

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, 松本 匡史^a, 大城 善郎^b, 石原 顕光^b
Hidetoto Imai^a, Masashi Matsumoto^a, Yoshiro Oki^b, and Akimitsu Ishihara^b

^a 日本電気 (株) ナノエレクトロニクス研究所,
^b 横浜国立大学

^aNano Electronics Res. Labs. NEC Corporation,
^bYokohama National University

タンタル炭窒素化合物を部分酸化することにより得られる高性能非白金系酸素還元触媒の酸素還元能発現メカニズムに関する情報を得るため、高分解能粉末 X 線回折測定を実施した。高い酸素還元能を示す触媒では、酸化物相の回折ピークに顕著な低角シフトが観測された。触媒活性点となりうる酸素欠陥サイトや酸素サイトの炭素置換などの導入により、結晶格子が全体として膨張する傾向があると考えられる。

キーワード： 燃料電池触媒、粉末 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、特に酸素吸着サイトと電子伝導性発現機構に関する構造上の情報を得るため、SPring-8で利用可能な高分解能粉末X線回折の測定を実施した。

実験：

タンタル酸化物系触媒は、タンタル炭窒素化合物を低酸素雰囲気中で加熱することにより合成した。加熱時間を調整することにより表面酸化度を変化させた触媒を合成し、触媒活性の異なる数種類の触媒を測定に用いた。粉末 X 線回折(XRD)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。また、部分酸化した粉末の XRD パターンにおける Ta₂O₅ (Orthorhombic) の 28.3° のピーク強度(I_{Ox})と TaCN (Cubic) の 34.9° のピーク強度(I_{CN})を用いて、DOO (Degree of Oxidation) = I_{Ox} / (I_{Ox} + I_{CN})を酸化の進行の度合いの指標とした。

結果および考察：

Fig.1 に酸素還元触媒能のあるタンタル酸化物 (DOO=0.63、0.61、0.96)と完全酸化物(DOO=1

の XRD (001 ピーク)を示す。明らかに、酸素還元能のある触媒については、低角にシフトが見られる。その他の回折線についてもほぼ同様な低角シフトが見られ、結晶格子がほぼ等方的に膨張していることが分かった。現在、酸化度の異なる触媒も含め、詳細なリートベルト解析を実施中であるが、触媒活性点として導入された酸素空孔や、酸素サイトの炭素置換などの影響によると考えられる。

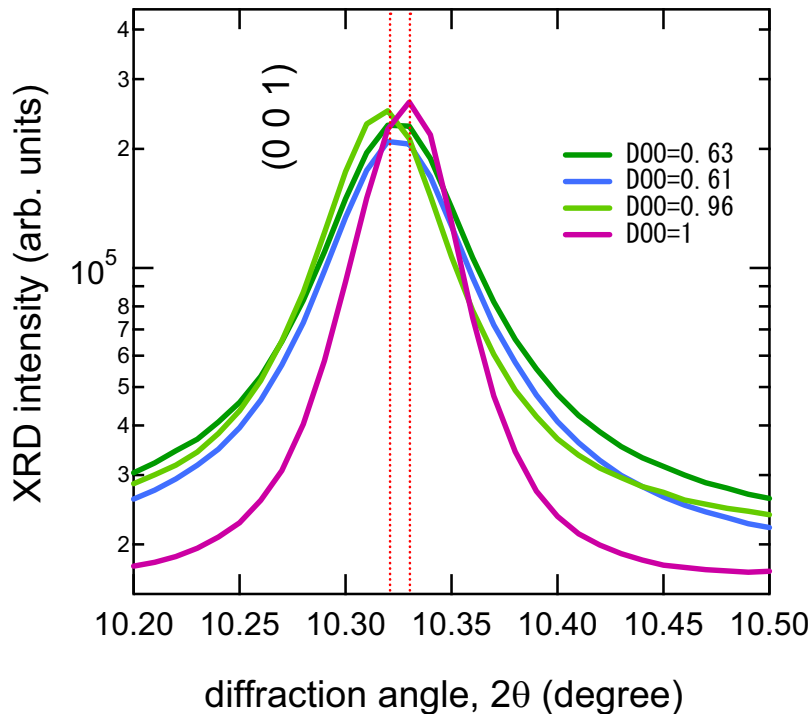


Fig.1 酸素還元触媒能のあるタンタル酸化物 (DOO=0.63、0.61、0.96) と完全酸化物 (DOO=1) の XRD パターン。(001 ピーク)

今後の課題：

SPring-8 の高輝度放射光を用いた高分解能粉末 X 線回折を用いることにより、酸素還元能を発現した酸化物に特徴的な回折線の低角シフトを見出した。今後、精密なリートベルト解析を行い酸素吸着サイト (=活性点) の特定が可能になる見通しである。タンタル以外の酸化物系触媒についても同様の傾向があるかどうか確認する必要がある。