

# 露出結晶面を制御した窒化物の合成とその酸素還元触媒能

東北大学 多元物質科学研究所 朝倉裕介

## Synthesis of Nitrides with Defined Exposure Crystal Facet and their Oxygen Reduction Reaction Catalytic Activity

Yusuke Asakura

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,  
Tohoku University

固体高分子型燃料電池は、水素を燃料として効率よく電力を得ることができるため、次世代の発電技術として注目されている。カソードの酸素還元触媒として、従来貴金属である白金が使用されてきたが、コスト低減のためにこの代替が望まれている。そこで本研究では、白金の代替材料として期待されている  $\text{Mo}_2\text{N}$  に着目し、その粒子形態の制御と酸素還元触媒能に与える影響を調査した。形態の異なる  $\text{MoO}_3$  を前駆体として、形態の異なるベルト状とブロック状の  $\text{Mo}_2\text{N}$  の合成に成功した。得られた  $\text{Mo}_2\text{N}$  の酸素還元触媒能を調査したところ、2つの形態と粒子同士の凝集性が酸素還元触媒に影響することが分かった。

Polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is one of the most promising generator technologies for the next generation, because hydrogen as a fuel can be efficiently converted into electricity. Noble metals such as Pt has been conventionally used as an oxygen reduction reaction catalyst on cathode. Earth abundant materials should substitute such noble catalysts for cost reduction. In this study,  $\text{Mo}_2\text{N}$  was focused as an alternate catalytic material for oxygen reduction reaction. The morphology of  $\text{Mo}_2\text{N}$  was controlled, and their effect on oxygen reduction reaction activity was investigated.  $\text{Mo}_2\text{N}$  with belt and block shapes were obtained by nitridation of  $\text{MoO}_3$  with different morphologies. The investigation of their oxygen reduction reaction activities indicated that the morphologies and the degree of the particle aggregation affected their activity.

### 1. はじめに

水素エネルギー利用において、電解質として固体高分子電解質を用いた固体高分子型燃料電池(PEFC)が理論変換効率の高さ・設計柔軟性・動作温度の低さから非常に期待されている。PEFCの実用化に対して大きな障壁となっているのは、①酸素還元反応に対する活性化過電圧の高いことと、②現状使用されるPtは希少金属であるという、2つのカソードの酸素還元反応(ORR)触媒の問題に帰するところが大きい。近年、Ptの代替材料として窒化物(あるいは酸窒化物)が注目されている。酸素還元触媒能を有することが示されるとともに、遷移金属酸化物に比べ圧倒的に酸化・強酸性雰囲気化で安定であることが示されている。触媒反応ではその表面の状態が重要であり、結晶形態の影響は大きい。本研究

では、窒化物の結晶形態延いては露出結晶面制御を行い、その ORR 触媒活性を調査することで、結晶形態と ORR 触媒活性の相関関係を理解することを目的とした。

結晶形態・露出結晶面制御など精密合成に向いている液相合成によって直接窒化物を合成することは困難を極める。本研究では、 $\text{Mo}_2\text{N}$  をターゲットとして選択し、形態制御・ORR 活性調査を行った。 $\alpha\text{-MoO}_3$  から  $\text{Mo}_2\text{N}$  の窒化反応では、“窒化反応前後の酸化前駆体と窒化物の結晶方位に相関がある窒化反応”を経て窒化物が得られることが報告されていることから<sup>1)</sup>、窒化物が窒化前と同じ形態を有すると想定できるため、 $\alpha\text{-MoO}_3$  の形態制御とその窒化により  $\text{Mo}_2\text{N}$  を合成した。

## 2. 実験方法

本研究では、前駆体となる  $\text{MoO}_3$  を水熱法および固相法により合成した。その後、得られた試料を窒化処理し窒化物を得た。

i) 水熱法による  $\text{MoO}_3$  の合成：既報を参考に<sup>2)</sup>、モリブデン酸ナトリウム二水和物と塩化ナトリウムを水に溶解させ、3M の HCl を加えることによって、前駆溶液を得た。その後、テフロンオートクレーブに移し、 $180^\circ\text{C}$  で 1 日水熱処理した。反応後、得られた白い粉末をろ過により回収、水とエタノールで洗浄した。乾燥後、得られた粉末を、 $\text{MoO}_3\text{-hydro}$  と示す。

ii) 固相法による  $\text{MoO}_3$  の合成：七モリブデン酸アンモニウム四水和物を直接  $550^\circ\text{C}$  で焼成することにより試料を得た。得られた試料を  $\text{MoO}_3\text{-cal}$  と示す。

既報では、制御された窒化反応によって、トポクティックな窒化反応を引き起こすことができることが示されている<sup>1)</sup>。そこで、それを参考に、 $\text{NH}_3$   $200\text{ mL min}^{-1}$  気流下で、 $5.6^\circ\text{C min}^{-1}$  で  $357^\circ\text{C}$ 、その後  $0.5^\circ\text{C min}^{-1}$  で  $447^\circ\text{C}$  まで、さらに  $2.1^\circ\text{C min}^{-1}$  で  $785^\circ\text{C}$  まで昇温し、5 時間  $785^\circ\text{C}$  を保持する窒化により、所望の  $\text{Mo}_2\text{N}$  相を得た。以下、水熱法で得た  $\text{MoO}_3$  から合成した  $\text{Mo}_2\text{N}$  を  $\text{Mo}_2\text{N-hydro}$ 、固相法で得た  $\text{MoO}_3$  から得た  $\text{Mo}_2\text{N}$  を  $\text{Mo}_2\text{N-cal}$  と示す。

酸素還元触媒能は、 $0.1\text{ M HClO}_4$  中で  $\text{N}_2$  バブリング下および  $\text{O}_2$  バブリング下で電極を回転しながら測定した。標準電極として銀・塩化銀電極(飽和 KCl)を、対極にグラッシーカーボン棒を用いた。両測定結果の差をデータとした。電極は、インクを作製し、グラッシーカーボン電極の表面にスピコートすることで作製した。インクは、 $\text{Mo}_2\text{N}$  の粒子を 2-プロパノール、ナフィオンを含んだ水へ分散させ、1 時間超音波することで得た。また、導電補助剤として、BP2000 を利用した場合には、このインク内に BP2000 を導入しインクとして用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 $\text{MoO}_3$ の形態制御

得られた  $\text{MoO}_3\text{-hydro}$  および  $\text{MoO}_3\text{-cal}$  の XRD パターンを図 1 に示す。両者ともに、JCPDS No. 35-0609 の  $\text{MoO}_3$  と一致する XRD パターンを示し、

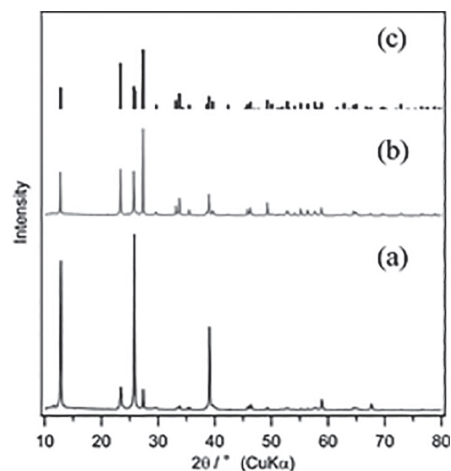


図1. (a)  $\text{MoO}_3\text{-hydro}$  と (b)  $\text{MoO}_3\text{-cal}$  の XRD パターンと、(c)  $\text{MoO}_3$  の標準パターン (JCPDS No. 35-0609)

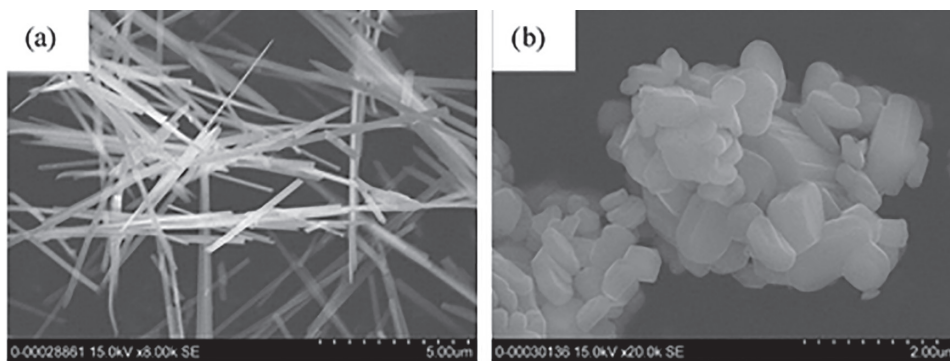


図2. (a)  $\text{MoO}_3_{\text{hydro}}$  と (b)  $\text{MoO}_3_{\text{cal}}$  の SEM 像

$\text{MoO}_3$  が合成できたことが分かった。しかし、両者では、ピークの強度比が大きく異なっており、合成された粒子の形が異なっていることが示唆される。

図2にSEM像を示す。 $\text{MoO}_3_{\text{hydro}}$  は数百 nm 程度の太さを有するベルト状の形態を、一方で  $\text{MoO}_3_{\text{cal}}$  は数百 nm 程度のブロックが凝集した形態を有していた。この形態の違いは、XRD パターンのピーク強度比から予想されたことと一致していた。以上、より2つの合成手法により  $\text{MoO}_3$  の形態を変化させることに成功した。

### 3.2 $\text{MoO}_3$ の窒化反応

窒化反応後の試料のXRDパターンを図3に示す。どちらの  $\text{MoO}_3$  から得られた窒化後の試料も  $\text{Mo}_2\text{N}$  が形成していることが分かった。20°あるいは50°付近にブロードなピークが検出されているが、現在のところ、この理由は不明である。また、ピークの強度比は、酸化物の際と同様に異なっていることが観察されおり、形態が異なっていることが示唆される。加えて、得られた粒子のBET比表面積を  $\text{N}_2$  吸着測定の結果より計算すると、 $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{hydro}}$  および  $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{cal}}$  の両者で  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、となっていた。

窒化後試料のSEM像を確認すると(図4)、粒子の形態は窒化前と比較して大きな変化がみられていないことがわかる。これは、 $\text{MoO}_3$  から  $\text{Mo}_2\text{N}$  が

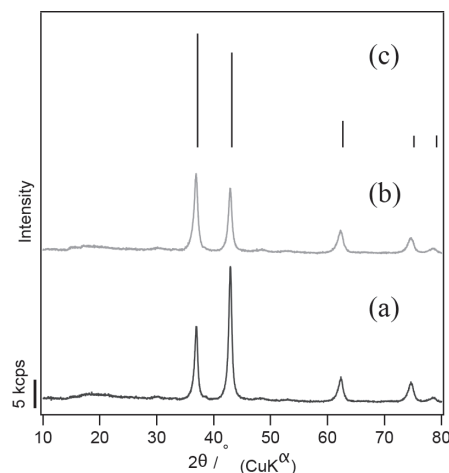


図3. (a)  $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{hydro}}$  と (b)  $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{cal}}$  の XRD パターンと、(c)  $\text{Mo}_2\text{N}$  の標準パターン (ICSD No. 251625)

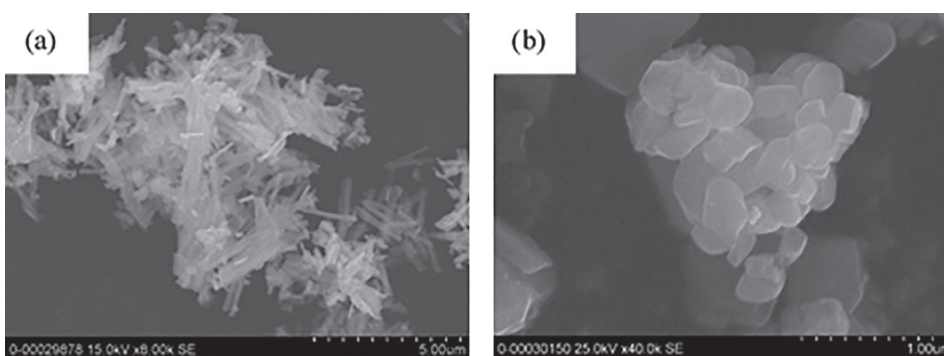


図4. (a)  $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{hydro}}$  と (b)  $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{cal}}$  の SEM 像



形成される際に、トポタクティクな反応が進行するために、形態の変化が起こりづらいためと考えられる。ただし、いくつかの粒子では、形態が反映されていない、つまりトポタクティクな反応ではなく窒化物が形成している様子も見られており、さらなる窒化反応条件検討が必要であることがわかる。つまり、本来の目的であった露出結晶面の完全な制御は達成できなかった。しかし、互いの粒子の形態が異なるが比表面積がほぼ同じであったため、両者の酸素還元触媒能を調査した。

### 3.3 得られた $\text{Mo}_2\text{N}$ の酸素還元触媒能

得られた $\text{Mo}_2\text{N}$ の酸素還元触媒能を調査した。導電補助剤(BP2000)を導入した場合と導入しない場合の両方の場合について、図5に示している。サイクリックボルタンメトリーを $\text{N}_2$ 中で測定した際に、抵抗が非常に大きく観測されたため、導電補助剤を導入した。

$\text{Mo}_2\text{N}_{\text{hydro}}$ と $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{cal}}$ では、酸素還元触媒能に差があることが分かった。 $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{cal}}$ の方が高い酸素還元触媒能を有していることがわかる。両者ともに完全ではないにせよトポタクティクに窒化反応が進行しているのであれば、粒子の粒が小さな $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{cal}}$ の方が様々な結晶面が露出していると考えられ、ベルト状の $\text{MoO}_3$ がトポタクティクに $\text{Mo}_2\text{N}$ へ転換した際に露出する結晶面の酸素還元触媒能が小さかったと考えられる。

導電補助剤のカーボン(BP2000)を導入した場合、その酸素還元触媒能は2倍以上大きくなった。カーボンの導入によって導電性が向上したためであると考えられる。カーボンを導入した場合、 $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{hydro}}$ と $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{cal}}$ の電流密度の差は、電流の上昇率ほど大きくならず、 $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{hydro}}$ に対するカーボン導電補助剤の効果の大きいことが理解できる。これは、 $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{hydro}}$ ではベルト状粒子同士の間隙にたくさん存在しているのに対して、 $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{cal}}$ では粒子の凝集が大きい(図4)。そのため、導電性のカーボンと混合する際、 $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{hydro}}$ では $\text{Mo}_2\text{N}_{\text{cal}}$ よりうまく $\text{Mo}_2\text{N}$ とカーボンが接触し、効率よく導電性を保てると考えられる。以上のことより、結晶面だけでなく粒子の分散性が酸素還元触媒能に影響することが分かった。本研究では得られた酸素還元触媒能は、電流が発生する電位・電流密度のどちらもよい値ではないが、同じ物質を異なる方法で合成することで、粒子形態や結晶面と機能の相関を理解できる可能性を見出した。

## 4. 結論

本研究では、酸化物前駆体の形態を制御することにより、異なる形態を有する $\text{Mo}_2\text{N}$ 粒子を合成することに成功した。また、それらの酸素還元触媒能を調査したところ、ブロック状の粒子形状を有する $\text{Mo}_2\text{N}$ の方が高い酸素還元触媒能を有しており、窒化物の粒子形態が酸素還元触媒能に影響を与えることを示すことができた。異なる形態を有する

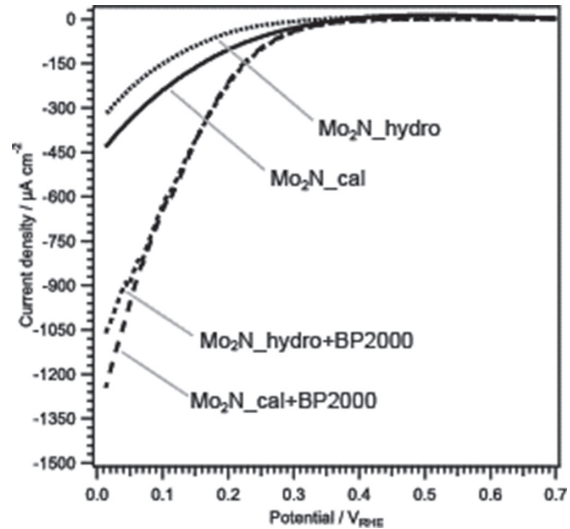


図5. 0.1 M  $\text{HClO}_4$  を電解液とした $\text{O}_2$ 中と $\text{N}_2$ 中でのリニアボルタンメトリーの差(電極回転速度: 2500rpm, 掃引速度: -10 mV/s)

Mo<sub>2</sub>N は異なる露出結晶面を有すると予測され、それにより酸素還元触媒能が影響を受けていると考えている。加えて、導電性カーボンと混合して触媒として利用する場合、粒子の凝集形態が影響して、導電性カーボンによる導電性の向上率が異なると考えられた。

## 5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

## 6. 参考文献

- 1) B. Cao, J. C. Neuefeind, R. R. Adzic, P. G. Khalifah, *Inorg. Chem.*, **54**, 2128 (2015).
- 2) J. Jiang, J. Liu, S. Peng, D. Qian, D. Lip, Q. Wang, Z. Tian, Y. Liu, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 2588 (2013)