

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 XAS studies on non-precious metal electrocatalysts

石原 顕光^a, 田村基子^a, 松澤幸一^a, 木村英和^b, 今井英人^b

Akimitsu Ishihara^a, Motoko Tamura^a, Koichi Matsuzawa^a, Hidekazu Kimura^b, Hideto Imai^b

^a 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非白金酸素還元触媒として研究開発を行っている部分酸化したタンタル炭窒化物の活性サイトに関する情報を得るため、XAFS による局所構造解析を行った。タンタル炭窒化物の部分酸化とともに、Ta 周りの局所構造が変化することが観察された。また、酸素還元触媒能のない完全酸化物と、酸素還元触媒能は高いが、XRD ではほぼ完全酸化物に近い部分酸化したタンタル炭窒化物では、大きな局所構造の違いが存在することが予想された。

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

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、小型コー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、PEFC は作動温度が低いいため、他の燃料電池と比較して酸素還元過電圧が大きい。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る。さらに、白金の推定資源埋蔵量は 39000 トンにすぎない。現在の燃料電池自動車では一台 100kW あたり 100g の白金を用いるので、すべての白金を使用してもおよそ 4 億台しか製造できない。これは現在の世界の自動車車輦保有数 8 億 5 千万台の半分以下であり、このままでは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。そのため、白金の使用量を削減するため超微粒子化などが試みも行われてきているが、逆に溶解が起こりやすくなることが新たな問題となっており、白金の削減には限界がある状況となっている。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。具体的には、非酸化物である TaCN を出発物質とし、表面を部分酸化させることで、TaCN を核に、TaOx を殻に持つ構造の粉末触媒を作製している。筆者らは、これらの TaCN-TaOx 粉末で、酸化の程度を制御したものが高い酸素還元触媒能及び高い安定性を持つことを見出してきた。白金の酸素還元開始電位 1.05V に対し、TaCN-TaOx は最高 0.96V である。この 0.96V という値は、高い安定性を持つ非白金触媒の中では、現在世界最高の値である。この酸素還元触媒能を白金に匹敵するレベルまで向上させるには、触媒活性を持つサイトを特定しそれを増加させる必要がある。今回の実験では、TaCN-TaOx 系触媒の活性サイトを特定するため、Ta L 吸収端の透過 XAFS 測定を行い、Ta 周りの局所構造と酸素還元能の関連を明らかにすることを目的とした。さらに、コアシェル構造を持つものに関しては、表面

敏感な転換電子収量法による XAFS 測定を用いて構造解析を行った。

実験：

TaCN-TaOx 系触媒の活性サイトを特定するため、触媒能の異なった TaCN-TaOx 系粉末触媒を作製し、それらの Ta L₃ 吸収端の透過 XAFS 測定を行った。いくつか作製条件の異なる TaCN 粉末を用いて、微量の酸素ガスを含む窒素ガス雰囲気中で、熱処理を行い、部分酸化させた電極触媒を得た。また、参照物質として、TaCN-TaOx 系触媒の出発物質である TaCN 粉末、完全酸化物である Ta₂O₅ などを測定した。測定は Ta L₃ 吸収端の透過 XAFS 測定を行い、コアシェル構造を持つものに関しては、転換電子収量法を用い、表面部分の解析を行った。測定は、全て室温・大気中で行った。

結果および考察：

TaCN-TaOx 系粉末触媒の酸素還元触媒能は、部分酸化の程度に大きく依存する。そこで、筆者らは、部分酸化の程度を定量化するために、XRD のピーク強度に注目した。TaC と TaN はともに岩塩型の結晶構造をとり完全に固溶する。TaC (JCPDS:35-0801) から TaN (JCPDS: 32-1283) にかけて回折パターンは変化せず、窒素含有量が増加するにつれて各ピークが徐々に TaN の高角度側にシフトする。ここでは TaC から TaN の間にピークを持つものを TaC_xN_y と表記した。ここで、TaC_xN_y からの酸化の程度を表す指標として酸化度 (DOO : Degree Of Oxidation) を導入する。酸化度は TaC_xN_y の最強ピーク強度である (1 0 0) 面 [2θ≒35°] のピーク強度 I [TaCN] と、Ta₂O₅ の最強ピーク強度である (1 1 1) 面 [2θ≒28.3°] のピーク強度 I [Ta₂O₅] を用いて、次式で定義した。

$$DOO = \frac{I [\text{Ta}_2\text{O}_5]}{I [\text{TaC}_x\text{N}_y] + I [\text{Ta}_2\text{O}_5]} \quad (1)$$

(1)式より、DOO 値は TaC_xN_y では 0、Ta₂O₅ では 1 となる。酸素還元触媒能はこの DOO に依存する。DOO=0, 0.05, 0.66 及び 0.97 の TaCN-TaOx 系粉末触媒を作製し、酸素還元触媒能を測定したところ、DOO の増加とともに、酸素還元触媒能が向上することが確認された。これらの粉末は、コアシェル構造を持つと考えられるので、転換電子収量法によって測定した。結果を図 1 に示す。3_2 が出発物質の TaC_xN_y を示す。図より、吸収端の立ち上がりはほとんど変わらないものの、DOO の増加とともに、ピークが高エネルギー側へシフトすることがわかる。

図 2 に FT スペクトルを示す。別に測定した、出発物質と類似構造を持つ TaC や TaN は 3 から 3.2Å の位置にピークが表れ、完全酸化物 Ta₂O₅ では、1.6Å の位置に観察される。図 2 に見られ

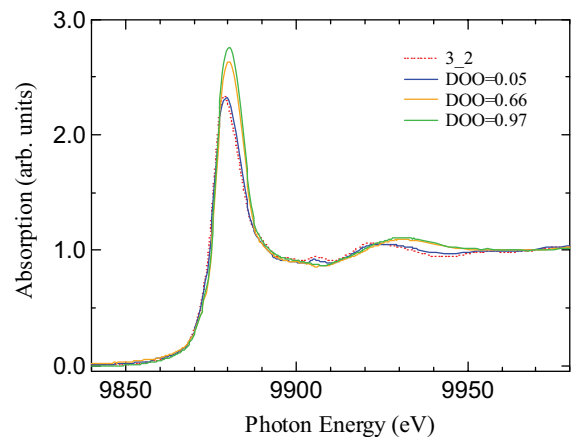


図 1 Ta L₃ 吸収端の XANES スペクトル

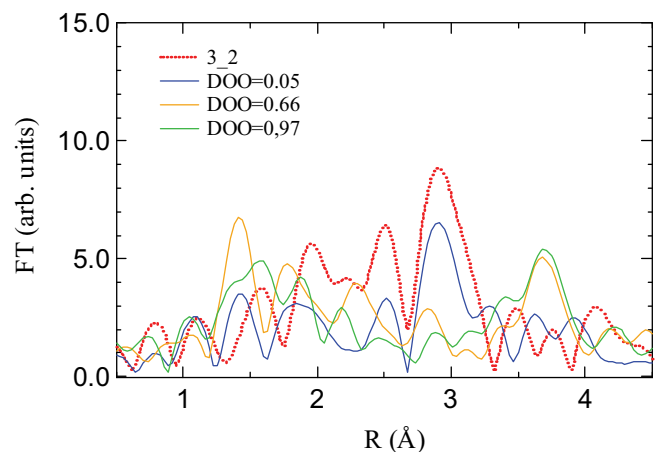


図 2 Ta L₃ 吸収端 EXAFS のフーリエスペクトル

るように、出発物質や DOO の低い粉末は 3 \AA 付近にピークを持つが、 $\text{DOO}=0.66$ で、この位置のピークは急激に減少し、代わりに 1.5 \AA の位置のピークが成長する。すなわち、XRD で定義した DOO と相関関係があることが明確に観察された。また、これらのうち、最も活性の高かった、 $\text{DOO}=0.97$ に関しては、 $\text{DOO}=1$ の完全酸化物と比較した場合に、明らかな違いが観察された。DOO によって、局所構造が変化していることは明確であるが、酸素還元触媒能との相関に関しては、今後詳細な検討を行う予定である。

今後の課題：

出発物質の構造を変化させた触媒や、部分酸化度の異なる TaCN-TaOx 系粉末触媒を作製し、それらの局所構造と酸素還元触媒能の相関を詳細に検討することが必要である。