

高分解能粉末 X 線回折法による酸化物系カソード材料の精密構造解析 A High-resolution powder x-ray diffraction study on oxide-based electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells

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

^a 日本電気株式会社 グリーンイノベーション研究所,
^b 横浜国立大学

^a Green Innovation Research Labs, NEC Corporation,
^b Chemical Energy Laboratory, Yokohama National University

Ta、Zr などの炭窒素化合物を部分酸化して得られる酸化物系触媒は、高い酸素還元能と耐久性を兼ね備えた燃料電池用の白金代替触媒として注目されている。酸化物中に含まれる窒素原子の酸素還元反応に対する役割を調べるため、窒素ドーパした酸化物の精密な構造解析を実施した。初期の解析結果として、窒素ドーパ量が増えても、格子欠陥濃度の増加の兆候は認められず、触媒活性を持つ酸化物中にはあまり取り込まれない傾向があることが分かった。

キーワード： 燃料電池、酸素還元触媒、白金代替触媒、X 線回折

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、現時点では大きな電流を取り出すことが容易ではない。活性点の詳細を明らかにして、その活性点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、特に出発原料に含まれる窒素原子の影響を明らかにするため、酸化物中に窒素元素が取り込まれる状態について明らかにすることを目的として、高分解能粉末X線回折の測定を実施した。

実験：

タンタル酸化物をアンモニア気流中で加熱処理を行うことにより窒素ドーパした酸化物を合成した。処理温度、処理時間を変えることにより、窒素ドーパ量を調整し、ドーパ量の多い順にサンプル No.1、2、3、4 を得た。粉末 X 線回折の測定は、SPring-8 BL19B2 に設置されている大型デバイセラーカメラを用いて実施した。

結果および考察：

通常、タンタル酸化物系触媒は、タンタルの炭窒化合物を部分的に酸化することにより得られる。この過程で、酸化物中に窒素が取り込まれるか否かが窒素の影響を明らかにする出発点である。今回は、最初のアプローチとして、バルクの酸化物に対して、アンモニア気流中で窒化処理を行

なうことにより、どのように窒素が酸化物中に取り込まれるかを明らかにすることを目指した。

図1は、窒素ドーピング量を変化させたサンプルNo.1、2、4およびドーピングしていないサンプルのX線回折パターンである。名目上の窒素ドーピング量が変わっても、ピーク位置はほとんど変化しない。しかし、酸素中で合成したサンプルと比較するとわずかに低角側にシフトしているため、若干の酸素欠陥も同時に導入されていると推定される。このことから、窒素原子は、酸化物中への酸素欠陥の導入に何らかの影響を持っている可能性が高いが、ほとんど結晶中に取り込まれないことが分かる。この結果は、従来の酸素欠陥が活性点であるとの結果とも合致している。

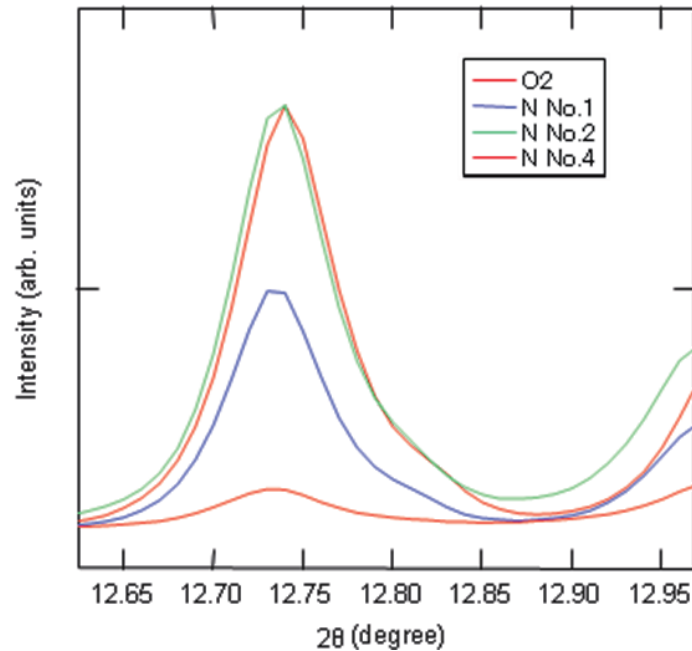


図1. 窒素ドーピングしたタンタル酸化物の XRD パターン

今後の課題：

窒素原子が酸素還元活性点の構築に直接的に関与している可能性が少なくなったため[2]、今後は、同時に含まれる炭素、さらには、同時に導入される酸素欠陥の役割を明らかに指していく必要がある。

参考文献：

- [1] H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara, M. Tamura, and K. Ota, Appl. Phys. Lett., 96. 191905 (2010).
- [2] 平成 22 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書(2010B1792)