

XAFS を用いた固体高分子形燃料電池用酸化物系非白金酸素還元触媒の局所構造解析

XAS Studies on Non- Precious Metal Oxide-based Compounds as New Oxygen Reduction Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cell

石原 顕光^a, 大城 善郎^a, 松本 匡史^b, 今井 英人^b, 太田 健一郎^a
Akimitsu Ishihara^a, Yoshiro Ohgi^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、タンタル酸化物をベースとした化合物の XAS 解析を行った。TaC あるいは TaN 粉末を出発物質として、表面から酸化を進行させ、酸素還元触媒能を向上させた。活性の高い試料では、XANES の Ta-L3 吸収端の吸収強度が低く、EXAFS より得られる動径分布関数において Ta-O の第一近接に基づくピークも減少するなど、酸化物に酸素欠損が存在することが示唆された。

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、XAFS

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・酸化雰囲気が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[1-7]。特に、タンタル炭窒化物 (TaC_xN_y) を低酸素分圧下で表面から酸化させた粉末触媒は高い酸素還元開始電位を示すことを見出した[3]。しかしながら、酸素還元開始電位は比較的高いものの、これら酸化物触媒共通の課題として、白金系触媒と異なり大きな電流を取り出すと急速に出力が低下してしまう問題がある。この原因は、酸化物系触媒では触媒活性点の密度が低いことにあると考えられる。したがって、活性点を特定してその活性点を多く含むような材料設計を行うことが、酸化物系触媒開発のポイントといえる。また早期実用化の観点から、Ta、Nb、Zr、Ti の酸化物の特徴 (酸素還元活性のポテンシャル) を早期に見極め、材料系選択を進め、集中的に開発を行う必要があると考えている。著者らは、透過法と転換電子収量法を組み合わせる手法で、TaC_xN_y を部分酸化した触媒の表面酸化物層の構造解析を行うことに成功し、格子 (酸素) 欠陥の存在と酸素還元能の間に相関があることを見出している[8]。しかしながら、まだ評価サンプル数が少なく、活性サイトを完全に特定するには到っていない。そこで、本研究では Ta 系化合物で、部分酸化の対象とする出発物質として TaC 及び TaN を用いて触媒を作製し、転換電子収量法により活性点構造解析を行うことにより、高活性化につながる活性点の特定を目標とした。

実験：

触媒は、TaC あるいは TaN を出発物質として 1000°C、2%H₂ 及び 0.5%O₂ を含む窒素雰囲気下で部分酸化を行った。酸化処理時間を変化させ、部分酸化の程度を制御した。本稿では TaC 及び TaN を部分酸化させた触媒をそれぞれ Ta-CO 及び Ta-NO と表記する。

Ta-CO あるいは Ta-NO に Ketjen Black を 7wt% 混合し、それをグラッシカーボン (GC:Φ=5.2 mm) 上に約 2.0 mg 塗布して作用極とし、0.1 M 硫酸水溶液中 30°C で電気化学測定を行った。参照極に

は可逆水素電極 (RHE)、対極には GC を用いた。N₂ 及び O₂ 雰囲気において 5 mV s⁻¹、0.2-1.2 V の範囲で Slow Scan Voltammetry を行い、酸素還元電流密度 i_{ORR} ($i_{\text{ORR}} = i_{\text{O}_2} - i_{\text{N}_2}$) を求め、酸素還元開始電位 E_{ORR} (at $i_{\text{ORR}} = -0.2 \mu\text{Acm}^{-2}$) を評価した。電流密度は幾何面積基準とした。結晶構造は XRD で調べ、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 TaC_xN_{1-x} (Cubic) の 34.9° のピーク強度 (I_{CN}) を用いて、DOO (Degree of Oxidation) = $I_{\text{Ox}} / (I_{\text{Ox}} + I_{\text{CN}})$ を酸化の進行の度合いの指標とした。

TaC_xN_y を出発物質として用いた場合と異なり、TaC 及び TaN を部分酸化させた場合は、酸化度合いが同程度であっても、大きく活性が異なることがわかった。その違いを詳細に検討するために、Ta-L3 吸収端の透過 XAFS 及び転換電子収量 XAFS 測定を行った。転換電子収量法で測定した Ta-L3 吸収端は、Ta-LMM のオージェ過程に対応する。この転換電子収量法の測定深さは、28.5 nm と見積もられた[8]。

結果および考察：

TaC_xN_y を出発物質として部分酸化させた触媒は、わずかな酸化により、 E_{ORR} が飛躍的に向上し、DOO=0.15-0.98 の広い範囲で、 E_{ORR} が 0.85-0.90 V の値を持ち、高活性な触媒が得られる。それに対して、Ta-CO や Ta-NO いずれの場合においても、部分酸化によって活性の飛躍的向上はみられたものの、その E_{ORR} には大きな違いがあった。たとえば、Ta-CO において、DOO は 0.05 程度でほぼ等しいものでも、 E_{ORR} が 0.97 V と 0.60 V と大きく異なった。部分酸化処理を同じ条件で行ったとしても、この活性の差は生じており、TaC 及び TaN を出発物質として用いる場合には、わずかな条件の差が活性に大きく影響することがわかった。ラボの XRD ではほぼ同じ酸化度と構造にみえる粉末でも、活性に差があるということは、物性として異なるはずである。そこで、酸化度は同程度であるが、活性の大きく異なる Ta-CO 及び Ta-NO の XAS 測定を行い、構造と電子状態の違いを検討した。

図 1 に TaC を出発物質として部分酸化した 2 つの Ta-CO 触媒の (a) 動径分布関数及び (b) XANES スペクトルを示す。図中の Ta-CO 触媒の DOO は 0.054 と 0.055 とかなり低いが、酸化の程度としてはほぼ同程度である。しかしながら、その酸素還元触媒能は大きく異なる。図中、DOO の次の括弧内に酸素還元開始電位を記載しているが、それぞれ 0.97V と 0.60V であり、その差は極めて大きい。それらの構造の違いはラボの XRD では明確ではないが、図 1 (a) では明瞭に差がみられる。すなわち、酸素還元開始電位の高い高活性な触媒は 1.6 Å 付近の Ta-O の第一近接の動径分布関数が減少している。このことは、タンタル周りの酸素原子が少ないこと、すなわち、酸素欠損が存在する可能性を示している。また、Ta-L3 吸収端の XANES スペクトルの吸収強度は、タンタル 5d 軌道の空準位数の減少とともに減少する。図 1 (b) において、高活性な Ta-CO は、明らかに低活性な Ta-CO よりも吸収強度が減少している。このことは、高活性な Ta-CO は、タンタル 5d バンドの一部が電子で占有されていることを意味する。酸素欠損がある場合、欠損近傍のタンタル原子は局所的に +5 よりも低い価数を取り、5d バンドに電子が残っている状態になる。EXAFS と XANES の結果から、活性の高い Ta-CO には、酸素欠損の存在を示していると考えられる。

図 2 (a) に TaN を出発物質として部分酸化

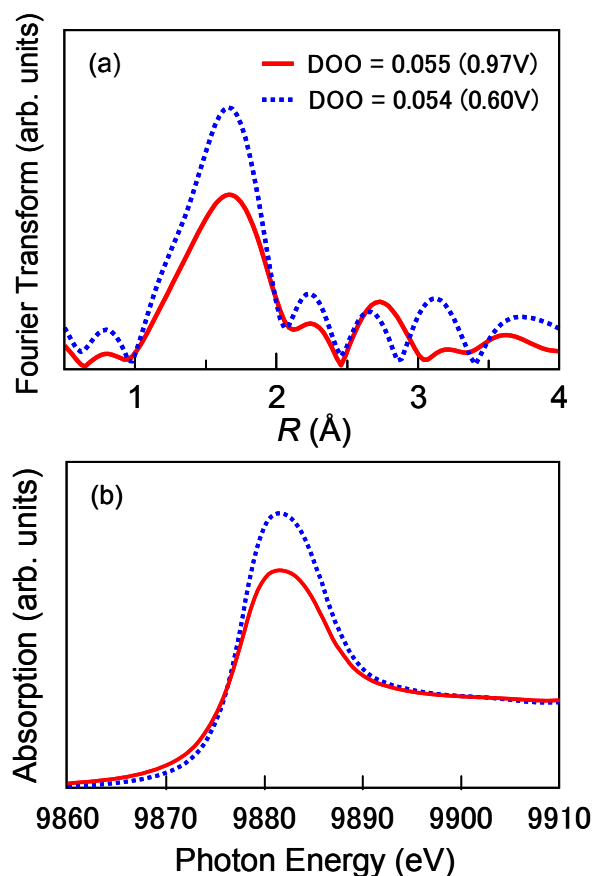


図1. TaCを出発物質として部分酸化させた酸化度DOO≒0.05のTa-COのTa-L3吸収端の(a)動径分布関数及び(b)XANESスペクトルの比較.(DOOのあとの括弧内は E_{ORR})

した Ta-NO 触媒の動径分布関数及び (b) に XANES スペクトルを示す。TaC を出発物質とした場合と同様に、同程度の酸化状態でも、酸素還元活性に大きな差がみられた。図 2 で比較した Ta-NO は DOO が 0.011 と 0.014 とほぼ同程度であるが、酸素還元開始電位はそれぞれ 0.85 V と 0.52 V と大きく異なっている。TaC の場合と同様に、図 2 (a) 動径分布関数においては、高活性な Ta-NO は、1.6 Å 付近の Ta-O の第一近接の動径分布関数が減少している。さらに、図 2(b) XANES スペクトルでも、高活性な Ta-CO は、明らかに低活性な Ta-CO よりも吸収強度が減少している。これらは、TaC を出発物質とした場合と同様であり、いずれも高活性な触媒には、酸素欠損が存在することを示している。

これらの結果は、 TaC_xN_y を部分酸化させた場合と同様であり、いずれの化合物も活性の高い触媒は、酸素欠損を有している可能性が示された。特に、Ta-CO と Ta-NO は、酸素の程度はほぼ同じであるにもかかわらず、酸素欠損の存在を明瞭に示しており、改めて、酸素欠損の存在が酸素還元触媒能に必須の要因であることが裏付けられたと考えている。

今後の課題：

本実験で、酸素還元触媒能を発現するためには、酸素欠損が必須であることが明らかになったと考えている。今後はこの結果を踏まえ、酸素還元有効な酸素欠損を選択的に生成する手法を開発したいと考えている。

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] K.-D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.*, **12**, B158 (2009).
- [6] A. Kikuchi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Chem. Lett.*, **38**, 1184 (2009).
- [7] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim Acta*, **55**, 1239 (2010).
- [8] H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara, M. Tamura, and K. Ota, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 191905 (2010).

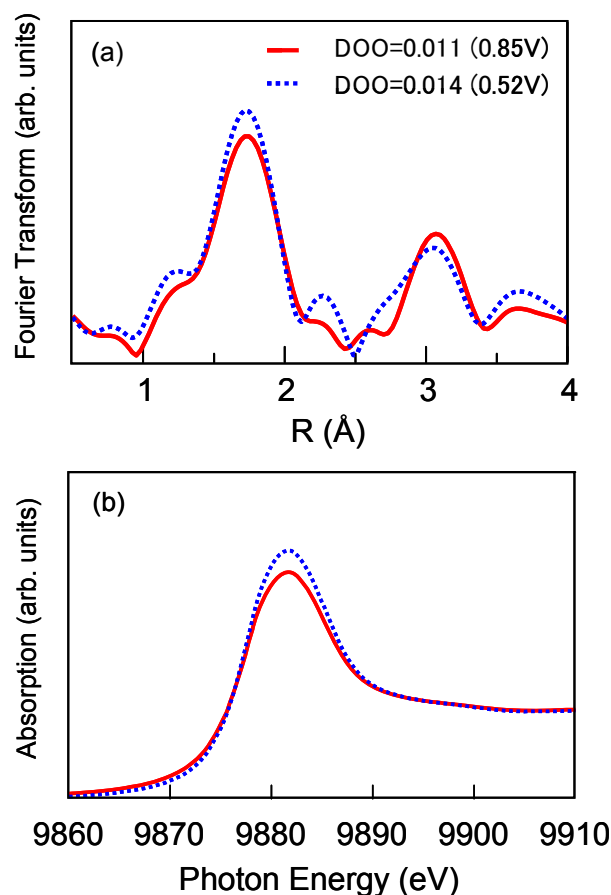


図2. TaNを出発物質として部分酸化させた酸化度 $DOO \approx 0.01$ のTa-NOのTa-L3吸収端の(a)動径分布関数及び(b)XANESスペクトルの比較.(DOOのあとの括弧内は E_{ORR})