

# 水電解に向けた非貴金属化合物の酸素発生反応の検討

松澤 幸一・山内 亨祐・五十嵐 千香子・小池 亮・

相原 雅彦・光島 重徳・太田 健一郎

横浜国立大学 大学院 工学研究院

〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

## Investigation of oxygen evolution reaction on non-precious metal compound for water electrolysis

Koichi Matsuzawa, Kyosuke Yamauchi, Chikako Igarashi, Ryo Koike,

Masahiko Aihara, Shigenori Mitsushima, Ken-ichiro Ota

Chemical Energy Laboratory, Graduate School of Engineering, Yokohama National University

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

In order to develop an anode without precious metal oxide for polymer electrolyte water electrolysis, oxygen evolution reactions (OER) on Zr and Ta compounds (film or powder) have been investigated in sulfuric acid. The pseudo-current density was defined as  $i^*(= I/Q_A^{-1})$ , where  $Q_A$  was the anodic electric charge of the cyclic voltammogram, and applied to determine for the pseudo-OER specific activity. The Zr compound film prepared under partial pressure of oxygen ( $p_{O_2}$ ) of 8.6 mPa and partial pressure of oxygen ( $p_{N_2}$ ) of 0.22 Pa at base temperature ( $\theta_{Base.}$ ) of 200°C for 80 min during the sputtering had the largest  $i^*$  in this study. It was also the largest  $i^*$  of Zr compounds in this study. The Ta compound film prepared under  $p_{O_2}$  of 6 mPa and  $p_{N_2}$  of 0.22 Pa at  $\theta_{Base.}$  of 100°C for 100 min during the sputtering had the largest  $i^*$  in this study. The  $i^*$  of Ta compound film became closer to that of  $IrO_2$  powder at higher temperature of sulfuric acid.

Keywords: Polymer electrolyte water electrolysis, Non-precious metal, Electrocatalyst, Oxygen evolution reaction, Anode

### 1. 緒言

再生可能エネルギーを基盤とする持続型社会を構築するために、様々なエネルギーから製造可能で輸送・貯蔵の利便性が高く、使用時に低環境負荷である水素は電気と共に中心的な二次エネルギーとして期待されている[1-7]。水素は二次エネルギーとして以下の特色を有する[8-9]。1) 気体・液体・固体(金属水素化合物)の形態で用途に応じて貯蔵可能である。2) 電気化学システムにより高い効率で化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換が可能である。3) 燃焼生成物は無害な水である。4) 単位質量あたりのエネルギーが他の燃料と比較して大きい。以上の特徴から水素エネルギーシステムが環境負荷低減の切り札として期待されている。特に再生可能エネルギー

を基盤して得られる”グリーン水素”は原理的にCO<sub>2</sub>を排出しない。この中で水を水素に変換する水電解技術が重要である[8-9]。

水電解による水素製造については酸性電解質を用いる固体高分子形水電解(Polymer Electrolyte Water Electrolysis: PEWE)、アルカリ溶液を用いるアルカリ水電解(Alkaline water electrolysis: AWE)がある。AWEは電解電流密度が小さく、エネルギー効率が低いなどの短所があるが、鉄系材料などの安価な材料を使用できるという利点がある。一方、PEWEは1970年代から研究が進められており、膜に強酸性材料を用いるため、高価な耐酸性材料が必要になる[10-12]。しかし、小型化が容易でエネルギー効率が低い利点がある。このため、燃料電

池車用のオンサイト型水素ステーションとして期待されている[11, 13-14]。強酸性、かつ電位の高い酸化条件下で酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction: OER)が起こるため、反応性、耐久性、電気伝導性の観点から貴金属系触媒(例;  $\text{IrO}_2$ )が使用されている[11, 15-18]。この貴金属系触媒は資源量に限りがあり、コスト低減を阻む要因となっている。従って、PEWE大規模な導入にはコスト削減の観点で非貴金属系代替アノードが求められる。

我々は4, 5族の金属酸窒化物が酸性環境中で安定であり、かつ酸素発生する光触媒として機能することに着目し、遷移金属炭窒化物を部分酸化すると酸素還元触媒能が向上すること、更にこの材料はOER触媒能を有することを見出してきた。しかしながら、作製条件とOER活性の詳細、材料の安定性、OER機構の解明などが未だ明らかになっていない[19-23]。

そこで本研究ではZr及びTa系化合物を新規水電解アノードへ適応することを目指し、薄膜触媒並びに粉末触媒を作製して酸素発生の触媒活性を評価した。

## 2 実験方法

### 2.1 薄膜触媒作製

Ti棒( $\phi = 5.0$  mm, (株)ニラコ)基板を塩酸でエッチング、反応性スパッタ法により成膜して作用極とした。ターゲットにはZrCあるいはTaC( $\phi = 50.8$  mm,  $D = 5$  mm, 純度=99.9%, フルウチ化学)を用いた。スパッタ装置内の雰囲気はAr,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ の流量により制御した。Ar流量を $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ に固定し、 $\text{N}_2$ 流量を $0 \sim 45 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\text{O}_2$ 流量を $0.1 \sim 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ に変化させた。 $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ の分圧( $p_{\text{N}_2}$ ,  $p_{\text{O}_2}$ )はそれぞれの流量と全流量の比より算出した。また、基板加熱温度( $\theta_{\text{base}}$ )を $30 \sim 918^\circ\text{C}$ 、スパッタ時間は $80 \sim 320$ 分とした。

### 2.2 粉末触媒作製

出発物質として $\text{ZrCo}_5\text{N}_{0.5}$  ((株)アライドマテリアル)を用いた。ロータリーキルン炉(RK-0330, (株)モトヤマ)中で $700^\circ\text{C}$ 、 $4\% \text{ H}_2/0.1\% \sim 100 \text{ ppm O}_2/\text{N}_2$ 雰囲気下で $9 \sim 28$ 時間で部分酸化し、Ti基板に担持して作用極とした。部分酸化した試料をX線回折装置(XRD, XRD-6000, (株)島津製作所)で同定した。

### 2.3 酸素発生反応評価

電気化学測定は三電極式セルを用いて $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中で行った。空気あるいは $\text{N}_2$ 雰囲気下 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ で測定した。参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた。作用極の比較材料として、エッチング処理を施したTi棒上に $\text{IrO}_2$ 粉末((株)フルヤ金属、粒径: 約 $75 \mu\text{m}$ )を担持した電極も用

いた。対極にはカーボン板を使用した。走査範囲:  $0.3 \sim 0.8 \text{ V vs. RHE}$ 、走査速度:  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ でのサイクリックボルタンメトリー(CV)を、走査範囲:  $1.0 \sim 2.0 \text{ V vs. RHE}$ 、走査速度:  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ でスロースキャンボルタンメトリー(SSV)を行い、酸素発生電流を測定した。また、 $1.6 \text{ V vs. RHE}$ で30分間定電位測定した。これらの電気化学測定にはポテンシオスタット(PS-04, (株)東方技研)及びファンクションジェネレーター(FG-02, (株)東方技研)を使用した。また、以降の電位に関する記述は全てRHE基準とした。

## 3 結果および考察

### 3.1 薄膜触媒の酸素発生反応

スパッタ条件を $p_{\text{O}_2} = 6 \text{ mPa}$ 、 $p_{\text{N}_2} = 0.22 \text{ Pa}$ で100または $560^\circ\text{C}$ で作製したTa系化合物薄膜のCV及び定電位測定( $1.6 \text{ V}$ )を図1並びに図2に示す。 $30^\circ\text{C}$ 、 $\text{N}_2$ 雰囲気下での測定であり、比較として $\text{IrO}_2$ 粉末の結果も併記した。

図1の電位領域では電気化学的な反応に基づくファラデー電流はほとんど認められず、電気二重層の充放電と考えられる。従って、Ta系化合物薄膜と $\text{IrO}_2$ 粉末の電流値の違いは主に有効表面積の差によると考えられる。また、図2における両者の電流値の差も同様に主に有効表面積に起因すると考えられる。

本研究ではCVの電気二重層領域でのアノード電流量( $Q_A$ )を表面積の指標とし、SSV及び定電位測定で得られた酸素発生電流を $Q_A$ で規格化し、酸素発生の擬似比活性 $i^*$ ( $= I \cdot Q_A^{-1}$ )のパラメータとした[24-25]。SSVでの $1.6 \text{ V}$ の $i^*$ を初期比活性( $i_{\text{ini}}^*$ )と定義し、定電位測定で30分間の電流を $Q_A$ で除して得た $i^*$ を定常比活性( $i_{\text{ss}}^*$ )と定義した。

以下、触媒作製の条件を変化させ、その電気化学測定の結果から初期比活性並びに定常比活性を求め、PEFCアノード電極触媒である $\text{IrO}_2$ と比較し、触媒材料としてのポテンシャルならびに電気化学的安定性を評価した。

空気雰囲気下 $30^\circ\text{C}$ で硫酸中のZr系化合物薄膜の $i^*$ と薄膜作製時( $p_{\text{O}_2} = 20 \text{ mPa}$ 、 $p_{\text{N}_2} = 0.22 \text{ Pa}$ )の基板温度( $\theta_{\text{base}}$ )の依存性を図3に示す。基板加熱温度を高くするとZr化合物薄膜の $i_{\text{ini}}^*$ および $i_{\text{ss}}^*$ ともに小さくなった。 $30^\circ\text{C}$ でスパッタしたとき最も活性が高く、その値は $320^\circ\text{C}$ でスパッタした場合と比較して10倍以上であった。

空気雰囲気下 $30^\circ\text{C}$ の硫酸中におけるZr化合物薄膜の $i^*$ と薄膜作製時( $\theta_{\text{base}} = 200^\circ\text{C}$ 、 $p_{\text{N}_2} = 0.22 \text{ Pa}$ )の $p_{\text{O}_2}$ の依存性を図4に示す。 $p_{\text{O}_2}$ が $5 \sim 10 \text{ mPa}$ で $i_{\text{ini}}^*$ および $i_{\text{ss}}^*$ ともに最大であった。このときの $i_{\text{ini}}^*$ および $i_{\text{ss}}^*$ はそれぞれ約 $3.7 \times 10^{-1}$ 及

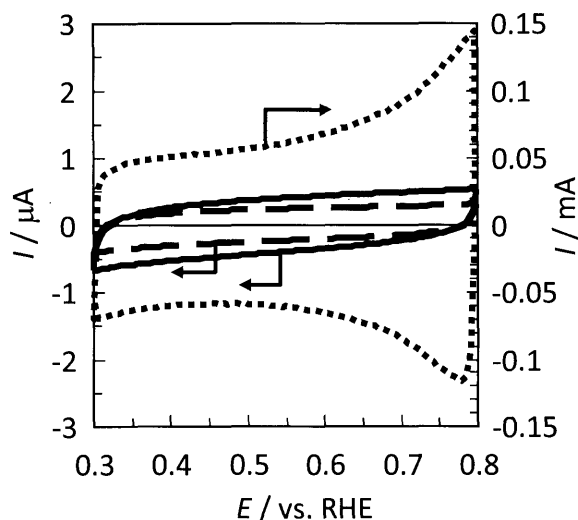


図1 空気雰囲気下30°C硫酸中でのTa系化合物薄膜のCV。(薄膜作製条件:  $p_{O_2} = 6 \text{ mPa}$ ,  $p_{N_2} = 0.22 \text{ Pa}$ , スパッタ時間: 80分)(Ta系化合物薄膜( $\theta_{\text{Base.}} = 100^\circ\text{C}$ ): 実線, Ta系化合物薄膜( $\theta_{\text{Base.}} = 560^\circ\text{C}$ ): 破線、 $\text{IrO}_2$ 粉末: 点線))

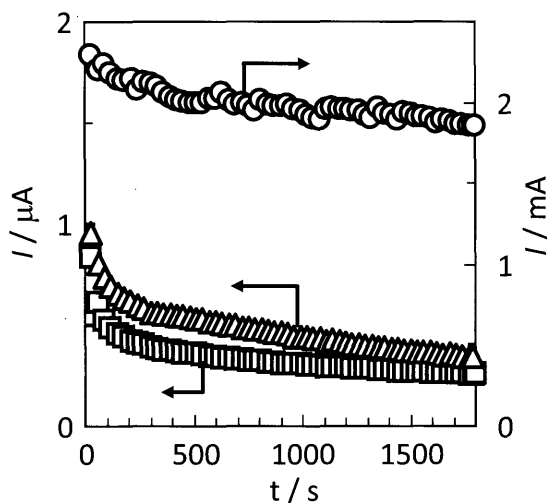


図2 空気雰囲気下30°C硫酸中でのTa系化合物薄膜の1.6 V vs. RHEでの酸素発生電流。(薄膜作製条件:  $p_{O_2} = 6 \text{ mPa}$ ,  $p_{N_2} = 0.22 \text{ Pa}$ , スパッタ時間: 80分)(Ta系化合物薄膜( $\theta_{\text{Base.}} = 100^\circ\text{C}$ ): $\Delta$ , Ta系化合物薄膜( $\theta_{\text{Base.}} = 560^\circ\text{C}$ ): $\square$ ,  $\text{IrO}_2$ 粉末: $\circ$ )

び $2.6 \times 10^1 \text{ A}\cdot\text{C}^{-1}$ であった。 $p_{O_2} = 16 \text{ mPa}$ でスパッタした試料と比較してその活性は10倍程度であった。

空気雰囲気下30°Cの硫酸中におけるZr化合物薄膜の $Q_A$ と薄膜作製時( $\theta_{\text{Base.}} = 200^\circ\text{C}$ ,  $p_{N_2} = 0.22 \text{ Pa}$ )の $p_{O_2}$ の依存性を図5に示す。 $i^*$ と同様に $p_{O_2}$ が5~10 mPaで $Q_A$ が最大となった。スパッタ時の $p_{O_2}$ が8.6 mPaのときの $Q_A$ は19.7 mPaときの3倍以上であった。 $i^*$ と $Q_A$ が同一条件で最大となることから幾何面積基準ではスパッタ分圧の影響が非常に大きいことがわかった。

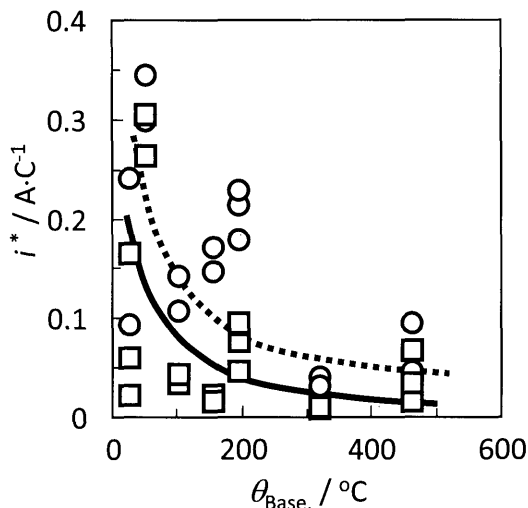


図3 空気雰囲気下30°C硫酸中でのZr系化合物薄膜の $i^*$ の $\theta_{\text{Base.}}$ 依存性。(薄膜作製条件:  $p_{O_2} = 20 \text{ mPa}$ ,  $p_{N_2} = 0.22 \text{ Pa}$ , スパッタ時間: 80分)( $i_{\text{init.}}^*$ : $\circ$ ,  $i_{\text{SS.}}^*$ : $\square$ )

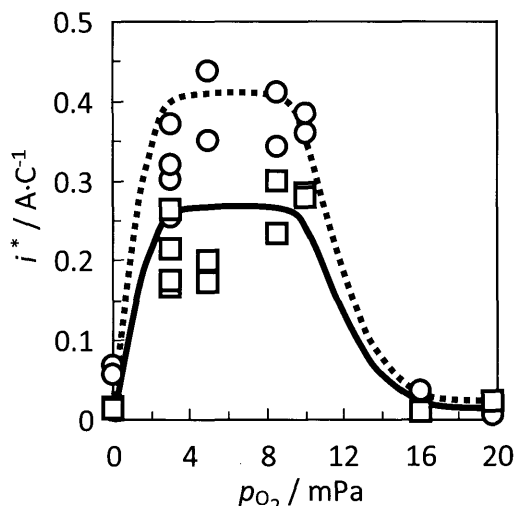


図4 空気雰囲気下30°C硫酸中でのZr系化合物薄膜の $i^*$ の $p_{O_2}$ 依存性。(薄膜作製条件:  $\theta_{\text{Base.}} = 200^\circ\text{C}$ ,  $p_{N_2} = 0.22 \text{ Pa}$ , スパッタ時間: 80分)( $i_{\text{init.}}^*$ : $\circ$ ,  $i_{\text{SS.}}^*$ : $\square$ )

空気雰囲気下30°Cの硫酸中におけるTa化合物薄膜の $i^*$ と薄膜作製時( $\theta_{\text{Base.}} = 200^\circ\text{C}$ ,  $p_{O_2} = 6 \text{ mPa}$ )の $p_{N_2}$ の依存性を図6に示す。 $p_{N_2}$ が0.22 Paで $i^*$ が最大となり、 $i_{\text{init.}}^*$ および $i_{\text{SS.}}^*$ はそれぞれ約 $3.2 \times 10^2$ および $1.3 \times 10^2 \text{ A}\cdot\text{C}^{-1}$ であった。 $p_{N_2}$ を0 Paとしてスパッタした試料と比較して $i^*$ は10倍大きかった。 $p_{N_2}$ を0.4 Pa以上としてスパッタした試料も $p_{N_2}$ が0 Paのときよりも $i^*$ が十分に大きいことから、OER活性発現のためには $N_2$ が必要であると考えられる。

空気雰囲気下30°Cの硫酸中におけるTa化合物薄膜の $i^*$ と薄膜作製時( $\theta_{\text{Base.}} = 200^\circ\text{C}$ ,  $p_{N_2} = 0.22 \text{ Pa}$ )の $p_{O_2}$ の依存性を図7に示す。 $p_{O_2}$ が6 mPaで $i^*$ が最大となり、 $i_{\text{init.}}^*$ および $i_{\text{SS.}}^*$ はそれぞれ約 $3.2 \times 10^2$ および $1.3 \times 10^2 \text{ A}\cdot\text{C}^{-1}$ であった。

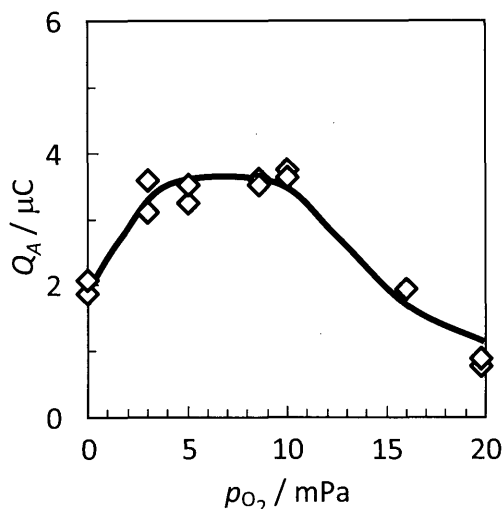


図5 空気雰囲気下30°C硫酸中でのZr系化合物薄膜の $Q_A$ の $p_{O_2}$ 依存性。(薄膜作製条件: $\theta_{Base.} = 200^\circ C$ 、 $p_{N_2} = 0.22 Pa$ 、スパッタ時間:80分)

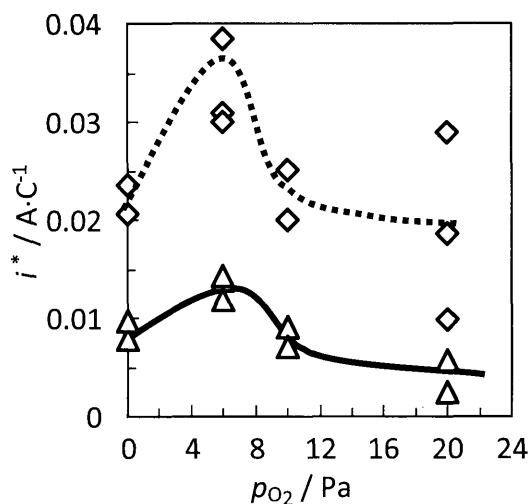


図7 空気雰囲気下30°C硫酸中でのTa系化合物薄膜の $i^*$ の $p_{O_2}$ 依存性。(薄膜作製条件: $\theta_{Base.} = 320^\circ C$ 、 $p_{N_2} = 0.22 Pa$ 、スパッタ時間:80分)( $i_{init}^*$ :◇,  $i_{ss}^*$ :△)

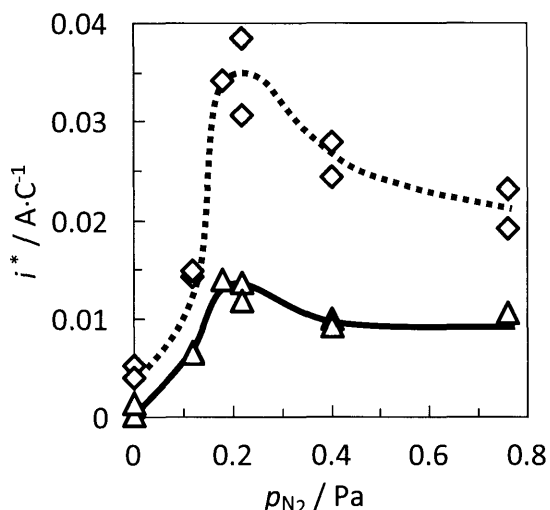


図6 空気雰囲気下30°C硫酸中でのTa系化合物薄膜の $i^*$ の $p_{N_2}$ 依存性。(薄膜作製条件: $\theta_{Base.} = 320^\circ C$ 、 $p_{O_2} = 6 mPa$ 、スパッタ時間:80分)( $i_{init}^*$ :◇,  $i_{ss}^*$ :△)

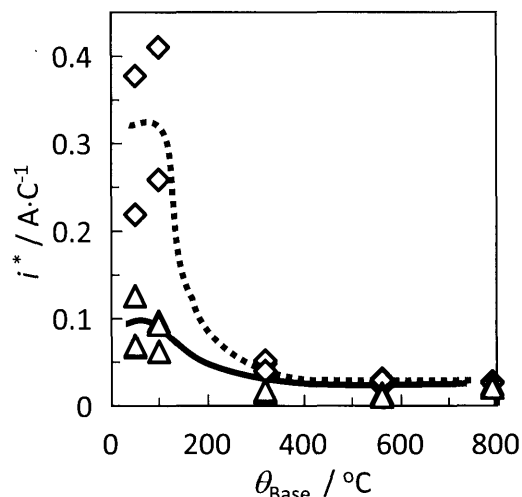


図8 窒素雰囲気下30°C硫酸中でのTa系化合物薄膜の $i^*$ の $\theta_{Base.}$ 依存性。(薄膜作製条件: $p_{N_2} = 0.22 Pa$ 、 $p_{O_2} = 6 mPa$ 、スパッタ時間:80分)( $i_{init}^*$ :◇,  $i_{ss}^*$ :△)

窒素雰囲気下30°Cの硫酸中におけるTa化合物薄膜の $i^*$ と薄膜作製時( $p_{O_2} = 6 mPa$ 、 $p_{N_2} = 0.22 Pa$ )の $\theta_{Base.}$ 依存性を図8に示す。 $\theta_{Base.}$ が50~100°Cのときに $i_{init}^*$ および $i_{ss}^*$ ともに最大となった。 $\theta_{Base.}$ が560°Cでスパッタした試料と比較すると10倍以上大きかった。OER比活性に対してZr系では温度と雰囲気の影響が同程度であったのに対し、Ta系では雰囲気よりも温度の影響が大きいことがわかった。

窒素雰囲気下30°Cの硫酸中におけるTa化合物薄膜の $i^*$ と薄膜作製時( $p_{O_2} = 6 mPa$ 、 $p_{N_2} = 0.22 Pa$ 、 $\theta_{Base.} = 100^\circ C$ )のスパッタ時間依存性を図9に示す。スパッタ時間が100分のとき、 $i_{init}^*$ および $i_{ss}^*$ ともに最大となり、その値はそれぞれ約 $7.7 \times 10^{-1}$ および $1.3 \times 10^{-1} A.C^{-1}$ であった。この $i^*$ は本研究

の条件の範囲内のTa系化合物薄膜の中で最も高活性であった。

窒素雰囲気下30°Cの硫酸中におけるTa化合物薄膜の $Q_A$ と薄膜作製時( $p_{O_2} = 6 mPa$ 、 $p_{N_2} = 0.22 Pa$ 、 $\theta_{Base.} = 100^\circ C$ )のスパッタ時間依存性を図10に示す。 $Q_A$ は100分までは直線的に増加したが、その後はほぼ一定値を示した。このことから100分以降では化合物薄膜の抵抗が増大し、 $i^*$ が減少したと考えられる。

図11にTa系化合物薄膜の $i^*$ のアレニウスプロットを示す。比較として $IrO_2$ 粉末の結果も併記した。本研究では $Q_A$ を有効表面積のパラメータとしているので、面積の規格化のために30°Cにおける $Q_A$ を用いて $i^*$ を算出した。どち

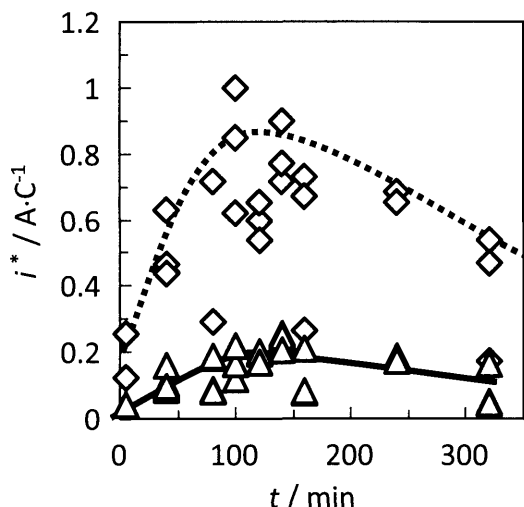


図9 窒素雰囲気下30°C硫酸中でのTa系化合物薄膜の*i*<sup>\*</sup>のスパッタ時間依存性。(薄膜作製条件:  $p_{N_2} = 0.22$  Pa、 $p_{O_2} = 6$  mPa、 $\theta_{Base.} = 100^\circ C$ )( $i_{init.}^*$ :◇、 $i_{SS.}^*$ :△)

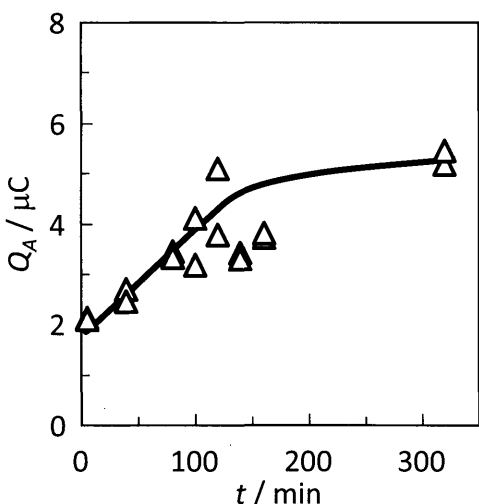


図10 窒素雰囲気下30°C硫酸中でのTa系化合物薄膜の*Q<sub>A</sub>*のスパッタ時間依存性。(薄膜作製条件:  $p_{N_2} = 0.22$  Pa、 $p_{O_2} = 6$  mPa、 $\theta_{Base.} = 100^\circ C$ )

らの試料でも*i*<sup>\*</sup>は温度の上昇とともに増加した。また、 $i_{init.}^*$ と*i<sub>SS</sub>*<sup>\*</sup>の傾きは両者ともそれぞれほぼ同じであった。

$i_{SS}^*$ から求めたみかけの活性化エネルギーは、Ta系化合物薄膜で23.2 kJ·mol<sup>-1</sup>、IrO<sub>2</sub>粉末では文献値とほぼ同じ4.8 kJ·mol<sup>-1</sup>であった[16]。30°CでのTa系化合物の*i<sub>init</sub>*<sup>\*</sup>はIrO<sub>2</sub>の1/4程度であったのに対して60°Cでは1/3程度となり、実用条件に近づくと触媒活性の差が小さくなった。

### 3.2 粉末触媒の酸素発生反応

面心立方構造のZrCとZrNのX線回折パターンは相似であり、ZrC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>ではベガード則から窒素含有率とともにピークが高角側にシフトする[26]。図12にZrC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>を700°C、

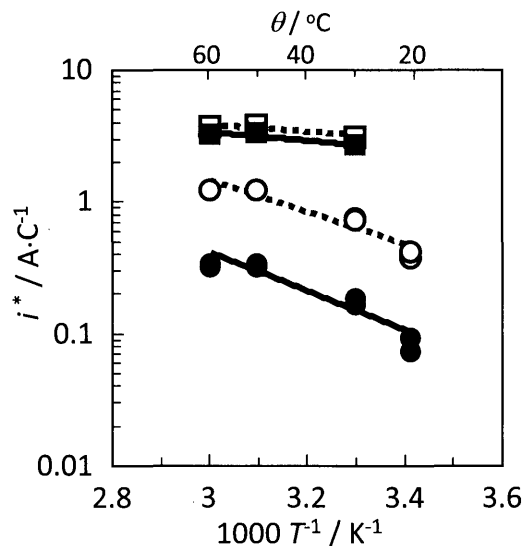


図11 Ta系化合物薄膜の*i*<sup>\*</sup>のアレニウスプロット。(Ta系化合物薄膜の*i<sub>init</sub>*<sup>\*</sup>:○、Ta系化合物薄膜の*i<sub>SS</sub>*<sup>\*</sup>:●、IrO<sub>2</sub>粉末の*i<sub>init</sub>*<sup>\*</sup>:□、IrO<sub>2</sub>粉末の*i<sub>SS</sub>*<sup>\*</sup>:■)(Ta薄膜作製条件:  $p_{N_2} = 0.22$  Pa、 $p_{O_2} = 6$  mPa、 $\theta_{Base.} = 100^\circ C$ 、スパッタ時間:100分)

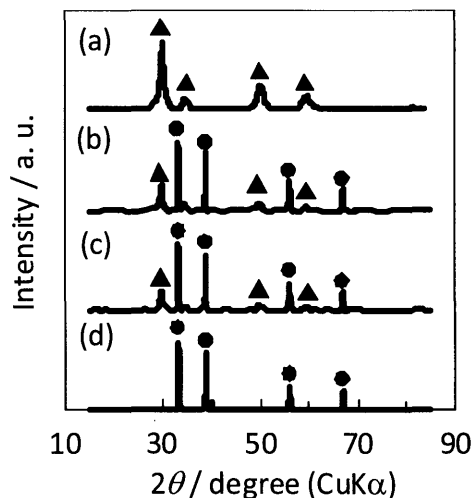


図12 ZrC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>を700°C、4% H<sub>2</sub> / 0.1%-100 ppmO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>雰囲気下で部分酸化処理した試料のX線回折パターン。(a) 27.5 h処理、(b) 16 h処理、(c) 15 h処理、(d) 9 h処理 (ZrC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>:●、ZrO<sub>2</sub> (Tetragonal):▲)

4% H<sub>2</sub> / 0.1%-100 ppmO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>雰囲気下で9~28時間部分酸化処理した試料のX線回折の結果を示す。部分酸化処理を行うと、ZrCとZrNの間のZrC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>に帰属される回折ピーク及び正方晶(tetragonal)のジルコニアに帰属されるピークが検出された。試料の酸化の程度を評価するため、正方晶のZrO<sub>2</sub>の最強ピークの2θ=29.81°とZrC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>の最強ピークの2θ=33.44°の強度比から酸化度(Degree of oxidation: DOO)を以下のように定義した。

$$DOO = I(t-ZrO_2) / \{I(ZrC_{0.5}N_{0.5}) + I(t-ZrO_2)\} \quad (1)$$

部分酸化処理時間が9h、15h、16h、27.5hのとき、 $DOO$ はそれぞれ0.01、0.22、0.27、0.98となった。

700°Cで部分酸化処理したZr系化合物粉末の $i^*$ の $DOO$ 依存性を図13に示す。測定は30°C、窒素雰囲気下で行った。 $DOO=0.22$ までは $DOO$ の増大とともに $i^*$ は減少したが、その後は一定となった。最も活性が高かったのは $DOO=0.01$ であり、 $i_{init}^*$  および  $i_{SS}^*$  はそれぞれ約  $2.4 \times 10^1$  および約  $1.5 \times 10^1 \text{ A}\cdot\text{C}^{-1}$ であった。

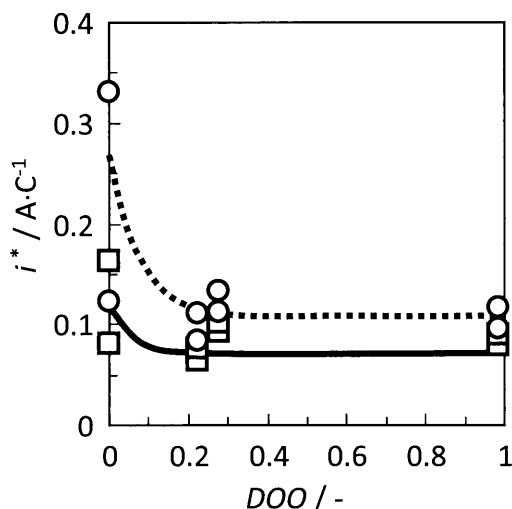


図13 700°Cで部分酸化処理したZr系化合物粉末の $i^*$ の $DOO$ 依存性。 $(i_{init}^*$ : ○,  $i_{SS}^*$ : □)

#### 4. 結言

ZrおよびTa系化合物を新規水電解アノードへ適応することを目指し、薄膜触媒並びに粉末触媒を作製して酸素発生の触媒活性を検討した。電気二重層容量の電気量を有効表面積のパラメータとして用いて、触媒比活性を評価した。最も活性の高かったZr系化合物薄膜の作製条件は基板加熱温度( $\theta_{base}$ )が200°C、窒素分圧( $p_{N_2}$ )が0.22 Pa、酸素分圧( $p_{O_2}$ )が8.6 mPaで80分間のスパッタした場合であり、その活性はそれぞれ約 $4 \times 10^1 \text{ A}\cdot\text{C}^{-1}$ (初期比活性( $i_{init}^*$ ))および約 $3 \times 10^1 \text{ A}\cdot\text{C}^{-1}$ (定常比活性( $i_{SS}^*$ ))であった。同様に最も活性の高かったZr系化合物粉末の酸化度( $DOO$ )は0.01であり、 $i_{init}^*$  および  $i_{SS}^*$  はそれぞれ約  $2.4 \times 10^1$  および約  $1.5 \times 10^1 \text{ A}\cdot\text{C}^{-1}$ であった。また、最も活性の高かったTa系化合物薄膜の作製条件は $p_{O_2} = 6 \text{ mPa}$ 、 $p_{N_2} = 0.22 \text{ Pa}$ 、 $\theta_{base} = 100^\circ\text{C}$ で100分間スパッタした場合で、 $i_{init}^*$  および  $i_{SS}^*$  はそれぞれ約  $7.2 \times 10^1$  および約  $1.7 \times 10^1 \text{ A}\cdot\text{C}^{-1}$ であった。また、高温になるほど $\text{IrO}_2$ 粉末の比活性に近づくことがわかり、みかけの活性化エネルギーは $23.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。

これらTaとZr系化合物の触媒比活性を中心に検討した結果、初期並びに定常比活性は $\text{IrO}_2$ の値には及ばなかった。

しかし、初期比活性と定常比活性との比率から電気化学的な安定性を考えた場合には $\text{IrO}_2$ に匹敵する材料も作製でき、安定性が高いことがわかった。従って、これら非貴金属材料がPEWEの代替アノードとなりうる可能性を有していることがわかった。

#### 謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成を受けて行った。

#### 参考文献

1. J. Turner, G. Sverdrup, M. K. Mann, P. C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R. J. Evans and D. Blake; *Int. J. Energy Res.*; **32**, 379-407 (2008)
2. J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, *Catal. Today*; **139**, 244-260 (2009)
3. K. Zeng and D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.*; **36**, 307-326 (2010)
4. N. A. Kelly, T. L. Gibson, M. Cai, J. A. Spearot and D. B. Ouwerkerk; *Int. J. Hydrogen Energy*; **35**, 892-899 (2010)
5. M. Chiba, H. Arai and K. Fukuda; *Int. J. Hydrogen Energy*; **23**, 159-165 (1998)
6. S. Hoshishima, S. Takaiwa, A. Shono, K. Satoh and Y. Saito; *Appl. Catal. A-Gen.*; **283**, 235-242 (2005)
7. Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, and H. Nishijima; *Int. J. Hydrogen Energy*; **31**, 1348-1356 (2006)
8. 太田 健一郎, 石原 顕光; *電気化学および工業物理化学* **78**, 50-54 (2010)
9. K. Ota, A. Ishihara, K. Matsuzawa, and S. Mitsushima; *Electrochemistry*; **78**, 970-975 (2010)
10. L. J. Nuttal; *Int. J. Hydrogen Energy*; **2**, 395-403 (1977)
11. P. W. T. Lu and S. Srinivasan; *J. Appl. Electrochem.*; **9**, 269-283 (1979)
12. L. J. Nuttal and J. H. Russell; *Int. J. Hydrogen Energy*; **5**, 75-84 (1980)
13. H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawai and N. Wakabayashi; *Int. J. Hydrogen Energy*; **7**, 397-403 (1982)
14. P. Millet, M. Pineri and R. Durand, *J. Appl. Electrochem.*; **19**, 162-166 (1989)
15. J.P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen* p.13, 81, Interscience, New York (1968)
16. C. Iwakura, H. Tada and H. Tamura; *Denki Kagaku* **45**, 202-207

(1977)

17. S. Ardizzone, A. Carugati and S. Trasatti: *J. Electroanal. Chem.* **126**, 287-292 (1981)
18. J-M. Hu, J-Q. Zhang and C-N. Cao: *Int. J. Hydrogen Energy*; **29**, 791-797 (2004)
19. Y. Ohgi, A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima and K. Ota: *Chem. Lett.*; **37**, 608-609 (2008)
20. Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota: *J. Electrochem. Soc.* **157**, B885-B891 (2010)
21. A. Ishihara, M. Tamura, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota: *Electrochim. Acta* **55**, 7581-7589 (2010)
22. A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota: *Electrochim. Acta* **55**, 8005-8012 (2010)
23. K. Matsuzawa, C. Igarashi, S. Mitsushima and K. Ota: *ECS Trans.* **25**(23), 119-124 (2010)
24. L. A. da Silva, V. A. Alves, M. A. P. da Silva, S. Trasatti and J. F. C. Boodts: *Electrochim. Acta* **42**, 271-281 (1997)
25. Y. Takasu, T. Ohnuma, W. Sugimoto and Y. Murakami: *Electrochemistry*; **67**, 1187-1188 (1999)
26. P. Duwez and F. Odell: *J. Electrochem. Soc.*; **97**, 299-304 (1950)