

固体高分子形燃料電池に用いる Nb 酸化物をベースとした
非白金酸素還元触媒の XAFS 局所構造解析
XAFS studies of niobium oxide-based compounds
as non- platinum electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cell

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ニオブ炭窒化物の XAFS 局所構造解析を行った。触媒粉末粒子全体の情報を得る透過法と、表面近傍の情報が得られる転換電子収量法を用いて、内部と表面の情報を分離して得ることを試みた。その結果、転換電子収量法を用いれば、表面近傍の情報を得ることができ、それから得られる情報は触媒能と良い相関があることがわかった。また、酸素還元触媒能を持つ、部分酸化したニオブ炭窒化物は、XRD ではほぼ完全酸化物 Nb₂O₅ と同定されるが、局所的な構造は大きく異なっており、酸素欠損の存在が示唆された。

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(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、PEFC は空気極での酸素還元過電圧が大きく、エネルギー変換効率の大幅な低下を招いている。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、白金の推定資源埋蔵量は 39000 トンにすぎず、このままでは燃料電池自動車は主流になりえない。PEFC の本格普及のためには、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酸素還元触媒の実現という革新的なブレイクスルーが待望されている。

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[1-6]。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。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。

そこで、Ta と同属で、資源量が Ta よりも一桁大きな Nb に注目し、Ta を超える触媒能を持たせることを試みてきた。その結果、Nb も Ta に匹敵する触媒能を持つことを明らかにした。さらなる高出力化のためには、活性点を特定し、高密度化を図ることが必要である。そこで、Nb 酸化物をベースとした化合物の酸素還元触媒能を発現する構造を絞り込むことを目的として実験を行った。

実験：

NbC_{0.5}N_{0.5}を出発物質として、10⁻⁴あるいは 10⁻³ atm の酸素を含む N₂ ガスを 100 cm³ min⁻¹ でフローさせたチューブ式電気炉を用い、900°C で保持時間を変化させ、部分酸化処理を行った。XRD により、得られた試料の結晶構造を調べた。また Nb K 吸収端の透過法 XAFS 測定を行った。参照物質として、出発物質である NbC_{0.5}N_{0.5} 粉末、NbC、NbN、完全酸化物である Nb₂O₅ を測定した。しかし、粒子径がマイクロオーダーと非常に大きいため、透過法ではほとんど内部の情報しか得られず、触媒能の本質である表面情報を得ることが困難である。そこで、透過法に加えて転

換電子収量法も用いて表面層の情報を抽出することを試み、両者を比較した。

三電極式セルを用い 0.1 mol dm⁻³ 硫酸水溶液中、30°Cで電気化学測定を行った。作用極は、粉末触媒 2.8 mg を φ=5.2 mm のグラッシカーボン上に塗布、さらに希釈 Nafion®溶液を塗布して作製した。1.0-0.2 V の範囲において走査速度 5 mV s⁻¹ で Slow Scan Voltammetry を行った。電流密度は幾何面積基準とし、酸素雰囲気から窒素雰囲気の電流密度を引いて酸素還元電流密度 i_{ORR} とした。参照極には可逆水素電極 (RHE) を用いた。酸素還元触媒能の評価の指標として、 i_{ORR} が -0.2 μA cm⁻² のときの電位を酸素還元開始電位 E_{ORR} 及び 0.6 V vs RHE での電流密度を用いた。

結果および考察：

Fig.1 に、NbC_{0.5}N_{0.5} を出発物質として、900°Cでの部分酸化処理の時間を変化させた試料の XRD 回折パターンを示す。Fig.1 において最下部が出発物質であり、上部ほど O₂ 分圧 10⁻⁴ atm での保持時間が長い。最上部は O₂ 分圧 10⁻³ atm である。酸化が進行するにつれて、Nb₂O₅ のピークが成長することがわかる。ここで、NbC_{0.5}N_{0.5} 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 NbC_{0.5}N_{0.5} の最強ピーク強度である 2θ≃35° のピーク強度 I [NbCN] と、Nb₂O₅ の最強ピーク強度である 2θ≃28.3° のピーク強度 I [Nb₂O₅] を用いて、次式で定義した。

$$\text{DOO} = I[\text{Nb}_2\text{O}_5] / (I[\text{NbCN}] + I[\text{Nb}_2\text{O}_5]) \quad (1)$$

(1)式より、DOO 値は NbC_{0.5}N_{0.5} では 0、Nb₂O₅ では 1 となる。Fig.1 より、保持時間が長いほど DOO が増大し、酸化が進むことがわかる。また O₂ 分圧が一桁高い 10⁻³ atm の場合はほぼ完全に酸化が進行することがわかる。SEM 観察により、粉末粒子の粒子径は、いずれもおおよそマイクロオーダーであることを確認した。

Fig.2(a)に KB を 7wt%混合した触媒の DOO と酸素還元開始電位 E_{ORR} の関係を、(b)に 0.6V での酸素還元電流密度と DOO の関係を示す。出発物質 NbC_{0.5}N_{0.5} (DOO=0)の E_{ORR} は 0.6 V であり、活性は低い。また、完全酸化物 Nb₂O₅ (DOO=1)の場合も酸素還元触媒能が低い。それに対して、部分酸化した触媒では、DOO が 0 からわずかに 0.05 に増加するにつれて、0.25 V におよぶ飛躍的な E_{ORR} の向上が観察された。さらに DOO が 0.05 以上では、 E_{ORR} が 0.85 V 以上の高い値をとった。すなわち、ある程度の部分酸化が進行すれば、高い触媒能を持つようになると考えられる。電流値に関しては、0.15 付近で極大をとる。これは、活性サイトの密度がこの付近で極大となるためと考えられる。

Fig.3(a)及び(b)に酸化の程度の異なる Nb-CNO 粉末の透過法及び転換電子収量法の Nb K 吸収端 XANES スペクトルを示す。図中に DOO も示した。透過法で得られた XANES

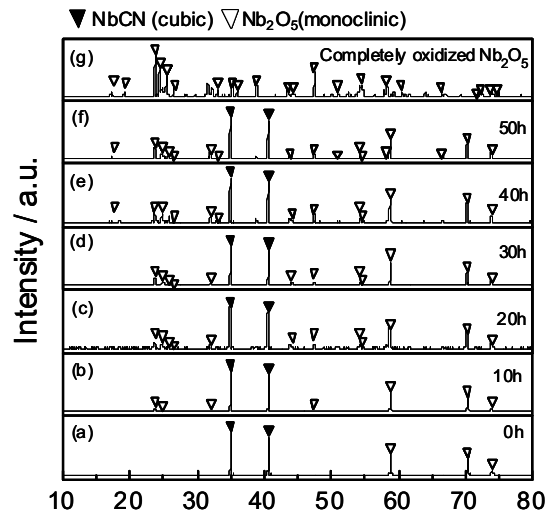


Fig.1 XRD patterns of partially oxidized NbC_{0.5}N_{0.5} with different heat treatment time.

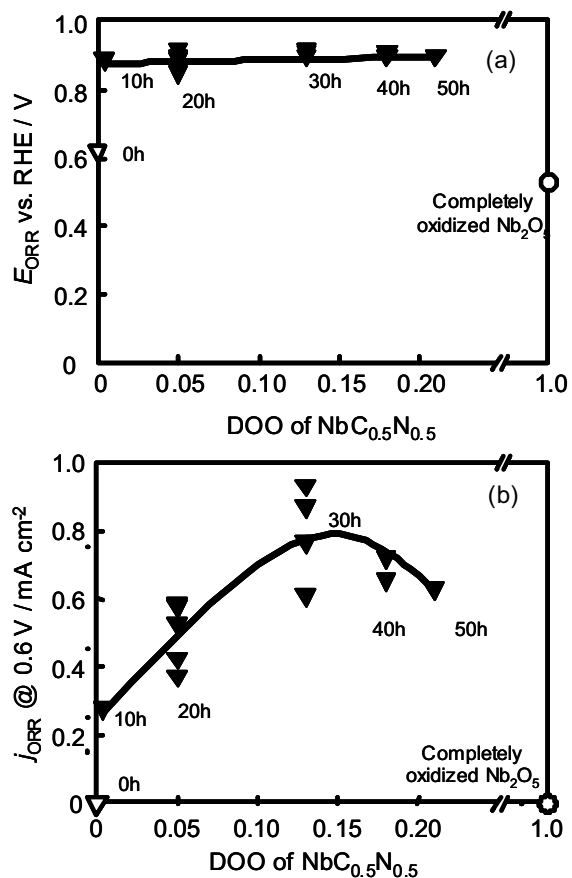


Fig.2 Dependence of (a) E_{ORR} and (b) i_{ORR} at 0.6 V on degree of oxidation.

スペクトルは、DOO とともに連続的に変化しており、よい相関を示している。これは DOO を定義する XRD 及び透過法 XAFS はいずれも粒子全体の情報を与えるため両者は良い相関を示すのである。それに対して、転換電子収量法で得られた XANES スペクトルは、DOO のわずかな増加で急激に変化し、DOO が 0.18 以上ではほとんど変化しない。Nb では、転換電子収量法による検出深さはおよそ 200nm 程度と見積られる。したがって、表面近傍 200nm 程度はわずかな DOO の増加でほとんど酸化してしまい、その後は DOO が増加しても表面状態はほとんど変化しないことを意味している。Fig.2 に示したように、電気化学的に評価した酸素還元触媒能は、表面状態を反映するため、転換電子収量法の結果とよく対応しており、このことから転換電子収量法で、触媒反応に最も重要な表面近傍の測定が可能であることが示された。

DOO が 0.2 に近い粉末の表面は酸化物が形成していると考えられるが、その動径分布関数は、完全酸化物とは異なっていた。実際にイオン化ポテンシャルを測定すると、完全酸化物よりも 0.5 eV 程度低い値をとる。これらを考えると、表面近傍に酸素欠損が存在すると考えられ、その酸素欠損が酸素分子の吸着サイトとして機能し、酸素還元触媒能を発現させているものと考えられる。しかしながら、ニオブ酸化物の構造は複雑であり、結晶格子内の酸素欠損の場所を特定するには到っていない。

今後の課題：

部分酸化したニオブ炭窒化物が、高い酸素還元触媒能を持ち、PEFC 用非白金触媒として有望であることを示した。その触媒能を発現させる局所構造を議論するために、XAFS 測定を行った。特に、粒子全体の情報が得られる透過法とともに、表面近傍の情報が得られる転換電子収量法も試みた。その結果、透過法と転換電子収量法を組み合わせることにより、触媒粒子全体の情報と表面近傍の情報を区別して得られることが明らかとなった。転換電子収量法から得られるスペクトルは、酸素還元触媒能と良い相関を示し、触媒能の発現に寄与する表面近傍の情報が選択的に得られた。触媒活性を持つ触媒粉末の表面は、酸化状態にあるが、その動径分布関数は完全酸化物と異なっており、酸素欠損の存在を予想させた。しかしながら、ニオブ酸化物は複雑な構造をしており、酸素欠損の部位を特定することが困難な状況にある。今後は、さらに詳細な検討を行うことにより、酸素欠損を特定し、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, M. Tamura, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, in press.
- [5] A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, in press.
- [6] H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara, M. Tamura, and K. Ota, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 191905 (2010).

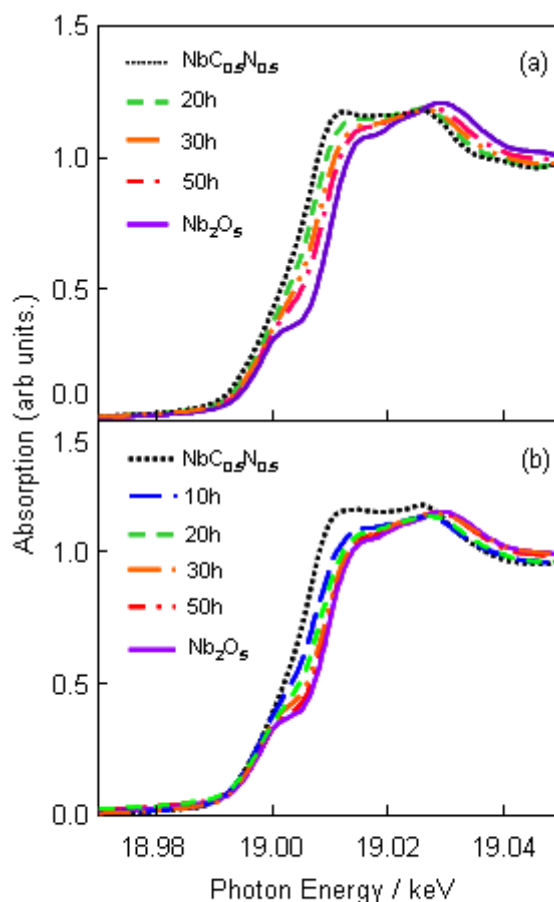


Fig.3 (a)XANES spectra taken in transmission mode. (b)CEY-XAS XANES spectra.