

|   |  |
|---|--|
|  <b>MLF Experimental Report</b>  | 提出日 Date of Report<br>2012.7.16  |
| 課題番号 Project No.<br>2012AM0008<br>実験課題名 Title of experiment<br>中性子回折によるタンタル系酸化物酸素触媒の活性点構造解析<br>実験責任者名 Name of principal investigator<br>今井英人<br>所属 Affiliation<br>株式会社日産アーク | 装置責任者 Name of responsible person<br>石垣 徹<br>装置名 Name of Instrument/(BL No.)<br>BL. 20<br>実施日 Date of Experiment<br>2012. 5. 17 |

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

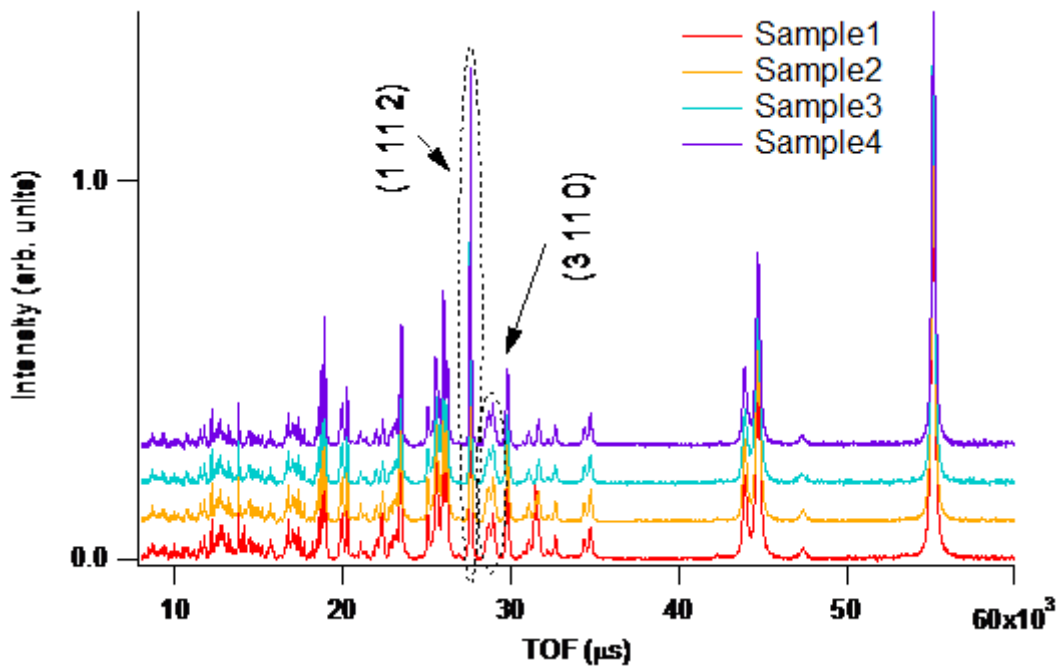
|   |
|---|
| 1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.  |
| Sample 1:Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /C (Oxidized TaCN , tantalum carbonitride, for 5h)<br>Sample 2:Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /C (Oxidized TaCN, tantalum carbonitride, for 2h)<br>Sample 3:Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (annealed in O <sub>2</sub> at 900°C, a reference sample)<br>Sample 4:Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (annealed in H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> at 900°C, a reference sample) |

|   |
|---|
| 2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)   |
| Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.   |
| <p>タンタル炭窒化物を部分酸化して得られるタンタル酸化物・カーボン複合体は、白金触媒に匹敵する高い酸素還元開始電位(0.95V vs. RHE(可逆水素電位)以上)を示し、固体高分子形燃料電池用の白金代替触媒として注目されている。現在最高の性能を示す白金に匹敵する高い酸素還元開始電位を示すことが特徴である一方で、酸素還元電流(ターンオーバー数に相当)は、白金触媒に比べて低く、実用化の妨げとなっている。その理由のひとつは、酸素還元反応に対する触媒活性点の濃度が低いことであると考えられている。したがって、触媒の活性点構造を特定し、その活性点を多く含むような合成プロセスを開発することが、タンタル系酸素還元触媒の実用化に必須の課題となっている。</p> <p>これまで、当グループでは、放射光 X 線吸収分光法の解析などから、酸素欠損欠陥が活性点である可能性を見出している。しかし、タンタルに比べ酸素の散乱断面積が圧倒的に小さい放射光計測では、配位数などにあいまいさが残り、決定的な根拠とするには至っていない。今回、酸素欠陥欠損の存在を直接的に示すことを目的として、中性子回折(および Rietveld 解析)の測定を試みた。</p> <p>測定に用いたサンプルは、上記の酸化度の異なる TaCN 酸化物 2 種類とタンタル酸化物のリファレンス(2 種類)である。粉末触媒をバナジウム管に封入して測定サンプルとした。</p> |

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

中性子回折の測定は、BL20(iMATERIA)を使用し、ダブルフレームでおおよそ1時間の露光時間で実施した。

中性子回折の測定結果を図に示す。酸素欠損欠陥の存在を簡便に定性的に見る手段として、タンタルの散乱の影響が大きいピーク(たとえば、(1 11 2)付近のピーク)と酸素からの影響が大きいピーク(たとえば、(3 11 0)付近)の積分強度を比較した。



その結果、触媒活性がある、Sample1 と Sample2 については、酸素からの回折の寄与が大きいピークの面積強度が、(1 11 2)付近の 54~55%と標準サンプル Sample 3(酸素中でアニール)の約 60%と比べ減少しており、酸素欠損欠陥が導入されている可能性があることが分かった。

尚、詳細な Rietveld 解析は現在実施中であり、最終的には酸素の占有率から、酸素欠陥サイトと酸素欠損量を定量的に求める計画である。

