

PEFC カソード用酸化担体としての P ドープ SnO₂ の適用性評価

Applicability of P-doped SnO₂ as an Oxide Support for PEFC Cathodes

井上 裕太^{*1}、永井 崇昭^{*2}、大城 義郎^{*3}、黒田 義之^{*2,4}、松澤 幸一^{*4}、石原 顕光^{*2}

Yuta Inoue^{*1}, Takaaki Nagai^{*2}, Yoshiro Ohgi^{*3}, Yoshiyuki Kuroda^{*2,4}, Koichi Matsuzawa^{*4}, Akimitsu Ishihara^{*2}

^{*1}横浜国立大学大学院 理工学府

Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University

^{*2}横浜国立大学 先端科学高等研究院

Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University

^{*3}熊本県産業技術センター

Department of Material and Local Resources, Kumamoto Industrial Research Institute

^{*4}横浜国立大学大学院 工学研究院

Graduate School of Engineering, Yokohama National University

概要：現在の固体高分子形燃料電池（PEFC）のカソード極には、白金担持カーボンが用いられているが、将来の燃料電池自動車の高温・高電圧という作動条件を考えると、カーボン担体の耐久性が問題になると考えられる。本研究では、酸性・酸化雰囲気において高い安定性を有する SnO₂ 系材料に着目し、特に高比表面積かつ高導電率を持つ P ドープ SnO₂ のカーボン代替担体としての適用性を検討した。触媒担持を考慮して、大気、Ar 及び 4%H₂/Ar という異なる雰囲気下で、温度を変えて 1 h の熱処理を行い、結晶構造、比表面積、導電率及び電気化学的挙動を評価した。大気及び Ar 雰囲気では、比表面積は高温での熱処理においても大きな減少はなかった。導電率に関しては、大気中での熱処理では、低温から大幅に減少したが、Ar 雰囲気では少し上昇した。4%H₂/Ar 雰囲気では、300 °C 付近からスズの還元が始まり、500 °C では、金属スズ粒子の析出が観察された。0.5 M 硫酸溶液、N₂ 中でのサイクリックボルタモグラムの形状は、全ての試料で典型的な n 型酸化半導体の特性を示した。その電流密度は、導電率よりも、比表面積の変化とよい相関を示した。また、200 °C で熱処理した試料を用いて起動停止試験を行ったところ、熱処理雰囲気に依存せず、いずれも非常に高耐久であることがわかった。P ドープ SnO₂ は PEFC カソード触媒用のカーボン代替担体として有望であると考えられる。

Abstract : A durability of carbon support in the present PEFC cathode becomes serious problem for high temperature and voltage operation in future. In this study, we focused on P-doped SnO₂ which has both high specific surface area and conductivity as a carbon substitute support. Considering the deposition of the catalysts, P-doped SnO₂ was heat-treated in different atmospheres such as in air, Ar, and 4%H₂/Ar at different temperatures for 1 h. Crystalline structure, specific surface area, conductivity, and electrochemical behavior were evaluated. The specific surface area remained high even at high temperature heat-treatment in air and Ar. Although the heat-treatment at low temperature in air caused drastic decrease in the conductivity, the conductivity gradually increased due to the heat-treatment in Ar. The reduction of tin oxide started at approximately 300 °C in 4%H₂/Ar and metal tin particles were observed at 500 °C. The behavior of the cyclic voltammograms (CVs) of all samples in 0.5 M sulfuric acid in inert atmosphere showed typical n-type semiconductor characteristics. The change of the CVs well corresponded to the specific surface area rather than the conductivity. The start-stop cycle durability tests revealed that the P-doped SnO₂ heat-treated at 200 °C showed superior durability independent of atmospheric condition. As a result, P-doped SnO₂ is promising as a carbon substitute support for PEFC cathode.

Key Words : Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), P-doped SnO₂, Cathode catalyst support, n-type oxide semiconductor

1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) は、家庭用コジェネレーションシステムや輸送車両用の電源として使用されている。現在の PEFC では、酸素還元反応が進行するカソード極に触媒として白金担持カーボンを使用している。担体である炭素は、炭素酸化反応の標準電極電位である 0.207 V vs. SHE から推定されるように、熱力学的には極めて酸化されやすい。しかし実際には、炭素の酸化速度は、速度論的には抑えられており、現在の PEFC の運転モードでは、十分、実用に給しうる。また、より耐久性を高めるために、黒鉛化処理も検討されている¹⁾。しかし、燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicle: FCV) の電源として、今後、より高い発電効率を得るため、PEFC の高温・高電圧での運転が求められている。高温・高電圧作動では、担体である炭素の劣化は避けられず、致命的な問題となる可能性がある^{2), 3)}。この問題を解決するために、炭素に代わる耐久性の高い非炭素担体が強く求められている。

電極触媒の担体となるには、高い電子伝導性が必要である。そのため、これまでに窒化物や炭化物なども担体として研究されてきたが^{4), 5)}、PEFC のカソードは、強酸性・酸化雰囲気となるため、最終的には担体表面は酸化物となり、絶縁層が形成され、性能の低下を招いている。そこで、導電性酸化物が注目されてきている。ただし、耐酸性でなければならないので、選択の幅は狭まり、主に、酸化チタン系及び酸化スズ系の担体が検討されている。具体的には、Ti₄O₇⁶⁾、Nb ドープ SnO₂⁷⁾、Nb ドープ TiO₂⁸⁾、SnO₂⁹⁾ などがある。

我々は、新しい酸化物担体として、P ドープ SnO₂ に着目した。P ドープ SnO₂ は、高導電率 (0.01 S cm⁻¹) と高表面積 (87 m² g⁻¹) を有しており、すでに市販されていることから入手も容易である。しかし、担体は、それ自体で高い導電率と表面積を有していても、実際には、なんらかの方法で触媒を担持させることが必要である。白金の担持にも、様々な方法があるが、主に還元雰囲気にして、比較的低温で熱処理をする場合が多い。スズは還元されやすいために、白金を担持させるための還元雰囲気での熱処理が P ドープ SnO₂ の物性に与える影響を調べておくことは、白金担持の熱処理条件を考えるうえで重要である。また、将来、非貴金属触媒の担体として利用される可能性もあるので、本研究では、白金などの貴金属は担持せず、P ドープ SnO₂ 粉末のみで、様々な雰囲気下かつ低温から高温に至る広い温度域において熱処理を行い、その影響を調べた。具体的には、P ドープ SnO₂ 粉末を、大気、アルゴン、

4% 水素ガスを含むアルゴン雰囲気下で異なる温度で 1 時間熱処理し、結晶構造、比表面積、導電率及び電気化学的挙動を評価した。

2. 実験方法

導電率が 0.01 S cm⁻¹ 及び表面積が 87 m² g⁻¹ の P ドープ SnO₂ 粉末 (SP-2、三菱マテリアル電子化成株式会社) を未熱処理の粉末として用いた。P ドープ SnO₂ 粉末の P ドープ量は SEM-EDX (SEM: JEOL JCM-7000 Neo-Scope, EDX: JED-2300) により、Sn に対して 5 mol% と求められた。この P ドープ SnO₂ 粉末を大気中で 100 ~ 800 °C、Ar 中で 200 ~ 900 °C、4% H₂/Ar 中で 200 ~ 500 °C の条件で 1 時間熱処理を行った。また、P ドープの効果の検討のためには、P を含まない SnO₂ 粉末 (S-2000、三菱マテリアル電子化成株式会社) を用いた。S-2000 は比較的高い導電率 (4.6 × 10⁻² S cm⁻¹) と高い表面積 (56 m² g⁻¹) を有している。以下では、製品名である SP-2 及び S-2000 は省略し、それぞれ P ドープ SnO₂ 及び SnO₂ と記載する。

2.1 キャラクターリゼーション

粉末試料の結晶構造を X 線回折 (XRD: Rigaku Ultima IV, X 線源: Cu-K X 線源: Cu-K α) により測定した。BET 比表面積は、窒素吸脱着法 (BELSORPmini II, MicrotracBEL Corp.) により測定した。試料の形態は電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM: 日立ハイテクノロジーズ, SU8000) を用いて観察し、試料表面の化学結合状態は X 線光電子分光測定 (XPS: PHI, Quantera II, X 線源: Monochromated-AlK α) により解析した。XPS のチャージアップは C 1s のピークを 284.8 eV として補正した。

また、試料の導電率は、2 端子法を用いて大気中で測定した。まず試料粉末を半径 5.0 mm の円筒に入れ、試料粉末の上下にアルミ箔電極を配置した。円筒中の試料は上下から加圧できる。直流抵抗測定器 (抵抗計, RM3545, HIOKI 社製) を用いて、加圧下 (60 MPa) での電気抵抗を測定した。抵抗が安定しない場合は最小値を用いた。そのときの試料厚さを測定し、導電率を算出した。

2.2 電極作製法

1-プロパノールと 0.5 wt% ナフィオン[®] 溶液 10 mm³ を混合した溶液 100 mm³ に試料 3 mg を分散させ、粉末インクを調製した。試料を十分に分散させるために、超音波処理を 20 分間行った。この粉末インクを、表面を研磨した

グラッシーカーボンロッド ($\phi = 5.2\text{mm}$) 上に滴下し、 60°C で乾燥させた。この操作を繰り返し、試料が $0.25\sim 0.35\text{mg}$ 程度担持されるようにした。

2.3 電気化学測定法

全ての電気化学測定は、 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 中の窒素雰囲気下、 30°C で3電極セルを用いて行った。基準電極には可逆水素電極 (RHE) を、対極にはGCプレートを用いた。電気化学的挙動を観察するためのサイクリックボルタンメトリーは、窒素雰囲気下で 50mV s^{-1} の走査速度で $0.05\sim 1.2\text{V vs. RHE}$ で行った。耐久性に関しては、FCCJに推奨されている燃料電池の起動停止を模擬した劣化試験を行った¹⁰⁾。劣化試験前のCVを取った後に、電位範囲 $1.0\sim 1.5\text{V vs. RHE}$ 、走査速度 500mV sec^{-1} の三角波を印加する起動停止劣化試験を15000サイクル行った。途中、3000、6000、10000サイクルで、いったん起動停止を模擬した三角波の印加を止めて、サイクリックボルタモグラムを測定した。

3. 結果及び考察

Fig. 1 (a) に、未熱処理のPドーブ SnO_2 及び SnO_2 のXRDパターンを示す。ピークは SnO_2 (ICDDカード #01-072-1147) と比較した。Pドーブ SnO_2 では、リンの化合物に起因するピークは観察されず、 SnO_2 の結晶構造を有することがわかった。ピークシフトが観察されたが、わかりやすい例として、(1 1 0)、及び (2 1 1) に起因する 27° 付近、及び 52° 付近のピークを、Fig. 1 (b) 及び (c) に示した。これらのピークは、Pドーブ SnO_2 では、高角度側にシフトしている。パターンフィッティングにより各試料の格子定数を算出したところ、Pドーブ SnO_2 の格子定数は $a = 0.468\text{nm}$ 、 $c = 0.319\text{nm}$ 、 SnO_2 の格子定数は $a = 0.474\text{nm}$ 、 $c = 0.318\text{nm}$ と見積もられた。シャノンのイオン半径¹¹⁾ は、配位数が6の場合、 Sn^{4+} は 0.69\AA 、 P^{5+} は 0.38\AA であるので、 P^{5+} の置換による格子間隔の収縮を示唆している。

Fig. 2 に、Pドーブ SnO_2 を (a) 大気、(b) Ar、及び、(c) $4\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 中で、それぞれの温度で1時間熱処理した粉末のXRDパターンを示す。Fig. 1と同様に、ピークは SnO_2 (#01-072-1147) と比較した。大気中及び Ar 中で熱処理した試料では、高温での熱処理後も結晶構造に変化は見られなかった。また、Pドーブによるピークシフトを観察しやすい 27° 付近及び 52° 付近の拡大図を、それぞれの雰囲気ごとに、-2、及び -3として示した。大気及び Ar 中の拡大図に見られるように、 27° 及び 52° のピークに、温

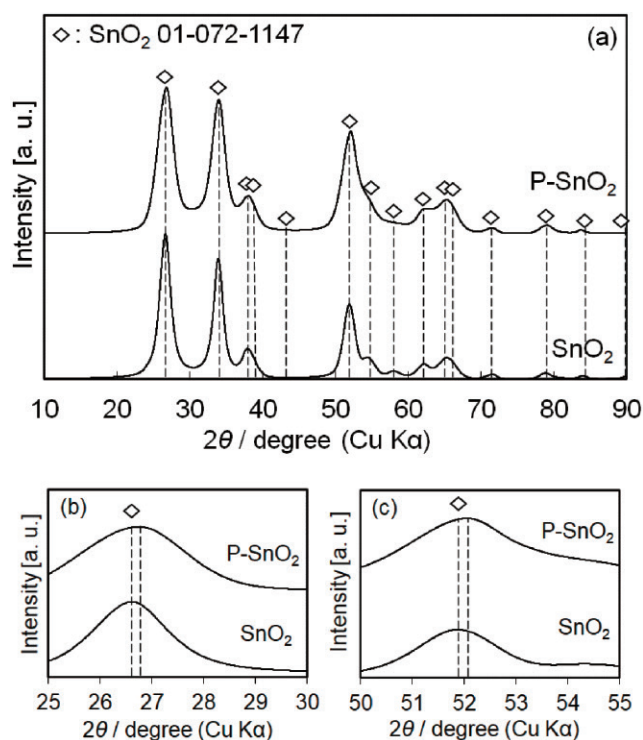


図1 (a)未熱処理のPドーブ SnO_2 と SnO_2 のXRDパターン。(b) 27° 付近、(c) 52° 付近の拡大図
Fig. 1 (a) XRD patterns of P-doped SnO_2 and SnO_2 . Expansion of XRD patterns around (b) 27° and (c) 52° .

度に依存するシフトは観察されない。したがって、大気及び Ar 中では高温での熱処理後も SnO_2 中にPがドーブされた状態であることが示唆された。一方、 $4\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 中では、 400°C の熱処理までは大気及び Ar 中の熱処理と同様にピークのシフトはなかったが、 500°C での熱処理によって金属 Sn が析出することが確認された。

Fig. 3 に、異なる雰囲気中で1時間熱処理したPドーブ SnO_2 の BET 比表面積の熱処理温度依存性を示す。未熱処理は、No HT (No heat-treatment の略) と表記した。大気中で熱処理した試料の BET 比表面積は、 200°C でわずかに減少するが、その後 700°C まではほぼ一定であった。Ar で熱処理した試料の BET 比表面積は、熱処理温度の上昇とともに徐々に減少する傾向が観察され、その減少の程度は大気中よりも大きかった。しかし、 900°C においても急激な減少は見られなかった。これらの結果は、Pドーブ SnO_2 を大気や Ar 中で、高温で熱処理した場合でも、粒子の成長が抑制されていることを示している。 SnO_2 ガスセンサの場合では、センサ感応部が $300\sim 500^\circ\text{C}$ に加熱されることにより SnO_2 が粒成長することが分かっている¹²⁾。本研究では、 $300\sim 500^\circ\text{C}$ を超える温度においても粒成長が起こらなかった。これは、Pを添加することで、 SnO_2 表面にポリオキシアニオンが生成され、 SnO_2 粒

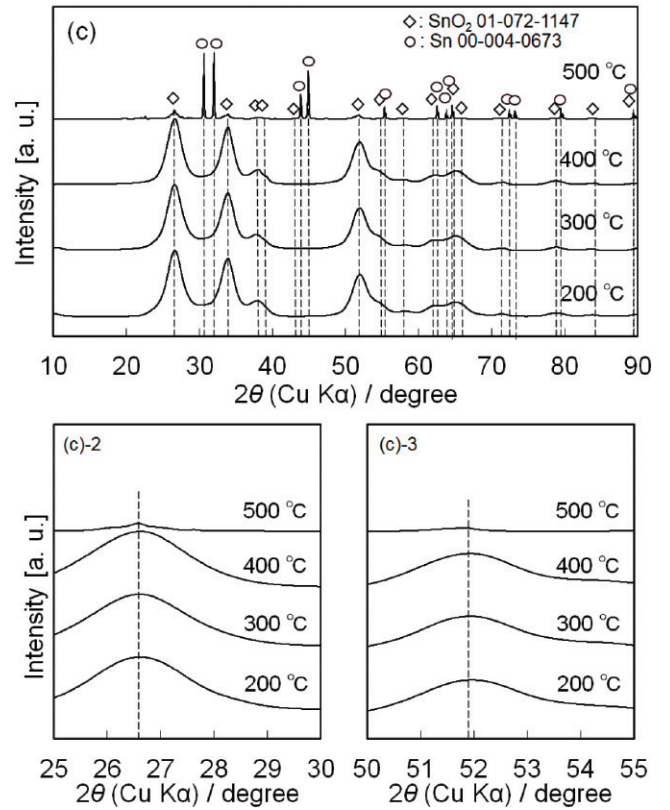
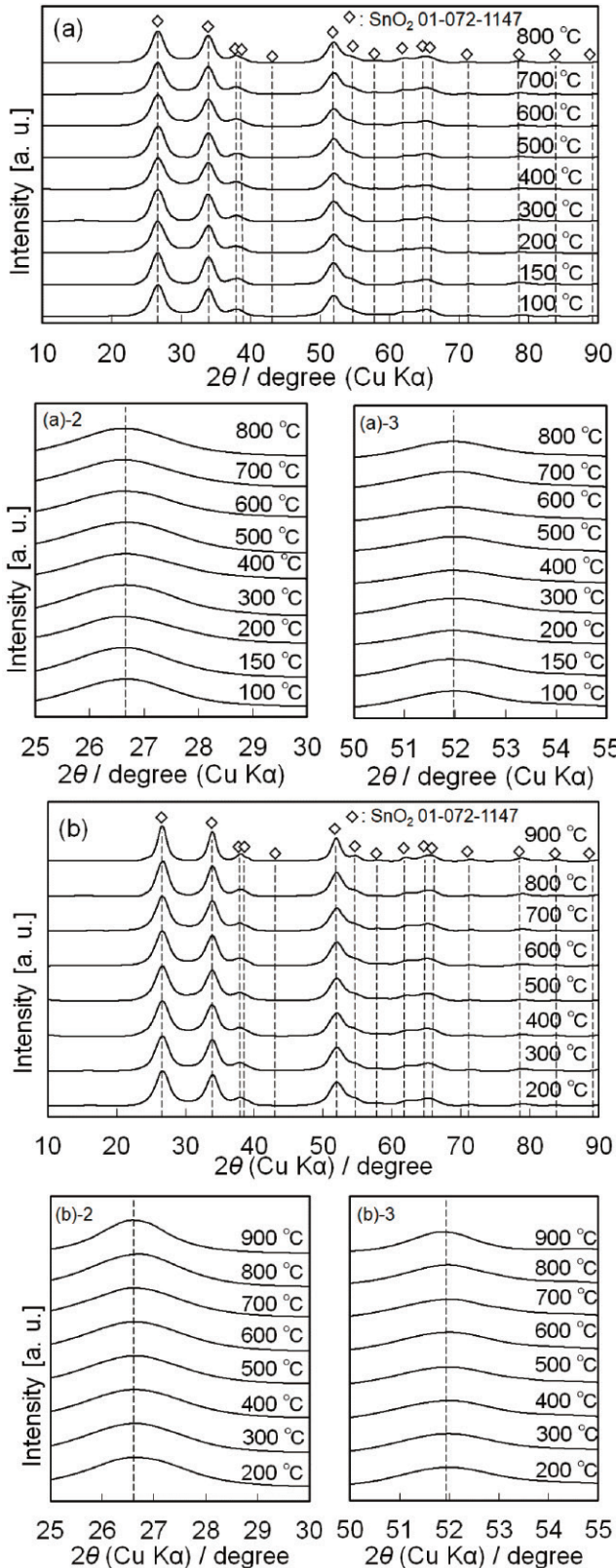


図2 PドープSnO₂を(a)大気、(b)Ar、及び、(c)4%H₂/Ar中で、それぞれの温度で1時間熱処理した粉末のXRDパターン。
-2、及び-3は、27°付近及び52°付近の拡大図
Fig. 2 XRD patterns of P-doped SnO₂ heat-treated in (a) air, (b) Ar, and (c) 4%H₂/Ar at each temperature for 1h. Expansions of XRD patterns around 27° and 52° were designated as -2 and -3, respectively.

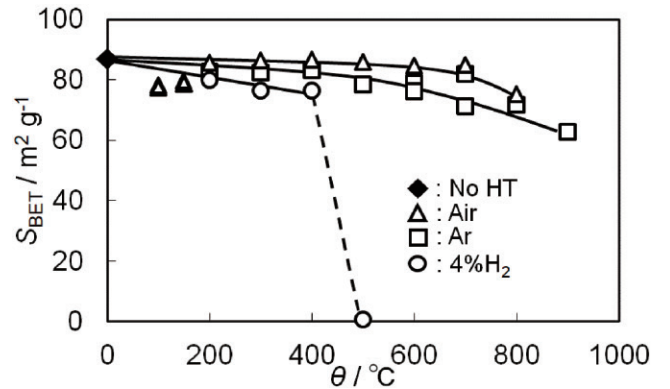


図3 異なる雰囲気下で1時間熱処理したPドープSnO₂のBET比表面積の熱処理温度依存性
Fig. 3 Dependence of BET specific surface area of P-doped SnO₂ heat-treated for 1h in different atmosphere on heat-treatment temperature.

子の表面拡散が抑制されるとの報告と一致する¹³⁾。また、4%H₂/Ar中で熱処理した試料の表面積の減少は、400°C以下でも大気中やAr中よりも大きく、特に500°Cで急激な減少が見られた。XRDパターンと比較すると、この急激な減少は、SnO₂が金属Snに還元されたためであると

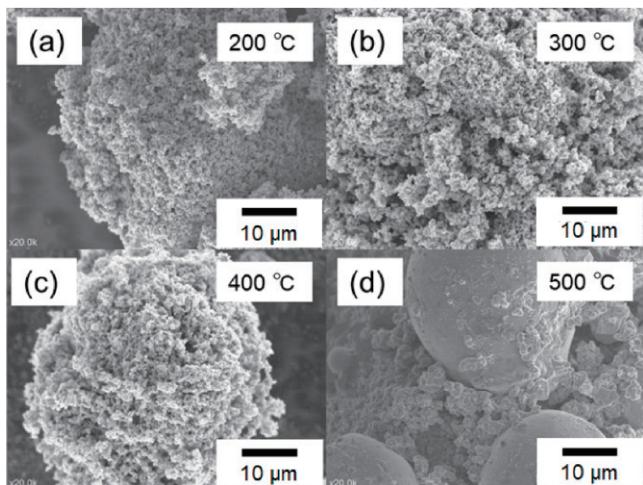


図4 PドープSnO₂を4%H₂/Ar中で、異なる温度で1時間熱処理した試料のFE-SEM像

Fig. 4 FE-SEM images of P-doped SnO₂ heat-treated for 1h in 4%H₂/Ar at each temperature.

いえる。

金属Snの析出を確認するために、4%H₂/Arで熱処理した試料の形態をFE-SEMで観察した。Fig. 4に、4%H₂/Ar中で、異なる温度で1時間熱処理したPドープSnO₂のFE-SEM像を示した。400℃までは凝集などの変化はほとんど見られなかった。しかし、500℃で熱処理した試料では、直径約30μmの大きな球体が観察された。これらの大きな球体は金属Snであると考えられる。PドープされたSnO₂は、4%H₂/Arの還元性雰囲気中で500℃以上の熱処理を行うことにより、容易に金属Snに還元されることがわかった。一方、Arや大気中では、高温でも粒子成長が抑制された。

Fig. 5に、異なる雰囲気中で1h熱処理したPドープSnO₂の導電率の熱処理温度依存性を示す。そもそもPドープSnO₂の高い導電率は、Pドープによる酸素空孔の形成が重要な役割を果たしていると考えられる。大気中で熱処理した試料の導電率は、200℃までに急激に低下し、それ以上の温度ではおよそ10⁻⁵ S cm⁻¹と低い値でほぼ一定であった。大気中での熱処理は、酸素空孔を含めたPドープSnO₂表面への酸素の吸着を促進させる。その表面への酸素吸着に伴い、PドープSnO₂粒子表面近傍の電子が酸素に移動し、薄い表面空間電荷層が形成される。この空間電荷層は高抵抗である。他方、この試料のBET比表面積は、高温処理でも減少せず、粒成長は抑制されるので、粒子同士の接触状態に大きな変化はない。そのため、PドープSnO₂粒子同士の接触抵抗が増大し、それが試料の導電率の大幅な低下を招いたと考えられる。

一方、Ar中で熱処理した場合、導電率は温度の上昇と

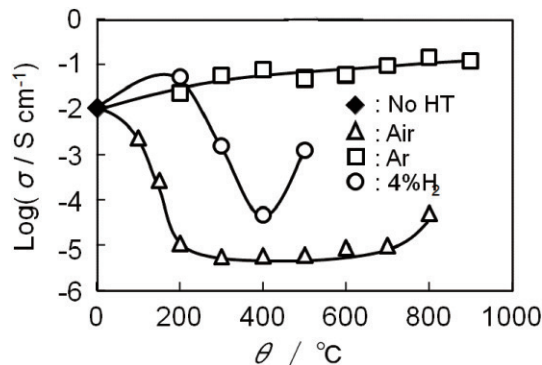


図5 異なる雰囲気下で1時間熱処理したPドープSnO₂の導電率の熱処理温度依存性

Fig. 5 Dependence of conductivity of P-doped SnO₂ heat-treated for 1h in different atmosphere on heat-treatment temperature.

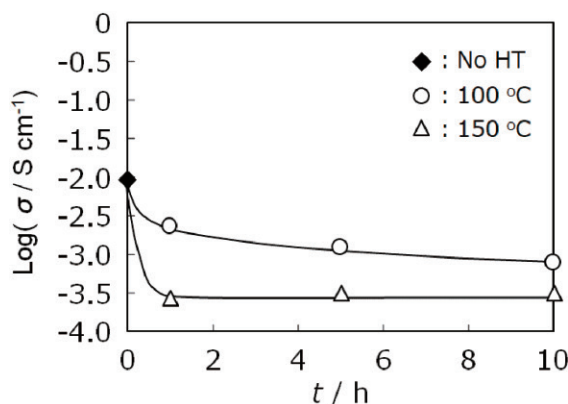


図6 大気中で100℃及び150℃で熱処理したPドープSnO₂の導電率の熱時間依存性

Fig. 6 Dependence of conductivity of P-doped SnO₂ heat-treated in air at 100 °C and 150 °C on heat-treatment time.

ともに徐々に上昇した。この試料のBET比表面積も、高温処理でも減少が抑制されていたので、粒子同士の接触状態に大きな変化はない。Ar中では、熱処理温度の上昇とともに還元性が増し、表面に新たな酸素空孔が形成され、それに伴って接触抵抗が低下し、導電率が徐々に上昇したと考えられる。

4%H₂/Ar中での熱処理は、200℃で導電率がいったん増加し、その後400℃まで急激に減少、500℃で再度上昇するという奇妙な挙動が生じた。200℃の熱処理は4%H₂を含む雰囲気であるとはいえ、温度が低いため弱い還元雰囲気となっており、Ar中の300-600℃程度の熱処理と同様に、表面に酸素空孔を形成し、導電率の上昇をもたらしたと考えられる。200℃以上、400℃までの熱処理では、スズの還元が進み、XRDでは観察されないが、SnO₂の構造変化が進行した結果、導電率の急激な低下を招いたのではないかと考えられる。さらに500℃の熱処理では、金属

Snの析出が起り、再度、導電率が増加したと考えられる。

なお、PEFCの100℃～150℃の高温域での作動が検討されていることは述べた。Fig.5に見られるようにPEFCの作動条件となる大気中では、100℃～200℃で急激な導電率の低下が観察される。この温度域での導電率が、経時的に低下し続けるのか、それとも初期の低下で抑えられるのかは、担体の機能として、重要になると考えられる。そこで、大気中で100℃及び150℃において、導電率の熱処理時間依存性を検討した。結果をFig.6に示す。いずれの温度においても、初期の1hにおける低下が著しく、特に150℃においては、それ以降ほとんど変化しないことがわかった。このことから、PEFCの長時間高温運転に対しても導電率の経時的な低下は大きな問題にならないと予想される。また、150℃では、導電率が 10^{-3} S cm^{-1} オーダーになるが、酸化スズナノ粒子ベースの担体の場合に、白金ナノ粒子を5～10wt%担持することにより、導電率は2桁上昇することは知られており、経時的な低下が起らなければ問題ではないと考えられる⁷⁾。

Fig.7に、PドープSnO₂とSnO₂の(a)未熱処理、及び、PドープSnO₂の(b)大気、(c)Ar、(d)4%H₂/Ar中で1h熱処理したPドープSnO₂のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。電流密度は、試料の質量基準とした。(a)の未熱処理のPドープSnO₂のCVに典型的に見られるように、低電位側では大きな電流密度が観察されるが、高電位になるにしたがって、急激に電流密度が減少する。このCVの形状は、n型酸化半導体の整流作用に起因する^{14),15)}。特に、n型酸化半導体ナノ粒子で、バンドギャップ内にボルツマン分布型の欠陥準位を持つ場合に、(a)に示したようなCVをとると考えられている^{16),17)}。本研究で測定したすべての試料が、そのCVの形状から、n型酸化半導体としての特性を示すことがわかった。

このように高電位で、電極/電解質界面の電気二重層に電位が印加されなくなることは、標準電極電位が高い酸素還元反応の触媒担体として利用する場合には、本質的に不利である。しかし、表面にPtなどの貴金属ナノ粒子を高分散担持させる場合には、この空間電荷層の影響が無視できることはすでに確認されている^{7),18)}。そのため、PドープSnO₂を貴金属触媒の担体として利用する場合には、n型酸化半導体であることは障害にはならない。ただし、貴金属触媒の担持量の低減を検討したり、非貴金属触媒の担体としての利用を考える場合には、n型半導体としての特性が大きく影響する可能性があり、担体のみでの電気化学特性を知っておくことが有益と考えられるので、引き続き、考察を加える。

Fig.7(a)の未熱処理のCVを比較すると、Pドープ

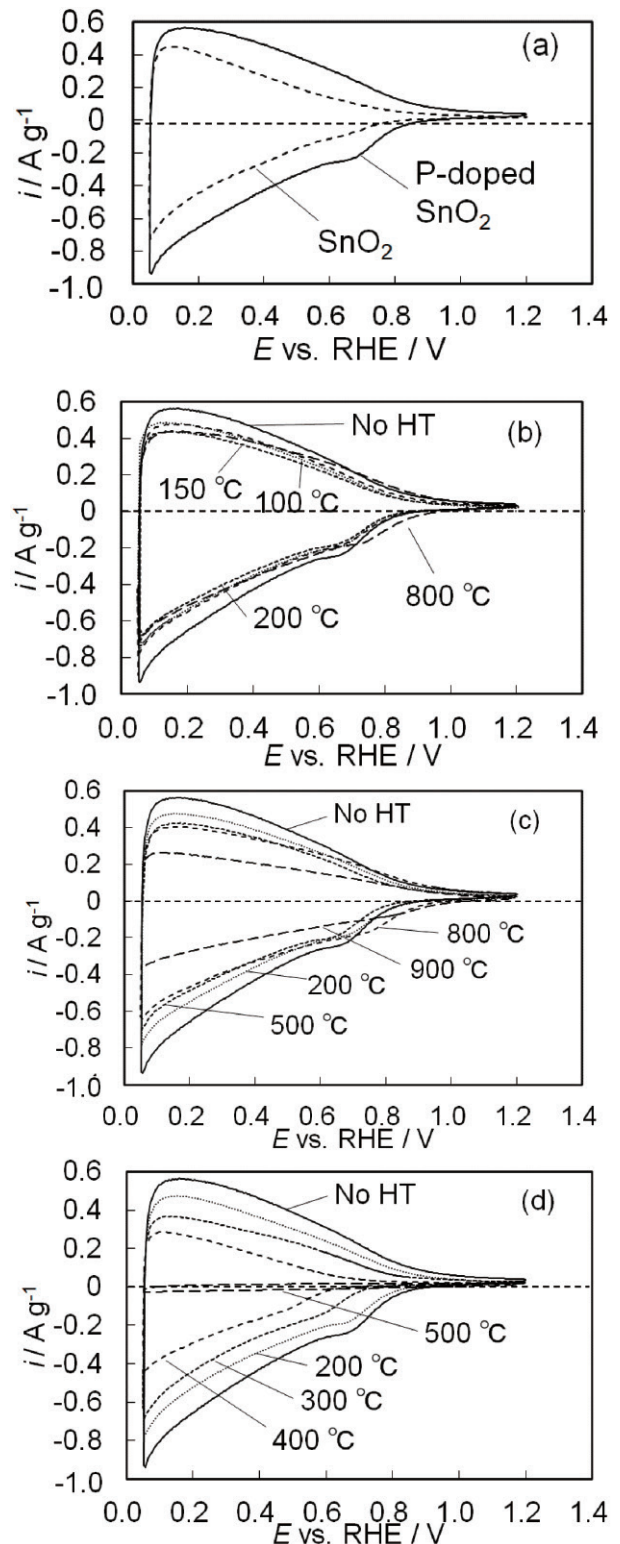


図7 PドープSnO₂とSnO₂の(a)未熱処理、PドープSnO₂の(b)大気、(c)Ar、(d)4%H₂/Ar中で1h熱処理したPドープSnO₂のサイクリックボルタモグラム

Fig. 7 Cyclic voltammograms of P-doped SnO₂ and SnO₂ (a) with no heat-treatment and P-doped SnO₂ with heat-treatment in (b) air, (c) Ar, and (d) 4% H₂/Ar for 1h.

SnO₂のCVはSnO₂よりも、0.9V以下の電位域において電流密度が大きく、試料の質量基準の有効電気化学的表面積が増加していることを示している。これはBET表面積の差(PドープSnO₂は87m²g⁻¹,SnO₂は56m²g⁻¹)、及び、表面欠陥準位密度の差を反映したものと考えられる。

次に、Fig.7 (b)に示すように、大気中で熱処理した試料は、100℃や150℃の低温での熱処理により、0.9V以下の電位域において、アノード及びカソード走引のいずれの場合にも、電流密度が少し増加するが、その後は熱処理温度に寄らず、CVの形状や電流密度はほとんど変化しなかった。大気中で200℃以上で熱処理した試料の導電率はFig.5に示すように3桁も低くなったが、CVの形状と電流密度は大きくは変わらず、導電率との間に相関関係は見られなかった。むしろ、200℃以上でほとんど変化しない挙動は、BET表面積の減少に類似している。この理由に関しては、のちにXPSの結果を含めて検討する。

Ar中で熱処理した試料のCVも、Fig.7 (c)に示すように、800℃までは大気中のCVと形状と電流密度がほぼ一致した。900℃では、0.9V以下の電位域において電流密度が未熱処理の場合の半分程度になったが、これはAr中で900℃という高温での熱処理によりSnO₂の還元が始まったためと考えられる。Ar中での熱処理の場合、導電率は熱処理温度の上昇とともに徐々に増加した。しかし、CVの電流密度にはその傾向は見られず、大気中の場合と同じように、BET比表面積の減少と対応しているように思われた。

4%H₂/Arでは、Fig.7 (d)に示すように、試料のCVの形状と電流密度に劇的な変化が見られ、熱処理温度が高くなると、低電位域での電流密度が明らかに減少した。特に、500℃のCVは、金属Snが析出して表面積が減少したために電流密度が非常に小さくなった。これらCVの挙動を理解するために、試料表面のスズの化学結合状態に注目して解析を行った。

Fig.8に、PドープSnO₂を(a)大気、(b)Ar、(c)4%H₂/Ar中で、1h熱処理した場合のSn3dのXPSスペクトルを示す。Fig.7(a)及び(b)より、大気及びAr中の400℃以下での熱処理ではSn3dピークのシフトは起こらなかった。O1s及びP2pについても測定したが、シフトは見られなかった。大気中の熱処理では、200℃以上での熱処理によって、導電率の大幅な低下が観察されたが、それに対応するような化学結合状態の変化は観察されなかった。つまり、導電率の低下に関わる表面への酸素吸着は、XPSでは観察されなかった。

酸化スズと同じn型半導体である酸化チタンナノ粒子の場合に、導電率はナノ粒子の粒界が支配的である一方、

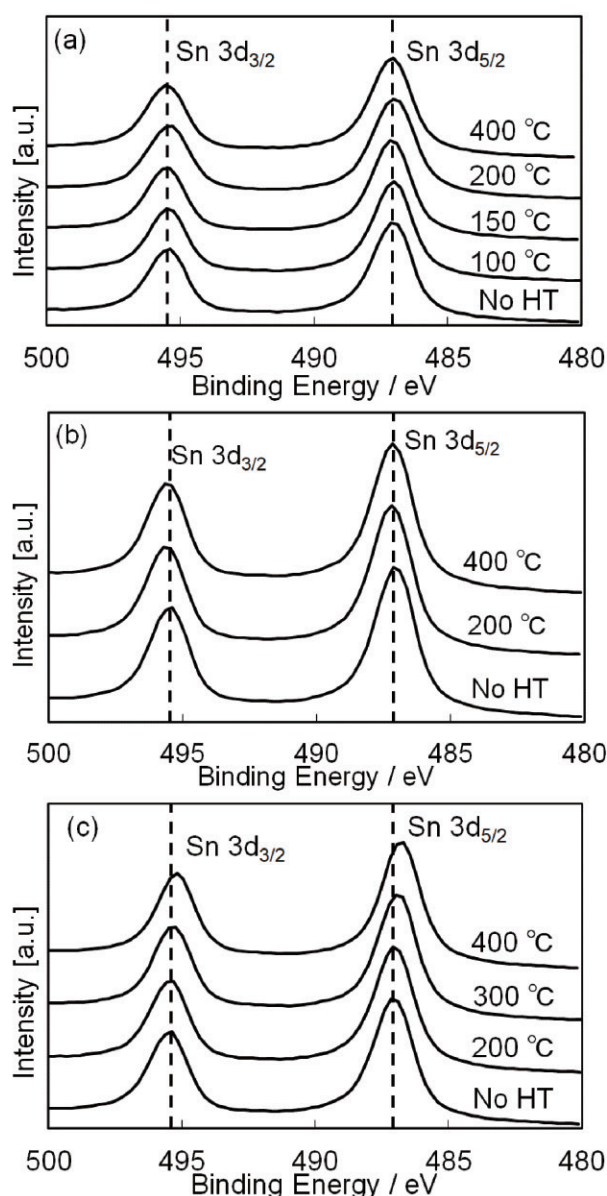


図8 PドープSnO₂を(a)大気、(b)Ar、(c)4%H₂/Ar中で、1h熱処理した場合のSn3dのXPSスペクトル
Fig. 8 XPS of Sn 3d of P-doped SnO₂ heat-treated in (a) air, (b) Ar, and (c) 4% H₂/Ar for 1h.

CVの形状と電流密度の大きさは、ナノ粒子表面の欠陥準位の分布と密度で決まることが報告されている¹⁹⁾。つまり、導電性とCVの電流密度の大きさは別の要因で支配されることが示されている。PドープSnO₂の場合も類似の現象が起こっており、導電率はナノ粒子同士の接触状態に、CVの電流密度はナノ粒子表面の欠陥準位密度に支配されていると考えられる。

一方、Fig.8 (c)より、4%H₂/Ar中で熱処理した場合は、300℃以上での熱処理温度の上昇とともに、Sn3dの低結合エネルギー側へのピークシフトが見られた。これはXRDでは観察されなかったが、300℃以上の熱処理によ

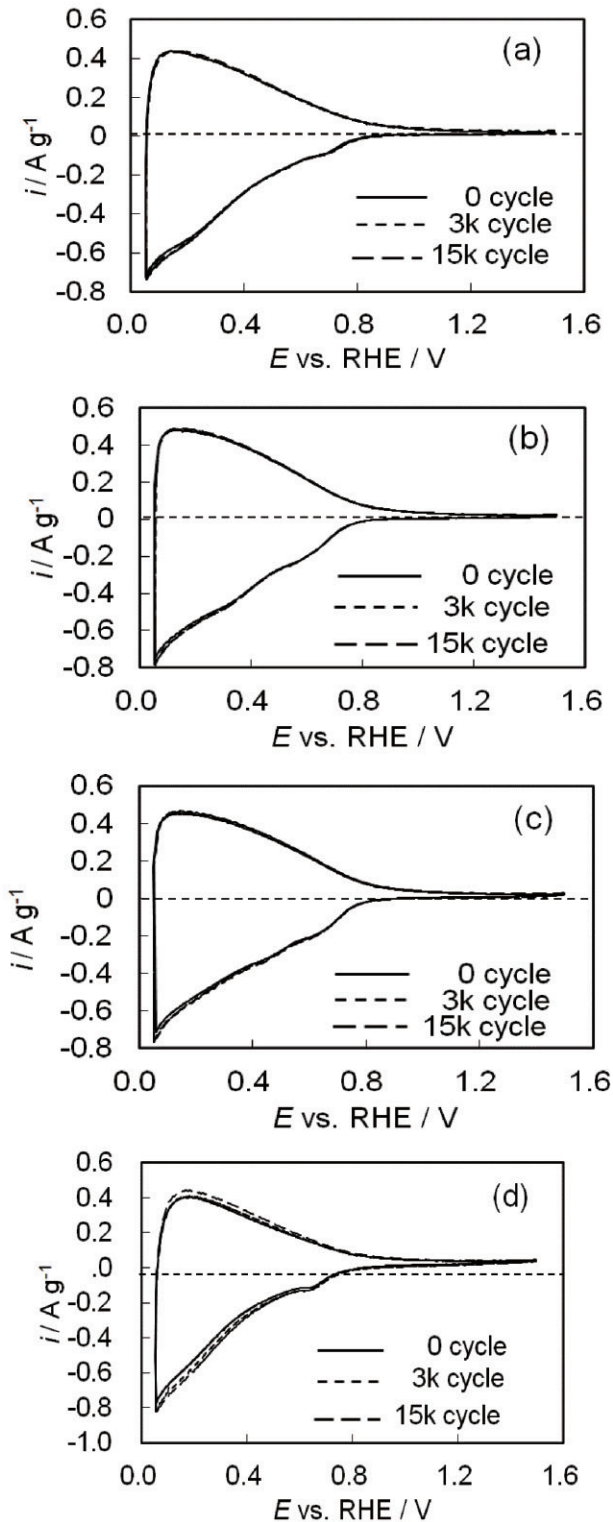


図9 (a)未熱処理のPドーブSnO₂、及び、(b)大気、(c)Ar、及び、(d)4%H₂/ArにおいてPドーブSnO₂を200℃、1時間で熱処理した試料の起動停止試験開始前(0サイクル)、3000、及び、15000サイクル後のCV

Fig. 9 Cyclic voltammograms of (a)P-doped SnO₂ with no heat-treatment, and P-doped SnO₂ heat-treated in (b)air, (c)Ar, (d)4%H₂ at 200℃ for 1 h during start-up test at 0, 3000, and 15000 cycles.

て、すでにスズの還元が始まっていることを意味しており、導電率の低下やCVの電流密度の低下と相関している。

最後に、起動停止に対する電気化学的安定性を評価した。Fig. 9に、(a)未熱処理のPドーブSnO₂、及び、(b)大気、(c)Ar、及び、(d)4%H₂/ArにおいてPドーブSnO₂を200℃で、1h熱処理した試料の、起動停止試験開始前(0サイクル)、3000(3k)、及び、15000(15k)サイクル後のCVを示す。SnO₂をベースとした担体が、PEFCカソード雰囲気下において耐久性が高いことは既に報告されているが^{7), 9), 18)}、(a)よりPをドーブした試料でも非常に高耐久であることが分かった。また、(b)-(d)より、PドーブSnO₂を大気、Ar及び4%H₂/Ar中において、200℃で1h熱処理を行った試料に関しても、起動停止試験開始前(0サイクル)、3000、及び、15000サイクル後のCVの形状と電流密度にほとんど変化がないことから、低温での熱処理に対しては雰囲気に寄らず、高耐久であることが分かった。なお、いずれの試料も起動停止試験の6000、10000サイクルでもCVを測定したが、その形状と電流密度に変化は観察されなかった。これらのことから、PドーブSnO₂は200℃程度の低温での熱処理に対しては、雰囲気に依存せず、貴金属触媒のカーボン代替担体として利用できることがわかった。より高温での熱処理に対しては、更なる調査が必要である。

4. 結言

市販のPドーブSnO₂について、PEFCカソードのカーボン代替担体としての適用性の評価を試みた。そのため、大気、Ar及び4%H₂/Ar中で1h、様々な温度で熱処理した場合の物性への影響を調べた。その結果、大気及びAr中での熱処理は、800℃や900℃の高温でも、SnO₂の結晶構造にほとんど影響を与えないことがわかった。一方、4%H₂/Arで熱処理した試料は500℃で金属Snの析出が確認された。PドーブSnO₂は4%H₂/Arのような還元性雰囲気中での熱処理には注意が必要であることが確認された。

大気及びAr中で熱処理した試料のBET表面積は、温度の上昇とともにわずかに減少したが、高温処理でも粒成長は顕著に抑制された。一方、導電性は熱処理雰囲気に大きく影響をされることがわかった。大気中での熱処理では、100℃~200℃という低温から、3桁もの急激な導電率の低下が観察された。これはPドーブSnO₂への酸素吸着により、表面空間電荷層が形成され、ナノ粒子同士の接触抵抗が増大したためと推定された。一方、Ar雰囲気での熱処理では、むしろ酸素空孔が形成されて導電率は上昇した。

高温型 PEFC の作動温度領域と考えられる 100 °C、及び 150 °C の大気中において、導電率は温度保持後 1 h で急激に低下するが、その後は変化せず、長時間運転においても導電率の低下は問題にならないと考えられた。

また、熱処理を行った試料の電気化学評価により、CV の形状と電流密度は、ナノ粒子同士の接触状態の影響は受けず、ナノ粒子表面の欠陥準位の分布と密度で決まること が示唆された。耐久性に関しては、P がドーブされている状態でも、低温の熱処理では、熱処理雰囲気によらず非常に高いことが確認できた。このことから、市販の P ドーブ SnO₂ がカーボン代替担体として有望な候補の一つであることがわかった。

謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の援助のもとに行われている。また、JSPS 科研費 JP18K05291 の助成も受けて行われた。関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) S. V. Selvaganesh, G. Selvarani, P. Sridhar, et al.: Graphitic Carbon as Durable Cathode-Catalyst Support for PEFCs, *Fuel Cells*, **3**, 372-384 (2011)
- 2) N. Macauley, D. D. Papadias, J. Fairweather, et al.: Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F3148-F3160 (2018)
- 3) L. Castanheira, W. O. Silva, F. H.B. Lima, et al.: Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere, *ACS Catal.*, **5**, 2184-2194 (2015)
- 4) Yi-M. Chi, M. Mishra, T.-K. Chin, et al.: Fabrication of Macroporous/Mesoporous Titanium Nitride Structure and Its Application as Catalyst Support for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 398-405 (2019)
- 5) M. Ali Abdelkareem, T. Wilberforce, K. Elsaid, et al.: Transition metal carbides and nitrides as oxygen reduction reaction catalyst or catalyst support in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, 23529-23547 (2021)
- 6) T. Ioroi, T. Akita, M. Asahi, et al.: Platinumtitanium alloy catalysts on a Magnéli-phase titanium

oxide support for improved durability in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Power Sources*, **223**, 183-189 (2013)

- 7) Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Uchida, et al.: Improvements in electrical and electrochemical properties of Nb-doped SnO_{2-δ} supports for fuel cell cathodes due to aggregation and Pt loading, *RSC Adv*, **4**, 32180-32188 (2014)
- 8) Y. Ma, T. Nagai, Y. Inoue, et al.: Control of surface area and conductivity of niobium-added titanium oxides as durable supports for cathode of polymer electrolyte fuel cells, *Mater. Des.*, **203**, 109623-109632 (2021)
- 9) Y. Takabatake, Z. Noda, S. M. Lyth, et al.: Cycle durability of metal oxide supports for PEFC electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5074-5082 (2014)
- 10) 学校法人 大同学園ら (2012年) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発 基盤技術開発「セル評価解析の共通基盤技術」セル評価解析プロトコル
- 11) R. D. Shannon: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976)
- 12) 金森正晃、大竹秀樹、大矢豊、高橋康隆: 酸化スズ薄膜ガスセンサーにおける IV 属元素酸化物の添加効果, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 59-63 (1995)
- 13) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe: Promoting effects of additives on thermal stability of tin oxide (IV) fine particles, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1092-1094 (1989)
- 14) D. Niinobe, Y. Makari, T. Kitamura, et al.: Origin of Enhancement in Open-Circuit Voltage by Adding ZnO to Nanocrystalline SnO₂ in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17892-17900 (2005)
- 15) F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, et al.: Mott-Schottky Analysis of Nanoporous Semiconductor Electrodes in Dielectric State Deposited on SnO₂(F) Conducting Substrates, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E293-E298 (2003)
- 16) J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, et al.: A review of recent results on electrochemical determination of the density of electronic states of

nanostructured metal-oxide semiconductors and organic hole conductors, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 684-698 (2008)

- 17) F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert : Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous Semiconductors. Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO₂ Electrodes in Aqueous Electrolyte, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 758-768 (2003)

- 18) K. Kakinuma, K. Suda, R. Kobayashi, et al. : Electronic States and Transport Phenomena of Pt Nanoparticle Catalysts Supported on Nb-Doped SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 34957-34963 (2019)

- 19) K. Rettenmaier, G. A. Zickler, et al. : Particle Consolidation and Electron Transport in Anatase TiO₂ Nanocrystal Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 39859-39874 (2019)