

硬 X 線光電子分光測定による固体高分子形燃料電池に用いる酸化物系非白金酸素還元触媒の表面化学結合状態解析

HAXPES studies on transition-metal-oxides without platinum as oxygen reduction catalyst for polymer electrolyte fuel cells

石原 顕光^a, 田村 基子^a, 松本 匡史^b, 今井 英人^b, 太田 健一郎^a
Akimitsu Ishihara^a, Motoko Tamura^a, Masashi Matsumoto^b, Hideto Imai^b, Ken-ichiro Ota^a

^a国立大学法人 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白金代替材料として有望な、部分酸化したタンタル炭窒化物の硬 X 線光電子分光測定による表面化学結合状態解析を行った。その結果、タンタル炭窒化物の表面のわずかな酸化により、まず窒素が急激に抜けること、炭素はある程度表面近傍に存在しつづけ、それが酸素還元反応を継続的に進行させるための電子電導パスを与えている可能性があることが示唆された。

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の本格普及のために、著者らは、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[1-10]。具体的には、Ta 炭窒化物を出発物質とし、低酸素雰囲気中で熱処理を行うことにより、表面を部分酸化させ、炭窒化物を核に、酸化物を殻に持つ構造の触媒を作製した。そして、これらの部分酸化した炭窒化物粉末が高い酸素還元触媒能及び安定性を持つことを見出した。この酸素還元触媒能を支配する表面物性は未だ十分に明らかではなく、白金を凌駕する触媒の開発には、触媒能発現のメカニズムを解明することが必須である。

表面を部分酸化したタンタル炭窒化物は、ラボレベルでの XPS では、表面をわずかに酸化した状態で、すでに Ta₂O₅ として同定され、欠損も C や N も測定されていない。さらに高い活性を示す触媒の表面酸化層は 20nm~50nm に及ぶため、ラボの XPS では表面の一部しか観測できず真の触媒発現メカニズムを理解するには不十分である。また、電極触媒は電気伝導性を有することが必須であるが、酸化物層の下地として存在する TaC_xN_y 層の存在は電子伝導パスとして重要な役割をしていることも予想される。この下地の TaC_xN_y はラボレベルの XPS では到底測定できず、電極触媒としての評価が行えない。そのため、硬 X 線を用いた XPS (HAXPES) を用いて内部の電子状態に関する情報を得ることを目的とした。

実験：

TaC_{0.5}N_{0.5} を部分酸化して得られる粉末は、酸化の程度を制御することが可能である。部分酸化した粉末は、表面に酸化層、内部に炭窒化物層を持つコアシェル構造をとるので、その組成が特定できない。そのため、本稿では部分酸化した TaC_{0.5}N_{0.5} を Ta-CNO と表記した。まず、出発物質の TaC_{0.5}N_{0.5} と、それを徐々に部分酸化させた Ta-CNO 触媒を数種類作製し、表面酸化層の成長過程の変化を調べる。それによって、下地の TaC_xN_y 層の変化に関する情報を得た。また、ラボの XRD ではほぼ Ta₂O₅ と同定されるが、市販の Ta₂O₅ と異なり、高い酸素還元触媒能を持つ触媒を作製し、その表面酸化層の違いを詳細に検討した。具体的には各試料に対して 8keV の単色 X 線を照射し HAXPES 測定を行った。Ta、C、N、O の内殻光電子スペクトルを測定し、表面層内の化学結合状態分布を得た。

Ta-CNO に Ketjen Black を混合し、それをグラッシカーボン(GC:Φ=5.2 mm)上に約 2.0 mg 塗布して作用極とし、0.1 M 硫酸水溶液中 30°C で電気化学測定を行った。参照極には可逆水素電極(RHE)、対極には GC を用いた。N₂ 及び O₂ 雰囲気において 5 mV s⁻¹、0.2-1.2 V の範囲で Slow Scan

Voltammetry を行い、酸素還元電流密度 i_{ORR} ($i_{ORR} = i_{O_2} - i_{N_2}$) を求め、酸素還元開始電位 E_{ORR} (at $i_{ORR} = -0.2 \mu Acm^{-2}$) を評価した。電流密度は幾何面積基準とした。結晶構造は XRD で調べ、部分酸化した粉末の XRD パターンにおける Ta_2O_5 (Orthorhombic) の 28.3° のピーク強度 (I_{Ox}) と TaC_xN_y (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 Ta-CNO の DOO と E_{ORR} の関係を示した。Fig.1 から明らかなように、出発物質である $Ta_{0.5}N_{0.5}$ からのわずかな酸化により、 E_{ORR} は飛躍的に上昇する。そして E_{ORR} は DOO にほぼ依存せずに DOO=0.97 というほとんど完全酸化に近い状態まで 0.85 V 以上の高い値をとる。このことは、触媒活性を持つ、酸化物をベースとした化合物はわずかな酸化により表面に生成し、その後内部への酸化の進行によらず、表面に存在し続けることを意味している。XAFS やイオン化ポテンシャルの測定から、活性サイトは表面酸化物層の酸素欠損ではないかと予想している。

Fig.2 に DOO が 0.46 までの Ta-CNO 粉末の C1s の変化を示す。DOO=0 の出発物質では、炭化物に由来するピークが観察された。さらに、DOO=0.15 程度までそのピークが観察された。通常のラボの XPS では DOO>0 ではほぼこのピークは観察されない。今回の測定では、表面からおよそ 20nm 程度の深さまで検出されると考えられるが、この領域に炭素が存在していることを明瞭に示している。実際に酸素吸着サイトとなり、酸素還元反応の活性サイトとなるのは、酸化物を形成している表面であり、酸化物層の酸素欠損であると予想しているが、酸素還元反応のような電気化学反応を継続して進行させるためには、反応の進行とともに電子を継続的に供給するパスが必要である。表面近傍に存在する C は、そのような電子電導パスを形成している可能性がある。

Fig.3 に N1s のスペクトルを示す。C1s と異なり、DOO=0.07 という極めてごく微量の酸化でも、すでにシグナルは減少している。これらのことから、 $Ta_{0.5}N_{0.5}$ の酸化により、まず N が優先して抜け、ついで C が抜けていくことがわかった。Fig.1 より、酸素還元活性が飛躍的に向上するのは、DOO が 0.05 程度の酸化で十分である。その DOO が 0.05 でほぼ表面近傍の N が抜けることは、N が抜けることにより、酸化物層内に酸素欠損を生成している可能性も示してい

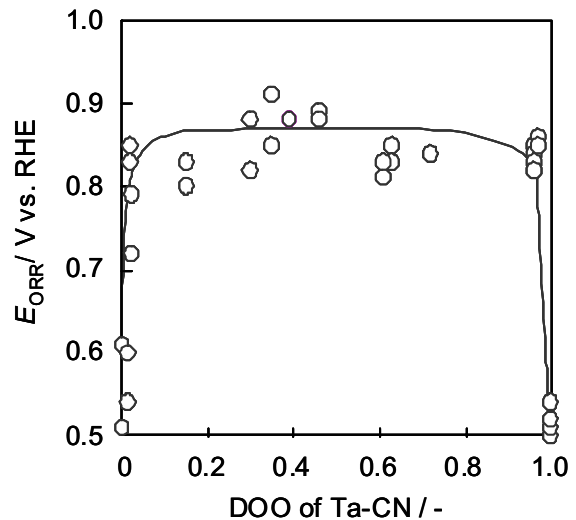


Fig.1 Relationship between DOO of Ta-CNO and E_{ORR} .

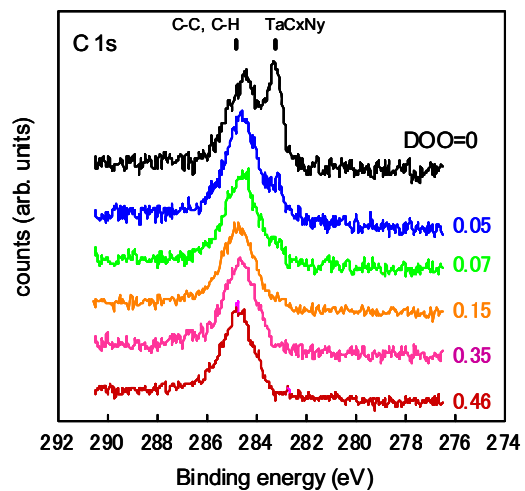


Fig.2 C1s HAXPES of Ta-CNO with different oxidation state.

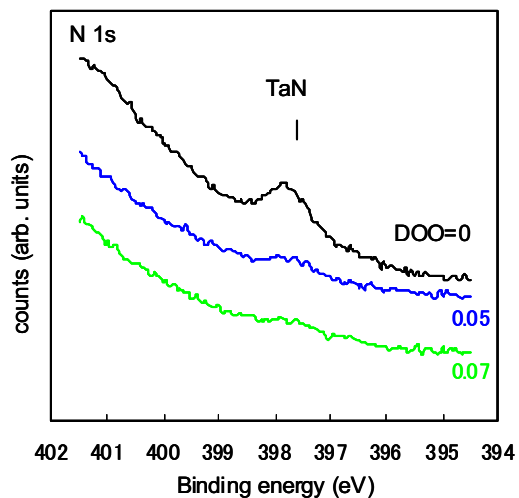


Fig.3 N1s HAXPES of Ta-CNO with different oxidation state.

ると考えられる。酸化の進行に伴う C や N の減少と、酸素欠損との相関は、今後の重要な課題である。

Fig.4 に Ta3d スペクトルを示す。Ta に関しては、DOO が 0.46 とかなり酸化の進行した状態であっても表面 20 nm 程度には、炭化物に基づくピークが観察される。表面の酸化層は、酸素還元触媒能を有するために、酸素分子の吸着サイトが必ず存在するはずである。今後さらに解析を進め、触媒能に与える因子の解明を行っていく予定である。

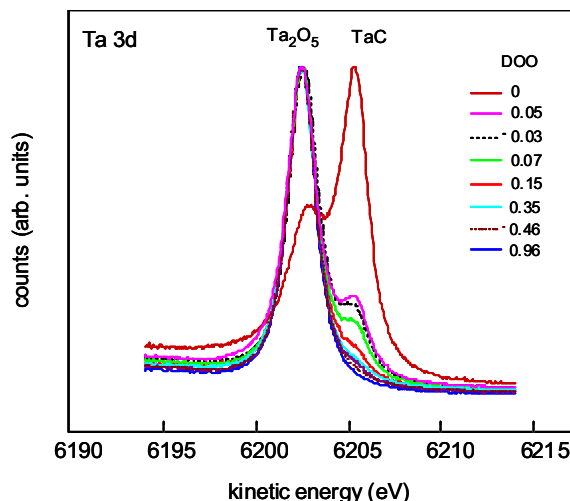


Fig.4 Ta3d HAXPES of Ta-CNO with different oxidation state.

今後の課題：

高い酸素還元触媒能を持ち、固体高分子形燃料電池用非白金触媒として有望である、部分酸化したタンタル炭窒化物の酸素還元触媒能の発現機構を解明するために、HAXPES を用いた化学状態解析を行った。通常のラボの XPS では観察されなかった、酸化に伴う C の減少の様子が明確に観察された。また、N は C よりもより早く優先的に抜けることも明らかとなった。今後は、それらの元素の減少と、酸素吸着サイトと推定される酸化層の酸素欠損の生成との相関を検討することが重要である。また、活性サイトとして予想している酸素欠損の存在を実証するデータを得ることが重要である。そのことによって、さらに、触媒能を発現する酸素欠損を密度高く有する粉末触媒を作製する指針を提示したいと考えている。

参考文献：

- [1] A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda and K. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A201 (2005).
- [2] S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B362 (2007).
- [3] A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B400 (2008).
- [4] A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 53, 5442 (2008).
- [5] K.-D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.*, 12, B158 (2009).
- [6] A. Kikuchi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Chem. Lett.*, 38 1184 (2009).
- [7] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim Acta*, 55, 1239 (2010).
- [8] A. Ishihara, M. Tamura, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, in press.
- [9] A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, in press.
- [10] H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara, M. Tamura, and K. Ota, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 191905 (2010)