

燃料電池用非白金電極触媒の精密構造解析 Structure analysis of non-precious metal electrocatalysts

石原 顕光^a, 大城 善郎^a, 松本 匡史^b, 今井 英人^b
Akimitsu Ishihara^a, Yoshiro Ohgi^a, Masashi Matsumoto^b, Hideto Imai^b

^a 横浜国立大学, ^b 日本電気株式会社
^aYokohama National University, ^bNEC Corporation

固体高分子形燃料電池の非白金酸素還元触媒として研究開発を行っている部分酸化したタンタル炭窒化物の活性サイトに関する情報を得るため、バルク構造の精密構造解析を行い、活性点構造の絞込みを試みた。活性の有る部分酸化した TaCN 粉末では、いくつかの回折ピークが完全酸化物 (Ta₂O₅) に対してシフトしていた。その結果、触媒活性の発現は、格子欠陥とそれにもなう格子歪を伴っている可能性があることがわかった。

キーワード： 燃料電池、非白金触媒、酸化物電極触媒、酸素還元反応

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、出力密度が高く、作動温度が低いことから、移動車両用、小型コジェネレーション用として、活発な研究・開発が進められている。しかし、現在はカソード触媒として、白金系触媒が使用されているが、その酸素還元触媒能は本格実用化レベルには不十分であり、さらに、白金の資源埋蔵量から考えても燃料電池自動車は自動車用電源として主流になりえない。したがって、PEFC の本格普及のためには、現在電極触媒として用いられている白金に替わる、安定で高い酸素還元触媒能を持つ非白金系空気極触媒の実現という革新的なブレークスルーが待望されている。

筆者らは、酸性電解質中・酸化雰囲気の高い安定性を持つと予想される 4 及び 5 族遷移金属酸化物を中心とした化合物に注目し、高い酸素還元触媒能を持つ粉末触媒の開発に成功してきた [1-5]。具体的には、非酸化物である TaCN を出発物質とし、表面を部分酸化させることで、TaCN を核に、TaOx を殻に持つ構造の粉末触媒を作製している。筆者らは、これらの TaCN-TaOx 粉末で、酸化の程度を制御したものが高い酸素還元触媒能及び高い安定性を持つことを見出してきた。白金の酸素還元開始電位 1.05V に対し、TaCN-TaOx は最高 0.96V である。この酸素還元触媒能を白金に匹敵するレベルまで向上させるには、触媒活性を持つサイトを特定しそれを増加させる必要がある。現在までのところ、Ta 周りの酸素欠陥構造の違いと触媒性能との関連を示唆する状況的な結果はあるものの、触媒活性のサイトの特定、反応メカニズムの解明にはいたっていない。本研究では、放射光 X 線を利用した X 線回折 (XRD) を行い、MEM/Rietveld 法による精密構造解析を行い、Ta 酸化物中の酸素配位構造を明らかにすることで、酸素還元反応の活性サイト、反応メカニズムに関する新しい情報を得ることを目的とした。

実験：

TaCN-TaOx 系触媒の活性サイトを特定するため、XRD で TaCN のピークが観察されない TaCN-TaOx 系粉末触媒を作製した。TaCN を微量の酸素を含む雰囲気中、900°C で熱処理することにより、表面から部分的に酸化を進行させることができる。その酸化の進行の程度は、XRD パターンの TaCN と Ta₂O₅ のピーク強度の比によって見積もることができる。TaCN と Ta₂O₅ の両ピークが観察される粉末は、内部に TaCN が残存し、表面が Ta₂O₅ に変化していると推定されるが、異なった相が混在するために、触媒活性点に関する情報を得るには適していない。そのため、さらに酸化を進行させ、XRD で TaCN のピークが全く観察されないほど酸化させた粉末の作製を行った。そのためには、熱処理時間を長くすれば良い。作製した触媒は、XRD では Ta₂O₅ に帰属されるピークしか観察されないにもかかわらず、色は黒色である。それと比較のために、標準サン

プルとして、完全酸化物である白色の Ta_2O_5 を測定した。 TaCN を部分酸化させた粉末触媒と Ta_2O_5 の酸素還元触媒能を評価したところ、 TaCN を酸化させたサンプルは酸素還元開始電位が 0.90 V (燃料極の電位に対して) と、 Ta_2O_5 の 0.50 V よりもはるかに高い電位から酸素還元が進行することがわかった。このことから、ほぼ類似の XRD パターンを持つ粉末であっても、 TaCN を酸化させたサンプルは高い酸素還元触媒能を持ち、 Ta_2O_5 は活性が低いことがわかった。

結果および考察：

一般的に、4d、5d 遷移金属の酸化物は、金属が複数の酸化数を取ることが可能で、複雑な多形構造をとり、酸素欠損を伴う。酸素欠損に起因する点欠陥、あるいは点欠陥を補うように誘発される格子歪等は、酸化物触媒の活性発現要因の有力な候補である。

図 1 は、標準サンプルの Ta_2O_5 (触媒活性なし) と TaCN を酸化させたサンプル (触媒活性あり) の粉末 X 線回折パターンを示す。活性の有る TaCN 酸化物では、いくつかの回折ピークが標準試料 (Ta_2O_5) に対してシフトしている (たとえば 12° 付近、 17° 付近)。これは TaCN 酸化物に格子歪が導入されていることを示唆する。

さらに、図 2 にリートベルト解析の結果を示す。リートベルト解析には、RIETAN-2000 を使用した [6]。基本的な結晶構造は空間群 $p2mm$ で記述されるが、ピーク強度が既報の構造パラメータから大きくずれており、格子欠陥 (サイト占有率から見た) の存在を示唆している。詳細な構造解析を実施中であるが、触媒活性の発現は、格子欠陥とそれともなう格子歪を伴っている可能性がある。現在、複数の構造モデルを考慮し、精密化を実施中である。

今後の課題：

今後は、さらに高分解能の XRD を低温で実施し、MEM 解析まで実施し活性点の特定を目指す。さらに、酸化度の異なる触媒 (熱処理、酸素濃度等の合成条件が異なる) を 5 種類測定し、より高い活性を発現する要因も明らかにすることを目指す。

参考文献：

- [1] A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda and K. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A201 (2005).
- [2] S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B362 (2007).
- [3] A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B400 (2008).
- [4] A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 53, 5442 (2008).
- [5] Y. Ohgi, A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *Chem. Lett.*, 37, 608 (2008).
- [6] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324, 198 (2000).

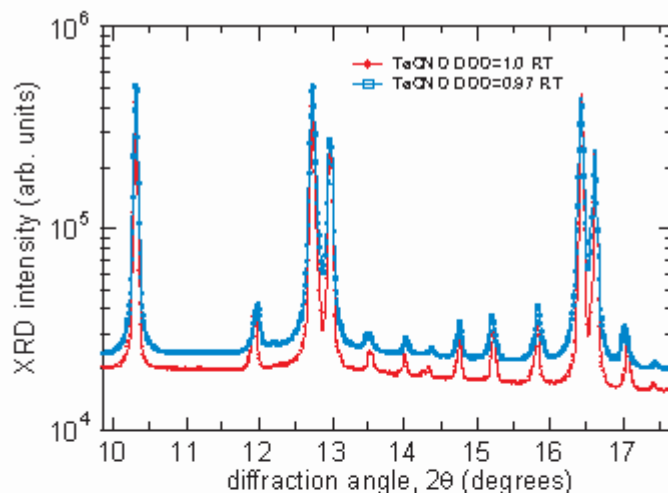


図1 Ta系触媒のXRDパターン

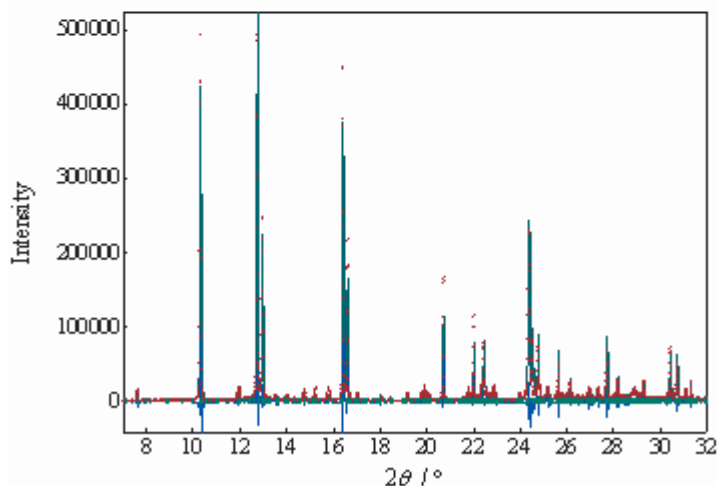


図2 既報構造パラメータを用いたシミュレーション