

X線吸収分光法による酸化物系カソード材料の局所構造解析 An X-ray absorption spectroscopy on the local structure of oxide-based electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells

今井 英人^a, 松本 匡史^a, 宮崎 孝^a, 大城 善郎^b, 石原 顕光^b
Hidetō Imai^a, Masashi Matsumoto^a, Takashi Miyazaki^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。本課題においては、触媒表面積を増大させるため、従来より平均粒子径の小さな炭窒素化合物を原料とした触媒を合成し、その構造と酸素還元触媒活性の相関を転換電子収量法 XAFS を用いて調べた。触媒活性が高いものは、Ta-O結合に相当する動径分布関数のピーク値が小さい傾向が認められ、酸素欠損が導入されていることを示唆している。微細化によっても同様な活性点構造を持つ触媒が合成できたことで、大幅に単位体積あたりの酸素還元活性が向上すると期待される。

キーワード： 燃料電池、酸素還元触媒、白金代替触媒、X線吸収分光法

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、単位体積あたりの酸素還元活性の向上を目的として合成した微細なタンタル炭窒素化合物を原料とした触媒の活性点構造解析を実施し、従来型触媒との差異を調べるとともに、トータルな電池特性の改善の可能性を検討した。

実験：

従来よりも一桁以上微細なタンタル炭窒素化合物を出発原料とし、部分酸化処理時間（15～50時間）を変化させ、異なる酸化度を持つタンタル酸化物系酸素還元触媒を合成した。酸素還元特性は、通常の方法で測定した。X線吸収分光法の測定は、SPring-8 BL14B2において、Ta-L3吸収端で透過法により測定した。

結果および考察：

図 1 に今回合成したタンタル酸化物系触媒の酸素還元能の部分酸化時間依存性を示す。酸素還元能の指標は、0.8V における電流値(I_{ORR})を用いており、この値が大きいほど酸素還元能が高い。部分酸化時間が 40 時間で最大値を取っていることがわかる。

図 2 に、転換電子収量法を用いて測定した EXAFS より求めた動径分布関数を、また、図 1 に、動径分布関数のピーク最大値($R=1.5 \text{ \AA}$)の合成時間依存性を併記して示す。動径分布関数のピーク強度は、 I_{ORR} と明白な相関があり、酸化時間 40 時間で極小を取る。この 1.5 \AA 付近のピークは、 $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 中の Ta の最近接酸素の配位数を表しているため、酸素還元能の高い触媒では、酸素欠陥が導入され、さらにその密度が高いことを示唆している[1, 2]。

この結果は、従来型の粒子径の大きな酸化物系触媒と一致しており、粒子径が大きく表面積の大きな触媒でも同様の活性点上で、同様のメカニズムで酸素還元反応が進行していることを示唆している。

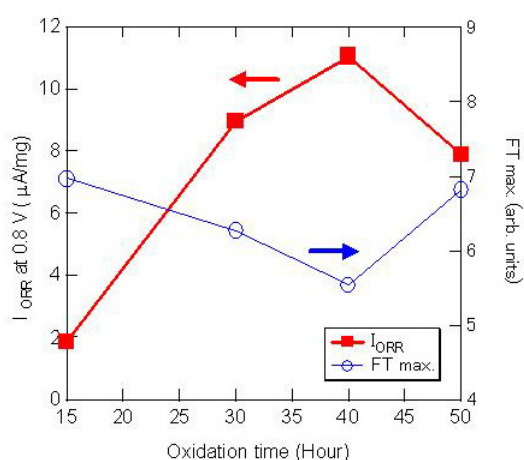


図 1. I_{ORR} と動径分布関数ピーク強度の酸化時間依存性

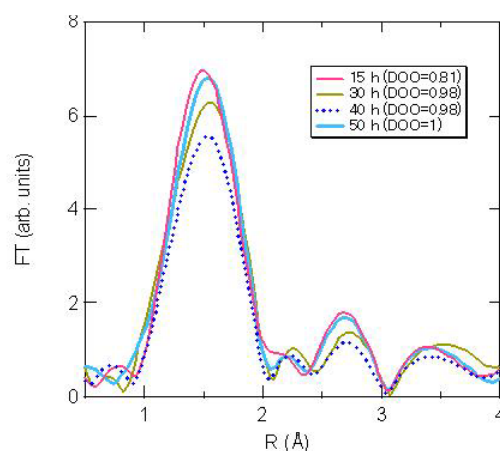


図 2. 異なる酸化時間で合成した触媒の Ta 周りの動径分布関数

今後の課題：

粒子径の小さな触媒でも、従来型の触媒と同様に酸素還元反応が進行していることが明らかになった。粒子径の小さな触媒で、より活性点密度を上げるプロセスの最適化を進めるとともに、このすべての活性点が有効に作用する電極構成を工夫する必要がある。

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(2010B1793).