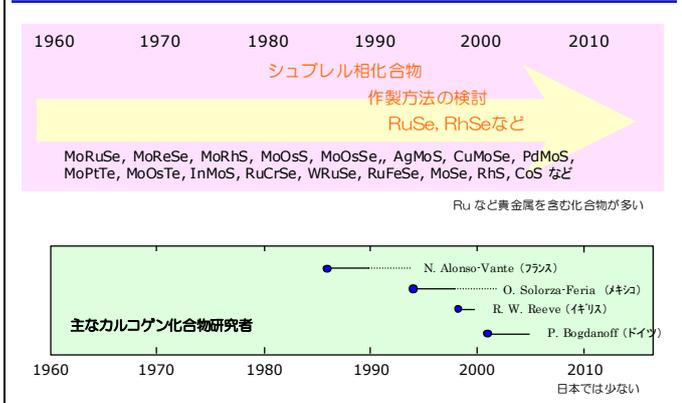
熱処理による活性向上



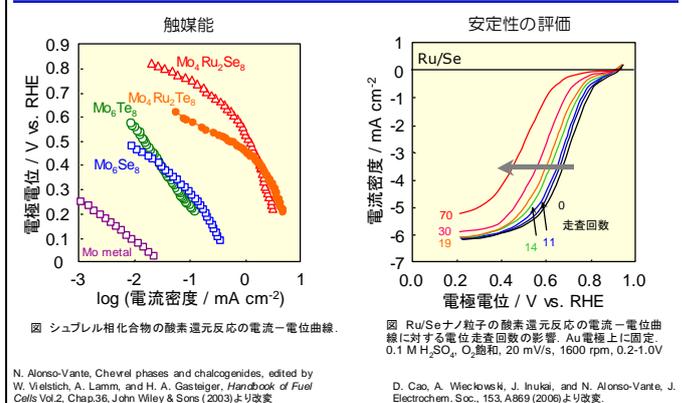
初期のカルコゲン化合物カソード触媒の開発



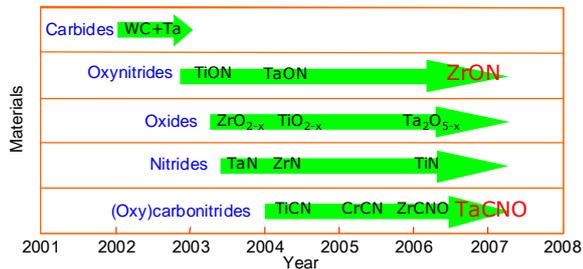
カルコゲン化合物カソード触媒研究の流れ



カルコゲン化合物の酸素還元触媒能

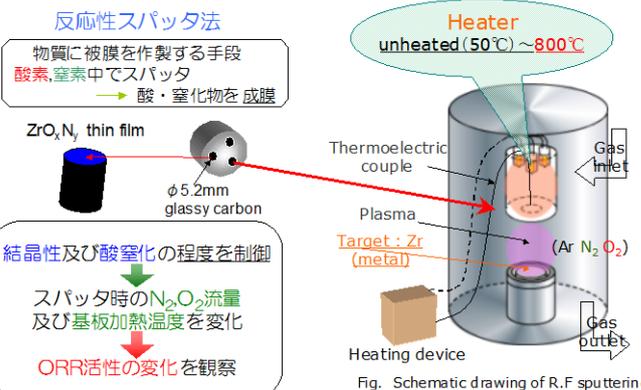


横国大グループの非白金カソード触媒の開発

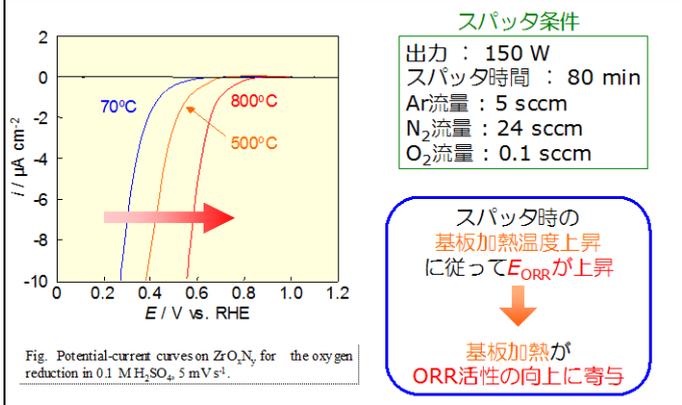


TaON: A. Ishihara, et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A201 (2005). A. Ishihara et al., *Electrochim. Acta*, submitted.
 ZrO_x: Y. Liu et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A400 (2005).
 TiON: K. Yato et al., *Susoo Enerugi Shisutemu*, 31(1), 58 (2006).
 TiO_x: J.-H. Kim et al., *Electrochim. Acta*, 52, 2492 (2007).
 TaCN: J.-H. Kim et al., *Electrochim. Acta*, 53, 166 (2007).
 ZrON: S. Doi et al., *J. Electrochem. Soc.*, 154, B362 (2007). Y. Maekawa et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, submitted.
 CrCN: J.-H. Kim et al., *Chem. Lett.*, 36, 514 (2007).
 TaCNO: Y. Shibata et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10, B43 (2007). A. Ishihara et al., *J. Electrochem. Soc.*, in press.
 ZrO_x: Y. Liu et al., *J. Electrochem. Soc.*, 154, B664 (2007).

薄膜触媒の作製～ジルコニウムオキシナイトライドZrON



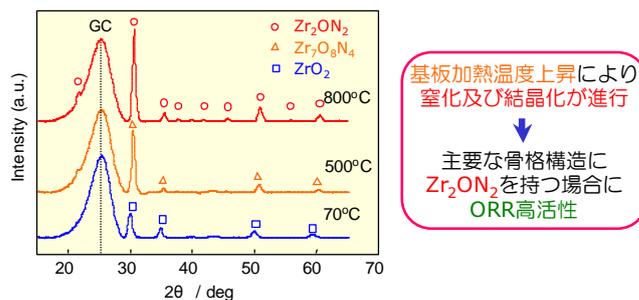
基板加熱温度 vs. 酸素還元触媒能



スパッタ条件
 出力：150 W
 スパッタ時間：80 min
 Ar流量：5 sccm
 N₂流量：24 sccm
 O₂流量：0.1 sccm

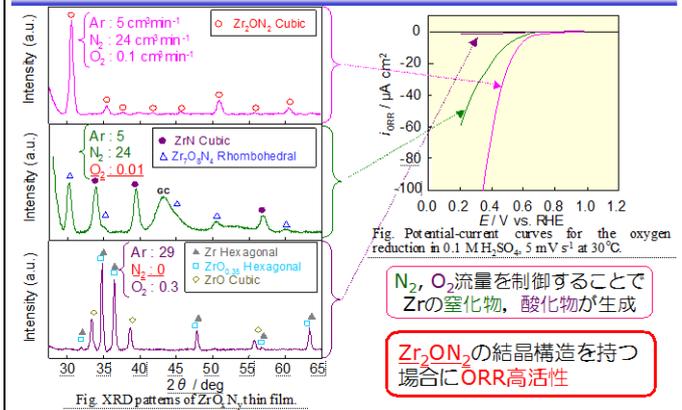
スパッタ時の基板加熱温度上昇に従ってE_{ORR}が上昇
 ↓
 基板加熱がORR活性の向上に寄与

薄膜X線 - 基板加熱温度依存性



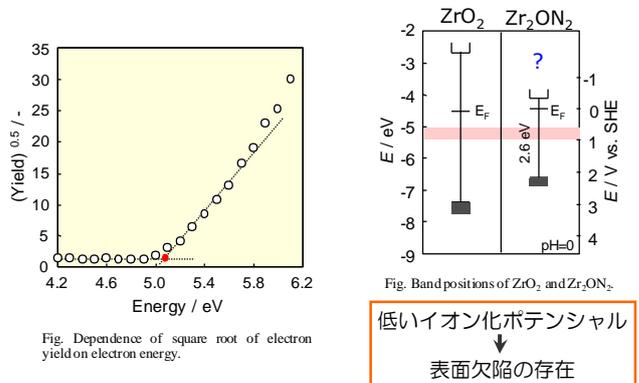
基板加熱温度上昇により窒化及び結晶化が進行
 ↓
 主要な骨格構造にZr₂ON₂を持つ場合にORR高活性

薄膜X線 - スパッタ雰囲気依存性



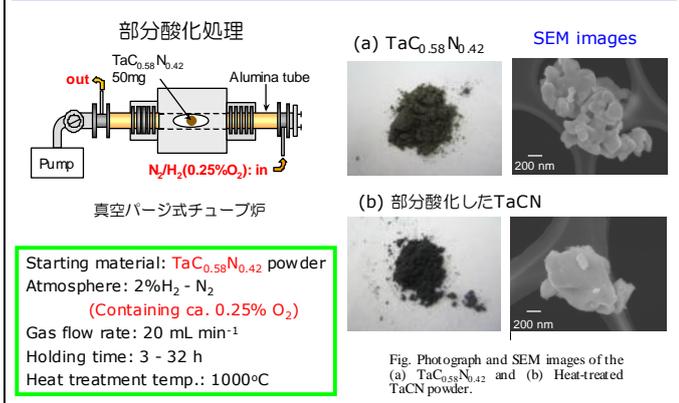
N₂, O₂流量を制御することでZrの窒化物, 酸化物が生成
 ↓
 Zr₂ON₂の結晶構造を持つ場合にORR高活性

イオン化ポテンシャルからみた電子状態

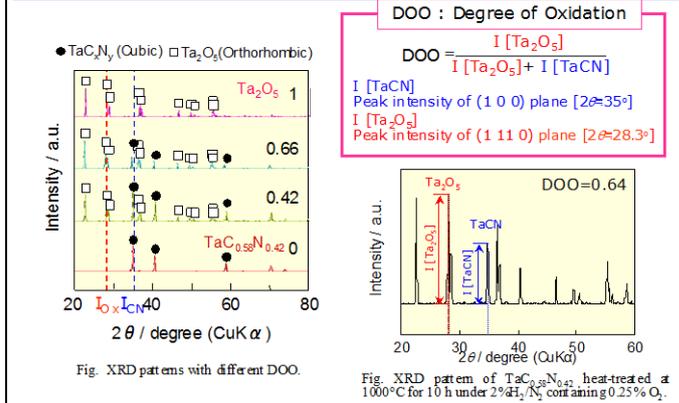


低いイオン化ポテンシャル
 ↓
 表面欠陥の存在

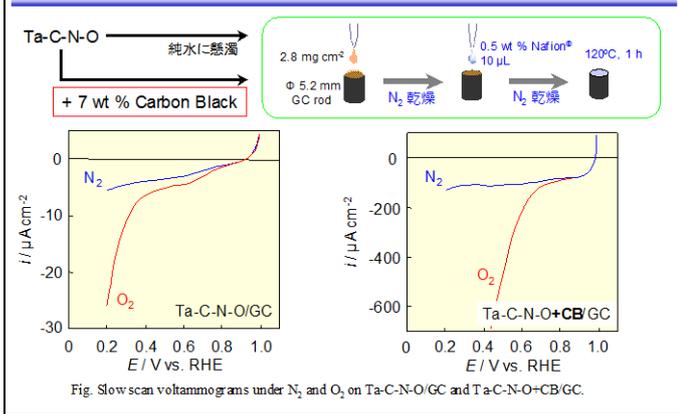
部分酸化したTaCN粉末の調整



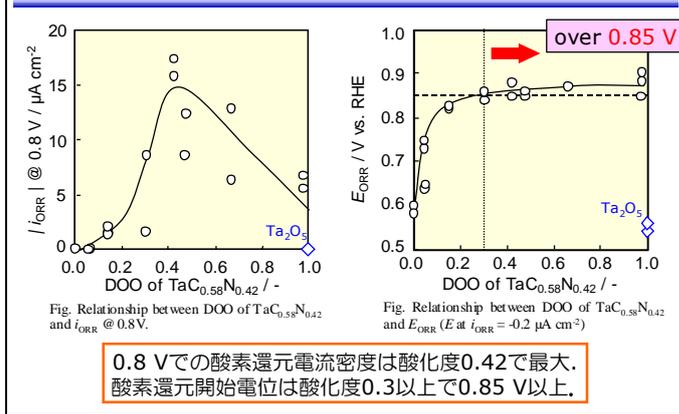
酸化度 (Degree of Oxidation) : DOO



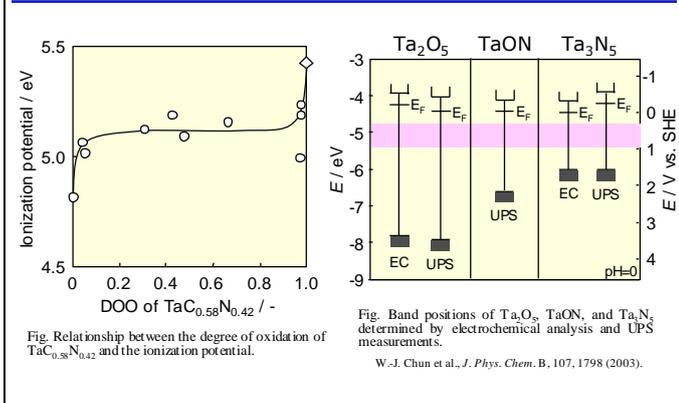
Carbon blackの効果



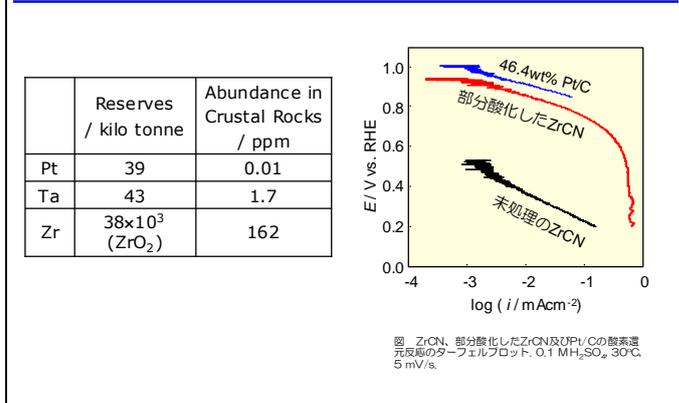
酸素還元触媒能 vs. DOO



イオン化ポテンシャル vs. 酸素還元開始電位



部分酸化したZrCNの酸素還元触媒能



非白金酸素還元触媒の酸素還元開始電位と目標値

酸素還元開始電位

