

# In situ XAFS 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

## XAFS studies on non-precious metal electrocatalysts

石原 顕光<sup>a</sup>, 大城 善郎<sup>a</sup>, 鈴木 仁崇<sup>a</sup>, 松本 匡史<sup>b</sup>, 今井 英人<sup>b</sup>  
Akimitsu Ishihara<sup>a</sup>, Yoshiro Ohgi<sup>a</sup>, Hitoshi Suzuki<sup>a</sup>, Masashi Matsumoto<sup>b</sup>, Hideto Imai<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 横浜国立大学, <sup>b</sup> 日本電気株式会社  
<sup>a</sup>Yokohama National University, <sup>b</sup>NEC 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ジルコニウム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。ジルコニウム炭窒化物の部分酸化とともに、Zr 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ジルコニウム炭窒化物では、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、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り、さらに、白金の資源埋蔵量から考えても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。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[1-5]。具体的には、非酸化物である ZrCN を出発物質とし、表面を部分酸化させることで、ZrCN を核に、ZrOx 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 ZrCN-ZrOx 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 1.05 V に対し、ZrCN-ZrOx は最高 0.93 V 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、ZrCN-ZrOx 系触媒の活性サイトを特定するため Zr K 吸収端の透過 XAFS 測定を行い、Zr 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。

ZrCN-ZrOx 系触媒の活性サイトを特定するため、触媒能の異なった ZrCN-ZrOx 系粉末触媒を作製し、それらの Zr K 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 ZrCN 粉末を用いて、微量の酸素ガスを含む窒素ガス雰囲気中、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、ZrCN-ZrOx 系触媒の出発物質である ZrCN 粉末、完全酸化物である ZrO<sub>2</sub>などを測定した。測定は Zr K 吸収端の透過 XAFS 測定を行った。

### 実験：

ZrCN-ZrOx 系触媒の活性サイトを特定するため、触媒能の異なった ZrCN-ZrOx 系粉末触媒を作製し、それらの Zr K 吸収端の透過 XAFS 測定を行った。ZrCN 粉末を出発物質として、微量の酸素ガスを含む窒素ガス雰囲気中、熱処理を行い、部分酸化させた電極触媒を得た。熱処理時間を変化させたサンプルと酸素分圧を変化させたサンプルを作製し、評価した。また、参照物質として、ZrCN-ZrOx 系触媒の出発物質である ZrCN 粉末、完全酸化物である ZrO<sub>2</sub>などを測定した。

## 結果および考察：

EXAFS 動径分布関数シミュレーションを行った結果、出発物質の ZrCN では、2.8~3 Å 付近に Zr-Zr のピーク、1.8~2 Å 付近に Zr-C あるいは Zr-N に基づくピークがあり、monoclinic の ZrO<sub>2</sub> では 3.3 Å 付近に Zr-Zr のピーク、1.5~1.9 Å 付近に Zr-O に基づくピークが存在することが明らかとなった。したがって、酸化過程を EXAFS で解析すると、(1)1.8~2 Å (Zr-C, N) のピークは、短いほうへシフト (Zr-O, 1.5~1.9 Å) 及び(2)2.8~3 Å (Zr-C, N 中の Zr-Zr) のピークは、長いほうへシフト (3.3 Å、ZrO<sub>2</sub> 中の Zr-Zr) すると予想される。

図 1 に、部分酸化処理時間を変化させた ZrCN-ZrO<sub>x</sub> 系触媒の EXAFS 解析結果を示す。酸化にとまない、2 Å 付近のピークは、短いほうへ、3 Å 付近のピークは、長いほうへシフトしている。このことから、シミュレーションの結果から予想されるように、酸素の進行に伴い ZrCN が ZrO<sub>2</sub> へ局所的にも酸化されている様子が伺えた。このように XAFS 測定により、部分酸化時間の変化による構造変化が明確に捉えられた。特に、わずかな酸化処理時間であっても、構造が大きく変化していることが明らかとなった。酸素還元触媒能は、わずかな酸化により、飛躍的に向上することがわかっており、その相関を解明することが必要である。

図 2 に酸素分圧を変化させて作製した ZrCN-ZrO<sub>x</sub> 系触媒の EXAFS 解析結果を示す。図中の数字は酸素分圧を示しており、-02 は  $PO_2=10^{-2}$  atm を示す。図 1 の場合と同様に、酸化にとまない、2 Å 付近のピークは、短いほうへ、3 Å 付近のピークは、長いほうへシフトすることがわかる。このように部分酸化の進行に伴う局所構造の変化を捉えられることが明らかとなった。酸化の程度の違いによって、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 ZrCN-ZrO<sub>x</sub> 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。

## 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] Y. Ohgi, A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *Chem. Lett.*, 37, 608 (2008).

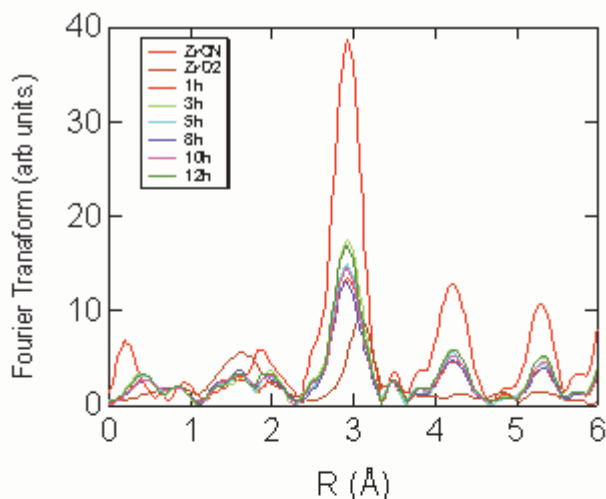


図1 部分酸化処理時間を変化させて作製した ZrCN-ZrO<sub>x</sub> サンプルの Zr K 吸収端 EXAFS のフーリエスペクトル

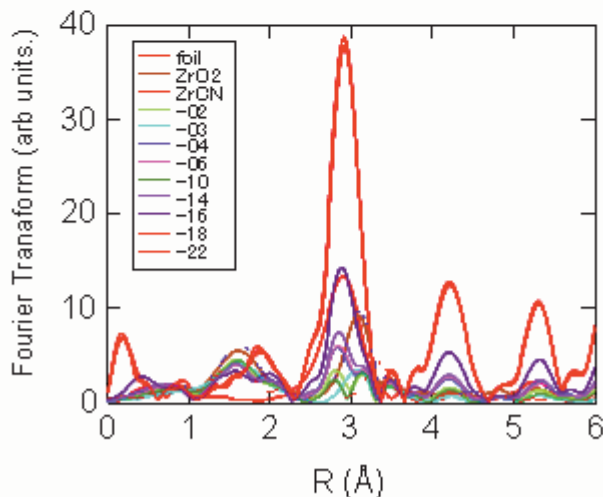


図2 酸素分圧を変化させて作製した ZrCN-ZrO<sub>x</sub> サンプルの Zr K 吸収端 EXAFS のフーリエスペクトル