

## 反応性スパッタ法で作製したZr酸窒化物の酸素還元触媒能

石原顕光・金振煥・前川陽太・光島重徳・太田健一郎

横浜国立大学大学院

240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

Catalytic activity of Zr oxynitrides prepared by reactive sputtering for oxygen reduction reaction

Akimitsu ISHIHARA, Jin-Hwan KIM, Youta MAEKAWA, Shigenori MITSUSHIMA, Ken-ichiro

OTA

Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

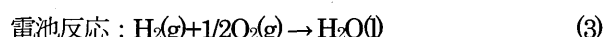
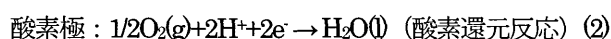
Zirconium-based compounds prepared by an R.F. reactive sputtering method using Zr target under Ar+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> atmosphere with heating a substrate were evaluated as a non-platinum cathode for polymer electrolyte fuel cells. The effect of the substrate temperature and the gas atmosphere during the film formation on the catalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR) and the characteristics of the films were investigated. The catalytic activity for the ORR increased with the increasing substrate temperature. The ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> prepared at P<sub>Ar</sub>=0.886 Pa, P<sub>N<sub>2</sub></sub>=0.41 Pa, and P<sub>O<sub>2</sub></sub>=1.7 mPa with a substrate temperature of 800°C had a superior catalytic activity for the ORR. The onset potential for the ORR had a maximum of 0.8 V vs. RHE. Thin film XRD analysis revealed that the ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> with a high catalytic activity for the ORR contained the Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> crystalline structure.

Key words: Polymer electrolyte fuel cell, Non-platinum cathode, Zirconium oxynitride

## 1. 緒言

近年、地球規模での環境問題を背景に、水素エネルギーが注目を浴びている。そして、水素のもつ化学エネルギーを電気エネルギーに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、特に固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) は、①理論発電効率が低い。②NO<sub>x</sub>を排出しない。③低温で作動するため、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あり、小型化も容易である。⑤騒音・振動が少ないなどの長所を持つ。そのため、PEFCは自動車などの移動用及び小型コジェネレーション用電源として、またマイクロ燃料電池としても期待されている。

水素を燃料としたときPEFCにおける電極反応及びトータル電池反応は次式となる。



水素酸化反応に比べて、(2)式で表される酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) は、反応過電圧はるかに大きく、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1.23 Vのうち0.3 V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燃料電池では、この酸素還元過電圧の減少が必須であり、白金の触媒能を超える新しい材料が求められている。

また、PEFCの本格普及を考えると、白金の資源量も問題である。白金の推定埋蔵量はおよそ39000トンと見積られている[1]。一方、例えば現状では100 kW級の燃料

電池車におよそ100 gの白金が使用されていると思われる。特に激しい腐食環境となるカソード触媒の利用量が多い。したがって、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[2, 3]、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[4]、使用量の低減には限界があるように思われる。

このような状況から、非白金カソード触媒の開発が強く望まれている。非白金触媒としては、古くからコバルトポルフィリンをはじめとする遷移金属錯体[5, 6]やルテニウムを含むカルコゲン化合物[7, 8]が研究開発されてきた。しかし、白金と比較して十分な酸素還元触媒能が得られているとはいえず、さらにPEFCのカソード側雰囲気である酸性・酸化性雰囲気において不安定であり、実用化の目処はたっていない。

筆者らはカソード触媒が第一に持つべき要素として、高い安定性が重要であると考えてきた。そのため、酸化性雰囲気が高い安定性を持つと考えられる4及び5族遷移金属酸化物や窒化物を中心とした新規カソード触媒の開発を行ってきた。その結果、4及び5族遷移金属を中心とした化合物 (TaON [9-11], TaCN [12], ZrON [13], ZrO<sub>2x</sub> [14], TiON [15], TiO<sub>2x</sub> [16], TiCN, WC+Ta [17], CrCN [18]) が酸性電解質中で安定であり、かつ酸素還元触媒能を持つことを見出してきた。特に最近、炭窒化物を部分酸化させた粉末触媒が高い安定性と酸素還元触媒能を持つことを見出してきた [19]。このことは、表面の金属が高い酸化状態にある場合に、高い酸素還元触媒能を持つことを示している。しかし、その触媒能はいまだ白金に及ばず、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。白金に匹敵する触媒の開発には、触媒能を支配する因子を特定し、触媒設計の指針を得ることが必要である。

本研究では資源量の豊富なジルコニウムに注目し、ジルコニウム酸化物系触媒の酸素還元触媒能に影響を与える因子を抽出することを目的とした。ジルコニウムが最高酸化状態にあるZrO<sub>2</sub>は4.6 eVのバンドギャップを持ち、価電子帯の上端エネルギー準位は3.0 V vs. SHE (真空準位基準では-7.4 eV) である [20]。また安定化ジルコニアの場合であるが、フェルミ準位はおおよそ0.1 V vs. SHEと

されており [21]、ZrO<sub>2</sub>も近い値をとると考えられる。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 [22]。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おおよそ3 eV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ZrO<sub>2</sub>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。本研究では、再現性よく触媒を作製できる反応性スパッタ法を用いて、ジルコニウム薄膜化合物を作製した。薄膜表面の状態を制御するために、スパッタ時の基板加熱温度及びチャンパー内の雰囲気を変化させ、酸素還元触媒能及び薄膜の物性に与える影響について検討した。

## 2. 実験方法

スパッタのターゲットは金属Zrとし、Ar、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>の混合ガス中で、鏡面研磨したグラッシーカーボンロッド (GC: φ=5.2 mm) を基板としてその円形端面に成膜した。まずチャンパー内を1.0×10<sup>3</sup> Pa以下に減圧したのち、N<sub>2</sub>流量、O<sub>2</sub>流量及びAr流量をそれぞれ25、0.15及び5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (0°C, 1 atm換算) とした。ハロゲンランプを用いて、基板を加熱し、基板温度を70、500及び800°Cに変化させて成膜した。チャンパー内の全圧は5.0×10<sup>1</sup> Paであったので、ガス分圧はそれぞれAr:8.6×10<sup>2</sup> Pa、N<sub>2</sub>:4.1×10<sup>1</sup> Pa、O<sub>2</sub>:1.7×10<sup>3</sup> Paである。

次に成膜時のガス雰囲気の影響を調べるために、基板温度を800°Cに固定し、N<sub>2</sub>流量を0、10、24、29 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (0°C, 1 atm換算) とし、各々のN<sub>2</sub>流量下で、O<sub>2</sub>流量を0.01、0.05、0.10、0.15、0.30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>とした条件で成膜した。Ar流量はN<sub>2</sub>との流量和が29 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>となるように制御した。チャンパー内の全圧は毎回測定したが、おおよそ5.0×10<sup>1</sup> Paであった。流量とチャンパー内の全圧からN<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>分圧を算出した。成膜時間は全て80分、スパッタ出力は150 Wとした。成膜した化合物の組成は作製条件に依存するので、本稿では作製した化合物をZrO<sub>2</sub>N<sub>y</sub>と表す。

電気化学測定は3極式セルで行い、溶液は0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、対極はカーボンプレート、参照極は可逆水素電極 (Reversible Hydrogen Electrode: RHE) とした。したがって、酸素電極反応の標準電極電位は25°Cで1.23 Vであ

る。溶液温度は $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ とした。電気化学的安定性の評価のために、 $\text{N}_2$ 雰囲気中で走査速度 $5$ あるいは $50 \text{ mV s}^{-1}$ でサイクリックボルタモグラムを測定した。酸素還元触媒能の評価のために、 $\text{N}_2$ 及び $\text{O}_2$ 雰囲気中、 $5 \text{ mV s}^{-1}$ のスロースキャンボルタモグラムをもとに、 $\text{O}_2$ 雰囲気中の電流から $\text{N}_2$ 雰囲気中の電流を差し引いた値を酸素還元電流とした。電流密度は基板の幾何面積基準とした。酸素還元触媒能のパラメータとして酸素還元電流密度 $i_{\text{ORR}}$ が $-0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ の時の電位を酸素還元開始電位 $E_{\text{ORR}}$ とした。

キャラクタリゼーションとして、薄膜X線 (PANalytical 製, XPert PRD MRD) を調べた。また薄膜を樹脂に埋め込みFIB (Focused Ion Beam) 加工し、薄膜断面の透過型電子顕微鏡観察を行った。触媒能の高かった試料に関しては、ラザフォード後方散乱分光測定 (NEC Corporation 製, 1MV Tandem Accelerator) を行い、組成を検討した。表面の電子状態を調べるために、大気中光電子分光装置 (理研計器製, AC-2) を用いてイオン化ポテンシャルの測定を行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 基板温度依存性

まず、基板加熱温度を変化させて作製した薄膜の電気化学的安定性を検討した。Fig.1 に、基板温度を $70$ 、 $500$ 及び $800^\circ\text{C}$ と変化させて作製した $\text{ZrO}_x\text{N}_y$ の、 $\text{N}_2$ 雰囲気における、 $50 \text{ mV s}^{-1}$ の定常状態のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。いずれのCVも電位走査開始後2周目以降、直ちにFig.1に示すような定常状態に到達した。基

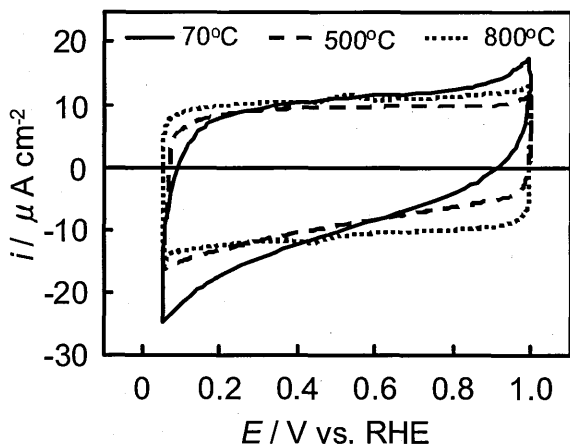


Fig.1 Steady state cyclic voltammograms for the  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  under  $\text{N}_2$  at  $30^\circ\text{C}$ . Scan rate:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , Scan range:  $0.05\text{-}1.0 \text{ V}$ .

板温度 $70^\circ\text{C}$ の場合のCVは基板のGCのCVの形状に似ており、GCの影響を受けていると思われる。後述のように基板温度 $70^\circ\text{C}$ の条件で作製した薄膜は結晶性が低く、ポーラスな膜であるため基板のGCの影響を受けたと考えられる。基板温度の上昇とともに、GCの影響は減少し、電気二重層容量による電流のみが観察されるCVとなる。CVの形状からも、特異的なアノード及びカソードピークは観察されず、活性溶解は確認されない。また、CVから算出される、電位走査に伴って流れるアノード電気量 $Q_a$ とカソード電気量 $Q_c$ の比 ( $Q_a/Q_c$ ) は $70$ 、 $500$ 及び $800^\circ\text{C}$ で作製した薄膜に関してそれぞれ $1.03$ 、 $1.00$ 及び $0.97$ とほぼ $1$ とみなし得る値となった。すなわち、電気量はほぼ等しく、このことから一方の反応が進行していることは考えられない。これらのことから、基板温度を $70$ 、 $500$ 及び $800^\circ\text{C}$ と変化させて作製した $\text{ZrO}_x\text{N}_y$ は酸性電解質中で高い電気化学的安定性を持つことが明らかとなった。

Fig.2に、ガス雰囲気を一定に保ち、成膜時の基板温度を $70$ 、 $500$ 及び $800^\circ\text{C}$ と上昇させて作製した $\text{ZrO}_x\text{N}_y$ の、 $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 、 $30^\circ\text{C}$ における酸素還元電流密度 $i_{\text{ORR}}$ のTafelプロットを示す。

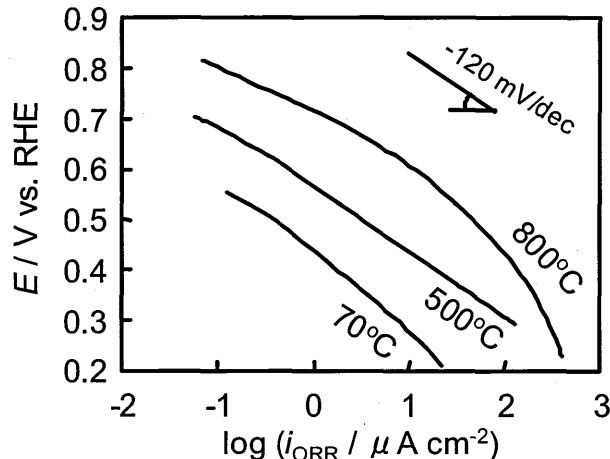


Fig.2 Tafel plot of the oxygen reduction reaction on  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  prepared at  $70$ 、 $500$ 、and  $800^\circ\text{C}$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  at  $30^\circ\text{C}$ . Scan rate:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

$70^\circ\text{C}$ の場合、酸素還元開始電位 $E_{\text{ORR}}$ は $0.53 \text{ V}$ であり、酸素還元触媒能が低い。基板温度の上昇とともに、Tafelプロットは $-120 \text{ mV dec}^{-1}$ の傾きを変えずに右にシフトし、酸素還元開始電位及び酸素還元電流密度ともに増加する。 $800^\circ\text{C}$ で基板加熱した触媒は、 $E_{\text{ORR}}$ が $0.80 \text{ V}$ となり、基板加熱が酸素還元触媒能向上に有効であることがわかった。

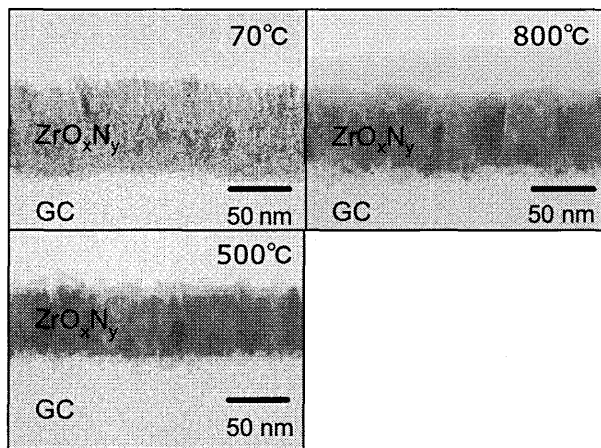


Fig.3 Cross-sectional TEM images of  $ZrO_xN_y$  prepared at 70, 500 and 800°C.

薄膜の結晶状態や膜厚を知るために、FIB加工により  $ZrO_xN_y$  薄膜を切り出し、断面TEM観察を行った。得られた断面TEM像を Fig.3 に示す。薄膜の厚さはいずれも 50-70 nm 程度で均一に成膜されている。70°C では他の基板温度ほど明確な結晶相の成長が観察されず、アモルファス相が多いと思われる。基板温度の上昇とともに結晶相の増加が観察された。 $ZrO_xN_y$  に限らず  $TaO_xN_y$ 、 $TaC_xN_y$ 、 $ZrO_{2-x}$ 、 $TiO_xN_y$ 、 $CrC_xN_y$  など筆者らがスパッタ法で作製したすべての試料において、程度の差はあるが、基板温度の上昇とともに酸素還元触媒能は向上した。それらの試料に含まれている化学種や組成が異なるにもかかわらず、触媒能が向上することは、結晶性などの物理的要因が効いている可能性がある。筆者らは、結晶成長の度合も酸素還元触媒能に影響を与えていると予想している [11, 13]。

薄膜の膜厚が数十 nm のオーダーなので、通常の X 線回折では十分な信号強度が得られないため、薄膜 X 線を測定した。試料に対する X 線の入射角は  $0.45^\circ$  とした。Fig.4 に基板温度を 70、500 及び 800°C と変化させて作製した  $ZrO_xN_y$  の薄膜 X 線の回折パターンを示す。70°C では、ピークがブロードで TEM 像にみられるように結晶相が微細で少なく、アモルファス相が多い。そのため同定は困難であるが、 $ZrO_2$  (JCPDS 50-1089) であると思われる。基板温度の上昇とともにピークは鋭くなり、高角度側にシフトする。また、800°C では新たなピークも観察される。500°C のピークは  $Zr_7O_8N_4$  (JCPDS 50-1172) と同定でき、さらに 800°C では  $Zr_2ON_2$  (JCPDS 50-1170) に変化している。すなわち、基板温度の上昇とともに  $ZrO_2$  から  $Zr_7O_8N_4$ 、さらに  $Zr_2ON_2$  へと窒化が進み、結晶性も増加する。800°C

で作製した場合にもっとも高活性であるから、 $Zr_2ON_2$  が高い酸素還元触媒能を持っていると考えられる。

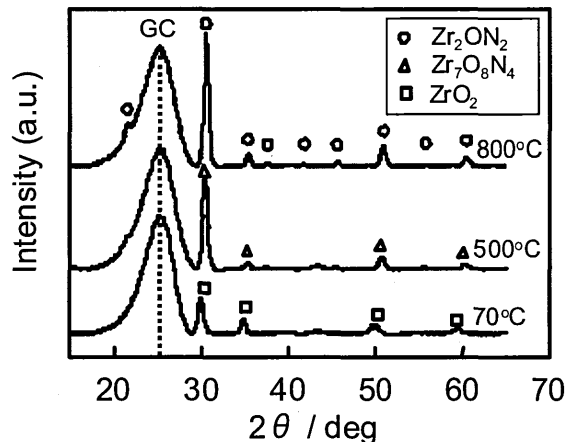


Fig.4 Thin film XRD patterns of  $ZrO_xN_y$  films prepared at 50, 500, and 800°C on glassy carbon substrate.  $\theta = 0.45^\circ$ .

### 3. 2 ガス雰囲気依存性

基板温度を 800°C に保ち、スパッタ時のガス雰囲気を変化させて作製した  $ZrO_xN_y$  の酸素還元触媒能を検討した。Fig.5 にいくつかの代表的なガス雰囲気において作製した  $ZrO_xN_y$  の酸素還元反応の電流-電位曲線を示す。

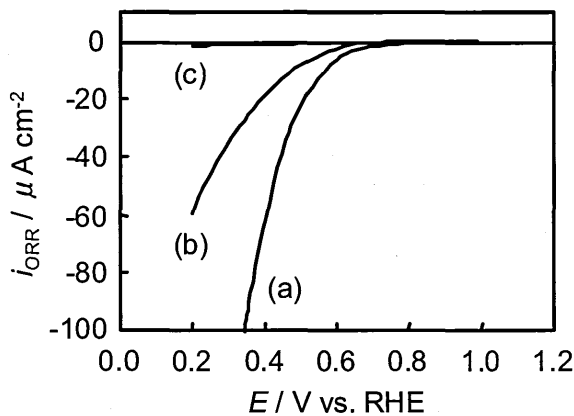


Fig.5 Potential-current curves on  $ZrO_xN_y$  prepared in different gas atmosphere at 800°C for the oxygen reduction in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  at 30°C. Scan rate:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . (a)  $P_{N_2}/P_{O_2}=240$ , (b)  $P_{N_2}/P_{O_2}=2400$ , (c)  $P_{N_2}/P_{O_2}=0$ .

(a) は適度に  $N_2$  及び  $O_2$  を含む場合 ( $P_A=0.089 \text{ Pa}$ ,  $P_{N_2}=0.41 \text{ Pa}$ , and  $P_{O_2}=1.7 \text{ mPa}$ ;  $P_{N_2}/P_{O_2}=240$ )、(b) は (a) に比べて  $O_2$  の流量を 1/10 にした場合 ( $P_A=0.090 \text{ Pa}$ ,  $P_{N_2}=0.41 \text{ Pa}$ , and  $P_{O_2}=0.17 \text{ mPa}$ ;  $P_{N_2}/P_{O_2}=2400$ )、(c) は  $N_2$  を含まない Ar と  $O_2$  のみで作製した場合である。Fig.5 (a) では  $i_{ORR}$  は 0.8 V から

観測され、高い酸素還元触媒能を有することがわかる。 $P_{N_2}/P_{O_2}$ が(a)に比べて一桁大きい(b)の場合は、(a)に比べて触媒能が低下する。また、 $N_2$ を含まない雰囲気で作製した(c)の場合の触媒活性は非常に低いことがわかった。これらのことから、 $800^\circ\text{C}$ に基板を加熱していても、スパッタ時のガス雰囲気は酸素還元触媒能に大きな影響を与えることがわかる。さらに(a)が最も活性が高いことから、高い酸素還元活性は適度な $N_2$ と $O_2$ を含む雰囲気でのスパッタで得られるのではないかと予想された。

さらに詳細にガス雰囲気の影響を調べるために、酸素還元開始電位 $E_{ORR}$ の $O_2$ 分圧 $P_{O_2}$ 及び $N_2$ 分圧 $P_{N_2}$ 依存性を調べた。Fig.6に、 $N_2$ 流量を10、24及び $29\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ としたときの $E_{ORR}$ と $P_{O_2}$ の関係を示す。この $N_2$ 流量のもとでは、 $O_2$ 分圧が $2\text{ mPa}$ において $E_{ORR}$ が $0.78\text{ V}$ の極大をとった。つまり適度な $O_2$ 下でスパッタを行うことが酸素還元活性の向上に大きく寄与しているといえる。

Fig.7に、 $O_2$ 流量を $0.01$ から $0.30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ まで変化させたときの $E_{ORR}$ と $P_{N_2}$ の関係を示す。 $N_2$ がスパッタ時のガスに含まれていない場合の $E_{ORR}$ は $0.2\sim 0.5\text{ V}$ と非常に低

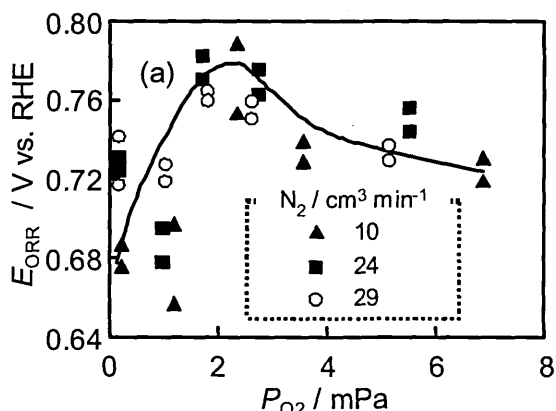


Fig.6 Dependence of the partial pressure of  $O_2$  on the  $E_{ORR}$ .

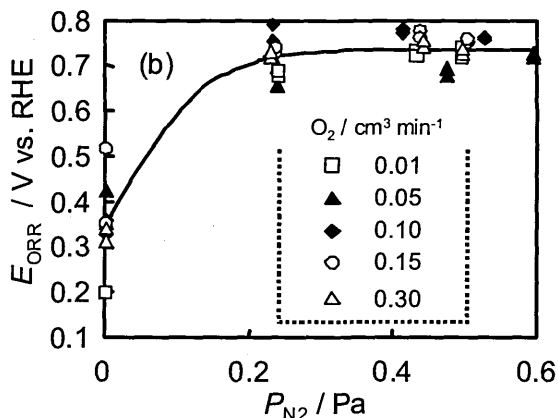


Fig.7 Dependence of the partial pressure of  $N_2$  on the  $E_{ORR}$ .

い。したがって、スパッタ時のガスが $N_2$ を含むことが、酸素還元触媒能に必要なことがわかる。また、 $P_{N_2}$ が $0.2\text{ Pa}$ 以上では $E_{ORR}$ は $0.7\text{ V}$ となり、ほとんど変化しないことから、 $N_2$ の存在は必要であるが、本作製条件においては、 $N_2$ 分圧は酸素還元触媒能にはそれほど影響せず、スパッタ時の雰囲気に $N_2$ がある程度含まれていればよいことがわかる。以上のことから、反応性スパッタ法で作製した薄膜触媒が高い酸素還元触媒能を持つためには、スパッタ時のガスに $N_2$ 及び適度な $O_2$ を含むことが重要であることがわかった。この結果は、ジルコニウムの窒化と適度な酸化が重要である可能性を示している。

Fig.8(a)、(b)及び(c)にFig.5(a)、(b)及び(c)の条件で作製した触媒の薄膜X線の回折パターンを示す。最も高活性な(a)では $Zr_2ON_2$ の生成が確認された。また触媒能が少し低い(b)では $Zr_7O_8N_4$ の生成と同時に、 $O_2$ 分圧が低いため $ZrN$ の生成が観察された。また、触媒能が極めて低い(c)では、 $Zr$ と $ZrO_{0.35}$ の間に位置するピークと $ZrO$ のピークが

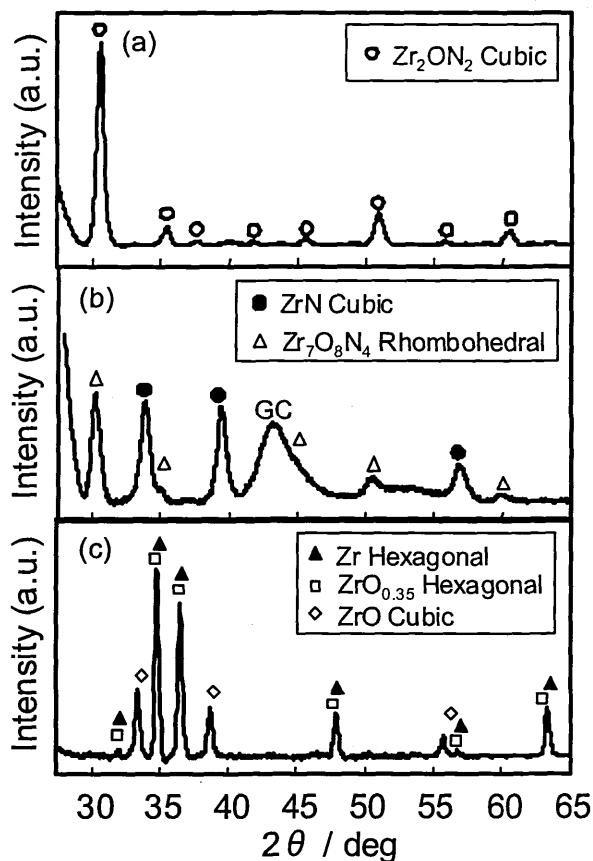


Fig.8 Thin film XRD patterns of  $ZrO_xN_y$  films prepared in different gas atmosphere at  $800^\circ\text{C}$  on glassy carbon substrate. (a)  $P_{N_2}/P_{O_2}=240$ , (b)  $P_{N_2}/P_{O_2}=2400$ , (c)  $P_{N_2}/P_{O_2}=0$ .

観察され、低次の酸化物が生成したことを示している。基板温度を変化させた場合と同様に、ガス雰囲気を変化させた場合も高い酸素還元活性を持つ触媒には $Zr_2ON_2$ が観察された。これらの結果から、結晶性の高い $Zr_2ON_2$ の構造を持つことが高い酸素還元触媒能を有するために必要であると推定される。

G. Liuらは、カーボンに担持させたジルコニアを $950^\circ\text{C}$ でアンモニアを用いて窒化させた粉末触媒を作製し、酸素還元触媒能を評価している。彼らは、 $\beta$ 相 $Zr_2O_3N_4$ と単斜晶 $ZrO_2$ を含む $ZrO_xN_y/C$ が酸素還元触媒能を持つことを見出している[23]。しかし、本研究の結果によれば、結晶性の高い $Zr_2ON_2$ の構造を持つ化合物のほうが、 $Zr_2O_3N_4$ よりも高い酸素還元触媒能を持つ可能性があることを示している。

薄膜X線により $Zr_2ON_2$ の構造が確認された薄膜触媒について、膜内の平均組成を求めるためにラザフォード後方散乱分光測定 (RBS) を行った。RBSにより、求められたZr、O及びNの原子比はそれぞれ36、25及び39パーセントであった (OとNの測定精度は2%)。この比率は $Zr_2ON_2$ から予想される理論比率に近い。Oの含有率が高いが、これはおそらく膜の結晶化が不十分であるためアモルファス相の $ZrO_2$ や $Zr_2O_3N_4$ が含まれているためであろう。薄膜X線とRBSのいずれの結果からも、高い酸素還元触媒能を持つ薄膜には $Zr_2ON_2$ の生成が確認された。

Fig.5(a), (b)及び(c)の条件で作製した触媒の電気化学的安定性を評価した。Fig.9(a), (b)及び(c)に、Fig.5(a), (b)及び(c)の条件で作製した触媒の $N_2$ 雰囲気における、 $5\text{ mV s}^{-1}$ の定常状態のCVを示す。(a)の条件 $P_{N_2}/P_{O_2}=240$ で作製した薄膜は明確なピークを持たず、また電位走査に伴うアノード電気量とカソード電気量もほぼ等しく、電気化学的に安定であると判断される。それに対して、薄膜X線では $ZrN$ 及び $Zr_2O_3N_4$ と同定された $P_{N_2}/P_{O_2}=2400$ の(b)の場合は、 $0.8\text{ V}$ 以上で大きなアノード電流が観察される。これは低次の窒化物 $ZrN$ を含むために、 $0.8\text{ V}$ 以上で酸化が進行するためであろう。さらに、 $N_2$ をまったく含まない条件で作製した(c)の場合には、 $0.4\text{ V}$ という低い電位からアノード電流の増加が観察され、カソード方向の電位走査でも $0.5\text{ V}$ 以上ではアノード電流が流れていることから極めて不安定で活性溶解しやすいことがわかる。薄膜X線の結果では、この薄膜は $ZrO$ 及び $Zr$ と $ZrO_{0.35}$ の中間の低次酸化物から構成されると考えられるが、これらの低次酸化物は非常に不安定であることが推測される。

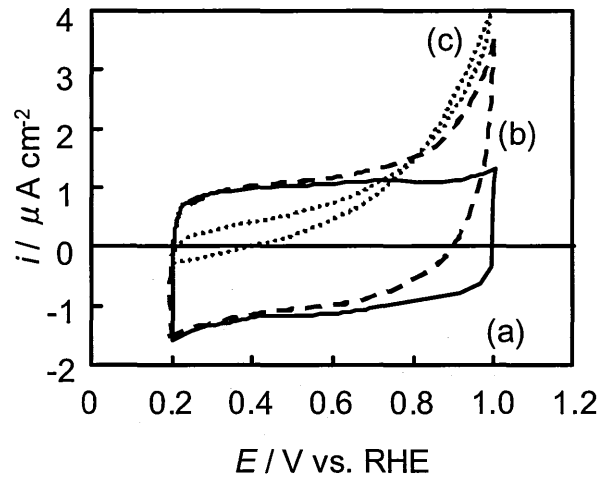


Fig.9 Cyclic voltammograms of  $ZrO_xN_y$  in  $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  at a scan rate of  $5\text{ mV s}^{-1}$  under  $N_2$  atmosphere at  $30^\circ\text{C}$ . (a)  $P_{N_2}/P_{O_2}=240$ , (b)  $P_{N_2}/P_{O_2}=2400$ , (c)  $P_{N_2}/P_{O_2}=0$ .

### 3. 3 表面電子状態

前節までの結果で、結晶性の高い $Zr_2ON_2$ の構造を持つZr化合物が酸素還元触媒能に重要であることが推測された。しかし、 $Zr_2ON_2$ は光触媒として研究されていることからわかるように、 $2.6\text{ eV}$ のバンドギャップを持ち[24]、価電子帯の上端エネルギー準位は酸素電極反応の標準電極電位である $-5.6\text{ eV}$ よりも低いはずである。したがって、純物質の $Zr_2ON_2$ は、高い酸素還元触媒能を持たないと予想される。Fig.10に $ZrO_2$ と純物質の $Zr_2ON_2$ に予想される電子状態を図示した[20,21,24]。 $ZrO_2$ の窒化により、バンドギャップが減少し、それとともに価電子帯の上端エネルギー準位が $-5.6\text{ eV}$ に近づくことを示している。

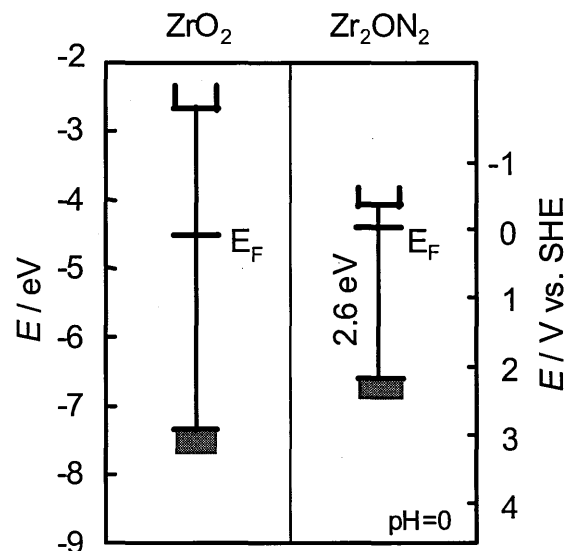


Fig.10 Band positions of  $ZrO_2$  and  $Zr_2ON_2$ .

本研究で作製した、結晶性の高い $Zr_2ON_2$ の構造を持つ $Zr$ 薄膜の表面電子状態を調べるために、イオン化ポテンシャルを測定した。イオン化ポテンシャルは電極内の価電子帯電子を表面近傍に取り出すために必要なエネルギーであるから、価電子帯の上端エネルギー準位の絶対値に等しい。したがって、純物質の $Zr_2ON_2$ のイオン化ポテンシャルは5.6 eV以上であると考えられる。なお、Fig.10に示したように、 $ZrO_2$ のイオン化ポテンシャルは7.4 eVであるので、 $ZrO_2$ から $Zr_2ON_2$ への変化にともなって、イオン化ポテンシャルは減少する。Fig.11に、AC-2を用いて測定した、 $Zr_2ON_2$ の構造を持つ $Zr$ 薄膜の、照射光エネルギーと光電子放出数の平方根の関係を示す。照射光エネルギーが5.0 eV以下では、光電子は放出されないが、5.1 eV以上では、照射光エネルギーの増加に伴い検出される光電子数の増加が観察される。5.1 eV以上の直線領域で得られる直線と5.0 eV以下のバックグラウンドの水平線との交点が、この材料のイオン化ポテンシャルを与える。Fig.11の場合には、5.06 eVとなる。この値は $ZrO_2$ や $Zr_2ON_2$ から予想される値よりも小さい。金属 $Zr$ のイオン化ポテンシャルに相当する仕事関数は4.05 eVである[25]。一般に酸化物のイオン化ポテンシャルは、金属表面への酸素の吸着とともに増加し[26, 27]、逆に酸化物表面の欠陥密度の増加とともに減少することが知られている[28]。したがって、 $Zr_2ON_2$ の構造を持つ $Zr$ 薄膜のイオン化ポテンシャルが、 $ZrO_2$ や $Zr_2ON_2$ から予想される値よりも小さいことは、表面に酸素あるいは窒素の欠陥を生じている可能性を示していると考えられる。

酸素還元反応の立場から見ると、酸素還元反応の進行

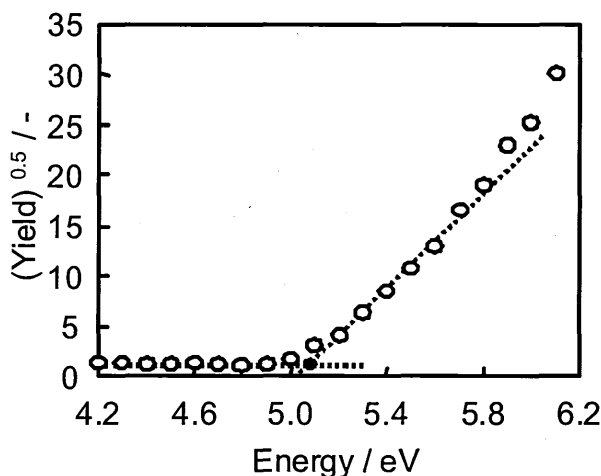


Fig.11 Dependence of square root of electron yield on electron energy.

にはまず酸素分子の吸着が必須である。 $TiO_2(110)$ 、 $ZnO$ 、 $NiO(100)$ 、 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 、 $V_2O_5$ 及び $MoO_3$ などの酸化物表面上への酸素分子の吸着は、表面欠陥サイトが必要である[29-34]。同様の状況が $Zr_2ON_2$ の構造を持つ $Zr$ 薄膜の場合にも当てはまると考えられ、表面欠陥が酸素分子の吸着サイトを供している可能性がある。また、酸素還元反応が定常的に進行するためには、酸素分子の表面への吸着と生成した水の表面からの脱離の定常的な進行が必要である。酸素分子と触媒表面の相互作用が弱い場合には、酸素分子の吸着が少なく、逆に強い場合には水の脱離が妨げられる。したがって、適度な強さの相互作用が必要であると考えられる。現在、純物質としては最も高い酸素還元触媒能を示すPtの場合には、酸素分子の初期微分解離吸着熱は276 kJ mol<sup>-1</sup>、酸素原子との吸着結合エネルギーは385 kJ mol<sup>-1</sup>である[35]。一方、金属 $Zr$ の酸素分子の初期微分解離吸着熱及び酸素原子との吸着結合エネルギーはそれぞれ887 kJ mol<sup>-1</sup>及び690 kJ mol<sup>-1</sup>であり[35]、Ptと比較して非常に大きな値となる。したがって、金属 $Zr$ は酸素分子との相互作用が強く、表面に酸化物を形成してしまうか、あるいは酸素分子が還元したとしても生成した水の脱離が困難な状態になると考えられる。 $Zr$ の酸化や窒化が進行するにつれて、酸化物イオンあるいは窒化物イオンが $Zr$ のHOMOの電子を引き付けるために、 $Zr$ は正に帯電する。その結果、 $Zr$ と酸素分子との相互作用は弱くなり、表面に欠陥を持つような適度な酸化状態になったときに、高い酸素還元触媒能を示すようになると考えられる。しかし、表面の詳細や結晶構造と酸素還元触媒能の相関は不明な点が多く、今後これらの関係を明らかにする必要がある。

## 結 言

固体高分子形燃料電池のカソード触媒の脱白金化を目的として、 $Zr$ 化合物の酸素還元触媒能に影響を与える因子の抽出を試みた。反応性スパッタ法を用いて、スパッタ時の基板加熱温度とガス雰囲気を変化させ、薄膜触媒を作製し、酸素還元触媒能と物性に与える影響を調べた。その結果、高い酸素還元触媒能を持つ薄膜は $Zr_2ON_2$ 構造を持つことが確認された。さらに、低いイオン化ポテンシャルの値から、表面には欠陥が生成しており、それが活性サイトとして働いている可能性があることがわかった。

## 謝 辞

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に行われている。また、イオン化ポテンシャルの測定には、理研計器様のご厚意をいただいた。

## 参考文献

1. 社団法人日本メタル経済研究所・新日鉄テクノロジー株式会社・住鉄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, p.273 (2006).
2. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3750 (1999).
3. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1409 (1995).
4. Q. Xu, E. Kreidler, D. O. Wipf, and T. Hea, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B228 (2008).
5. R. Jasinski, *Nature*, 201, 1212 (1964).
6. J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, and J. E. Hutchison, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 1537 (1994).
7. N. Alonso-Vante and H. Tributsch, *Nature*, 323, 431 (1986).
8. N. Alonso-Vante, "Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications Vol.2", John Wiley & Sons Ltd (2003) 534-543.
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 (2005).
10. Y. Shibata, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10, B43 (2007).
11. A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 53, 5442 (2008).
12. J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *Electrochemistry*, 75, 166 (2007).
13. S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B362 (2007).
14. Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A400 (2005).
15. 矢頭克彦, 土井将太郎, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, *水素エネルギーシステム*, 31(1), 58 (2006).
16. J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 52, 2492 (2007).
17. K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 49, 3479 (2004).
18. J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *Chem. Lett.*, 36, 514 (2007).
19. A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B400 (2008).
20. J. W. Schultze and A. W. Hassel, "Encyclopedia of Electrochemistry Vol.4", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2003), 234.
21. U. Vohrer, H.-D. Wiemhöfer, W. Göpel, B. A. Van Hassel, and A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, 59, 141 (1993).
22. H. Gerisher, *Z. Physik. Chem. N. F.*, 26, 325 (1960).
23. G. Liu, H. M. Zhang, M. R. Wang, H. X. Zhong, and J. Chen, *J. Power Sources*, 172, 503 (2007).
24. T. Mishima, M. Matsuda, and M. Miyake, *Appl. Catal. A Gen.*, 324, 77 (2007).
25. H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.*, 48, 4729 (1977).
26. M. Yamamoto, C. T. Chan, K. M. Ho, and S. Naito, *Phys. Rev. B*, 54, 14111 (1996).
27. K. Griffiths, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6, 210 (1988).
28. V. E. Henrich, G. Dresselhaus, and H. J. Zeiger, *Phys. Rev. Lett.*, 36, 1335 (1976).
29. J.-M. Pan, B. L. Maschhoff, U. Diebold, and T. E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10, 2470 (1992).
30. A. L. Lisebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.*, 95, 735 (1995).
31. C. Descorme, Y. Madier, and D. Duprez, *J. Catal.*, 196, 167 (2000).
32. J. M. Blaisdell and A. B. Kunz, *Phys. Rev. B*, 29, 988 (1984).
33. W. Göpel, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 1298 (1978).
34. M. Witko and R. Tokarz-Sobieraj, *Catal. Today*, 91-92, 171 (2004).
35. 宮崎栄三, *表面*, 19, 259 (1981).