

固体高分子形燃料電池の本格普及に向けた脱白金酸素還元触媒への展望 Prospect of Non-Platinum Electrocatalysts toward Oxygen Reduction Reaction for Polymer Electrolyte Fuel Cell

太田 健一郎・石原 顕光

Ken-ichiro OTA and Akimitsu ISHIHARA

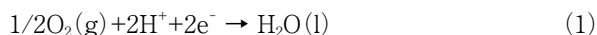
横浜国立大学グリーン水素研究センター

Green Hydrogen Research Center, Yokohama National University

1. はじめに

地球規模での環境問題を背景に、水素エネルギーが注目されている。とくに、燃料の水素が、空気中の酸素と反応して水を生成する際に放出する化学エネルギーを、電気エネルギーに直接変換するデバイスとして、燃料電池が期待されている。燃料電池にはいくつかの種類があるが、中でも固体高分子電解質膜を用いる固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC) は、①理論エネルギー変換効率が高い、②NO_xを排出しない、③低温作動のため、起動・停止が容易である、④電池構造の柔軟な設計が可能で、小型化も容易である、⑤騒音・振動が少ないなどの長所をもつ。そのため、PEFCは自動車などの移動用および小型コジェネレーション用電源として、また携帯用のマイクロ燃料電池としても活発な研究開発がなされている。

PEFCでは燃料極で水素などの燃料の酸化反応、酸素極で酸素還元反応が同時に進行する。



(1) 式の酸素還元反応は、反応過電圧が非常に大きく、エネルギー変換効率の大幅な低下を招いている。現在では酸素還元触媒として、白金や白金合金が用いられている。しかし、万能触媒と呼ばれる白金でさえ、その酸素還元触媒能は十分ではなく、室温での理論電圧1.23Vのうち0.3V程度の過電圧を生じている。環境負荷の低減を目的とするPEFCでは、この酸素還元過電圧の減少が必須であり、白金を超える新しい触媒が求められている。

また、PEFCの本格普及を考えると、白金の資源量

も大きな問題である。白金の推定埋蔵量はおよそ39000tと見積られている¹⁾。一方、例えば現状では100kW級の燃料電池車におよそ100gの白金が使用されていると思われる。とくに酸性であり、かつ酸素の存在により激しい腐食環境となる酸素還元触媒の利用量が多く、全ての白金を燃料電池車に使用しても、4億台弱程度しか製造できない。すでに世界には9億台弱の自動車車両があり、現状の使用量では、燃料電池車は到底主流になれない。そのため、白金の高分散化および遷移金属との合金化により、白金使用量の低減が試みられてきたが近年、カソードの白金触媒の溶解劣化が問題となってきており、使用量の低減には限界があるように思われる。このような状況を鑑み、安定で高活性な白金代替触媒の研究開発が、これまで以上に強く求められている。室温付近での非白金酸素還元触媒としてはこれまで数多くの取り組みがあるが、主要なものとして遷移金属錯体とカルコゲン化合物が系統的に研究されている。

2. 非白金酸素還元触媒のこれまでの研究

2.1 遷移金属錯体系

1964年にR. Jasinski²⁾がアルカリ電解質中でコバルトフタロシアニンのカソード触媒への適用性を検討して以来、鉄、コバルトなどの金属ポルフィリンおよびフタロシアニンなどの大環状金属錯体の酸素還元特性は広く調べられてきた³⁾。そして、2個の金属原子間に酸素が架橋配位したμ-パーオキソ構造の形成が活性向上に重要であることが解明されてきた。また、安定性を向上させるための高分子化や熱処理が有効で

あることが示されてきた³⁾。最近では、白金触媒に匹敵する電池特性を示す触媒も開発されている。また、金属を酸で溶解除去しても、活性は低下しないとの報告もなされ、カーボンと窒素の相互作用によって触媒能が発現するともいわれている⁴⁾。しかしながら、酸性・酸化性雰囲気での安定性は根本的な問題であり、今後はさらなる触媒能の向上や、触媒担体への高分散化さらに耐久性の改善などが検討課題となる。

2.2 カルコゲン化合物系

1986年に、N. A. Vanteらは、 $\text{Mo}_{0.42}\text{Ru}_{1.8}\text{Se}_8$ が酸性電解質中で優れた酸素還元触媒能を持つことを見出した⁵⁾。Moは酸素分子を吸着させ、Ruが還元反応の活性中心となり、SeはRuの電子状態や近傍の構造を変化させると考えられている⁶⁾。MoRuSeのほかにもRh, Os, R, Irなどを含む化合物が検討されてきた。これらの化合物はメタノールに対して不活性である場合が多いため、直接メタノール形燃料電池用カソード触媒としての利用も検討されている。このようなカルコゲン化合物も、カソード雰囲気下では本質的に酸化物が安定であり、安定性が本質的な問題として存在する。

筆者らは最近、4および5族遷移金属を中心とした化合物 (TaON , TaCN , ZrON , ZrO_{2-x} , TiON , TiO_{2-x} , TaCN(O) , WC+Ta , CrCN , NbCNO , ZrCNO) が酸性電解質中で安定であり、かつ酸素還元触媒能をもつことを見出してきた^{7)~11)}。いまだ触媒能は白金に及ばず、また酸素還元メカニズムや活性点についても十分に解明できていないが、酸素還元触媒能に影響を与える因子が徐々に明らかになってきた。本稿では以降、それらの安定性、触媒設計の方法、そして部分酸化したタンタル炭窒化物粉末触媒に関して得られた最新の知見を紹介したい。

3. 4 および 5 族遷移金属酸化物を中心とした新しい非白金酸素還元触媒の開発

3.1 安定性評価

PEFCの電解質であるプロトン交換膜は酸性であり、さらに酸素極は酸化雰囲気になるので、白金などの貴金属触媒でも表面は酸化物で被覆されてしまう。酸化物は、酸性電解質に溶解するため、酸性かつ酸化性のPEFCの酸素極雰囲気は非常に厳しい腐食環境になる。そのため作動条件によっては白金でも溶解が進み、金属錯体やカルコゲン化合物は本質的に不安定

表1 種々の方法で作製した非白金触媒の 0.1mol dm^{-3} H_2SO_4 、 30°C 、大気雰囲気での溶解度

触媒	作製方法	溶解度/ $\mu\text{mol dm}^{-3}$
TaO_xN_y (粉末)	Ta_2O_5 の NH_3 での窒化	0.33
TaO_xN_y (薄膜)	反応性スパッタ	0.20
ZrO_xN_y (薄膜)	反応性スパッタ	0.041
TiO_{2-x} (板)	酸化熱処理	0.36
Pt black (粉末)		0.56

で、溶解あるいは酸化物に変化する。筆者らは、新規酸素還元触媒の開発にあたり、まず安定性が重要であると考えた。そして、最終的に酸化物が安定となるので、酸化物が安定な元素に着目することにした。バルブメタルとして知られている4および5族元素は強固な酸化物を生成し、酸性・酸化性雰囲気においても安定であると考えられる。そこで、まずは大気開放下、酸性電解質中での溶解度を安定性の指標とした評価を試みた。表1に、いくつかの方法で作製した4および5族の酸化物を中心とした新規触媒および白金黒の 0.1mol dm^{-3} 硫酸溶液中 30°C 、大気開放下における溶解度を示す。新規触媒の溶解度はいずれも小さく、白金と比較してもこれらの触媒は酸性電解質中、大気雰囲気ですべて十分な化学的安定性を持つといえる。

3.2 酸化物の表面修飾の方法⁷⁾

筆者らは、現段階で、酸化物表面を制御する手段を、次の4つの方法に分類している⁷⁾。

- ①活性点の安定酸化物による被覆⁸⁾
- ②窒素ドーピングによる酸素原子の置換⁹⁾
- ③酸素欠損の導入¹⁰⁾
- ④炭窒化物の部分酸化¹¹⁾

現在はおもに、②~④の手法を用いて、触媒作製を行っている。以下、④の方法で作製したタンタル化合物の粉末触媒について紹介する。

3.3 部分酸化した $\text{TaC}_{0.52}\text{N}_{0.48}$ 粉末触媒¹¹⁾

タンタルが最高酸化状態にある Ta_2O_5 は 4.3eV のバンドギャップを持ち¹²⁾、価電子帯電子の上端エネルギー準位は 3.4V vs. SHE である¹²⁾。そして、 Ta_2O_5 のフェルミ準位は、およそ 0.0V vs. SHE である¹³⁾。電極-

電解質界面で進行する酸化還元反応は、フェルミ準位近傍の、電極内電子の状態密度分布と酸化還元反応に関与する電子の状態密度分布の積に係る。したがって、フェルミ準位と価電子帯の上端エネルギー準位が3eV以上も離れており、フェルミ準位近傍に反応に関与できる電子がほとんど存在しない、 Ta_2O_5 では酸素還元反応は進行しない。そのため、他の元素のドーピングや表面欠陥の導入などにより、電極内電子の状態密度分布を変化させる必要がある。筆者らは、非酸化物を出発物質とし酸化の度を制御して、触媒を作製することを試みてきた。具体的には、出発物質として $TaC_{0.58}N_{0.42}$ を用い、微量の酸素を含む雰囲気での熱処理により、部分酸化した触媒（Ta-CNO と表記する）を作製した。

図1に、出発物質の $TaC_{0.58}N_{0.42}$ 、それを部分酸化して作製した Ta-CNO および完全酸化物 Ta_2O_5 の XRD 回折パターンを示す。TaC と TaN はともに岩塩型の結晶構造をとり完全に固溶する。 $TaC_{0.58}N_{0.42}$ のピークはそれらの間に位置する。部分酸化をあまり進めなければ、炭窒化合物と酸化物のピークが同時に観察されるが、図1に示した Ta-CNO は、炭窒化合物のピークがほとんど観察されず、酸化がかなり進行していることがわかる。しかし、この Ta-CNO は黒色であり、 Ta_2O_5 の白色とは異なっている。このように通常の XRD では Ta_2O_5 に類似している Ta-CNO と Ta_2O_5 の違いを詳細に検討した。

電気化学評価に際して、Ta-CNO も XRD より酸化

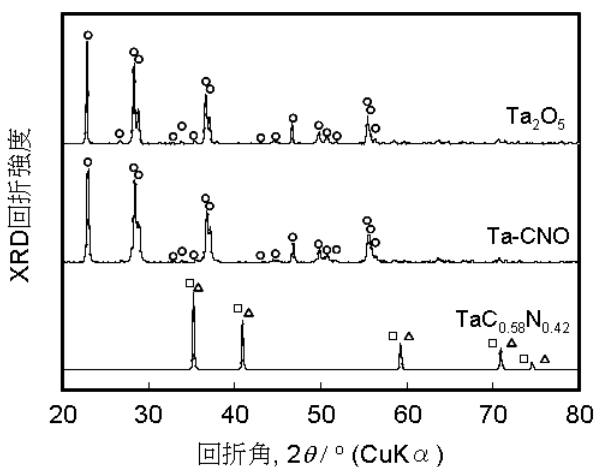


図1 $TaC_{0.52}N_{0.48}$ 、Ta-CNO 及び Ta_2O_5 の X 線回折パターン

□: TaC (JCPDS: 35-0801), △: TaN (JCPDS: 49-1283),
○: Ta_2O_5 (JCPDS: 25-0922)

物相が主であるから、集電が困難になると考え、カーボンブラックとの混合粉末触媒とし、電極を作製して評価した。なお、本稿では、電流密度は幾何面積基準、電極電位は可逆水素電極 (Reversible Hydrogen Electrode: PEFC ではほぼ燃料極の平衡電極電位に等しい) 基準で表示した。図2にカーボンブラックを7wt% 混合した Ta-CNO と Ta_2O_5 の酸素還元反応の電流密度-電位曲線を示す。より高い電位から酸素還元電流が流れるほうが高活性である。完全酸化物 Ta_2O_5 であれば、電子構造から考えて酸素還元触媒能を持たないはずであり、実際に図から明らかのように Ta_2O_5 の触媒能はきわめて低い。それに対して、Ta-CNO では0.8V 以上から酸素還元電流が観察され、はるかに高い活性を持つことがわかる。このことは、Ta-CNO の表面には、酸素還元反応の活性サイトとなる、C や N の残留あるいは酸素欠損が生成していることが推定される。

現状では、Ta-CNO 粉末の粒子径は、ミクロンあるいはサブミクロンオーダーと大きい。触媒反応は表面層の状態の影響を大きく受けるため、内部の状態と分離して評価・検討することが好ましい。しかしながら、表面敏感な XPS では、Ta-CNO と完全酸化物である Ta_2O_5 との間の相違は観察されず、触媒能の大きな違いを説明できなかった¹¹⁾。そこで、筆者らは、転換電子収量法というオージェ電子を用いた表面敏感な X 線吸収分光法を、放射光を用いて実施し、触媒粉末表面の結晶構造および電子状態の分析に成功した¹⁴⁾。

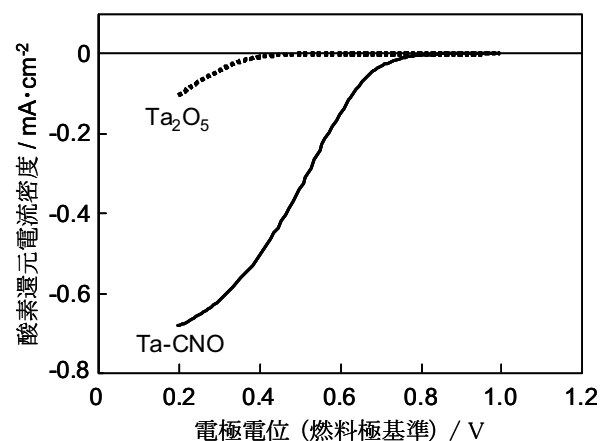


図2 Ta-CNO と Ta_2O_5 の酸素還元反応の電流密度-電位曲線 (カーボンブラック: 7wt% 混合, 0.1M H_2SO_4 , 30°C)

図3に、Ta-CNOとTa₂O₅の転換電子収量法を用いたXANESスペクトルを示す。ここで測定したTa-L₃吸収端は、Ta-LMMのオージェ過程に対応する。この転換電子収量法の測定深さは、28.5 nmと見積もられた¹⁴⁾。Ta-L₃吸収端のXANESスペクトルの吸収強度は、タンタル5d軌道の空準位数の減少とともに減少する。図3において、Ta-CNOは、明らかにTa₂O₅よりも吸収強度が減少している。このことは、Ta-CNOは、タンタル5dバンドの一部が電子で占有されていることを意味する。つぎに、同じ転換電子収量法を用いたTa-L₃吸収端のEXAFSスペクトルから求めた、Ta-CNOとTa₂O₅の動径分布関数を図4に示した。0.16 nm付近のピークは、Ta-Oの第一近接に対

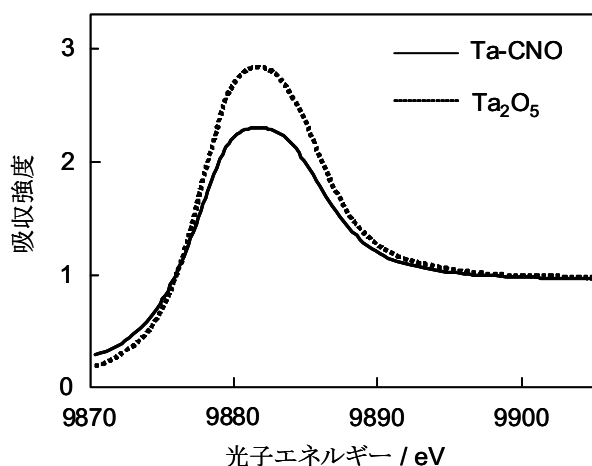


図3 Ta-CNOとTa₂O₅の転換電子収量法を用いたXANESスペクトル

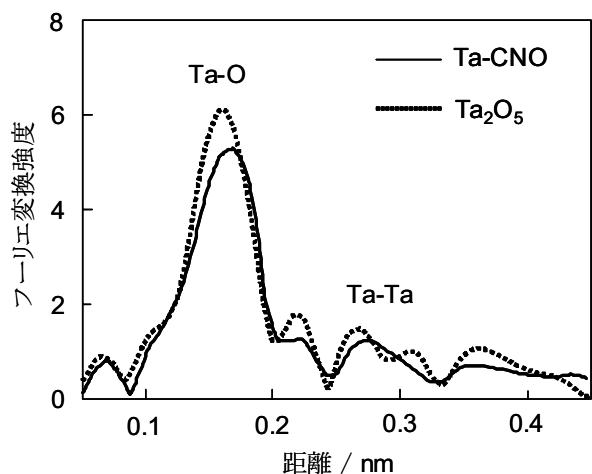


図4 転換電子収量法を用いたTa-L₃吸収端のEXAFSスペクトルから求めた、Ta-CNOとTa₂O₅の動径分布関数

応する。図4に見られるように、Ta-CNOの0.16 nm付近のピークは、Ta₂O₅のピークよりも、動径分布関数の振幅が減少している。このことは、第一近接のTa-Oの配位数が減少していることを意味する。すなわち、酸素欠損の存在を示している。EXAFSは局所構造を反映するが、長距離秩序構造を反映するXRDにおいても、放射光を用いた高分解能XRDにおいて、Ta₂O₅の1110面および001面に対応するピークの、低角度側のシフトが観察され、酸素欠損の存在が支持された。

さらに、表面近傍の電子状態を調べるために、大気中光電子分光装置を用いてイオン化ポテンシャルを測定した。照射した光電子エネルギーと光電子収率の平方根の関係を、TaC_{0.52}N_{0.48}、Ta-CNOおよびTa₂O₅について図5に示す。バックグラウンドから、光電子収率が増加し始める閾値が、材料のイオン化ポテンシャル(IP)に対応する。TaC_{0.52}N_{0.48}のIPは4.8eVと最も低く、Ta-CNOのIPは、5.3 eVと増加した。しかし、Ta₂O₅のIPは5.8 eVであり、Ta-CNOの値はそれよりも0.5 eVも低い。また、立ち上がりの曲線の傾きは、フェルミ準位近傍の電子状態密度を反映する。TaC_{0.52}N_{0.48}は、電気伝導性を有するため傾きは大きい。一方、Ta₂O₅は絶縁体であることから予想されるように状態密度は小さく、傾きは極めて小さい。驚くべきことに、通常のXRDやXPSでは、Ta₂O₅に極めて類似していると判断されるTa-CNOが、TaC_{0.52}N_{0.48}に匹敵する傾きを有することがわかる。XANESと異なり、イオン化ポテンシャルはフェルミ準位近傍の電子状態を直接観測しているが、その観点からも、Ta-

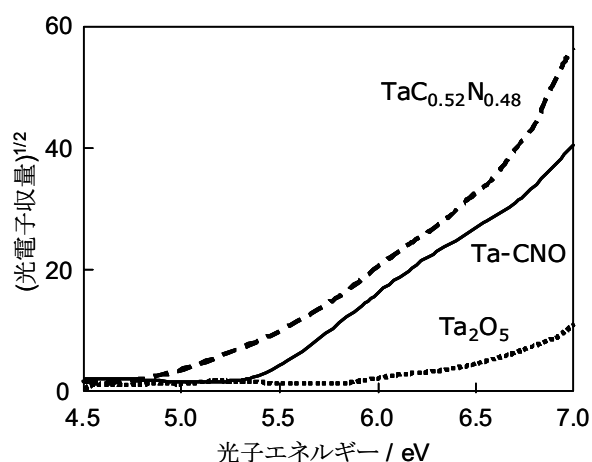


図5 TaC_{0.52}N_{0.48}、Ta-CNO及びTa₂O₅のフェルミ準位近傍の光電子スペクトル

CNOは Ta_2O_5 に比べて、高い準位に多くの欠陥準位を持つことを支持する。これらの結果を総合的に考察すると、Ta-CNOは、表面に酸素欠損を有し、その欠損に基づく電子準位がタンタル5dバンドを占有していると推定される。そして、その表面酸素欠損が、酸素吸着サイトとして働いていると考えられる。

金属Taの酸素吸着エネルギーは 887 kJ mol^{-1} であるが、これはPtの 280 kJ mol^{-1} に比べてはるかに大きい¹⁵⁾。つまり、Taは金属状態では酸素を強く吸着し、酸化物を形成してしまう。Ptが高活性なのは、反応物である酸素の吸着と生成物である水の脱離に適した吸着強さを持つためと定性的に説明されている。高活性なTa-CNOは、表面がかなり酸化された状態にあるため、その表面の酸素欠損の酸素吸着エネルギーは金属Taに比べてはるかに減少しているであろう。表面の酸素欠損に適度な強さで酸素が吸着する状態になったときに、高い酸素還元活性を示すと推定している。今後さらに詳細な検討を加え、選択的に高活性な酸素欠損を作り、活性点密度を増加させることにより、更なる活性の向上を目指すつもりである。

図6に筆者らが開発してきた非白金触媒の酸素還元開始電位の年変化を示す。研究開始当初は、遷移金属炭化物、窒化物を試してきたが、そのほとんどが不安定で溶解してしまい、触媒能を評価することすら困難であった。それが、タンタル酸窒化物やジルコニウム低次酸化物が酸素還元触媒能を持つことを発見したことから、4および5族元素に特化して、新触媒の探索を行ってきた。さらに、炭窒化物を部分酸化するという手法を見出したことにより、高い安定性と酸素還元触媒能を併せ持つ触媒を作製できるようになり、触媒

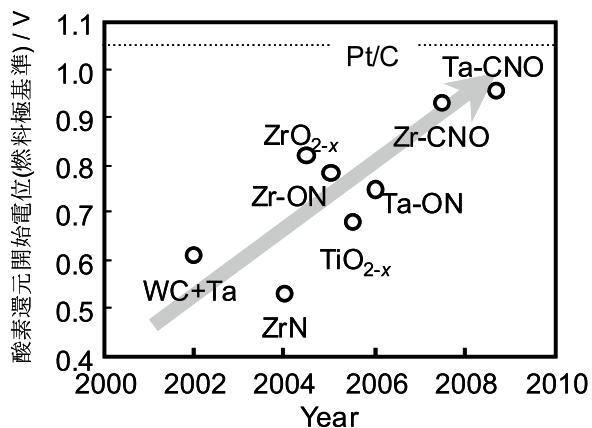


図6 横国大で作製した非白金触媒の酸素還元開始電位の年次変化。(0.1M H_2SO_4 , 30°C)

能が飛躍的に向上することとなった。これらの触媒は、世界に先駆けて筆者らが見出したものであり、真にオリジナルな材料であると自負している。しかし、その触媒活性はいまだ不十分であり、また触媒能の本質の詳細も十分には明らかでない。酸素還元触媒能を支配する要因、とくに活性サイトについて、今後さらに詳細に解析する必要がある。その知見を触媒作製にフィードバックし、さらなる活性の向上を目指したいと考えている。

4. おわりに

電極触媒材料は、電極反応を進める反応場であり、燃料電池のまさに心臓部にあたる。良好な燃料電池を作るには、まず高機能の電極を欠かすことができない。とくに、酸素極の高機能化は重要である。酸素還元反応は、熱力学的には、燃料極基準で1.23Vから始まってよい。しかし、実際には白金であっても、それよりも0.3Vも低い電位からしか進行しない。酸素分子という、われわれに極めて身近な分子が関わる反応を制御することすら、まだ満足にできていないのである。白金代替触媒の開発は、燃料電池の電極触媒の脱白金化という実用的な研究ではあるが、それに止まらず、酸素還元反応と触媒能の本質を探究していきたい。そして、革新的な新材料開発では、基礎原理に基づいた地道な研究開発が、必ずや飛躍的なブレイクスルーをもたらすものと信じている。

謝辞

X線吸収分光測定および解析は日本電気株式会社今井英人博士の全面的なご協力を、タンタル炭窒化物は(株)アライドマテリアルからご提供を、イオン化ポテンシャルの測定は理研計器株式会社のご厚意をいただいた。また、放射光測定はSPring-8のビームラインBL16B2およびBL14B2にて、(財)高輝度光科学研究センター(JASRI)の協力のもとに(課題番号: 2008B5392, 2009A5391, 2009B5390, 2008A1892, 2008B1850, 2009A1803および2009B1821)実施した。さらに、本研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構の援助のもとで行われている。関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 社団法人日本メタル経済研究所・新日鉱テクノリ

- サーチ株式会社・住鋇コンサルタント株式会社,
“平成17年度「燃料電池用白金族需給動向調査」
調査研究報告書”, (2006) p.273.
- 2) R. Jasinski, *Nature*, **201**, 1212-1213 (1964).
 - 3) J. H. Zagel, “Handbook of Fuel Cells –
Fundamentals, Technology and Applications
Vol.2” , John Wiley & Sons Ltd (2003) Chap.37.
 - 4) J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara, A. Oya, *Carbon*,
45, 1847-1853 (2007).
 - 5) N. A. Vante, H. Tributsch, *Nature*, **323**, 431-432
(1986).
 - 6) N. Alonso-Vante, “Handbook of Fuel Cells –
Fundamentals, Technology and Applications
Vol.2” , John Wiley & Sons Ltd (2003) Chap.36.
 - 7) A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S.
Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, **55**,
8005-8012 (2010).
 - 8) K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.
Ota, *Electrochim. Acta*, **49**, 3479-3485 (2004).
 - 9) 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-A203 (2005).
 - 10) Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya
and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B664-B669
(2007).
 - 11) A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, K. Ota, J.
Electrochem. Soc., **155**, B400-B406 (2008).
 - 12) J. W. Schultze and A. W. Hassel “Encyclopedia
of Electrochemistry Vol.4”, WILEY-VCH Verlag
GmbH & Co. GaA (2003) p.234.
 - 13) W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata,
J.N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K.
Domen, *J. Phys. Chem. B* **107**, 1798-1803 (2003).
 - 14) H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda,
A. Ishihara, M. Tamura, and K. Ota, *Applied
Phy. Lett.* **96**, 191905 (2010).
 - 15) E. Miyazaki and I. Yasumoto, *Surf. Sci.*, **55**,
747-753 (1976).

Captions

- Fig. 1 XRD patterns of TaC_{0.58}N_{0.42}, partially oxidized
TaC_{0.58}N_{0.42}, and Ta₂O₅ powders.
- Fig. 2 Potential-iORR current curves of Ta-CNO
and Ta₂O₅ for oxygen reduction reaction in
0.1 mol dm⁻³ at 30°C with mixture of Ketjen
Black of 7wt%.
- Fig. 3 XANES spectra of Ta-CNO and Ta₂O₅
obtained by CEY method.
- Fig. 4 Fourier transforms of Ta-L₃ EXAFS for Ta-
CNO and Ta₂O₅ (CEY mode).
- Fig. 5 Photoelectron spectra of TaC_{0.52}N_{0.48}, Ta-
CNO, and Ta₂O₅.
- Fig. 6 Trend of onset potential for oxygen reduction
reaction of non-precious metal oxide-based
cathode developed at Yokohama National
University. (0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄ at 30°C).
- Table 1 Solubility of new catalysts prepared with
various methods in 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄ at
30°C under atmospheric condition.