

固体高分子形燃料電池に用いる非貴金属酸素還元電極触媒の
部分酸化過程の in situ XAFS による局所構造解析
In situ XAFS studies of partial oxidation process
on non-precious metal electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cell

石原顕光^a, 田村基子^a, 松本匡史^b, 今井英人^b, 太田健一郎^a
Akimitsu Ishihara^a, Motoko Tamura^a, Masashi Matsumoto^b, Hideto Imai^b, Ken-ichiro Ota^a

^a国立大学法人 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白金代替材料として有望な部分酸化したタンタル炭窒化物の、部分酸化過程の in situ XAFS 測定を試みた。その結果、従来はタンタル炭窒化物表面から酸化物層が単純に成長すると考えていたが、実際には、まず①TaC や TaN の結合が減少、次いで②2.0 Å の長い Ta-O が形成、③1.8 Å の長い Ta-O が形成という過程で部分酸化が進行することが明らかとなった。すなわち、Ta 炭窒化物の表面酸化過程が2段階で進行していることを明らかにすることに成功した。

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、PEFC は空気極での酸素還元過電圧が大きく、エネルギー変換効率の大幅な低下を招いている。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、白金の推定資源埋蔵量は39000トンにすぎず、このままでは燃料電池自動車は主流になりえない。PEFC の本格普及のためには、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酸素還元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。

著者らは、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、Ta 炭窒化物を出発物質とし、低酸素雰囲気中で熱処理を行うことにより、表面を部分酸化させ、炭窒化物を核に、酸化物を殻に持つ構造の触媒を作製した。これらの部分酸化した炭窒化物粉末が高い酸素還元触媒能及び安定性を持つことを見出した。この酸素還元触媒能を支配する表面物性は未だ十分に明らかではなく、白金を凌駕する触媒の開発には、触媒能発現のメカニズムを解明することが必須である。

炭窒化物を部分酸化させて得られる表面と、完全酸化物を部分還元して得られる表面は、類似の構造を有する場合もあると予想される。しかしながら、完全酸化物 Ta₂O₅ を還元しても、炭窒化物を部分酸化した触媒が有するほどの触媒能を持たせることはできていない。したがって、高い酸素還元触媒能を持たせるためには、炭窒化物の部分酸化が本質的に重要であると思われる。すなわち、炭窒化物の部分酸化の過程に触媒能発現の本質が隠されていると思われる。そこで、本研究では、部分酸化過程を in situ で観測することにより、酸化メカニズムを明らかにし、高活性触媒の合成プロセスを確立することを目的とした。

実験：TaC_{0.58}N_{0.42} を出発物質として、0.25%の酸素を含む N₂/H₂ (H₂:2%)ガスを 100 cm³ min⁻¹ でフローさせたチューブ式電気炉を用い、1000°Cで保持時間を変化させ、部分酸化処理を行った。XRDにより、得られた試料の結晶構造を調べた。三電極式セルを用い 0.1 mol dm⁻³ 硫酸水溶液中、30°Cで電気化学測定を行った。作用極は、粉末触媒 2.8 mg を φ=5.2 mm のグラッシーカーボン上に塗布、さらに希釈 Nafion[®] 溶液を塗布して作製した。1.0-0.2 V の範囲において走査速度 5 mV s⁻¹ で Slow Scan Voltammetry を行った。電流密度は幾何面積基準とし、酸素雰囲気から窒素雰囲気の電

流密度を引いて酸素還元電流密度 i_{ORR} とした。参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた。酸素還元触媒能の評価の指標として、 i_{ORR} が $-0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ のときの電位を酸素還元開始電位 E_{ORR} とした。

部分酸化過程を *in situ* で追跡するために、短時間で 1000°C まで昇温できるイメージ炉を作製し、ガス雰囲気制御した *in situ* XAFS 測定を試みた。試料として Ta 炭窒化物を用い、これを石英ウールで包み、石英管内に設置した。およそ 10 分で、目的温度の 1000°C まで昇温した。ガス混合装置を用いて水素酸素混合雰囲気（窒素に 2%水素+0.5%酸素）をつくり、部分酸化過程の Ta L3 吸収端の *in situ* 透過法（Quick 法）XAFS 測定を行った。

結果および考察： Fig.1 に、 $\text{TaC}_{0.58}\text{N}_{0.42}$ を出発物質として、部分酸化処理の時間を変化させた試料の XRD 回折パターンを示す。Fig.1 において最下部が出発物質であり、上部ほど保持時間が長い。最上部は市販の Ta_2O_5 （高純度化学）である。TaC と TaN はともに岩塩型の結晶構造を取り完全に固溶する。TaC(JCPDS:35-0801) から TaN(JCPDS:32-1283)にかけて回折パターンは変化せず、窒素含有量が増加するにつれて各ピークが徐々に TaN の高角度側にシフトする。ここでは TaC から TaN の間にピークを持つものを TaC_xN_y と表記した。ここで、 TaC_xN_y からの酸化の程度を表す指標として酸化度(DOO : Degree Of Oxidation)を導入する。酸化度は TaC_xN_y の最強ピーク強度である(1 0 0)面 [$2\theta \approx 35^\circ$]のピーク強度 $I[\text{TaCN}]$ と、 Ta_2O_5 の最強ピーク強度である(1 11 0)面 [$2\theta \approx 28.3^\circ$]のピーク強度 $I[\text{Ta}_2\text{O}_5]$ を用いて、次式で定義した。

$$\text{DOO} = \frac{I[\text{Ta}_2\text{O}_5]}{I[\text{TaC}_x\text{N}_y] + I[\text{Ta}_2\text{O}_5]} \quad (1)$$

(1)式より、DOO 値は $\text{TaC}_{0.58}\text{N}_{0.42}$ では 0、 Ta_2O_5 では 1 となる。Fig.1 中に、(1)式より求められる、それぞれの試料の DOO を示した。保持時間が長いほど、DOO が 1 に近づき、酸化が進むことがわかる。

Fig.2 に KB を 7wt% 混合した触媒の DOO と酸素還元開始電位 E_{ORR} の関係を示す。出発物質 $\text{TaC}_{0.58}\text{N}_{0.42}$ (DOO=0)の E_{ORR} は 0.6 V であり、活性は低い。また、市販の完全酸化物 Ta_2O_5 (DOO=1)の場合も酸素還元触媒能が低い。それに対して、部分酸化した触媒では、DOO が 0 から 0.3 に増加するにつれて、0.25 V におよぶ飛躍的な E_{ORR} の向上が観察された。さらに DOO が 0.3 以上 0.97 以下の範囲で、 E_{ORR} が 0.85 V 以上の高い値をとった。すなわち、ある程度の部分酸化が進行すれば、高い触媒能を持つようになると考えられる。DOO=0.97 の試料では、 E_{ORR} として 0.90 V を達成した。完全酸化物 Ta_2O_5 であれば、電子構造から考えて酸素還元触媒能を持たないはずであり、実際に市販の Ta_2O_5 の触媒能はきわめて低い。しかし、DOO=0.97 という、XRD ではほぼ完全酸化物と評価される粉末で高い活性が得られた。このことは、本研究で行った部分酸化処理では、完全酸化物 Ta_2O_5 にならず、部分酸化した $\text{TaC}_{0.58}\text{N}_{0.42}$ の表面には、C や N の残留あるいは酸素欠陥の生成が予想される。特に低い DOO の触媒における局所構造の変化を調べるために、まず *ex situ* での硬 X 線吸収分光測定を行った。

Fig.3 に DOO が 0 から 0.16 の Ta-CNO 及び市販の Ta_2O_5 の Ta L3 吸収端 EXAFS の動径分布関数を示す。DOO の増加とともに、3.0 Å のピークが減少し、DOO が 0.16 で 1.5 Å 及び 3.5 Å 付近のピークが急激に増加する。3.0 Å のピークは Ta-CN の Ta-Ta 結合、1.5 Å 及び 3.5 Å のピークは Ta_2O_5 の Ta-O 結合及び Ta-Ta 結合に相当する。DOO が示すとおり、局所的にも、DOO の増加とともに

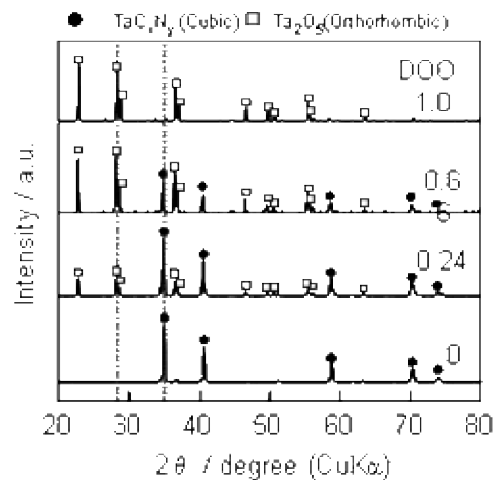


Fig.1 出発物質Ta-CN、完全酸化物 Ta_2O_5 及び部分酸化したTa-CN触媒のX線回折パターン。

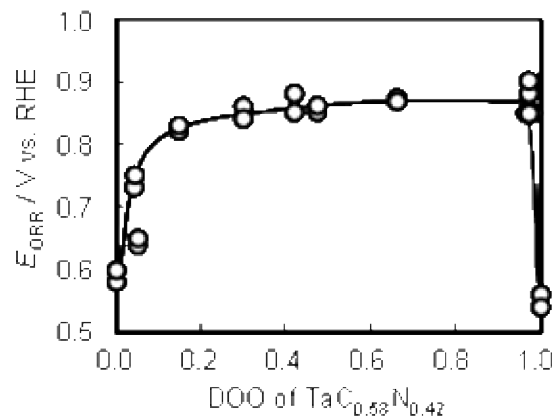


Fig.2 DOOと酸素還元開始電位の関係

に、Ta-CN に起因する結合が減少し、Ta₂O₅ に起因する結合が増加することがわかる。

さらに、部分酸化過程を詳細に調べるために、Ta L3 吸収端の in situ 透過法 (Quick 法) XAFS 測定を行った。Fig.4 に Ta L3 吸収端 EXAFS のフーリエスペクトルの部分酸化過程における時間変化を示す。Fig.4 のスペクトルの特徴からみた酸化過程として、部分酸化の進行に伴い、まず、①TaC や TaN の結合が減少、②2.0 Å の長い Ta-O が形成、③1.8 Å の長い Ta-O が形成という過程で部分酸化が進行することが明らかとなった。すなわち、Ta 炭窒化物の表面酸化過程が 2 段階で進行していることを明らかにすることに成功した。従来は、単純に酸化物層が成長すると予想していたが、実際にはもっと複雑であることがわかった。これらの結合長の異なる Ta-O が酸素還元触媒能に大きな影響を与えているものと予想される。今後は、これら 2 種類の Ta-O と酸素還元能の関連を明らかにすることにより、酸素還元触媒能に影響を与える表面結合状態の解析が行えると考えている。

今後の課題：

まずは in situ でデータを取得できたことは成功であった。しかしながら、Ta-CN は部分酸化の過程において、CO₂ や N₂ を放出しながら体積が膨潤するため、X 線がその体積変化の影響を受け、精度の高い測定が困難であった。粉末をペレット成型し測定することも可能であるが、部分酸化は本質的に雰囲気ガスとの反応であるため、ガスとの接触面積が低下すること、あるいは酸化が不均一になる可能性がある。そのため、まずは試料の設置の改善を行うことが必要であると考えている。また、それが困難場合は、酸化過程をもっと長時間で行うように条件を設定し、体積膨潤が測定に影響を及ぼさない程度に制御することも可能である。いずれにしても、これらの工夫により、さらに精度の高い測定を行うと考えている。そして、2 段階で進行すると考えられる酸化過程のいずれの段階で酸素還元触媒活性が発現するのか、電気化学評価との相関を議論する必要がある。

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).

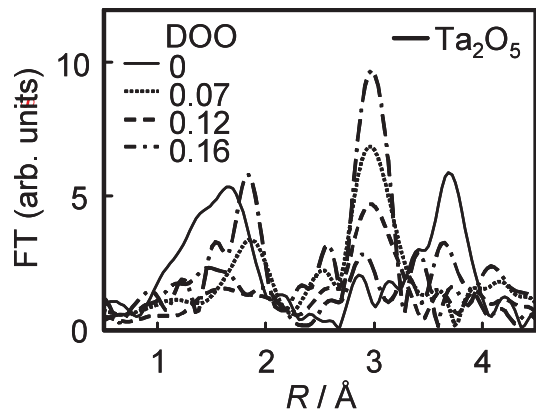


Fig.3 酸化度の異なるTa-CNOのTa-L₃吸収端より求めたEXAFS動径分布関数。

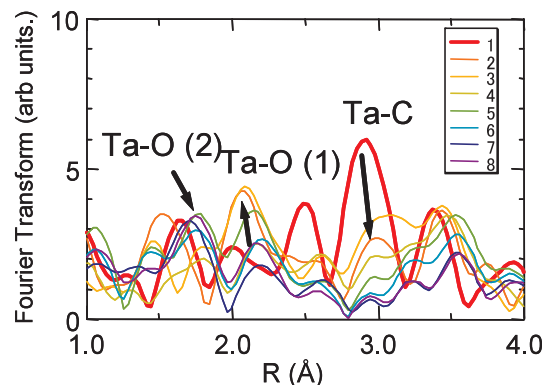


Fig.4 Ta L3吸収端EXAFSのフーリエスペクトルのTa-CNの部分酸化過程における時間変化。