



SPring-8 グリーンエネルギー研究会
第6回 ～燃料電池の最前線～



放射光による固体高分子形燃料電池に用いる 非白金酸素還元触媒の局所構造解析

今井英人
(株)日産アーク
エネルギーデバイス解析部

内容

◆ イントロダクション:

- 酸化物系非白金酸素還元触媒の開発コンセプト
- 酸化物系触媒の特徴
- 酸素還元反応の反応ステップと高活性要因
- 放射光を利用した解析の狙い

◆ 酸化物触媒の構造・電子状態解析:

- 転換電子収量法XAFSによる表面構造解析
- 高分解能粉末X線回折
- ラボ装置による解析(^{13}C -NMR、TEMによる構造解析)

◆ まとめと今後の課題:

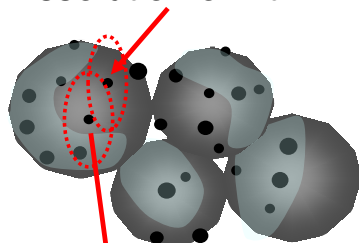
PEFCにおける白金電極の問題

カソード触媒の問題

● 白金の資源量・価格
High cost !!

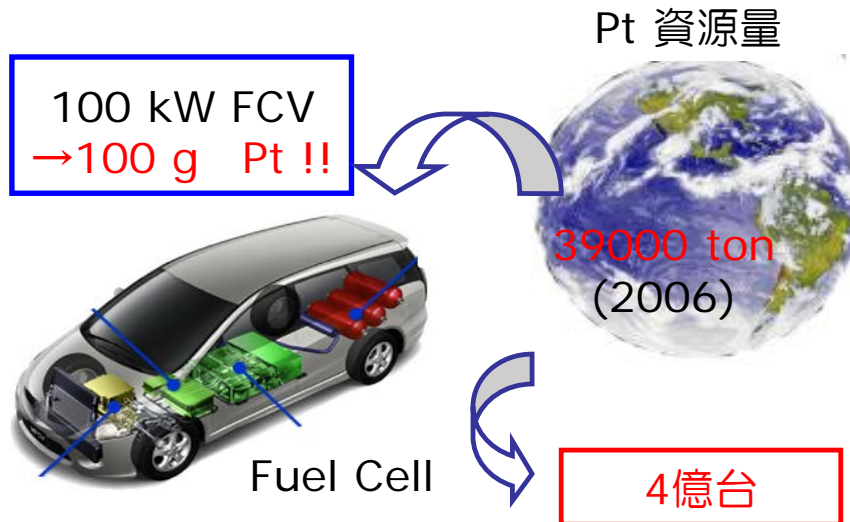
● 白金の安定性
白金使用量削減の限界 !!

Dissolution of Pt



Agglomeration of Pt

● 大きなカソード過電圧



自動車車両数 (2005)

8億9千7百万台
(in the world)

7千6百万台(9.1 %)
(in Japan)

非白金触媒は資源量・価格・触媒能の観点から必要不可欠

なぜ4族・5族の酸化物なのか

従来の非白金カソード触媒の問題点

触媒

遷移金属錯体

カルコゲン

その他



高担持で白金に匹敵する
性能を持つものも存在

しかし

安定性に欠ける

酸性・酸化雰囲気は厳しい腐食環境
高電位保持、電位変動も劣化を促進

安定性に着目した材料探求

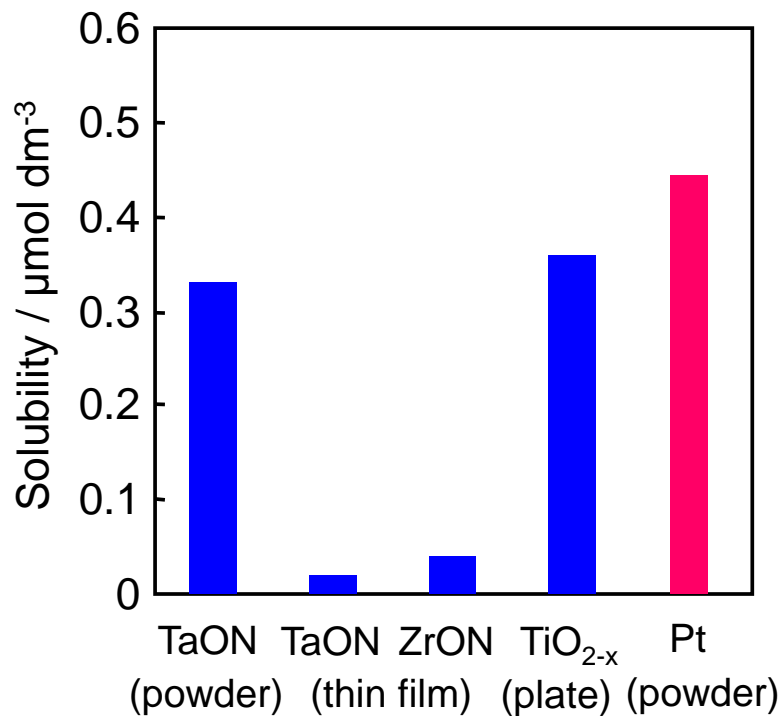


Fig. 酸化物非白金カソード触媒の溶解度
30°C, 0.1 M H₂SO₄, 大気開放

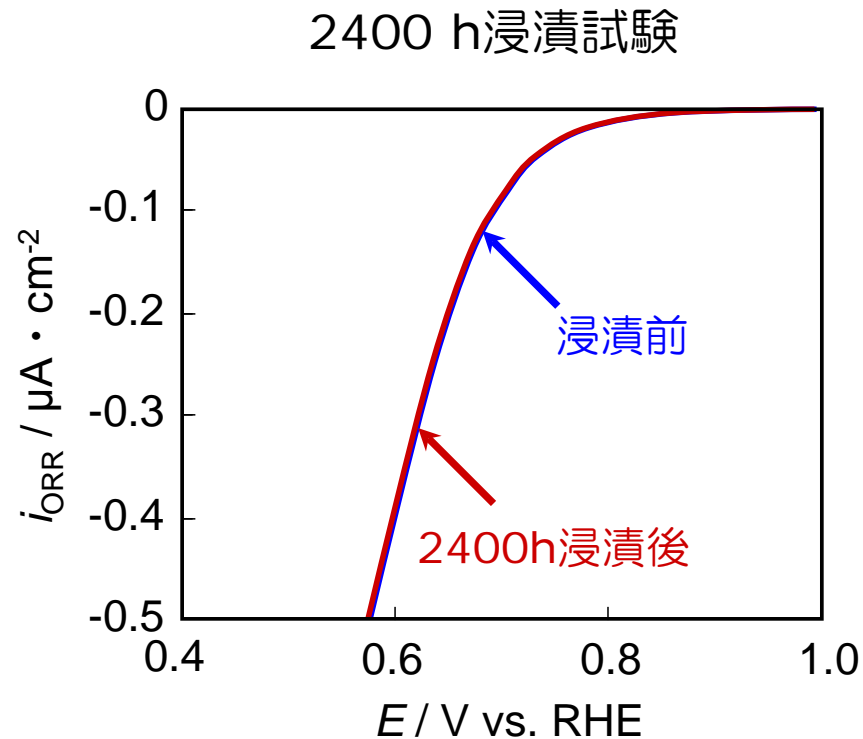


Fig. 2400 h溶解実験前後のTaCNO触媒粉末
の電流・電位曲線

酸性電解質中での低い溶解度
長期浸漬後も活性に変化なし

酸化物系非貴金属カソード触媒の研究開発

全く新しいコンセプトに基づく酸素還元触媒

高い安定性

優れた触媒能

兼ね備えた

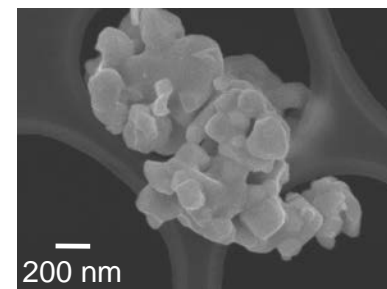
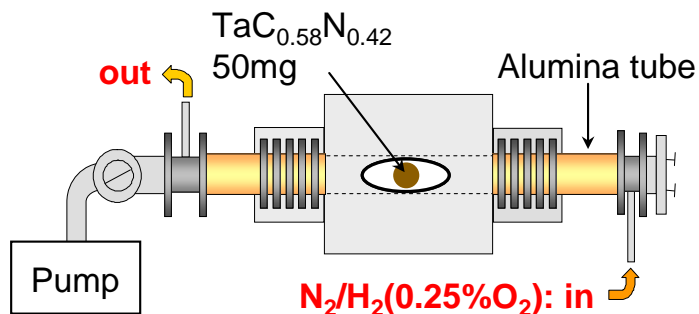
革新的な材料の開発

4族・5族遷移金属酸化物をベースとした新規触媒

→ 安定性をベースに触媒能の向上を図る

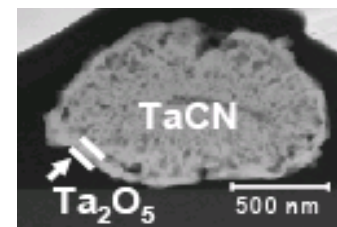
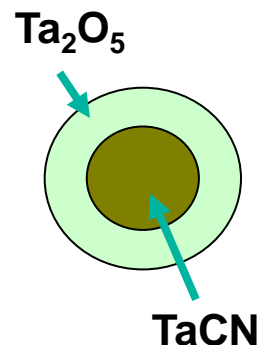
酸化物系の酸素還元触媒 (Ta, Zr, Nb, Ti)

◆ 特徴:炭窒化物 (TaCN、ZrCN等) を部分的に酸化



Vacuum purge furnace

Starting material: $\text{TaC}_{0.58}\text{N}_{0.42}$ powder
Atmosphere: 2% H_2 - N_2
(Containing ca. 0.25% O_2)
Gas flow rate: 20 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
Heat treatment time: 3 - 32 h
Heat treatment temp.: 1000°C

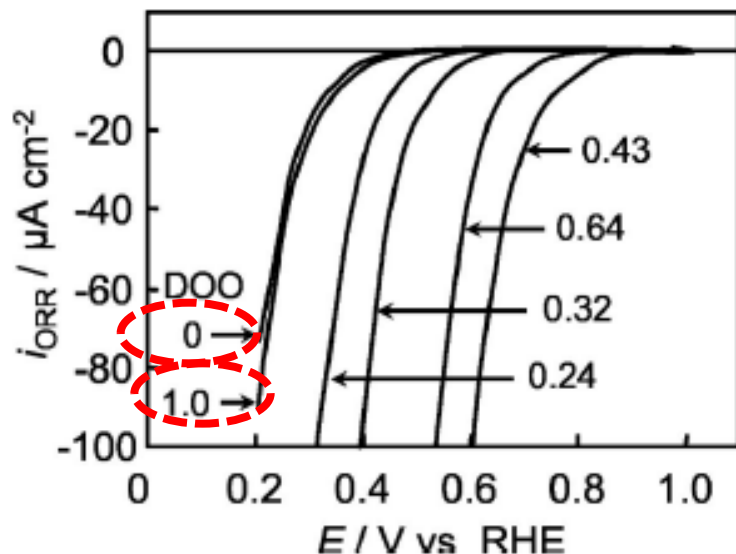
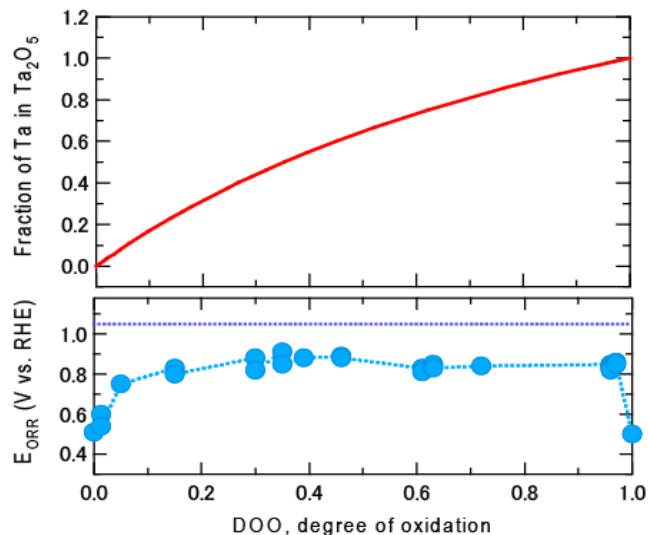
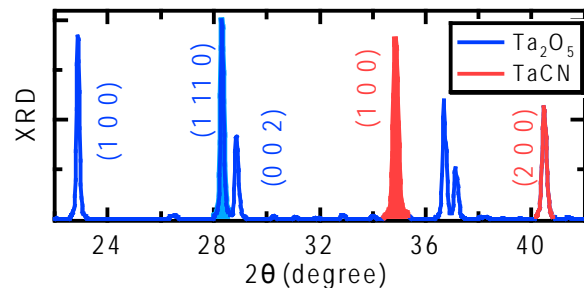


低酸素分圧下で表面酸化、コアシェル型の触媒

酸化度と酸素還元活性

- ◆ 酸化度 (Degree of Oxidation) を各成分のXRDピーク強度で定義

$$DOO = \frac{I(Ta_2O_5)}{I(Ta_2O_5) + I(TaCN)}$$

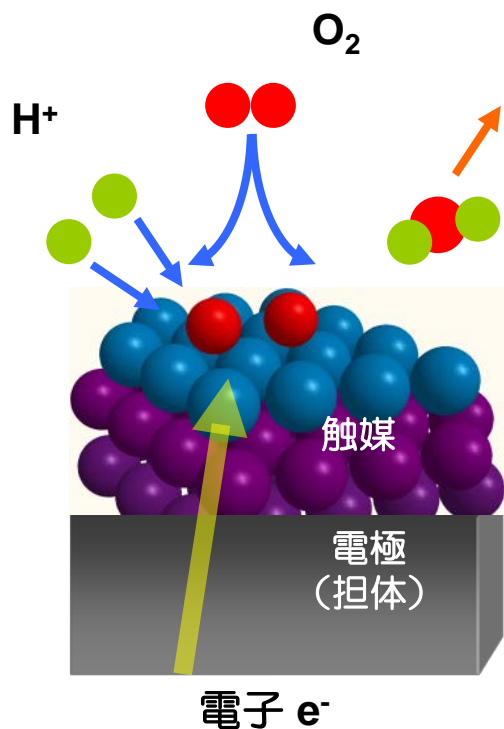
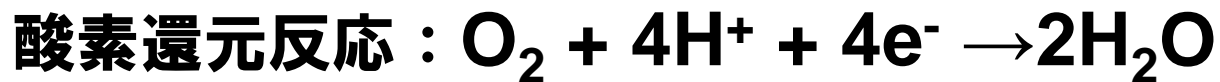


- ◆ 炭窒化物や完全酸化物では、酸素還元反応は起こらない

- ◆ 出発原料に含まれるC、Nが酸素還元能発現に必須

→炭窒化物から合成した酸化物に特徴的な構造・表面の電子伝導の発現機構を突き止める

触媒反応の支配因子と高活性化要因



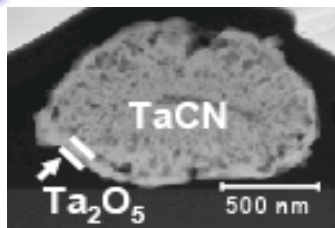
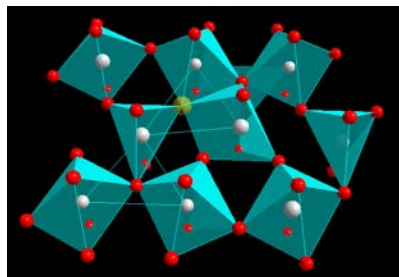
反応ステップ	支配因子	高活性化要因
酸素吸着	吸着サイト	活性点特定 高密度化
酸素解離	吸着エネルギー (ほどよい)	表面電子状態の 最適化
電子供給	電子伝導性	電子伝導性向上
水素付加 生成物脱離	吸着エネルギー (ほどよい)	表面電子状態の 最適化

放射光による酸化物系触媒解析の狙い

◆ 触媒活性点の構造、密度

XRD(BL19B2)

XAFS(BL14B2)



◆ 触媒活性点の電子構造

CAX-PES(BL46XU)

XAFS(BL14B2)

◆ 表面の電子伝導性

HAX-PES(BL46XU)

XAFS(BL14B2)

◆ ラボ装置の相補活用

TEM

欠陥構造観察

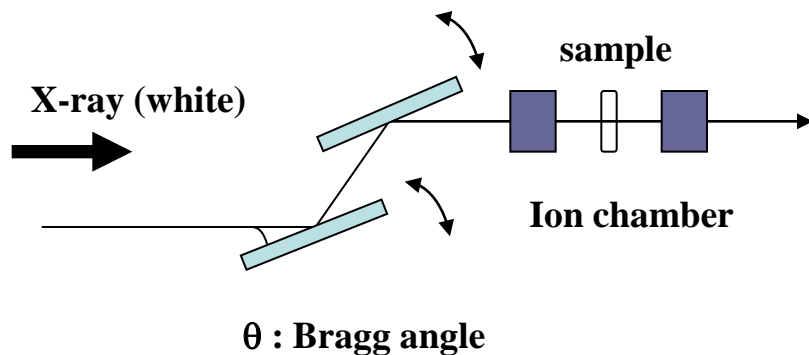
NMR・Raman

炭素の結合状態

表面敏感・転換電子収量法XAFS

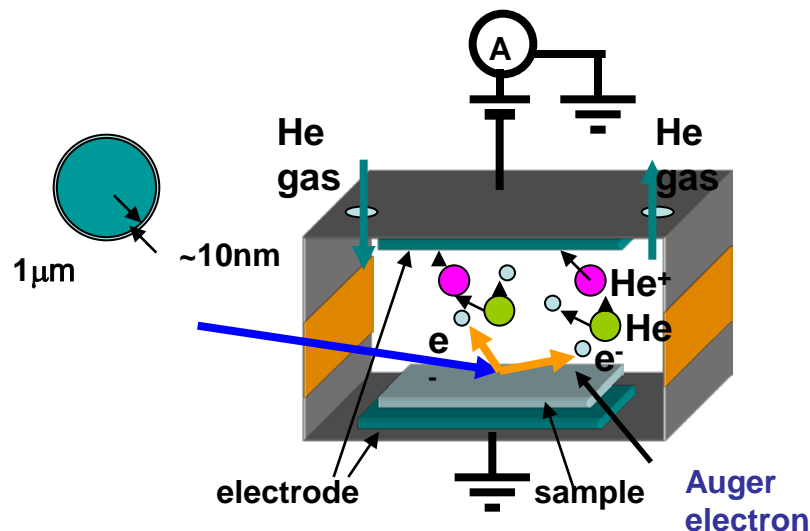
■ 透過法 :

X線を入射、**透過X線**を検出



■ 転換電子収量法 :

X線を入射、**オージェ電子**を検出



表面敏感転換電子収量法の概念図

オージェ電子の脱出深さ領域の構造を選択的に解析可能

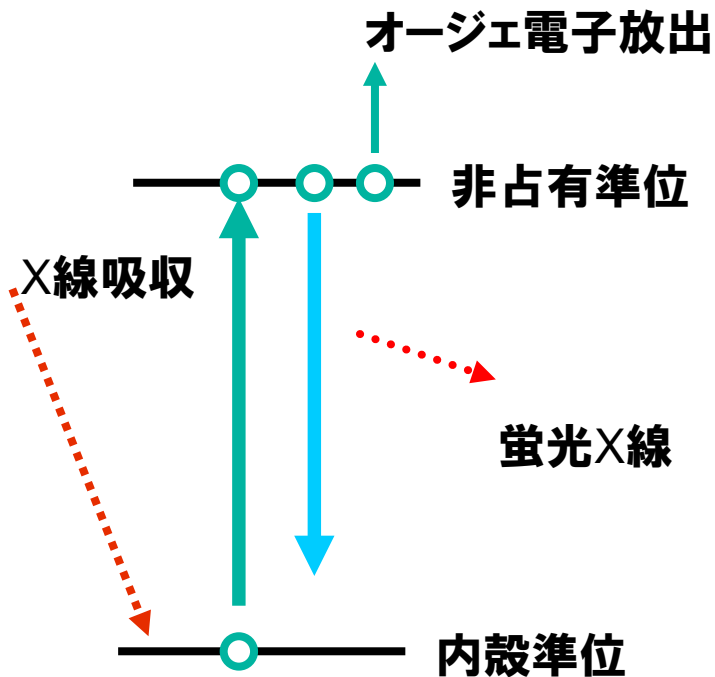
脱出深さ 28nm Ta-L₃ (Ta-LMM)

◆ **透過法、および転換電子収量法XAFSで、粒子全体の情報と表面（約30ナノ）の領域を分離して観測**

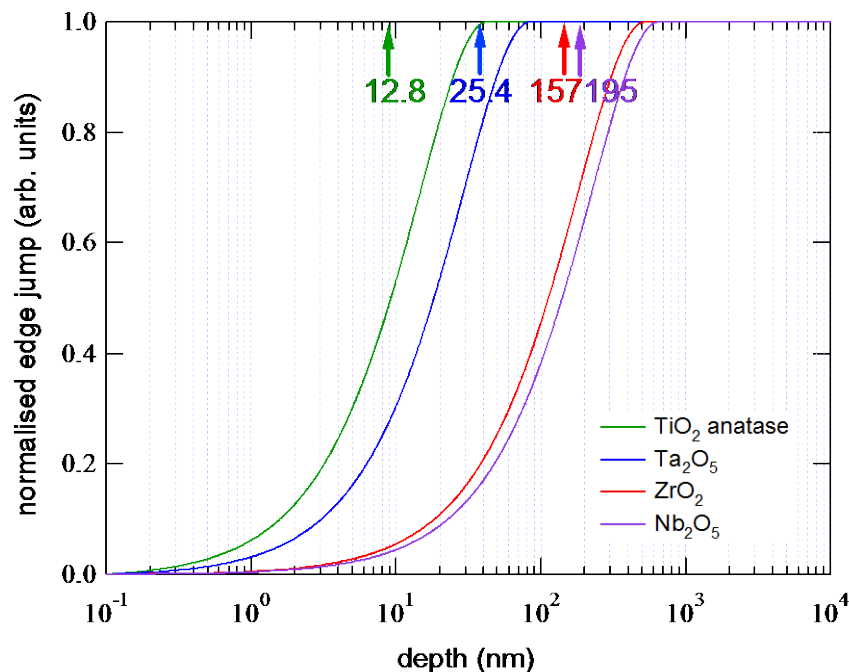
◆ **表面酸化物層の厚さが30nm以上であれば、酸化物を選択的に観測**

表面敏感・転換電子収量法XAFS

X線吸収現象



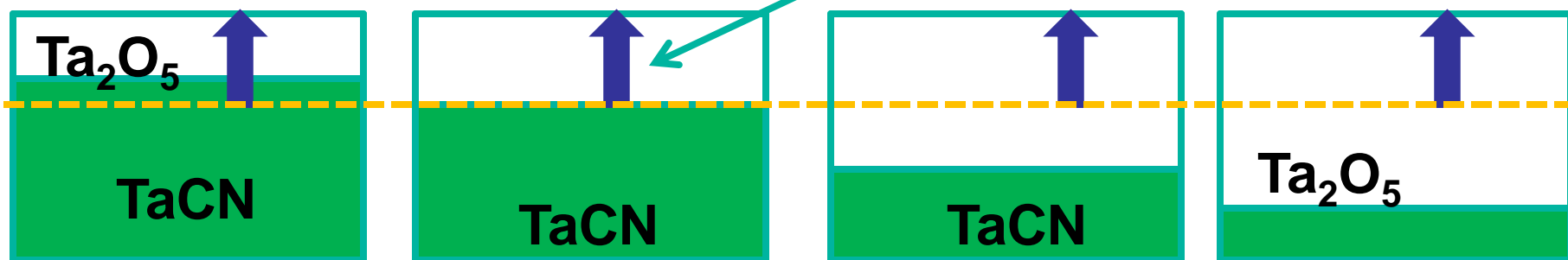
転換電子収量法XAFSの検出深さ



- ◆ 表面酸化物層の厚さがTa: 26nm、Nb:195nm以上であれば、酸化物を選択的に観測

轉換電子収量法の検出深さ

Ta-L₃吸収端: Ta-LMMオージェ電子の脱出深さ=25.4 nm



酸化物・炭窒化物

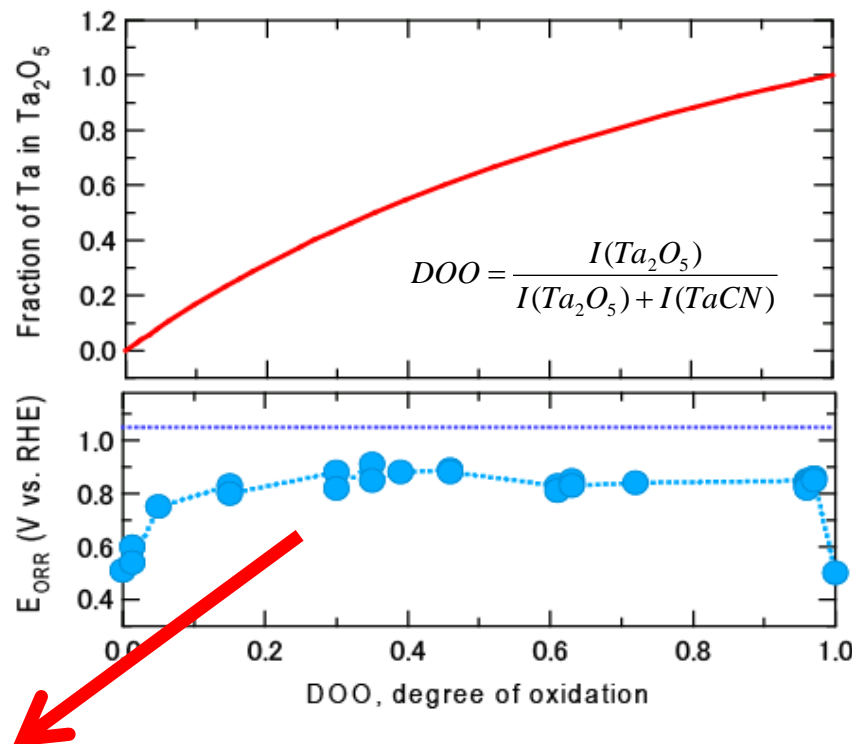
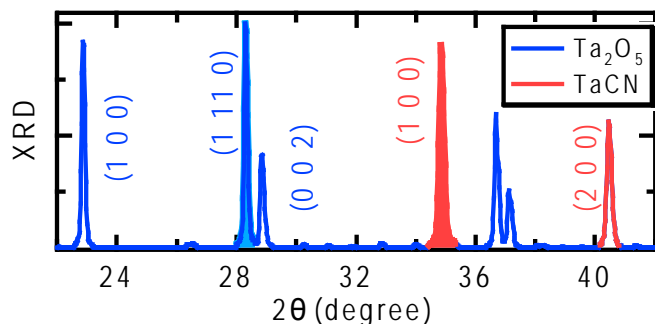
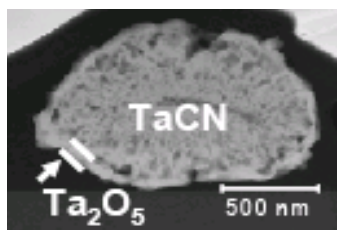
表面の酸化物のみ

← 小 DOO 大 →

表面酸化物層の厚さが、検出深さ (25.4nm) 以上であれば、選択的に表面酸化物のみを観測できる。

Ta-CNO系触媒：酸化度と酸素還元開始電位

■ TaCNを1000℃、低酸素雰囲気下(10⁻⁵ Pa)で保持して酸化。保持時間を変え、酸化度 (DOO, degree of oxidation) を連続的に調整

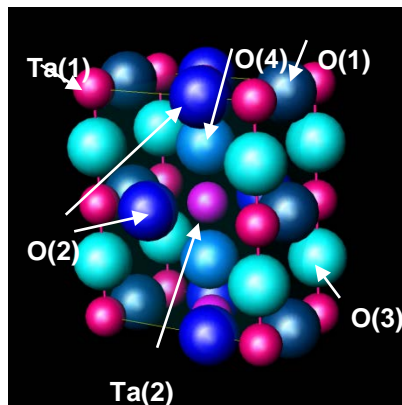


■ E_{ORR}: DOO~0.15まで単調に増加。0.15~0.96までほぼ同じ水準

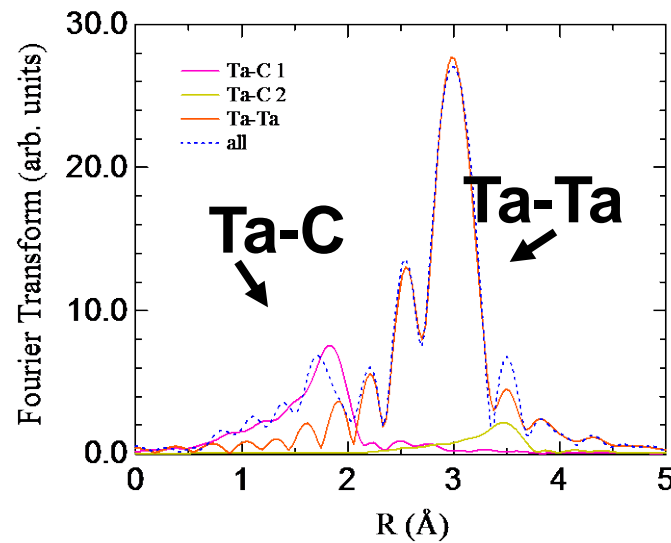
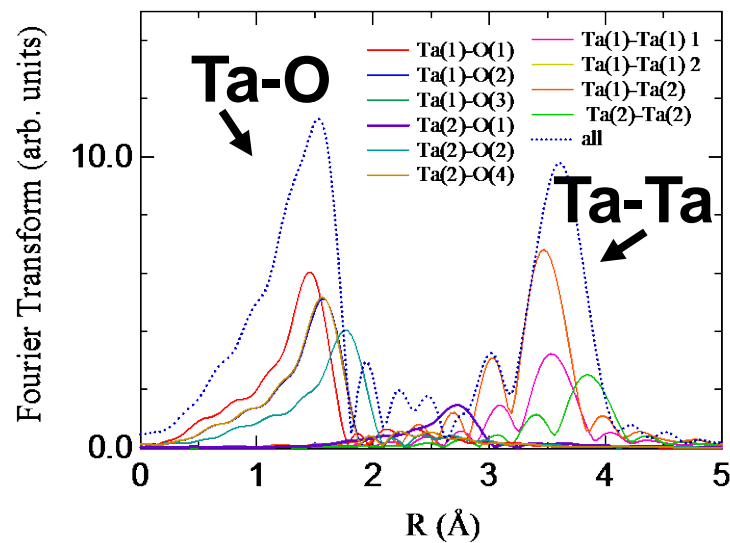
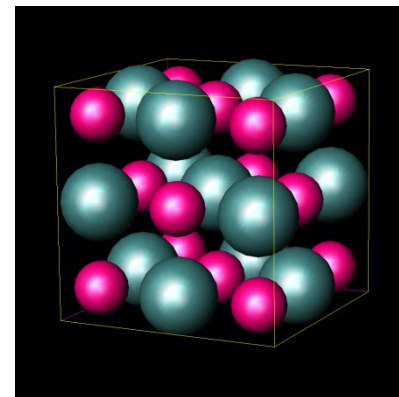
■ DOO=1 (酸化物) では、酸素還元活性なし。

Ta₂O₅とTaCの結晶構造と動径分布関数

β -Ta₂O₅

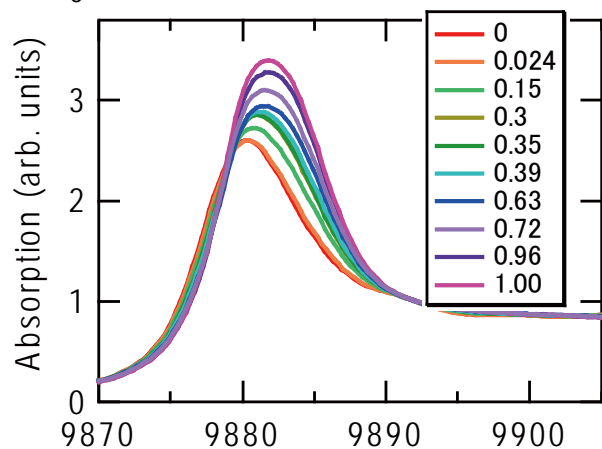
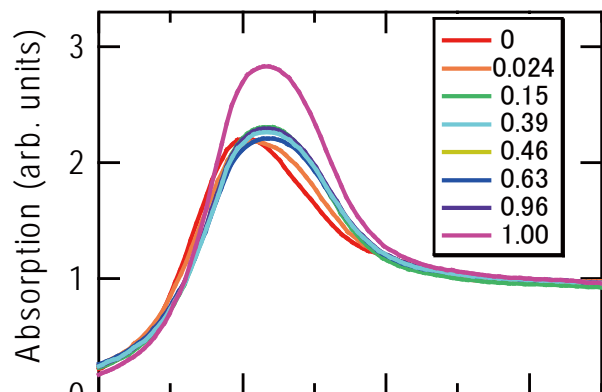


TaC

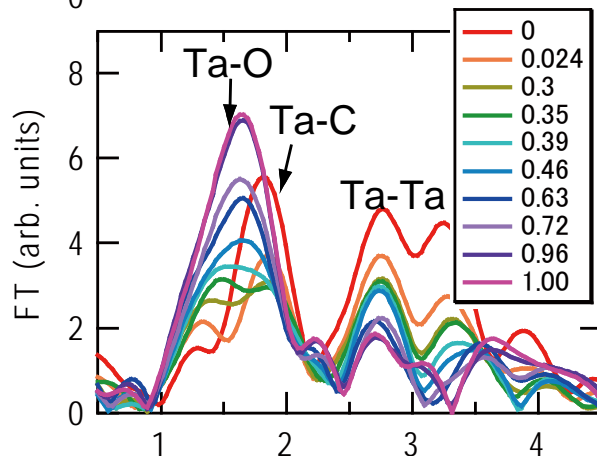
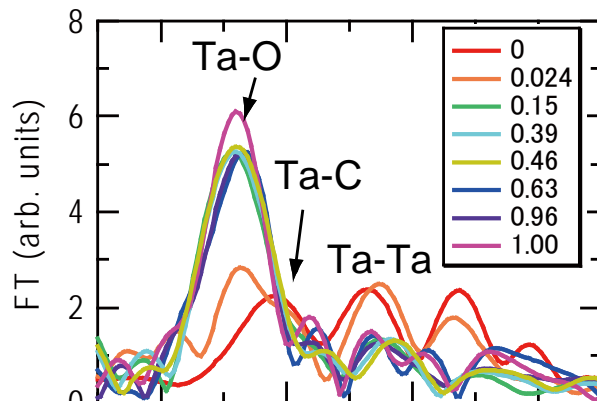


Ta-O結合は、1.5 Åにピーク、Ta-C (N) 結合は、1.9 Åにピーク

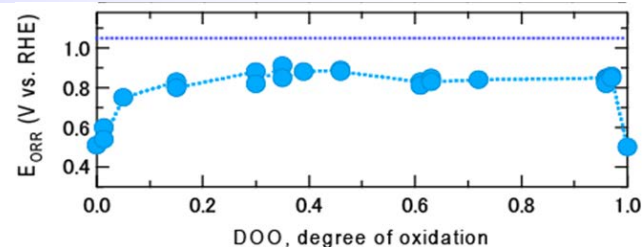
透過XAFS vs. 轉換電子収量法XAFS (1000°C DOO依存性)



Photon Energy (eV)



R (Å)

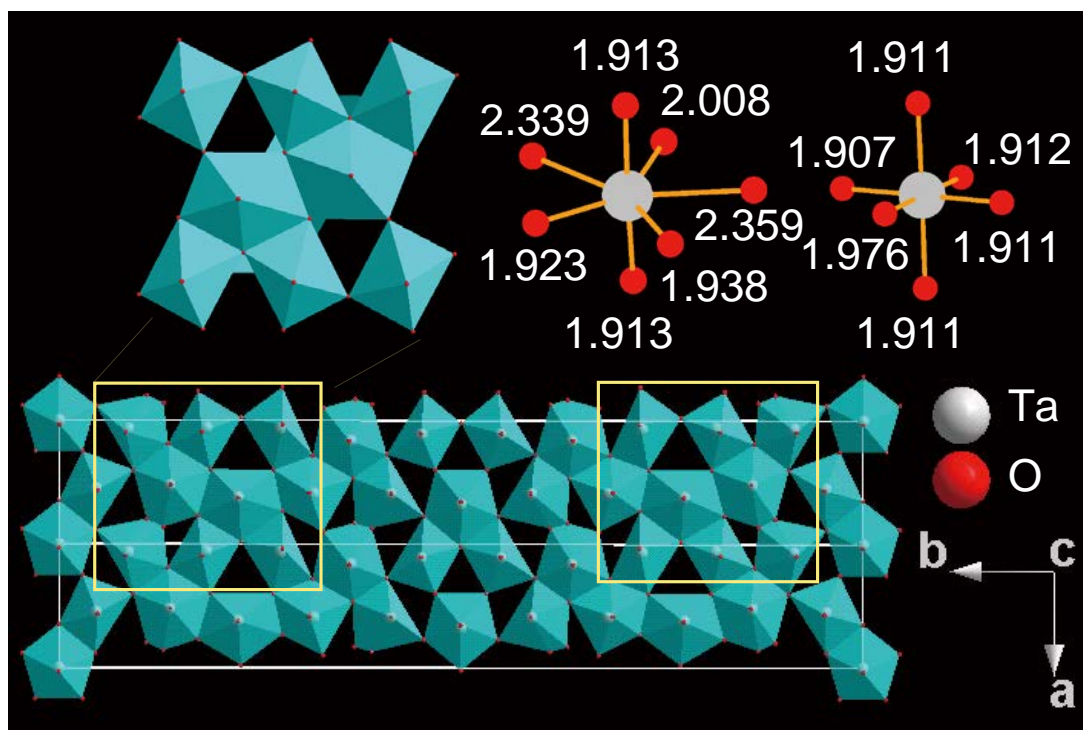
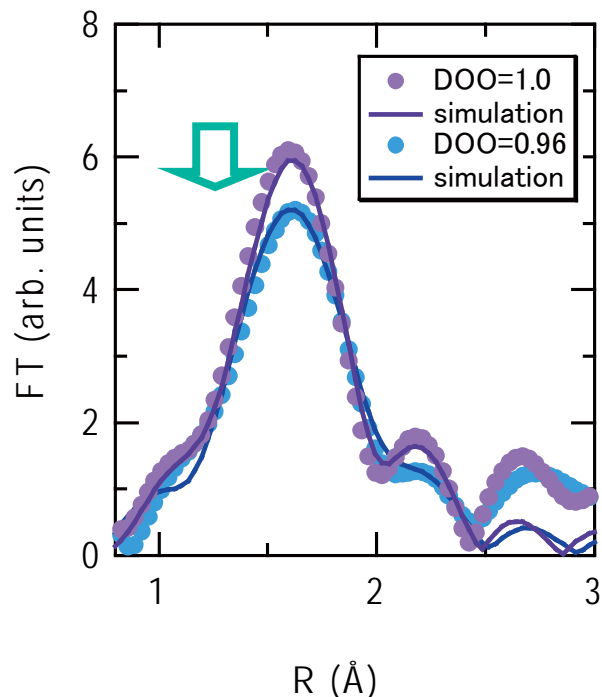


轉換電子収量法：
不連続に变化。
表面情報



透過法：
連続に变化。
酸化物量に依存。
平均情報

触媒活性の有無と転換電子収量法XAFSスペクトル



$\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ の構造

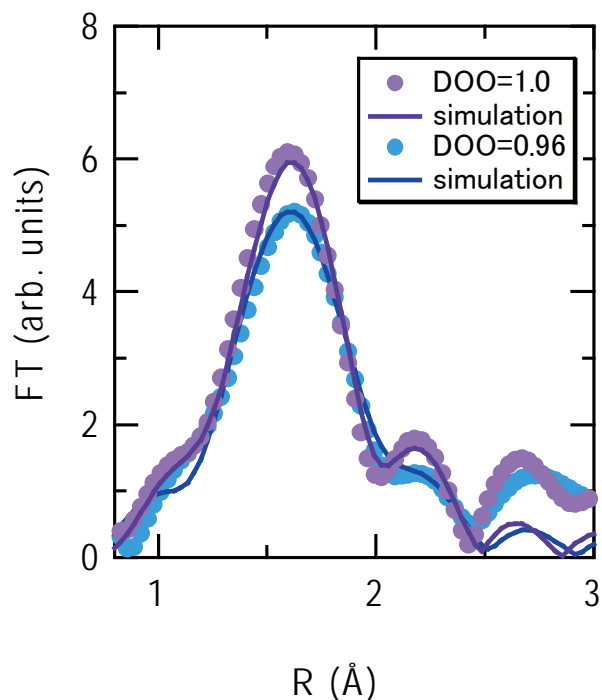
■ 触媒活性の有無(DOO=1とDOO=0.96)でFT強度に差がある。

→ 酸素還元能発現に関連。

■ $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 構造から切り出した簡易構造モデルを使って詳細を解析。

酸素欠損モデルによるフィッティング

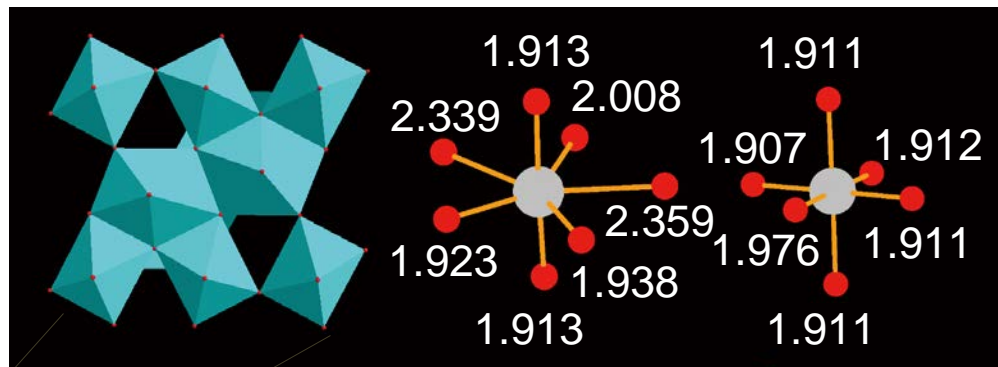
Ta₄O₂₀ クラスタモデルで、DOO=0.96の動径分布関数を再現
 ⇒結合長の短いTa-Oの配位数を減らすだけで再現可



DOO	1	0.96
R	N	N
1.912	2.8	2.4
1.923	0.5	0.5
1.944	1.0	1.0
1.976	0.5	0.5
2.008	0.5	0.5
2.359	1.0	1.0

1.91 Å程度の結合長を持つTa-O結合のうち約14%が欠損したことに対応
 4.7%の酸素原子が欠損していることに対応。

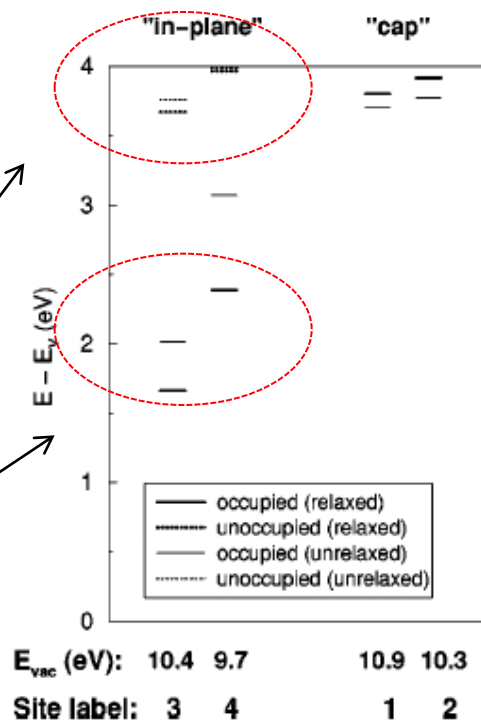
酸素欠陥サイトの役割



Ta-O: 1.912Å

three-fold in-plane site

two-fold inter-plane site



酸素欠陥は、ギャップ中に準位を形成
XANES強度変化の傾向とも一致

R. Ramprasad, JAP 94 5609 2003

- ◆ three-fold in-plane siteに酸素欠陥が入る可能性が高い。
- ◆ mid-gap stateの形成、delocalize (1eV程度) の可能性有。



酸素吸着サイトと電子伝導パスの形成

まとめ

転換電子収量法XAFSを利用して、コアシェル型構造を持つTa酸化物系酸素還元触媒の表面構造を解析した事例を紹介。

- ◆ **表面近傍に酸素欠陥があるとき、高い酸素還元能が発現していることを確認。**
 - ・酸素欠陥サイトが活性点
 - ・酸素欠陥導入により、酸素還元反応に必須の局所的電子伝導が生まれている。
- ◆ **酸素欠陥を多く導入する合成プロセスを採用することで、触媒活性を高めることができる。**

Acknowledgement

◆ 共同研究:

横浜国立大学グリーン水素研究センター

太田健一郎 特任教授、石原顕光 産学連携研究員

◆ Publications:

H. Imai, *et. al. Appl. Phys. Lett.*, 96 191905 (2010)

石原顕光 他、*表面科学*, 32, 710 (2011)

A. Ishihara, *et. al., J. Japan Inst. Metals*, 75 (2011) 552.

Y. Ohgi, *et. al., Electrochim. Acta.*, *in press* ほか