

硬 X 線光電子分光測定による酸化物系酸素還元触媒の電子状態解析 A hard x-ray photoelectron spectroscopy on oxide-based electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells

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

^a 日本電気 (株) グリーンイノベーション研究所,
^b 横浜国立大学

^aGreen Innovation Res. Labs. NEC Corporation,
^bYokohama National University

タンタル炭窒素化合物を部分酸化して得られる高性能非白金系酸素還元触媒の酸素還元能発現メカニズムを解析するため、硬 X 線光電子分光測定を実施した。高い酸素還元能を示す触媒では、酸素欠陥サイトや酸素サイトの炭素置換などの導入に由来すると推定されるコアレベルスペクトルのシフトが観測された。

キーワード： 燃料電池触媒、白金代替触媒、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

燃料電池の本格的な普及には、トータルなシステムとしての低価格化に加え、さらなる安定性・信頼性向上が必要である。中でも酸素還元反応の促進に用いられる白金系触媒は、依然として活性・耐久性が不十分であるとともに、その資源量の少なさから安定供給に対するリスクも高く、全体のコストを押し上げる一つの要因となっている。そのため、白金族を含まず、高活性・高耐久性を持つ酸素還元触媒の開発が求められている。

タンタル、ジルコニウム、ニオブなどの遷移金属の酸化物は、白金よりも高い化学安定性を持ち、また資源量も多いことなどから白金代替触媒として注目を集めている。タンタル、ジルコニウムの酸化物は、最高酸化数を取る傾向が強く、完全な酸化物は絶縁体である。ただし、特殊な方法でタンタルやジルコニウムの炭化物などを表面酸化して得られた酸化物は、わずかながら電子伝導性を示し、酸素還元反応に対して活性を示す。その平衡電位は、0.97Vと白金に迫り、非白金系触媒の中では現在最高値の性能を示す。その一方で、触媒活性点（詳細な活性点構造は不明）の密度が少ないため、あるいは、触媒自体の電子伝導性が低いため、現時点では大きな酸素還元電流を取り出すことが容易ではない。活性点の詳細や電子伝導メカニズムを明らかにして、活性点を多く含ませ、さらに電子伝導を増やすような材料設計を行なうことが、遷移金属酸化物系酸素還元触媒の最重要開発課題となっている。

本課題においては、酸素還元機能発現に関する情報、特に酸素吸着サイトと電子伝導性発現機構に関する構造上の情報を得るため、SPring-8で利用可能な硬X線光電子分光の測定を実施した。

実験：

本実験で用いたタンタル酸化物系触媒は、タンタル炭窒素化合物を低酸素雰囲気中で加熱して合成した。加熱時間を調整することにより表面酸化度を変化させた触媒を合成、触媒活性の異なる数種類の触媒を準備して測定に用いた。部分酸化した粉末の XRD パターンにおける Ta₂O₅ (Orthorhombic) の 28.3° のピーク強度 (I_{Ox}) と TaCN (Cubic) の 34.9° のピーク強度 (I_{CN}) を用いて DOO (Degree of Oxidation) = I_{Ox} / (I_{Ox} + I_{CN}) を計算し、酸化の進行度の指標とした。硬 X 線光電子分光の測定は、SPring-8 BL46XU に設置されている X 線光電子分光装置を用いて実施した。

結果および考察：

Fig.1 に酸素還元触媒能のあるタンタル酸化物 (DOO=0.96, #2) と完全酸化物 (DOO=1, #1) の Ta4f のコアレベルシフトを示す。酸素還元能のある触媒 (#2) については、コアレベルのシフトが観測されている。O 1s についても Ta4f とは逆方向のシフトが観測されている。(データは示していない) 一方、C 1s には有意な差が見出されなかった。これらの結果は、酸素還元能のある触媒においては、炭素の導入よりも、酸素欠損の導入が生じていることを示唆しており、BL14B2 において実施した転換電子収量法 XAFS による解析とも一致している[1]。

また、予備的な価電子スペクトルの測定においては、酸素還元能の発現に伴い、mid-gap state が形成される傾向が見出されており、これらの欠陥準位が 酸素還元、すなわち、酸素の吸着、解離、および水の生成に関与しているものと推測される。

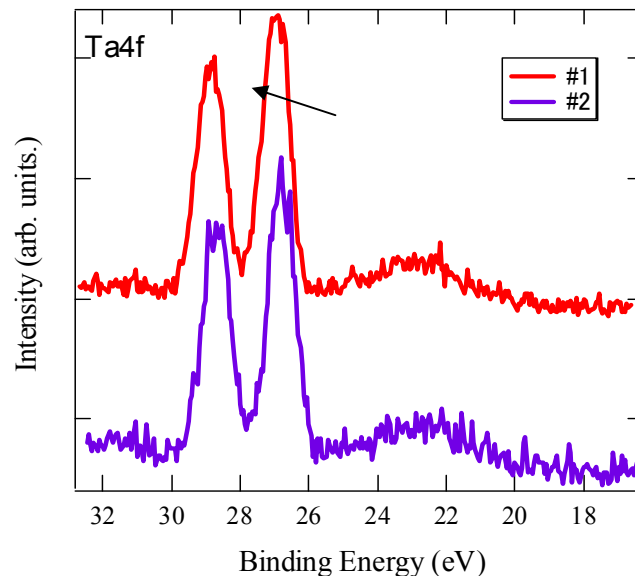


Fig.1 酸素還元触媒能のあるタンタル酸化物 (#2, DOO=0.96) と完全酸化物 (DOO=1, #1) の Ta 4f コアレベルスペクトル。

今後の課題：

SPring-8 の高輝度放射光を用いた硬 X 線光電子分光測定を用いることにより、酸素還元能を発現した酸化物において、酸素欠損と関連する不純物準位の観測に成功した。今後、理論計算などの整合性より欠陥サイトを特定し、さらに電子伝導メカニズムの解明を行なう予定である。さらにタンタル以外の酸化物系触媒 (ジルコニウム、ニオブ系) についても同様の傾向があるかどうか確認する必要がある。

参考文献：

- [1] H. Imai, M. Matsumoto, Y. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara, M. Tamura, and K. Ota, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 191905, (2010).