

高分解能粉末 X 線回折法による酸化物系燃料電池触媒の精密構造解析 A High-resolution Powder X-ray Diffraction Study on Oxide-based 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、部分酸化したジルコニウム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。酸化の程度により、cubic ZrO₂ 相の格子面間隔が変化することが明らかとなった。これは、酸素欠損かあるいは残存 C あるいは N 原子の影響であると考えられる。

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、X 線回折

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[1-6]。具体的には、非酸化物である TaC_xN_y を出発物質とし、表面を部分酸化させることで、TaC_xN_y を核に、TaO_x を殻に持つ構造の粉末触媒を作製した[2]。筆者らはすでにこの TaC_xN_y-TaO_x 粉末触媒の触媒活性のサイトの特定を目的として放射光 X 線を利用した X 線回折 (XRD) を行い、活性の高い触媒では格子面間隔の拡大が観察されることを見出した。このことは、酸素欠損の存在を示唆しており、XAS の結果ともよく一致した。Ta は高活性であるが、資源量に乏しく、白金代替の主流には困難である。そこで、資源量が豊富なジルコニウムに注目し、ジルコニウム炭窒化物を部分酸化することにより、酸素還元活性の向上を図ってきた。本研究では、部分酸化したジルコニウム炭窒化物の酸素還元触媒能と構造因子との相関を解明することを目的とした。

実験：

触媒は、ZrC_xN_y を出発物質として 1000°C、酸素分圧を 10⁻³ から 10⁻²² atm の範囲で制御した酸素雰囲気下で部分酸化を行った。本稿では ZrC_xN_y をを部分酸化させた触媒を Zr-CNO と表記する。X 線回折は、試料粉末を石英キャピラリーに詰めた。X 線の波長を 0.70002 Å とし、室温で 2θ を 3 から 77° まで 0.02° のステップで測定した。Zr-CNO に Ketjen Black を wt% 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} ($\text{at } i_{\text{ORR}} = -0.2 \mu\text{Acm}^{-2}$) を評価した。電流密度は幾何面積基準とした。

結果および考察：

図1に、酸素分圧を 10^{-3} から 10^{-22} atm の範囲で制御した窒素雰囲気中で、 1000°C で部分酸化した Zr-CNO の XRD 回折パターンを示す。ZrO₂ として monoclinic (m-ZrO₂, ICDD: 37-1484) と cubic (c-ZrO₂, ICDD: 49-1642) 相が観察された。 1000°C の熱処理条件では、熱力学的には monoclinic 相が安定である。Cubic 相は、N のドーピングやあるいは酸素欠損の導入によって、安定化されるといわれており、cubic 相の存在は作製した Zr-CNO が酸素欠損を有する可能性を示している。ここで Zr-CNO の酸化の程度を表すために、 I_{CN} を cubic ZrC_{0.5}N_{0.5} の 111 ピークの強度、 I_{c} を cubic ZrO₂ の 111 ピークの強度として、 $\text{DOO}_{\text{cubic}}$ を $I_{\text{c}} / (I_{\text{c}} + I_{\text{CN}})$ で定義した。図中に $\text{DOO}_{\text{cubic}}$ を示した。酸素分圧の増加とともに、 $\text{DOO}_{\text{cubic}}$ も増加した。図1において、cubic ZrO₂ の 111 に対応する 13.5° のピークは $\text{DOO}_{\text{cubic}}$ に依存して、低い $\text{DOO}_{\text{cubic}}$ においてわずかに低角度側にシフトする。図2に、Zr-CNO の 111 の格子面間隔の $\text{DOO}_{\text{cubic}}$ 依存性を示す。格子面間隔は $\text{DOO}_{\text{cubic}}$ が 0.2 まで急激に増加し、それ以上ではほぼ一定となった。ZrC_xN_y の部分酸化過程においては、C や N 原子が酸化物内に残存している可能性がある。すでに述べたように、C や N 原子は室温で cubic ZrO₂ 相を安定化する。 $\text{DOO}_{\text{cubic}}$ が 0.2 までは出発物質に由来する C や N 原子が酸化物内に残存するが、0.2 を超えるとほとんど変化しないことを意味している。さらに詳細な構造解析を実施し、酸素欠損と残存 C あるいは N 原子の存在と酸素還元触媒能との相関を検討する予定である。

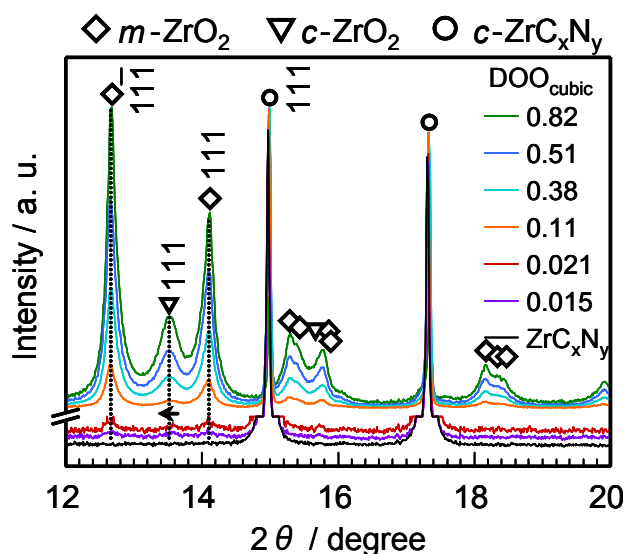


図1. 酸素分圧を 10^{-3} から 10^{-22} atm の範囲で制御した窒素雰囲気中で、 1000°C で部分酸化した Zr-CNO の XRD 回折パターン

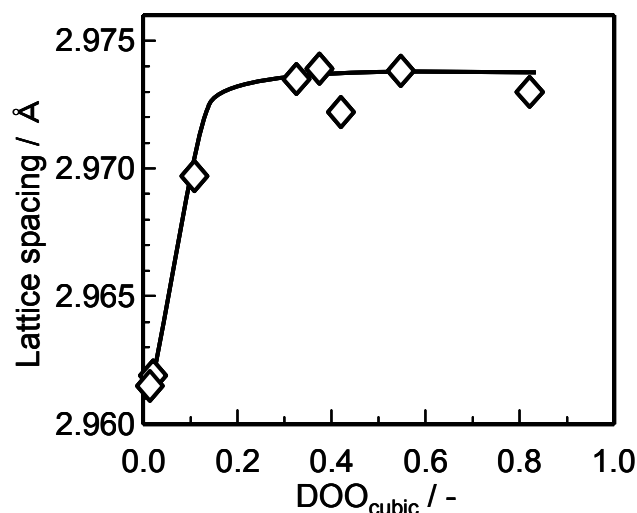


図2. Zr-CNO の $\text{DOO}_{\text{cubic}}$ と 111 の格子面間隔の関係。

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、結晶相や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] A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B400 (2008).
- [3] A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, **53**, 5442 (2008).
- [4] A. Kikuchi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Chem. Lett.*, **38**, 1184 (2009).
- [5] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim Acta*, **55**, 1239 (2010).
- [6] H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara, M. Tamura, and K. Ota, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 191905 (2010).