タンタル酸化物をベースとした化合物の酸素還元触媒能(1) 反応性スパッタ法を用いた薄膜モデル触媒の成膜条件と 酸素還元活性

菊池 彰文^{1,*} 石原 顕光² 大城 善郎² 松澤 幸一¹
光島 重徳¹ 太田健一郎² 松本 匡史³ 今井 英人³

¹横浜国立大学大学院工学研究院

²横浜国立大学グリーン水素研究センター

³日本電気株式会社グリーンイノベーション研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 10 (2011), pp. 545–551

© 2011 The Japan Institute of Metals

Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction on Tantalum Oxide-Based Compounds (1) Effect of Preparation Conditions of Thin Film Model Catalysts Using Reactive Sputtering Method on Oxygen Reduction Activity

Akifumi Kikuchi^{1,*}, Akimitsu Ishihara², Yoshiro Ohgi², Koichi Matsuzawa¹, Shigenori Mitsushima¹,
Ken-ichiro Ota², Masashi Matsumoto³ and Hideto Imai³

¹Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Yokohama 240-8501

²Green Hydrogen Research Center, Yokohama National University, Yokohama 240-8501

³Green Innovation Research Laboratories, NEC Corporation, Tsukuba 305-8501

Tantalum-based compounds prepared by reactive sputtering with heating were evaluated as non-platinum cathodes for polymer electrolyte fuel cells. Effects of species of target, TaC and TaN, and oxygen partial pressure on catalytic activity for oxygen reduction reaction (ORR) were investigated. We found that TaC target was more useful than TaN to prepare the specimen with high ORR activity. In addition, an existence of an appropriate amount of O₂ was needed with the TaC target to obtain superior catalytic activity for the ORR. X-ray diffraction and Time-of-flight secondary ion mass spectrometry analysis suggested that crystalline structure of TaON (monoclinic) and carbon on the surface might affect the catalytic activity for the ORR.

(Received May 30, 2011; Accepted June 23, 2011)

Keywords: non-platinum, oxygen reduction reaction, polymer electrolyte fuel cell, tantalum oxynitride

1. 緒 言

固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer electrolyte fuel cell)は、水素などの燃料が酸化される時に発生する化学エネルギーを、直接電気エネルギーに変換するデバイスである。そのためカルノー効率の制約を受ける内燃機関に比べてエネルギー変換効率が高く、また、空気中の酸素を酸化剤として取り込むため体積・重量あたりのエネルギー容量も高い。さらに有害物質の排出も少なく、環境負荷も小さいという特徴を持つ。そのため、クリーンな次世代エネルギー技術として、エネファームのような分散型定置式燃料電池システムや航続距離の長い燃料電池車への応用が期待されている。

燃料電池の中でも PEFC は、固体高分子膜を電解質とし

て用いることが特徴で、小型化や 100℃ 以下での低温動作が可能である。ただし、低温作動であるため電極反応が遅く、白金や白金合金などを電極触媒として用いることが必要である。特にカソードでの酸素還元反応(ORR: Oxygen Reduction Reaction)は、アノード側の水素酸化反応よりも反応速度が二桁以上遅く、大量の白金を使用せざるを得ない。白金はレアメタルの一つで、その資源量には限りがあると同時に高価であるため、その使用量削減による資源の有効活用や低コスト化が広範な実用化に向けた喫緊の課題の一つになっている。また、PEFC のカソード触媒は酸性かつ酸化雰囲気という強い腐食環境におかれるので、白金のような貴金属であっても溶解してしまう。そのため、より高い耐久性をもつ触媒の開発も実用化への課題となっている¹⁾。PEFC の本格普及には、資源量、コストおよび安定性の観点から、白金に替わる高い安定性と ORR 活性を併せ持つ非白金酸素還元触媒が必要なのである。

非白金酸素還元触媒としては、白金族を全く含まない遷移

* 横浜国立大学大学院生、現在：(株)ジーエス・ユアサコーポレーション(Graduate Student, Yokohama National University, Present address: GS Yuasa Corporation)

金属錯体²⁾や、白金族を含むものの大幅に貴金属含有量が低い Ru などのカルコゲン化合物³⁾などが古くから研究されている。最近では、担持量は多いものの、すでに白金に迫る電池性能を示す非白金触媒も開発されている^{4,5)}。その一方で、遷移金属錯体もカルコゲン化合物もいずれもカソード環境(酸性かつ酸化雰囲気)では、熱力学的には酸化物が安定であるため腐食の問題は避けられず、依然として耐久性の問題が残る。

これに対し、著者らはまず酸性かつ酸化雰囲気で高い安定性を持つ材料に着目して非白金酸素還元触媒を開発してきた。酸化雰囲気では一部の貴金属を除きすべての材料は本質的に酸化物を形成する。その酸化物が酸に溶解せず安定であれば、十分な耐久性を持たせることができる。4 および 5 族遷移金属は、バルブメタル(弁金属)と呼ばれ、その酸化物は極めて安定である。これらの酸化物が十分な ORR 活性を示せば、酸性電解質中においても安定な触媒として機能する可能性がある。これらの酸化物は大きなバンドギャップを持ち絶縁体的であるため、電極触媒への応用はこれまでほとんど試みられていないことも付記する。

著者らはこのアイディアに基づき、4 および 5 族金属の酸化物、酸窒化物、炭窒化物など、C, N, O を含む化合物、具体的には WC + Ta⁶⁾, TaO_xN_y⁷⁾, TaC_xN_y⁸⁾, ZrO_xN_y^{9,10)}, ZrO₂^{11,12)}, TiO_xN_y, CrC_xN_y¹³⁾, TaON^{14,15)}, 部分酸化処理した TaCN¹⁶⁻¹⁸⁾, ZrCN¹⁹⁾, NbCN^{20,21)} などを中心に、カソード環境での耐久性や ORR 活性などを系統的に調べ、これらの触媒が酸性電解質中で高い安定性と高い ORR 活性を併せ持つ非白金系触媒として高い潜在能力を持つことを明らかにしてきた。中でも TaC_{0.52}N_{0.48} 粉末の表面を酸化処理した触媒は高い ORR 活性を持つことがわかっている^{17,18)}。これら触媒において ORR 活性を増大させる因子を特定することができれば、酸化物をベースとした ORR 触媒のさらなる活性の向上が期待される。そこで本報では、反応性スパッタ法によりモデル薄膜触媒を作製し、ORR 活性と構造・物性との相関を検討した。

酸化物をベースとした粉末触媒は、白金系触媒などと比べると、現状では比較的粒子径が大きい。絶縁体的な電気的性質を持つことを考慮すれば、不均一に ORR が起こることも予想される。また、大きな粒子径分布を伴っていれば、ORR 活性を持つ表面の特徴を一義的に抽出することも困難である。それに対して、ナノオーダーの薄膜モデル触媒を用いれば、電極方向に伝導性を維持でき均一な反応が期待できるほか、通常の表面分析法で表面近傍の ORR 活性に寄与する構造物性を比較的容易に解析できるメリットがある。

著者らはこれまでに、金属タンタル(Ta)をターゲットに用い、Ar, N₂ および O₂ 混合ガス雰囲気中で TaO_xN_y を成膜し、スパッタ時の基板加熱温度が 700°C までは温度が高いほど ORR 活性が飛躍的に向上すること、窒化の進行とともに活性も向上することを明らかにした⁷⁾。また、炭化タンタル(TaC)をターゲットとして、Ar および N₂ の混合ガス中で製膜した TaC_xN_y 触媒⁸⁾、あるいは TaC_{0.52}N_{0.48} 粉末を部分酸化した触媒において ORR 活性について検討し、C, N および O のいずれも ORR 活性に対して重要な役割を果たし

ている可能性を明らかにしている^{17,18)}。本研究では、TaC をターゲットとし、Ar, N₂ だけでなくさらに O₂ を導入した混合ガス中で薄膜触媒を作製し、さらなる活性の向上および ORR 活性影響因子の解明を試みた。比較のために TaN をターゲットとした薄膜触媒も作製・評価した。XRD(X-ray Diffraction)による結晶構造解析、SEM(Scanning Electron Microscope)および TEM(Transmission Electron Microscope)による表面および断面観察、TOF-SIMS(Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)による表面の元素分析などのキャラクタリゼーションを行った。

2. 実験方法

薄膜触媒はマグネトロンスパッタ装置(MUE-ECO-EV, Ulvac 製)を用い、反応性スパッタ法にて成膜した。ターゲットは TaC あるいは TaN disk(フルウチ化学 99.9% $\phi 50.8 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$)とし、Ar, N₂ および O₂ の混合ガス中で、鏡面研磨したグラッシーカーボン rod(GC; 直径 5.2 mm, 東海カーボン)を基板として、表面上に成膜した。本稿では、TaC あるいは TaN をターゲットとして作製した薄膜をそれぞれ TaC_xN_yO_z および TaO_xN_y と表記する。成膜時間は 80 min, スパッタ出力は 150 W とした。ターゲットと基板間の距離は、およそ 24 cm とした。スパッタ時の基板加熱温度が、ORR 活性に大きく影響することはすでに明らかなので、基板加熱温度は 50~990°C の範囲で変化させた。Ar および N₂ の分圧をそれぞれ 0.095 Pa および 0.39 Pa とし、O₂ 分圧を 2~20 mPa の範囲で変化させ酸素分圧依存性を調べた。また、基板を 860°C で加熱しながら O₂ 分圧を 13 mPa に固定し、N₂ 分圧を 0.13~0.45 Pa に変化させ窒素分圧依存性を調べた。このとき Ar ガスを用いて全体のガスの流量バランスを調整した。スパッタ時の全圧は 0.5~0.8 Pa となった。ガス流量とチャンバー内の全圧から酸素および窒素分圧を算出した。

電気化学測定は三電極式セルを用いて行った。溶液に 0.1 M H₂SO₄, 対極にカーボンプレート, 参照極に可逆水素電極(RHE: Reversible hydrogen electrode)を用い、溶液温度は 30 $\pm$ 0.5°C に保ち、酸素雰囲気あるいは窒素雰囲気それぞれで測定を行った。まず、前処理として酸素雰囲気で 50 mV s⁻¹ で 0.05~1.0 V の範囲で 15 周電位走査を行った。その後、酸素雰囲気あるいは窒素雰囲気それぞれで 5 mV s⁻¹ で電位走査して得られる Cyclic Voltammogram(CV)の 3 周目を酸素還元電流の算出に用いた。3 周目では十分定常状態に達している。CV の酸素雰囲気で得られる電流から窒素雰囲気得られる電流を差し引いて、ORR 電流値 i_{ORR} を求めた。電流密度は幾何面積基準とした。ORR 活性の評価には、 i_{ORR} が $-0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ を示した時の電位を酸素還元開始電位 E_{ORR} , 電位が 0.6 V における ORR 電流密度を $i_{\text{ORR}, 0.6}$ と定義して ORR 活性のパラメータとして用いた。電気化学的安定性については N₂ 雰囲気下で CV を行った際の電流-電位曲線の形状に着目して検討した。

試料の結晶構造解析のために、In-Plane X 線回折(入射角 $\omega = 0.40^\circ$) (XRD; リガク製 ATX-G)を行った。X 線源とし

て Cu K α 線を用い、回折角 $2\theta = 15^\circ \sim 80^\circ$ で測定を行った。In-Plane XRD 用のサンプルとして、鏡面研磨したグラッシーカーボンプレート (25 mm $\times$ 25 mm $\times$ 5 mm) を基板とし、電極作製時と同様の条件で成膜した。断面透過電子顕微鏡観察は、電気化学測定後の薄膜試料を集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) 法により薄片化したものをサンプルとし、透過電子顕微鏡 (TEM; 日立製作所製 H-9000NAR) を用いて実施した。電界放出形走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; 日立製作所製 S-5500) を用いて試料の表面を観察した。サンプルとして、鏡面研磨したグラッシーカーボンプレート (12 mm $\times$ 12 mm) を基板とし、電極作製時と同様の条件で成膜した。表面の組成を調べるために飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS; PHI TRIFT II) を行った。試料には電気化学測定後の薄膜試料を用いた。一次イオン源にはガリウム液体金属イオン銃で発生させた ^{69}Ga を用い、一次イオン電圧は用イオンでは 12 kV、陰イオンでは 18 kV とした。またいずれの試料においても異なった三箇所ですペクトルを測定し、その平均と標準偏差を用いた。強度はサンプル間で比較できるように、検出された全イオンのカウント数で除した。分析領域は 80 $\mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ である。

3. 結果および考察

3.1 スパッタ条件が ORR 活性に及ぼす影響

Fig. 1 に、GC 基板を 860 $^\circ\text{C}$ に加熱、窒素分圧 p_{N_2} を 0.39 Pa に固定し、酸素分圧 p_{O_2} を変化させて作製した $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の i_{ORR} -電位 E 曲線を示す。まず、 p_{O_2} が 6.0 mPa 以下の低いとき、観測される i_{ORR} も小さく、ORR 活性は低い。 p_{O_2} が 15 mPa まで増加するとともに、 i_{ORR} も増加するが、それ以上の p_{O_2} では逆に減少した。このことから、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の ORR 活性はスパッタ時の p_{O_2} に大きく影響を受けることがわかった。高活性な触媒では、0.5 V 付近から酸素拡散の影響を受け始める。したがって、それ以上の電位域での i_{ORR} を用いれば酸素拡散の影響を受けることなく ORR 活性が評価できる。

Fig. 2(a) および (b) に、基板加熱温度を 860 $^\circ\text{C}$ 、 p_{N_2} を 0.39 Pa に固定したときの E_{ORR} および $|i_{\text{ORR},0.6}|$ の p_{O_2} 依存性をそれぞれ示す。Fig. 2(a) より 2~20 mPa の p_{O_2} の範囲で、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の E_{ORR} は TaN_xO_y に比べて常に高い。 E_{ORR} は微小な i_{ORR} で定義されているので、活性点の質について議論できる。活性点の質とは、触媒科学の観点からは 1 つの活性点における単位時間当たりの反応の回数、いわゆる TOF (turn over frequency) に対応するもので、電気化学の分野では活性点あたりの交換電流がそれにあたる。しかしながら、現状では活性点が特定されておらず、それ故に活性点の面積が規定できず、本論文で用いている幾何面積基準の電流密度で評価せざるを得ない。その場合は、活性点の数が少ないと、例えばその活性点あたりの交換電流が大きくても、幾何面積基準の電流密度は小さくなる。しかし、活性点の質が高ければ、微小でも高い電位から電流が観察されるはずであり、そのため、活性点の質を議論するに際して、微小な i_{ORR} で定義した E_{ORR} を用いた。したがって $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の

Fig. 1 Potential-current curves for ORR on $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ prepared under different O_2 partial pressure in 0.1 M H_2SO_4 with a scan rate of 5 mV s^{-1} at 30 $^\circ\text{C}$. ($p_{\text{N}_2} = 0.39 \text{ Pa}$, 860 $^\circ\text{C}$).

Fig. 2 Dependence of (a) E_{ORR} and (b) $|i_{\text{ORR},0.6}|$ on p_{O_2} on $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39 \text{ Pa}$ at 860 $^\circ\text{C}$ in 0.1 M H_2SO_4 with a scan rate of 5 mV s^{-1} at 30 $^\circ\text{C}$.

E_{ORR} が、 TaN_xO_y に比べて常に高いことは、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の ORR 活性点の質が TaN_xO_y の活性点よりも高いことを明らかに示している。また $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ と TaN_xO_y の E_{ORR} の p_{O_2} 依存性はともに小さい。これより p_{O_2} が変化しても、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ および TaN_xO_y の活性点の質は大きく変化しないことが考えられる。Fig. 2(b) より、2~20 mPa の p_{O_2} の範囲で、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の $|i_{\text{ORR},0.6}|$ は TaN_xO_y に比べて常に大きい。このことは活性点の質から考えても理解できる。一方、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の $|i_{\text{ORR},0.6}|$ は p_{O_2} が 13 mPa において極大を示した。これは E_{ORR} と異なる挙動で、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の場合、スパッタ時の p_{O_2} には最適値が存在することがわかる。 $|i_{\text{ORR},0.6}|$ は 0.6 V において働いている活性点の量を表す。つまり、

Fig. 3 Dependence of (a) E_{ORR} and (b) $|i_{\text{ORR},0.6}|$ on p_{N_2} on $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ prepared under $p_{\text{O}_2} = 13 \text{ mPa}$ at 860°C in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ with a scan rate of 5 mV s^{-1} at 30°C .

$\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ においては、活性点の量が p_{O_2} によって大きく変化することがわかった。

次に、ORR 活性の p_{N_2} 依存性について検討した。Fig. 3 (a) および (b) に基板加熱温度を 860° 、 p_{O_2} を 13 mPa に固定したときの E_{ORR} および $|i_{\text{ORR},0.6}|$ と p_{N_2} との関係を示した。 p_{N_2} が 0.24 Pa 以下では、 TaN_xO_y の E_{ORR} は、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ と比べてより高かったが、 0.24 Pa で 0.75 V をとり、さらなる p_{N_2} の増加とともに減少した。それに対して、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ では、 0.39 Pa で極大値 0.78 V をとり、 TaN_xO_y に比べてより p_{N_2} の大きい条件で高活性となった。Fig. 3(b) に示すように、 $|i_{\text{ORR},0.6}|$ の挙動は基本的には E_{ORR} と類似の挙動を示した。しかしながら、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ では、 0.32 Pa 以上の p_{N_2} で $|i_{\text{ORR},0.6}|$ は急激に増加した。このことから $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の場合にはスパッタ時にある程度以上の N_2 が含まれていることが、活性点の量の増加に有効であることがわかった。これらの結果を踏まえて、ある程度の N_2 を含み、適度な p_{O_2} の下、 TaC をターゲットに反応性スパッタを行って作製した $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ は、 TaN をターゲットとした TaN_xO_y よりも高い ORR 活性を示すことがわかった。

最後に $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ について、基板加熱温度 T の影響を調べた。Fig. 4(a) および (b) に p_{N_2} および p_{O_2} をそれぞれ 0.39 Pa および 13 mPa に固定し、基板加熱温度を無加熱 (50°C) から 910°C まで変化させたときの、 E_{ORR} および $|i_{\text{ORR},0.6}|$ の変化を示す。すでに金属 Ta をターゲットとした場合に報告した⁷⁾ときと同様に、 600°C 以下の基板加熱では活性が低い。しかし、 600°C 以上の加熱で、特に $|i_{\text{ORR},0.6}|$ が急激に増加し 910°C になると再び減少した。このように 600°C 以上の基板加熱で活性は向上するが、 900°C を超える加熱では逆に低下することが明らかとなった。

ここで、これまでに報告してきた金属タンタル (Ta) および TaC をターゲットとして成膜した TaO_xN_y ⁷⁾ および TaC_xN_y ⁸⁾ において、それぞれ最も高活性であった薄膜触媒

Fig. 4 Dependence of (a) E_{ORR} and (b) $|i_{\text{ORR},0.6}|$ on substrate temperature on $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39 \text{ Pa}$ and $p_{\text{O}_2} = 13 \text{ mPa}$ in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ with a scan rate of 5 mV s^{-1} at 30°C .

Fig. 5 Potential-current curves for the ORR in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ with a scan rate of 5 mV s^{-1} at 30°C .

(a) $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39 \text{ Pa}$ and $p_{\text{O}_2} = 13 \text{ mPa}$ with TaC target at 860°C .
(b) TaC_xN_y prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39 \text{ Pa}$ with TaC target at 800°C .
(c) TaO_xN_y prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39 \text{ Pa}$ and $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ mPa}$ with Ta metal target at 800°C .

と、本研究で得られた薄膜触媒の ORR 活性を比較するために、 i_{ORR} -電位曲線を Fig. 5 に比較した。Fig. 5 から明らかのように、 TaO_xN_y や TaC_xN_y と比較して、本研究で作製した $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の ORR 活性は飛躍的に向上していることがわかる。これらの結果をまとめると、ターゲットには TaC を用いることが有効で、さらにスパッタ雰囲気として適度な N_2 と O_2 を含むこと、さらに 800°C 付近の高温で基板加熱することが重要であることがわかった。

Fig. 6 XRD patterns of $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39$ Pa at 860°C under different p_{O_2} : (a) 2, (b) 13, (c) 19 mPa.

Fig. 7 XRD patterns of (a) $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and (b) TaN_xO_y prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39$ Pa and $p_{\text{O}_2} = 13$ mPa at 860°C .

3.2 キャラクタリゼーション

$\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ に関して, Fig. 2(b)に見られるように p_{O_2} が 13 mPa のときに活性点の量が最大になっていると予想される. そこで, p_{O_2} を変化させたサンプルに関して, In plane XRD 測定を行い, 結晶構造を調べた. Fig. 6 に, 基板加熱温度 860°C , p_{N_2} は 0.39 Pa に固定し, p_{O_2} が (a) 2, (b) 13, (c) 19 mPa の条件下で作製した薄膜の XRD パターンを示す. まず p_{O_2} が 2 mPa と低い場合 (a) では, ピークは TaC cubic (ICDD # 35-0801) と TaN cubic (ICDD # 49-1283) の間に位置し, これらの固溶体を形成していると考えられる. TaC はターゲットの組成であり, TaN はスパッタ雰囲気中に N_2 を含むために窒化が進行したと考えられる. 逆に, p_{O_2} が 19 mPa と高い場合 (c) では, Ta_2O_5 orthorhombic (ICDD # 25-0922) がメインで観察され, 酸化が進行していることがわかる. これらの薄膜の $|i_{\text{ORR}, 0.6}|$ は小さく, 活性は高くない. また, p_{O_2} が低い場合は, 電気化学処理により, 初期に表面の溶解が観察される. $|i_{\text{ORR}, 0.6}|$ が最も大きな p_{O_2} が 13 mPa の場合 (b) では, ほぼ単相の TaON monoclinic (ICDD # 20-1235) が観察された. ターゲットに含まれている C に基づく化合物相は観察されなかった. これらのことから, TaON monoclinic 相を基本とする結晶構造を持つ薄膜触媒が高活性である可能性がある. このことは, 薄膜作製条件で, 適度な窒素と酸素を含んでいることが重要であることと一致する. さらに, Fig. 4(b)において, $|i_{\text{ORR}, 0.6}|$ が大きな値をとる 630°C および 770°C で作製した薄膜の XRD パターンにおいても, とともに結晶性の高い TaON monoclinic 相を基本の結晶構造とすることが確認され, 高活性な薄膜は TaON monoclinic 相から構成されていることがわかった.

次に, TaC と TaN をターゲットとして用いた場合の差異

Fig. 8 Cross-sectional TEM images of (a) $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and (b) TaN_xO_y prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39$ Pa and $p_{\text{O}_2} = 13$ mPa at 860°C .

について検討する. Fig. 7 に, Fig. 2 において $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の $|i_{\text{ORR}, 0.6}|$ が最も大きかった, p_{O_2} が 13 mPa の条件下で作製した $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ と TaN_xO_y の XRD パターンを示す. $|i_{\text{ORR}, 0.6}|$ に大きな差が見られるにもかかわらず, いずれも TaON monoclinic 相から構成されていることを示している. このように基本構造に関しては, ターゲットの炭化物と窒化物の違いは観察されなかった. しかしながら, 実際の ORR 活性は大きく異なっている. そこで, これら 2 種類の薄膜に関して, さらに詳細な解析を行った.

Fig. 8 に, 両薄膜の断面 TEM 画像を示す. (a) が $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, (b) が TaN_xO_y であり, FIB 加工した試料の奥行

Fig. 9 SEM images of (a) $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and (b) TaN_xO_y prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39$ Pa and $p_{\text{O}_2} = 13$ mPa at 860°C .

きはほぼ 100 nm である。いずれも中央の濃い部分が薄膜であり、下部が GC 基板である。この画像においては、スパッタは上部から行われたことになる。GC と薄膜の間に隙間は観察されず、両者ともによく密着している。また、薄膜の厚さに関しても、両者ともに 50 nm 程度であり、比較的厚さのムラなく成膜されている。また特に (b) においては、粒成長が観察された。ターゲットに金属タンタルを用いた場合であるが、 600°C 以下では結晶成長は乏しかったが⁷⁾、本薄膜では 860°C という高温での基板加熱により結晶成長していることがわかる。次に FE-SEM を用いて表面観察を行った。Fig. 9 に p_{N_2} を 0.39 Pa、 p_{O_2} を 13.0 mPa、基板加熱温度 860°C として作製した (a) $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ および (b) TaN_xO_y の SEM 像をそれぞれ示す。いずれも 80~100 nm 程度の粒が成長していることがわかる。粒同士の間の色の黒い部分であるが、断面 TEM 画像を見る限り、下地の GC まで貫通するような隙間があるようには見えない。特に、それぞれの粒子の表面に注目してみると、 TaN_xO_y 薄膜の粒子の表面はほぼ平坦で滑らかなように観察されるのに対して、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 薄膜の粒子の表面にはいくつかの影が確認できる。すなわち、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 薄膜の粒子の表面は細かく凸凹に隆起している状態であるように思われる。このように 2 つの薄膜には、粒の表面状態に差異が観察された。

これらの薄膜の表面組成を TOF-SIMS を用いて調べた。Fig. 10 および Fig. 11 に、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ および TaN_xO_y における様々な陽イオンおよび陰イオンのマススペクトルのピーク強度を、全カウント数で規格化した値を比較した。まず、陽イオンに関してであるが、ここにあげた以外にも Na, Si, Ca などが測定されたが、明らかに不純物であり、本研究で対象としている ORR 活性と関係がないと判断されるイオン種は除外した。陽イオンとして Ta を含むイオン種を観測したが、Fig. 10 から明らかなように、 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ と TaN_xO_y において、ほとんど有意な差は見られなかった。陰イオンに関して、Cl や SiO_2 などが検出されたが、陽イオンと同様に、本

Fig. 10 TOF-SIMS of $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and TaN_xO_y prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39$ Pa and $p_{\text{O}_2} = 13$ mPa at 860°C . (positive ion)

Fig. 11 TOF-SIMS of $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ and TaN_xO_y prepared under $p_{\text{N}_2} = 0.39$ Pa and $p_{\text{O}_2} = 13$ mPa at 860°C . (negative ion)

研究で対象としている ORR 活性と関係がないと判断されるイオン種は除外した。陰イオンにおいても、CH, CN や TaO_2 などは、2 つの薄膜間でほぼ等しい、しかしながら、唯一 C のみに顕著な差が現れることがわかった。 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ に C が多いのは、ターゲットとして TaC を使用しているためであると推察される。 $\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ と TaN_xO_y を比較した場合、その ORR 活性は大きく異なるが、基本となる結晶構造は両者ともに TaON monoclinic であり、薄膜の厚さも同程度で大きな差異は見られなかった。しかしながら、TOF-SIMS によると、明らかに表面において C が多く検出さ

れ、この C を含む化合物が ORR 活性に何らかの寄与をしていると推定される。続報では C に注目し、XPS およびラマン分光により、カーボンの状態を詳細に検討する。さらに、放射光を用いた XAS 測定により、活性点に関する推測を行う。

4. 結 言

本研究では酸素還元活性に影響を及ぼす因子の解明を目的として、TaC あるいは TaN をターゲットとし、Ar, N₂ および O₂ 混合ガス中で反応性スパッタ法にて薄膜触媒を作製し、雰囲気中のガス組成やターゲットの違いが ORR 活性に及ぼす影響を検討した。

(1) ある程度の N₂ を含み、適度な p_{O_2} の下、TaC をターゲットに反応性スパッタを行って作製した TaC_xN_yO_z は、TaN をターゲットとした TaN_xO_y よりも高い ORR 活性を示すことがわかった。

(2) TaC をターゲットとし、酸素分圧を変化させて作製した TaC_xN_yO_z 触媒は、酸素分圧が低い場合は、TaC cubic と TaN cubic の固溶体を形成していた。逆に酸素分圧が高い場合では、主に Ta₂O₅ orthorhombic が観察され、酸化が進行していた。これらの薄膜の $|i_{ORR, 0.6}|$ は小さく、ORR 活性は高くない。 $|i_{ORR, 0.6}|$ が最も大きな適度な酸素分圧の場合では、ほぼ単相の TaON monoclinic が観察された。これらのことから、TaON monoclinic 相を基本とする結晶構造を持つ薄膜触媒が高活性である可能性があることがわかった。

(3) 最も高活性な条件で作製した TaC_xN_yO_z と TaN_xO_y を比較した。In plane XRD によれば、いずれもその主な結晶構造は TaON であり、大きな違いは認められなかった。また膜厚もいずれも 50 nm 程度で比較的均一に成膜されていた。

(4) TOF-SIMS によると、最も高活性な条件で作製した TaC_xN_yO_z と TaN_xO_y は、陽イオン・陰イオンいずれも差が見られなかった。唯一、陰イオンとして検出される C のみに顕著な差が見られ、TaC_xN_yO_z のほうが TaN_xO_y よりも多

く検出された。この C が活性の大きな違いに影響を与えている可能性がある。

本研究は、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。

文 献

- 1) S. Chen, H. A. Gasteiger, K. Hayakawa, T. Tada and Y. Shao-Horn: J. Electrochem. Soc. **157** (2010) A82-A97.
- 2) R. Jasinski: Nature **201** (1964) 1212-1213.
- 3) N. A. Vante and H. Tributsch: Nature **323** (1986) 431-432.
- 4) M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen and J. P. Dodelet: Science **324** (2009) 71-74.
- 5) G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston and P. Zelenay: Science **332** (2011) 443-447.
- 6) K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota: Electrochim. Acta **49** (2004) 3479-3485.
- 7) A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima and K. Ota: Electrochim. Acta **53** (2008) 5442-5450.
- 8) J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, Electrochemistry **75** (2007) 166-168.
- 9) S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota: J. Electrochem. Soc. **154** (2007) B362-B369.
- 10) Y. Maekawa, A. Ishihara, S. Mitsushima and K. Ota: Electrochem. Solid-State Lett. **11** (2008) B109-B112.
- 11) Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota: Electrochem. Solid State Lett. **8** (2005) A400-A402.
- 12) Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota: J. Electrochem. Soc. **154** (2007) B664-B669.
- 13) J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota: Chem. Lett. **36** (2007) 514-515.
- 14) A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda and K. Ota: Electrochem. Solid-State Lett. **8** (2005) A201-A203.
- 15) Y. Shibata, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota: Electrochem. Solid-State Lett. **10** (2007) B43-B46.
- 16) A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima and K. Ota: J. Electrochem. Soc. **155** (2008) B400-B406.
- 17) A. Ishihara, M. Tamura, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota: Electrochim. Acta **55** (2010) 7581-7589.
- 18) H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara, M. Tamura and K. Ota: Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 191905.
- 19) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota: J. Electrochem. Soc. **157** (2010) B885-B891.
- 20) K.-D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota: Electrochem. Solid-State Lett. **12** (2009) B158-B160.
- 21) K.-D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, M. Matsumoto, H. Imai and K. Ota: Electrochim. Acta **55** (2010) 7290-7297.