

# 非白金系酸素還元触媒としての $\text{TiO}_x\text{N}_y$ の熱処理

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  
横浜国立大学大学院

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

E-mail: [ken-ota@ynu.ac.jp](mailto:ken-ota@ynu.ac.jp)

## Effect of heat treatment of Titanium oxynitride as a non platinum electrocatalyst on oxygen reduction reaction

Katsuhiko Yato, Shotaro Doi, Akimitsu Ishihara, Shigenori Mitsushima, Nobuyuki Kamiya and Ken-ichiro Ota

Chemical Energy Laboratory, Yokohama National University  
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

In order to develop non-platinum cathode of polymer electrolyte fuel cells,  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  which was prepared by a reactive sputtering was evaluated. The effect of heat treatment during sputtering and sputtering atmosphere on both the catalytic activity for oxygen reduction reaction (ORR) and the physical properties of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  has been evaluated. The solubility of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  was less than  $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  in  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid at  $30^\circ\text{C}$  and the cyclic voltammogram of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  did not change after hundreds of cycles. Therefore,  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  which were prepared by a reactive sputtering had high stability chemically as well as electrochemically in acid solution. The ORR current density of heating specimens increased with increasing the heat treatment temperature during the sputtering.  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  which were prepared under oxygen containing condition had higher catalytic activity than that prepared under nitrogen condition.

**Key words:** Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs), oxygen reduction reaction (ORR), titanium oxynitride ( $\text{TiO}_x\text{N}_y$ ), heat treatment, non-platinum cathode catalyst

### 1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は理論エネルギー変換効率が、環境負荷の低減が期待できるため、来るべき水素エネルギー社会におけるキーテクノロジーのひとつとして活発な研究開発が行われている。しかし理論効率は、燃料として水素を用いた場合に  $25^\circ\text{C}$  で 83% と非常に高いが、実際の PEFC の効率は 35% 程度と低く、飛躍的な技術改良が必須である。エネルギー変換効率を低減させている主要因のひとつに、大きな酸素還元過電圧 (カソード過電圧) がある。酸素は二重結合を持つ比較的安定な分子であり、二重結合を切断しプロトンを付

加して水まで還元するためには過剰のエネルギーを必要とする。万能触媒である白金を電極触媒として用いてもなお、酸素還元反応速度は非常に遅く、エネルギー効率を 20% 程度低減させていると言われている[1]。さらに白金は高価であり、資源的に稀少であることが問題である。白金の推定埋蔵量は 35,933 トンと見積もられている[2]。現在の技術では 100kW の燃料電池車には約 100g の白金が使用されており、推定埋蔵量の全てを用いても 4 億台程度しか燃料電池車を製造できない。現在、世界には 8 億台を超す車輦がすでに使用されており[3]、現在の技術レベルで白金を用いる限り、燃料電池車は主流にはなり得ない。そこで古くから白金の使用量を低減する

ために、白金の微粒子・高分散化や合金化がなされてきた[4-6]。しかし近年、カソードの白金触媒が溶解するという問題が生じることが報告されてきており[7]、白金の使用量削減にも限界があると思われる。そこで白金代替となる非白金触媒の探索が古くから行われてきた。窒化物[8-10]、金属錯体[11-14]、複合酸化物[15-17]などがその代表であるが、いずれも中性からアルカリ性雰囲気での研究が多い。PEFCのカソード触媒は、酸性かつ酸化性という、材料にとって過酷な環境に置かれるため、多くの物質が不安定である。金属錯体化合物が熱処理によって、酸性溶液中においても酸素還元触媒能を保持したまま安定性を増すことが報告されているが[12]、長期間での安定性は困難であり、酸素還元触媒能も不十分である。

筆者らはカソード触媒として、まず重要なことは高い安定性であると考えた。4族・5族遷移金属の窒化物は高導電性・高耐食性を有し[18, 19]、耐食性材料やコーティング材料として研究されている[20]。また、4族・5族遷移金属はバルブメタルとして知られているようにその酸化物が高い安定性を持つ。そこで、高い安定性を持つことが期待される4族・5族遷移金属の窒化物及び酸窒化物に注目した。さらに窒化物や酸窒化物は可視光応答型の光触媒として研究されており[21]、その電気化学的特性は非常に興味深い。しかしその酸素還元触媒能はいまだ十分に検討されているとはいえない。近年、筆者らはTaやZrなどの遷移金属(酸)窒化物( $TaON$ ,  $ZrO_xN_y$ )が酸性溶液中で安定でかつ酸素還元触媒活性を示すこと[22, 23]、さらにRFスパッタ法を用いる場合に基板を加熱して電極触媒を作製することで触媒能が向上することを明らかにした[24, 25]。しかし、その活性は十分でなく、触媒能を発現するための要因を特定するには至っていない。そこで本研究では、TaやZrと類似の遷移金属で酸化物としても高い導電性が期待でき、資源量も豊富なTiに注目して、反応性スパッタ法を用いて $TiO_xN_y$ 触媒を作製した。スパッタ時のガス雰囲気・基板加熱温度を変化させ、それらが結晶構造や触媒能に与える影響について調べた。そして、Ti酸窒化物の酸素還元触媒能に影響を与える因子について検討した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 電極触媒の作製及びキャラクタリゼーション

ターゲットにTi(フルウチ化学, 99.9%)を使用し、Ar、 $N_2$ 、 $O_2$ の混合ガス中で、反応性RFスパッタ法を行い、 $5.2\text{mm}$ φの鏡面研磨グラッシーカーボン(GC)棒の断面に電極触媒を作製した。GCはスパッタ時に、ハロゲンランプヒーターで無加熱(本作製条件では約 $50^\circ\text{C}$ となった)~ $800^\circ\text{C}$ まで加熱した。スパッタ電力は150W、ターゲットと基板の距離は $25\text{cm}$ とした。同一条件で石英ガラス上に厚さ $0.8\mu\text{m}$ 程度の試料を作製し、X線回折(RIGAKU RINT2500)を用いて構造解析を行った。ガスの純度はAr(99.99%)、 $N_2$ (99.99%)、 $O_2$ (99.6%)であり、真空時のチャンバー内に含まれる水分量は分圧モニター(ULVAC製MALIN)で観測した。

スパッタによる触媒作製はまず(a)含酸素条件として、ガス導入前のチャンバー内圧を $1.0\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下とし、チャンバー内の残留 $H_2O$ 分圧が $5.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下であることを確認し、ガス分圧Ar=0.08Pa、 $N_2$ =0.40Pa、 $O_2$ =0.01Paで、全圧0.49Paとした。またより窒化を進行させるために $O_2$ を除いた(b)窒素条件として、チャンバー内圧を $3.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下とし、チャンバー内の残留 $H_2O$ 分圧が $1.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下であることを確認し、ガス分圧Ar=0.08Pa、 $N_2$ =0.40Pa、全圧0.48Paとした。それぞれの条件で80minスパッタを行い電極を作製した。含酸素条件で作製した触媒については、触媒表面をSEM(日本電子JSM-7700F)観察し、基板加熱の影響を調べた。

### 2. 2 安定性評価

化学的安定性を調べるために、グラッシーカーボン上に $TiO_xN_y$ 薄膜を蒸着させた電極を、 $0.1\text{mol dm}^{-3}$ 硫酸水溶液中 $30^\circ\text{C}$ で0~100h浸漬させた。溶出したTi濃度をICP発光分光分析法(ICP-AES, Seiko Instrument SPS3000)で定量した。

電気化学的安定性の評価は、3電極式セルを用いて $0.1\text{mol dm}^{-3}$ 硫酸水溶液中、 $30^\circ\text{C}$ で行った。参照極として可逆水素電極(RHE)を用いた。以下、電位表記は全てRHE基準とする。窒素雰囲気で電位1.0Vから0.05Vまで、 $50\text{mV s}^{-1}$ にてサイクリックボルタンメトリー(CV)を行い、アノード方向に走査したときの電気量 $Q_A$ 及びカソード方向に走査したときの電気量 $Q_C$ を求め、CVの形状変化及び $Q_A$ 、及び $Q_C$ より電気化学的安定性を評価した。

### 2. 3 酸素還元触媒能の評価

酸素還元触媒能の評価は、3電極式セルを用いて $0.1\text{mol dm}^{-3}$ 硫酸水溶液中、 $30^\circ\text{C}$ で行った。対極にはカ

一ポンプレート、参照極として RHE を用いた。また、電流密度は幾何面積基準とした。電極の前処理として、窒素雰囲気中で電位 1.0V から 0.05V、走査速度  $50\text{mV s}^{-1}$  にて CV で定常状態に達するまで (数周程度) 電位走査を繰り返した後、電位 1.0V から 0.2V まで、走査速度  $5\text{mV s}^{-1}$  にてスロースキャンボルタンメトリー (SSV) を行った。酸素雰囲気でも窒素雰囲気と同様の手順で、SSV で電位走査を行った。そのようにして得られた同じ電位における酸素雰囲気での電流密度  $i_{O_2}$  と、窒素雰囲気での電流密度  $i_{N_2}$  の差  $i_{O_2} - i_{N_2}$  を酸素還元電流密度  $i_{ORR}$  とした。また後述のように、特に窒素条件で作製した触媒において、基板加熱温度の違いにより表面積が 4~10 倍変化することがわかった。そこで、本研究では酸素還元電流を窒素雰囲気の観測電流から求めたカソード電荷量  $Q_c$  で除した  $i_{ORR} / Q_c$  を求め、これを比酸素還元電流と呼ぶこととし、酸素還元触媒能の指標とした。

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 化学的・電気化学的安定性

Fig.1 に含酸素条件、無加熱( $50^\circ\text{C}$ )で製膜した  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  を  $30^\circ\text{C}$  の  $0.1\text{mol dm}^{-3}$  硫酸水溶液に浸漬したときの Ti 濃度の経時変化を示す。Ti 濃度は浸漬後すぐに増加し、約 50 時間で飽和し  $2.5 \times 10^{-7} \text{mol dm}^{-3}$  となった。現在カソード触媒として用いられている白金の溶解度は、 $25^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{mol dm}^{-3}$  硫酸溶液中でおおよそ  $5.6 \times 10^{-7} \text{mol dm}^{-3}$  であり [26]、Ti の溶解度はこの値よりも小さい。 $\text{TiO}_2$  及び  $\text{TiN}$  の格子エネルギーはそれぞれ  $12150$  及び  $8130\text{kJ mol}^{-1}$  と見積もられる [27]。一方、 $\text{Ti}^{2+}$  イオンの水和エネ

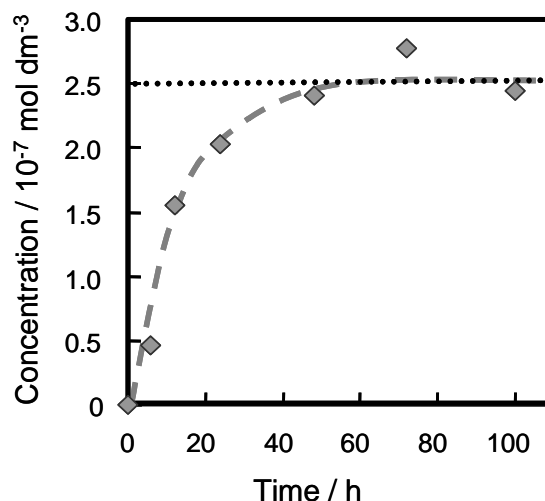


Fig.1 Titanium concentration in  $0.1 \text{mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$  at  $30^\circ\text{C}$  as a function of time.  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  was deposited at  $50^\circ\text{C}$  under the oxygen containing atmosphere.

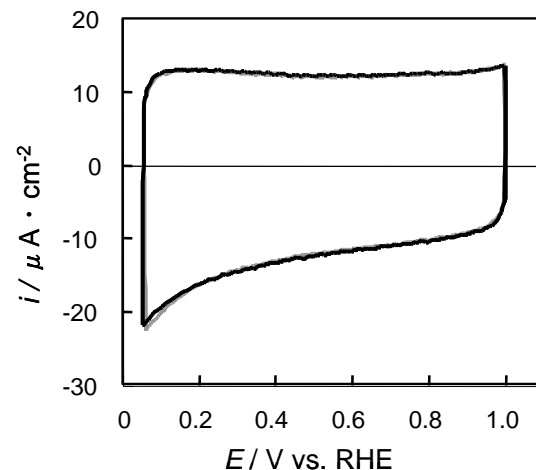


Fig.2 Cyclic voltammogram of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  deposited at  $500^\circ\text{C}$  under the oxygen containing atmosphere in  $0.1\text{mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$  under  $\text{N}_2$  at  $30^\circ\text{C}$  with scan rate of  $50\text{mV s}^{-1}$ .  
first cycle : ——— steady state : - - - -

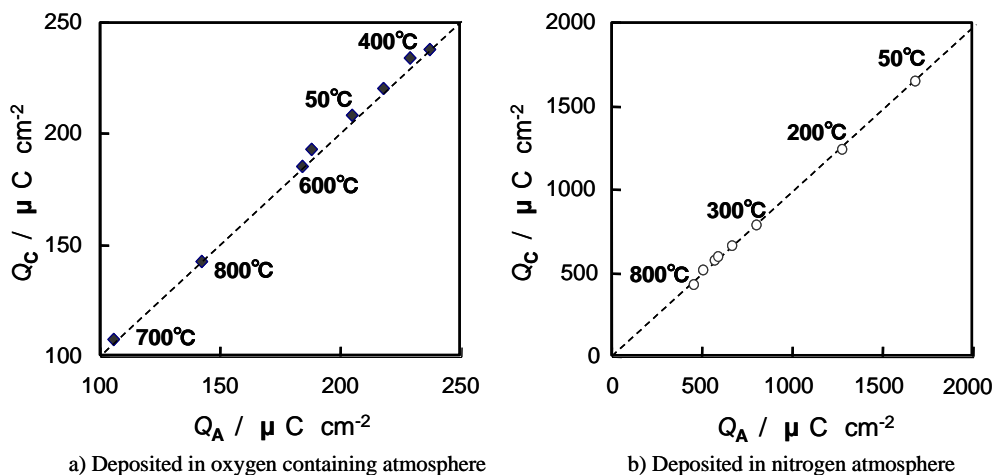


Fig.3 Relationship between the anodic and cathodic electrical quantity of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ .

ルギーはおよそ  $1900\text{kJ mol}^{-1}$  であり、アニオンの水和エネルギーは1価イオンでは  $500\text{kJ mol}^{-1}$  以下である[28]。したがって、 $\text{TiO}_2$  も  $\text{TiN}$  もいずれも格子エネルギーが水和エネルギーよりも大きいと推定され、このことから溶解度が小さく安定であることがわかる。つまり  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  の高い安定性はTiとO及びNの格子エネルギーが大きいことによる。このように  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  は酸性溶液中で高い化学的安定性を持つことがわかった。

Fig.2に、含酸素条件、 $500^\circ\text{C}$ にて製膜した  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  のCVを示す。CVの形状は初期状態からほぼ変化せず、速やかに定常状態に達した。また、 $0.05\sim 1.0\text{V}$ の範囲でファラデー電流と考えられるピークは観察されない。さらに、アノード電流量  $Q_A$  とカソード電流量  $Q_C$  を求めたところ  $Q_A=237\ \mu\text{C cm}^{-2}$ 、 $Q_C=238\ \mu\text{C cm}^{-2}$  とほぼ一致した。このことは一方向のみの反応が進行していないことを意味しており、 $Q_A$  及び  $Q_C$  は触媒-電解質界面の電気二重層の充放電に用いられたと考えられる。 $Q_A$  及び  $Q_C$  はスパッタ雰囲気、及び基板加熱温度によって変化する。

Fig.3 (a)及び(b)にそれぞれ含酸素条件及び窒素条件で作製した触媒の  $Q_A$  及び  $Q_C$  の関係を示す。図中に示した温度は、作製時の基板加熱温度である。(a)、(b)いずれも傾き1の直線が得られた。このことは全ての触媒において、一方向のみ反応が進行することではなく、電流量が全て電気二重層の充放電に用いられていると考えてよいことを示している。電流量は触媒-電解質界面の電気二重層の充放電容量と相関があり、電気二重層の容量は実表面積と相関を持つ。(a)及び(b)の比較により、窒素条件で作製した触媒の方が  $Q_A$  及び  $Q_C$  の変化が大きく、実表面積の影響を受けやすいことがわかった。(a)含酸素条件では基板加熱温度と  $Q_A$  及び  $Q_C$  は、 $500^\circ\text{C}$ で最大値をとり  $800^\circ\text{C}$ で最小になる関係をもつことがわかった。(b)窒素条件では基板加熱温度の上昇とともに  $Q_A$  及び  $Q_C$  が減少することから、基板加熱によって実表面積が減少していると推定される。

### 3. 2 酸素還元触媒能

Fig.4に、含酸素条件、無加熱( $50^\circ\text{C}$ )にて製膜した  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  の  $30^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{mol dm}^{-3}$  硫酸水溶液、窒素雰囲気及び酸素雰囲気での観測電流  $i_{\text{N}_2}$  及び  $i_{\text{O}_2}$  と両者の差より求めた  $i_{\text{ORR}}$  を示す。 $0.6\text{V}$ 以上の電位では  $i_{\text{O}_2}$  と  $i_{\text{N}_2}$  はほぼ同じ値であったが、 $0.6\text{V}$ 以下では  $i_{\text{O}_2}$  の方が大きな還元電流を示した。 $i_{\text{N}_2}$  は電位走査による電気二重層の充電電流であり、 $i_{\text{O}_2}$  はこの充電電流と酸素還元電流を含む。し

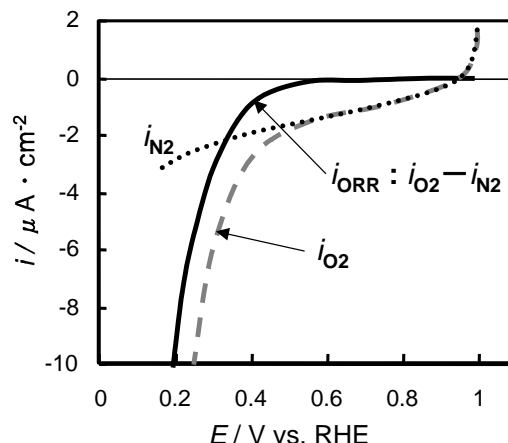


Fig.4 Slow scan voltammograms of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  deposited under the oxygen containing atmosphere at  $50^\circ\text{C}$  in  $0.1\text{mol dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$  at  $30^\circ\text{C}$  with scan rate of  $5\text{mV s}^{-1}$ .

たがって、 $i_{\text{N}_2}$  及び  $i_{\text{O}_2}$  の差より求めた  $i_{\text{ORR}}$  は酸素還元反応に対応する電流とみなすことができる。酸素還元反応に対応する電流は、燃料電池用電極触媒としてはより大きな電流密度が観測できる電極の方が、電流効率がよく電極触媒活性が高いと考えられる。

Fig.5に含酸素条件において作製した触媒の基板加熱温度を変化させたときの、 $i_{\text{ORR}}$  と電極電位の関係を示す。基板加熱温度が  $50^\circ\text{C}$  の場合は、 $0.4\text{V}$  付近から酸素還元電流が観察される。これは無加熱( $50^\circ\text{C}$ )で作製した触媒の酸素還元触媒能が低いことを示している。基板加熱温度の上昇とともに酸素還元開始電位も上昇する。 $800^\circ\text{C}$ で基板加熱した触媒はおよそ  $0.6\text{V}$  付近から酸素還元電流が観察され、基板加熱によっておよそ  $0.2\text{V}$  の過電圧の減少が生じたことがわかる。しかし前節で述べたように、触媒の実表面積が基板加熱温度に依存するため、触

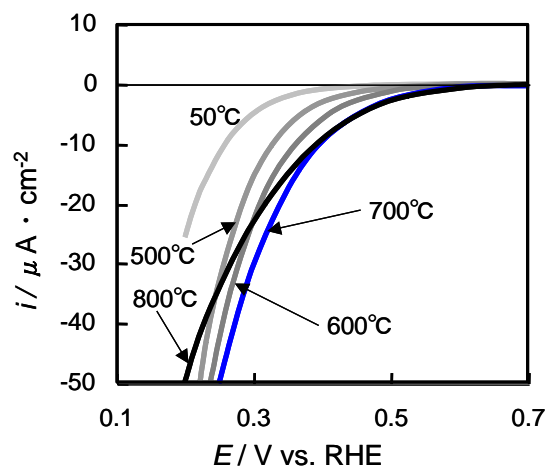


Fig.5 Potential-current curves for ORR on  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  deposited at  $50$ ,  $500$ ,  $800^\circ\text{C}$  under the oxygen containing atmosphere. (Scan rate =  $5\text{mV s}^{-1}$ )

媒能の向上が実表面積の増加によるものか否かを評価する必要がある。そこで、触媒の実表面積が電気二重層の充放電に要する電気量に比例すると仮定し、実表面積の効果を含めた触媒能の評価パラメータとして比酸素還元電流を次式で定義する。

(比酸素還元電流)

$$= (\text{酸素還元電流 } i_{\text{ORR}}) / (\text{カソード電気量 } Q_c) \quad (1)$$

Fig.6 に含酸素条件において作製した触媒の基板加熱温度を変化させたときの、 $i_{\text{ORR}}/Q_c$  と電極電位の関係を示す。比酸素還元電流においても基板加熱温度の上昇とともにより高電位から流れることがわかる。このことから基板加熱温度の上昇に伴う酸素還元電流の増加は実表面積の効果ではなく、触媒能の向上によるものであることが明らかとなった。また Fig.5 及び 6 から、800°C で作製した触媒の場合は  $i_{\text{ORR}}$  及び  $i_{\text{ORR}}/Q_c$  の増加の様子が他の触媒と異なることがわかる。

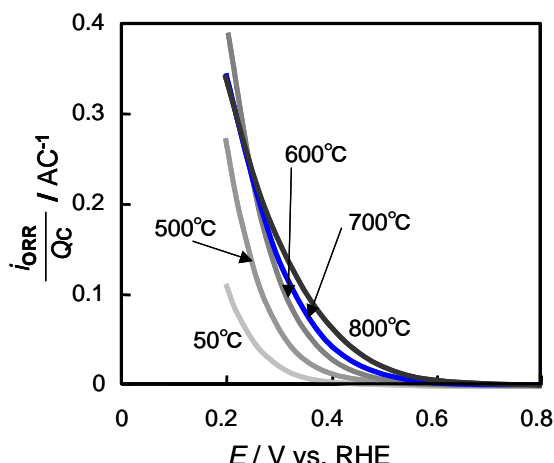


Fig.6 Relationship between  $i_{\text{ORR}}/Q_c$  and electrode potential under the oxygen containing atmosphere.

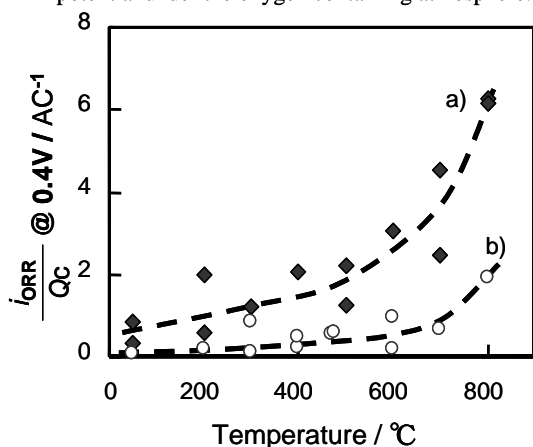


Fig.7 Dependence of  $i_{\text{ORR}}/Q_c$  at 0.4V of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  on deposited temperature in  $0.1\text{mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$  at  $30^\circ\text{C}$ .  
a) Deposited in oxygen containing atmosphere  
b) Deposited in nitrogen atmosphere

Fig.7 に(a)含酸素条件及び(b)窒素条件において作製し

た触媒の0.4Vにおける  $i_{\text{ORR}}/Q_c$  と基板加熱温度の関係を示す。含酸素条件及び窒素条件いずれも基板加熱温度の上昇に伴い  $i_{\text{ORR}}/Q_c$  が増加した。またいずれも 600°C 以上で傾きが急激に上昇する。基板加熱温度 800°C ではそれぞれの条件で、無加熱(50°C)で作製した触媒と比較して(a)で約 10 倍、(b)で約 20 倍の  $i_{\text{ORR}}/Q_c$  が得られた。また、(a)と(b)を比較すると無加熱(50°C)で作製した触媒で約 10 倍、800°C で加熱した触媒で約 5 倍、含酸素条件の方が大きな  $i_{\text{ORR}}/Q_c$  が得られた。これらより、 $\text{TiO}_x\text{N}_y$  の酸素還元触媒活性は反応性スパッタ時の基板加熱温度や、雰囲気大きく影響を受けることがわかった。含酸素条件、窒素条件のいずれにおいても基板加熱温度の上昇は、酸素還元触媒能の向上に有効である。さらに、雰囲気に関しては酸素を含んだ条件で作製した触媒の方が高い酸素還元触媒能を持つことがわかった。

Fig.8 に(a)含酸素条件及び(b)窒素条件で作製した触媒の酸素還元反応に関するターフェルプロットを示す。ただし、傾きを議論するため速度パラメータは  $i_{\text{ORR}}/Q_c$  ではなく  $i_{\text{ORR}}$  とした。(a)に示すように、含酸素条件では 700°C 以下でターフェルプロットの傾きが  $-120\text{mV dec}^{-1}$  の線形関係が得られた。触媒表面の活性サイト分率  $\theta_c$  を含む過電圧  $\eta$  と反応電流密度  $i$  の関係は次式で与えられる。

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha_c z F} \log \theta_c - \frac{2.3RT}{\alpha_c z F} \log \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (2)$$

ここで  $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $\alpha_c$  は反応の移動係数、 $z$  は反応電子数、 $F$  はファラデー定数、 $i_0$  は交換電流密度である。 $\theta_c$  が電位に依存せず一定のとき、ターフェルプロットの傾きはターフェルスロープ  $b_c$  と呼ばれ次式で与えられる。

$$b_c = \frac{2.3RT}{\alpha_c z F} \quad (3)$$

$b_c$  が  $-120\text{mV dec}^{-1}$  の場合、 $\theta_c$  を一定とし  $\alpha_c=0.5$  と仮定すると、(3)式より律速段階の反応電子数が 1 であると示唆される。それに対して 800°C の傾きは高電位側での  $-120\text{mV dec}^{-1}$  から、低電位側では  $-200\text{mV dec}^{-1}$  に変化した。傾きが  $-200\text{mV dec}^{-1}$  のとき、 $\theta_c$  を一定とし  $\alpha_c=0.5$  と仮定すると反応電子数は 0.3 となり、物理化学

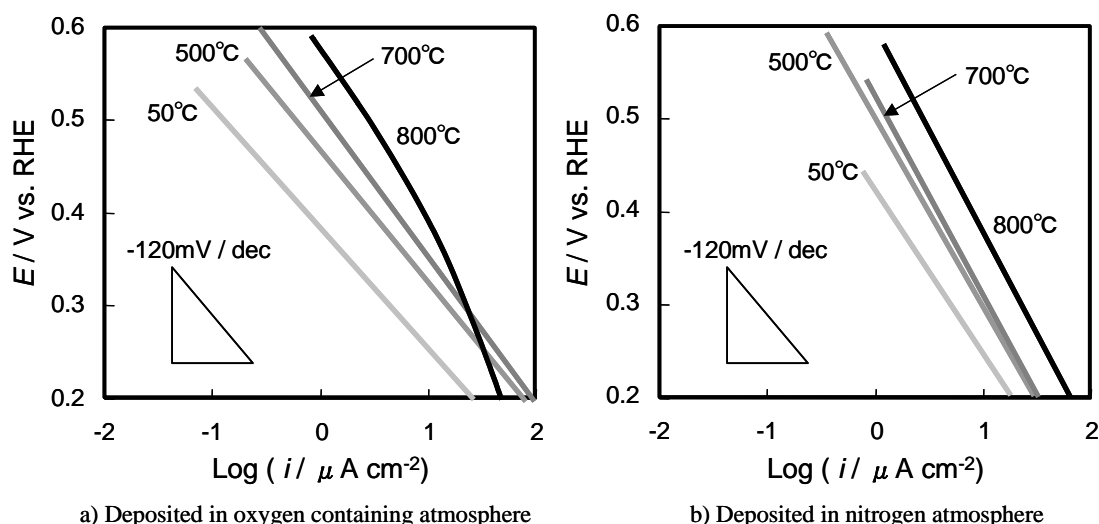


Fig.8 Tafel plots of ORR on sputtered  $TiO_xN_y$  at 50, 500, 700 and 800°C.

的に意味がない。したがって、 $\alpha_c$  の変化かあるいは  $\theta_c$  が電位に依存することが考えられる。 $\theta_c$  が一定であるとすると  $z=1$  として  $\alpha_c$  は 0.3 と見積もられる。また  $\alpha_c=0.5$ ,  $z=1$  とすると  $\theta_c$  は電流が一桁増加するにつれて 0.21 倍減少することが予想される。いずれにしても含酸素条件では、700°C以下と 800°Cで変化したことは作製した触媒の相違を反映していると考えられる。このことについては後述の XRD による同定において改めて議論する。窒素条件では Fig.8 に(b)に示すように基板加熱温度に大きくは依存せず、傾き  $-180mV\ dec^{-1}$  の線形関係が得られた。これも含酸素条件の 800°Cでの場合と同じように  $-120mV\ dec^{-1}$  と異なっており、 $\alpha_c$  の減少かあるいは  $\theta_c$  が電位に依存する可能性が考えられる。ただし、窒素条件では基板加熱温度による反応機構の変化や活性サイトの変化の違いはないと考えられる。

### 3. 3 触媒のキャラクタリゼーション

含酸素条件で作製した触媒表面の SEM 画像を Fig.9 に示す。基板加熱温度が 50°Cの場合には、粒径がおおよそ 20nm 程度の粒子が観察される。しかし結晶粒の輪郭は滑らかであり、十分な成長は見られない。それに対して、基板加熱温度が 300°C以上では結晶粒が鋭角になり、粒径が 15–20nm の結晶粒が観察される。300–500°Cの範囲では表面状態に大きな差異は見られない。また、700°C以上で結晶粒の成長が観察され、700°Cで 25–35nm、800°Cで 40nm–60nm の結晶粒が観察される。

Fig.10 に(a)含酸素条件及び(b)窒素条件で作製した  $TiO_xN_y$  の XRD 回折パターンを示す。いずれも無加熱(50°C)で作製した触媒ではピークが非常に小さい。特に

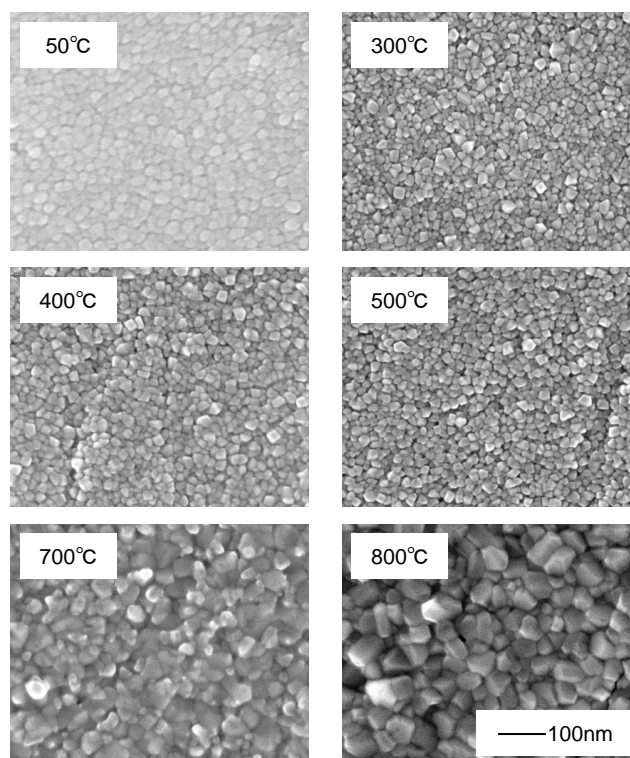


Fig.9 SEM images of the  $TiO_xN_y$  electrode.

含酸素条件では明確なピークが全く観察されない。これは触媒がアモルファス状態であることを意味しており、SEM による表面観察の結果と一致する。基板加熱温度の上昇とともにピークは鋭くなった。これは基板加熱温度の上昇に伴い、結晶化が進行したことを示している。含酸素条件で作製した触媒は 700°C以下では主に  $TiON$ 、800°Cで作製した触媒ではルチル型の  $TiO_2$  と同定された。

また、含酸素条件において 300°Cから 700°Cにおける  $33^\circ$  付近のメインピークは、温度の上昇とともに高角度側にシフトしている傾向が見られた。これは、基板加熱

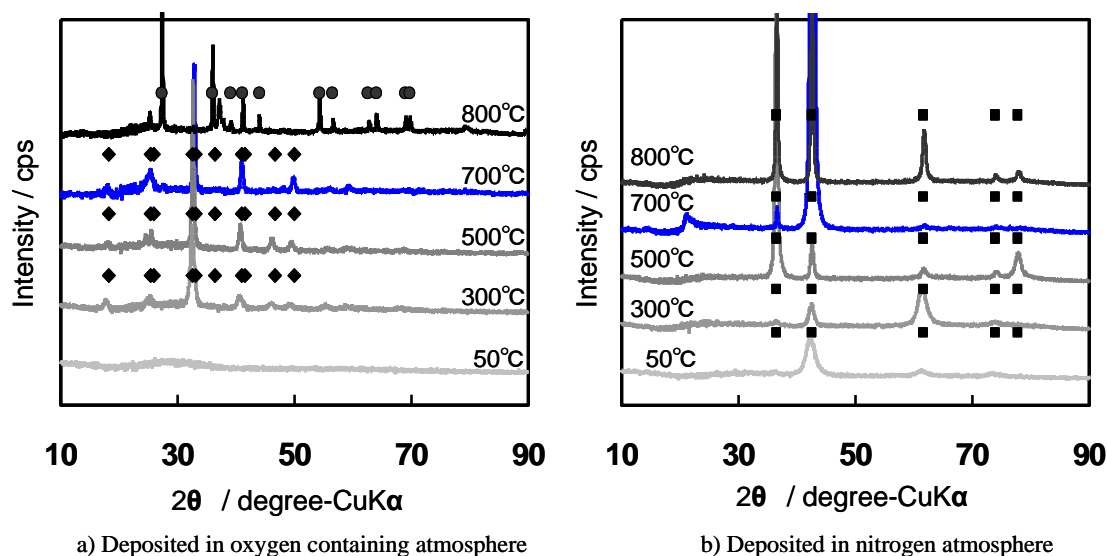


Fig.10 XRD patterns of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  (ca.  $0.8\mu\text{m}$ ) deposited at several temperature on glass plate.  
 ●  $\text{TiO}_2$  JCPDS 21-1276    ◆  $\text{TiON}$  JCPDS 44-0951    ■  $\text{TiN}$  JCPDS 38-1420

温度の上昇に伴い、格子間隔が狭くなっていることを示している。Mohamedらは、本研究と同様の反応性マグネトロンスパッタ法を用いて  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  薄膜を、基板を加熱しない条件で作製し、その後 Ar 雰囲気中で熱処理を行い、組成や結晶性に与える影響を調べている[29]。彼らは無加熱で作製した  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  はアモルファスであるが、熱処理によって結晶化が進行すること、窒素含有量が減少すること、及び窒素はアモルファス相を安定化させ、結晶化を妨げる働きをすることを明らかにした。このことから本研究においても、基板加熱温度の上昇とともに窒素含有量が減少し、結晶性がより進行すると考えられる。そして  $800^\circ\text{C}$  では N が減少した結果、 $\text{TiO}_x\text{N}_y$  から  $\text{TiO}_2$  へ変化したと考えられる。また、Ti の酸化物には様々な化学量論比のものが知られている。しかし、 $800^\circ\text{C}$  での XRD パターンはルチル型の  $\text{TiO}_2$  にのみ同定され、化学組成としては  $\text{TiO}_2$  に近い組成をもつ化合物を形成していると考えられる。一般に高温で作製した酸化物は格子欠陥が多くなるが、それが酸素還元触媒能に影響を与えている可能性がある。組成の精密測定及びその酸素還元触媒能との相関の解明は、今後の検討課題である。

前述のように、含酸素条件ではターフェルプロットの傾きが  $800^\circ\text{C}$  で大きく変化した。この原因は作製した触媒の違いによるものと考えられる。すなわち、 $\text{TiON}$  と  $\text{TiO}_2$  では酸素還元の反応機構あるいは表面の活性サイト分率の電位依存性が異なると推察される。

一方、窒素条件では無加熱( $50^\circ\text{C}$ )~ $800^\circ\text{C}$  の範囲では基板加熱温度によらず  $\text{TiN}$  と同定された。したがって、

窒素条件で作製した触媒は基板加熱温度によらず  $\text{TiN}$  が生成し、基板加熱温度の上昇とともに結晶化は進行していると考えられる。窒素条件ではターフェルプロットの傾きが基板加熱温度によって大きく変化することがなかった。これは作製した触媒がいずれも  $\text{TiN}$  であり、酸素還元反応機構に変化がなかったことを示している。

酸素還元触媒能は、含酸素条件及び窒素条件のいずれも基板加熱温度の上昇とともに増加した。したがって、結晶化の進んだ触媒は酸素還元触媒能が高いと考えられる。また、雰囲気に関しては、酸素を含んだ条件で作製した触媒の方が、高い酸素還元触媒能を持つことから、 $\text{TiN}$  よりも  $\text{TiON}$  及び  $\text{TiO}_2$  の方が触媒能は高く、また  $\text{TiO}_2$  と  $\text{TiON}$  では  $\text{TiO}_2$  の方がより高活性であると推定される。

また、抵抗率は  $\text{TiO}_2$  や  $\text{TiON}$  よりも  $\text{TiN}$  の方が小さく、 $\text{TiN}$  の方が電気伝導性に優れている。しかし、作製した電極触媒の薄膜は  $80\text{nm}$  と薄く、また測定電流も  $\mu\text{A}$  オーダーであるため、本研究で測定した  $i_{\text{ORR}}$  に与える抵抗率の影響はほとんど無視できる。

#### 4. 結言

固体高分子形燃料電池の本格普及のために非白金系酸素還元触媒の探索を行った。反応性スパッタ法で作製したチタン酸窒化物に注目し、薄膜形成時の基板加熱、及び酸素の有無が触媒能と物性に与える影響を検討し、以下のことを見出した。①反応性スパッタ法で作製した

チタン酸窒化物は酸性電解質中で高い化学的および電気化学的安定性を持つ。②基板加熱により、酸素還元触媒能は飛躍的に向上する。含酸素条件では、基板を 800°C に加熱すると、無加熱(50°C)で作製した  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  に比べ、およそ 10 倍、窒素条件では 50°C に比べ 800°C でおよそ 20 倍、触媒活性が向上する。③雰囲気に関しては酸素を含んだ条件で作製した触媒の方が高い酸素還元触媒能を持つ。窒素条件と含酸素条件を比較すると、含酸素条件で作製した触媒の方が無加熱(50°C)で作製した触媒で約 10 倍、800°C で加熱した触媒で約 5 倍、高い酸素還元触媒能を持つ。④基板加熱により結晶化が進行する。⑤含酸素条件で作製した触媒は基板加熱温度 700°C 以下では  $\text{TiON}$ 、800°C では  $\text{TiO}_2$ 、また窒素条件では  $\text{TiN}$  と同定された。

#### 参考文献

1. 神谷信行、安田和明：固体高分子形燃料電池の開発と応用、P.9 (2000)、NTS.
2. 社団法人日本メタル経済研究所、燃料電池用白金族金属需給動向調査 - 平成 16 年度調査研究報告書、経済産業省資源エネルギー庁、p38、p351 (2005).
3. 社団法人 日本自動車工業会：日本の自動車工業、P.42 (2005).
4. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1409-1422 (1995).
5. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750-3756 (1999).
6. U. A. Paulus, A. Wokaun, G. C. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, and P. N. Ross, *Electrochim. Acta*, **47**, 3787-3798 (2002).
7. C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, and T. D. Jayvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A273-A276 (2005).
8. C. Z. Deng and M. J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3507 (1998).
9. C. Z. Deng and M. J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3513 (1998).
10. M. Azuma, M. Kashihara, Y. Nakato, and H. Tsubomura, *J. Electroanal. Chem.*, **250**, 73 (1988).
11. R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 526 (1965).
12. H. Janke, M. Schönborn, and G. Zimmermann, *Top. Curr. Chem.*, **61**, 133, (1976).
13. D. A. Sherson, A. A. Tanaka, S. L. Gupta, D. Tryk, C. Fierro, R. Holze, E. B. Yeager, and R. P. Lattimer, *Electrochim. Acta*, **31**, 1247 (1986).
14. E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **29**, 1527, (1984).
15. T. El Moustafid, H. Cachet, B. Tribollet, D. Festy, *Electrochim. Acta*, **47**, 1209 (2002).
16. J. Ponce, J. -L. Rehspringer, G. Poillerat, J. L. Gautier, *Electrochim. Acta*, **46**, 3373 (2001).
17. R. Manoharan, J. B. Goodenough, *Electrochim. Acta*, **40**, 303 (1995).
18. J. Aromaa, H. Ronkainen, A. Mahiout, S.-P. Hannula, *Surf. Coat. Technol.*, **49**, 353 (1999).
19. T. Mitamura, H. Kobayashi：表面技術, **42**, 793 (1991).
20. Wen-Jun Chou, Ge-Ping Yu, Jia-Hong Huang, *Surf. Coat. Technol.*, **167**, 59 (2003).
21. W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fijisawa, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1798 (2003).
22. A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda, K. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A201 (2005).
23. Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**, A400 (2005).
24. S. Doi, Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota : Abstract, 208th ECS Meeting, 895, Los Angeles, CA, USA (2005).
25. A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota : Abstract, 208th ECS Meeting, 896, Los Angeles, CA, USA (2005).
26. 小泉裕紀、光島重徳、太田健一郎、神谷信行、電気化学会第 73 回大会講演要旨集、149 (2006).
27. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83<sup>rd</sup> ed., p.12-27, CRC Press (2002).
28. 大龍仁志、イオンの水和、35、共立出版 (1990).
29. S.H. Mohamed, O. Kappertz, T. Niemeier, R. Drese, M.M. Wakkad, M. Wuttig, *Thin Solid Films.*, **48**, 468 (2004).