PEFC 用 Zr 酸化物系酸素還元触媒の活性影響因子の検討

Paper

Factors which Affect Oxygen Reduction Activity of Zr Oxide-Based Electrocatalysts for PEFC

殷 仕宏*1、石原 顕光*1、荒尾 正純*2、松本 匡史*2、今井 英人*2、河野 雄次*1

Shihong Yin^{*1}, Akimitsu Ishihara^{*1}, Masazumi Arao^{*2}, Masashi Matsumoto^{*2}, Hideto Imai^{*2}, Yuji Kohno^{*1}

松澤 幸一*1、光島 重徳*1、太田 健一郎*1

Koichi Matsuzawa^{*1}, Shigenori Mitsushima^{*1}, Ken-ichiro Ota^{*1}

*1横浜国立大学 グリーン水素研究センター

Green Hydrogen Research Center, Yokohama National University

*2株式会社日産アーク

Nissan ARC, Co., Ltd.

概要:現在、固体高分子形燃料電池(PEFC)の空気極に使用されている白金触媒は、少資源量、高コスト、不十分な 酸素還元触媒能及び安定性などの課題を持つ。次世代のエネルギー変換デバイスとしてのPEFCの本格普及のためには、 安価かつ高性能な白金代替触媒の開発が必要である。筆者らは、化学的に安定かつ安価なジルコニウム酸化物をベース とした酸素還元触媒の開発を進めてきた。近年、オキシジルコニウムフタロシアニン(ZrOPc)を出発物質として用い た酸化物ベース触媒により大幅な活性向上を実現した。本報告では、ZrOPcを出発物質として、熱分解法と低酸素分 圧酸化法を用いて触媒を作製し、その活性影響因子を検討した。その結果、低酸素分圧酸化法が酸素還元活性の向上 に有効であることを示し、析出カーボン量と酸化物の結晶性が酸素還元活性に影響することを明らかにした。

Abstract: Platinum is used as an oxygen reduction reaction electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells, which still have many problems such as amount of resource, cost and instability. We focused on Zr oxide-based compounds which might be more stable and cheaper than platinum. We found that use of oxy-zirconium phthaloyanine as starting material could improve the oxygen reduction activity. In this study, we investigate the factors which affect oxygen reduction activity by the thermally decomposed and low p_{02} oxidation methods. As the results, we confirmed that low p_{02} oxidation was more efficient to obtain high ORR activity, and the amount of deposited carbon and the crystallinity of ZrO₂ might be the active factors.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Non-platinum, Oxygen Reduction Reaction (ORR), Oxygen vacancy, Zr oxide-based compounds

1. 緒言

固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)はクリーンなエネルギーデバイスの一つとして、 高い理論エネルギー変換効率、高い出力密度、低い作動温 度などの特徴を持つため、すでに家庭用定置電源としての 使用が始まり、さらに自動車の動力源としても期待されて いる。しかし、PEFCの本格普及には様々な問題がある。 中でも、電極触媒に使用される白金は希少資源で、高価 であり、特に、空気極では酸素還元反応(ORR:Oxygen Reduction Reaction)の過電圧が大きいため使用量が多く、 また安定性も不十分などの問題がある。従って、PEFCを 本格的に普及させるためには、白金を代替する安価で、安 定かつ高活性な非貴金属酸素還元触媒の開発が重要であ る。筆者らは、これまでに4・5族遷移金属炭窒化物を部 分酸化処理することにより得られる、酸化物ベースの化合 物が空気極雰囲気において、高い安定性と酸素還元触媒能 を持つことを示してきた^{1)~4)}。そして、触媒能に影響を 与える因子を解析し、酸化物をベースとした触媒の設計 指針として、I.活性点と推定している酸素空孔を生成す ること⁵⁾、II.十分な電子伝導性を確保すること、そして、 II.出発物質にCとNを含んでいることを明らかにした。 しかし、炭窒化物はその合成過程で高温を必要とするため 粒子が粗大化し、部分酸化を行っても微細化は困難である。 そのため、最近ではCとNを多く含んだ有機金属錯体を 出発物質として用いたナノサイズ酸化物粒子触媒の作製法 を開発した⁶⁾。本研究では、図1に示すような、Zr 原子 にN原子が配位し、そのまわりにC原子が結合している オキシジルコニウムフタロシアニン(ZrOPc)を出発物質 として用いた。ZrOPcを多層カーボンナノチューブ上に 担持し熱分解及び低酸素分圧酸化を行うことにより、酸素 還元触媒を作製し、その結果をもとに活性影響因子を検討 した。

Paper

渦論又



図1 オキシジルコニウムフタロシアニン(ZrOPc)の分子構造 Fig.1 Molecular structure of oxy-zirconium phthaloyanine (ZrOPc).

2. 実験方法

2.1 触媒作製法

出発物質としてオキシジルコニウムフタロシアニン (C₃₂H₁₆N₈OZr;大日精化工業株式会社製)を用い、N-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、さらに導電補助材及 び担体として多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を 必要量浸漬した。MWCNT の分散を向上させるため、溶 媒温度を制御しながらホモジナザー(NR-600 M;株式会 社マイクロテック・ニチオン製)を用いて超音波処理を 行った。その後、エバポレーターと真空乾燥により溶媒 を除去し、触媒前駆体を作製した。MWCNTを20wt% 添加した前駆体を4%H₂-N₂のガス雰囲気中、900℃で0 ~400分間の範囲で熱処理を行った。これは熱分解に対 応し、得られた熱分解触媒を TD Zr-CNO (TD: Thermally Decomposed) と表記した。Zr-CNOという表記 は、ZrO₂をベースにC(導電補助剤としてのMWCNT や出発物質の分解生成物である析出カーボンも含む)や Nを含む粉末であることを表すために用いている。また、 $0.5\%O_2 - 2\%H_2 - N_2$, $b_3 = 0.05\%O_2 - 2\%H_2 - N_2 O_2$ ガス雰囲気中、900℃で0~400分の範囲で熱処理を行っ た。この場合は、H₂とO₂の水生成反応により達成した 低酸素分圧下での熱処理となる。この場合は、酸化が進

行するので、得られた触媒はLO_Zr-CNOx(LO:Low p_{02} Oxidation, x% は導入ガスの酸素濃度を示す)と表記 した。いずれの作製法においても、室温から900℃までの 昇温は20℃/min で行い、雰囲気ガスはN₂(G1グレー ド)を用いた。雰囲気ガスの切り替えは900℃に到達する と同時に行った。作製した粉末の結晶構造解析にはX線 結晶構造解析装置(XRD, Rigaku:Ultima IV, X線源: CuK α)、形状観察には透過型電子顕微鏡(TEM, JEM-2100 F)を用いた。

2.2 電極作製法

触媒粉末 20 mg を、0.5 wt%Nafion[®] を 30 mm³ と 50 wt% 1 - プロパノール溶液 1 cm³の混合液に分散させ、超音波 処理を 10 分間行い、触媒インクを調整した。触媒インク 4 mm³ を、鏡面研磨したグラッシカーボン (GC: ϕ 5.2 mm, 東海カーボン製) に滴下し、65 C の恒温槽で乾燥させた。 この操作を触媒が GC 上に均一に担持されるように行い、 触媒粉末重量がおよそ 0.3 mg になるまで繰り返した。

2.3 電気化学測定法

電気化学測定は三電極式セルを用いて行った。溶液は 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄、温度は 30±0.5℃に保ち、参照極 は可逆水素電極 (RHE)、対極はカーボンプレートを用い、 酸素または窒素脱気したセルでそれぞれ測定した。前処理 として酸素雰囲気で走査速度 100 mVs⁻¹、0.05~1.2 V の 範囲で 200 周 Cyclic Voltammogram (CV)を行った。そ の後、走査速度 5 mVs⁻¹、酸素、窒素雰囲気でそれぞれ 0.2 ~1.2 V の範囲で 3 周 Slow Scan Voltammogram (SSV) を行った。その 3 周目の SSV から得た酸素雰囲気の電流 密度から窒素雰囲気の電流密度を差し引いた値を酸素還元 電流密度 (i_{ORR})と定義し、電極電位が 0.8 V の時の i_{ORR} を $| i_{ORR}$ at 0.8 V | として酸素還元活性の評価基準として 用いた。なお、電流密度は触媒担持量で規格した ($g_{cat/C}$)。 この触媒担持量は酸化物成分とともに、分解生成物である カーボンや導電補助剤の MWCNT も含んだ重量である。

3. 結果及び考察

3.1 熱分解法

図2に、熱分解時間がTD_Zr-CNOの酸素還元反応の 電流-電位曲線に与える影響を示した。昇温のみと表記し たのは室温から目標温度の900℃まで昇温した後、温度を 保持せずにそのまま自然放冷したものである。その電流-電位曲線は、熱分解を400分行った触媒とほぼ一致した。 これらは、酸素還元電流が0.87 V付近から流れ始め、0.8 V で約 46 mA $g^{-1}_{-cat/C}$ であった。それに対して、熱分解を 200 分行った触媒の酸素還元電流は 0.9 V ですでに流れ始 め、0.8 V での電流値も約 3 倍向上し、145 mA $g^{-1}_{-cat/C}$ と なった。また、熱分解時間によって、触媒の酸素還元反応 の開始電位が明らかに変化したため、熱分解中に生じたな んらかの変化が活性点の質に影響したと考えられる。



- 図2 TD_Zr-CNOの酸素還元反応の電流一電位曲線(900℃, 4%H₂)
- Fig.2 Potential current curves of TD_Zr–CNOs for oxygen reduction reaction. (900 $^{\circ}$ C , 4 $^{\circ}$ H₂).

作製した触媒の粒子径と表面形状を確認するため、 TEM 観察を行った。図3に、60分、200分及び400分熱 分解した TD-Zr-CNO の TEM 画像及び一次粒子径の粒度 分布を示した。図3 a-c に見られる濃い粒子が酸化物で ある。その粒子径は熱分解時間によらず、いずれも主に5 ~10 nm であることがわかった。TEM 画像から求めた酸 化物の粒度分布をみても、大きな変化は観察されなかった。 つまり、酸化物の一次粒子径は熱分解時間によって変化し なかった。さらに酸化物表面の形状を観察するために図 3-d に高倍率の画像を示した。酸化物粒子と MWCNT の 表面は、数ナノメートルの厚さのカーボンに被覆されてい る様子が観察された。このカーボンは、出発物質から熱分 解時に析出したと考えられる。この析出カーボンは、活性 点近傍の電子導電パスを形成し、また酸化物粒子の粒成長 を防ぐ効果がある。一方、酸化物粒子を被覆しているため、 酸化物粒子表面への酸素分子やプロトンなどの反応物の物 質移動を阻害することによる有効反応面積の低下や二次粒 子の凝集などの原因でもある⁶⁾。このように、析出カーボ ン量は、触媒の ORR 活性に影響を及ぼすと考えられる。

そこで、TD_Zr-CNOに含まれる析出カーボン量が、 ORR活性に与える影響を検討するために、析出カーボン 量の見積もりを行った。析出カーボン量を直接求めるの は困難なので、熱分解前の粉末重量と熱分解後の粉末重 量の差から重量減少量を求め、それを熱分解前の粉末重 量で除した重量変化割合を析出カーボン量の指標とした。 図4に、熱分解における重量変化割合と熱分解時間の関 係を示した。触媒の重量減少割合は熱分解時間に寄らず、 約37 wt% であることがわかった。また、昇温のみの触 媒も同様の重量減少割合であるため、前駆体中に含まれ た ZrOPc は900℃までの昇温ですでにほぼ完全に分解し、 それ以上の熱処理においても、析出カーボンは雰囲気ガス 中の水素と反応しないと推測される。従って、析出カーボ ン量が変化していないにもかかわらず、TD_Zr-CNO の ORR 活性が熱分解時間により変化する原因は、析出カー ボン量以外にあると考えられる。



図3 TD_Zr-CNOのTEM画像及び各触媒の粒度分布 (a) 60分熱 分解、(b) 200分熱分解、(c) 400分熱分解、(d) (b) の拡大 (900℃、4%H₂)

Fig. 3 TEM images of TD_Zr-CNOs and particle size distribution (a) treated for 60 min, (b) treated for 200 min, (c) treated for 400 min, (d) zoom of (b) (900°C、4%H₂).

そこで、酸化物の結晶状態を検討した。図5に熱分解時間を変化させた TD_Zr-CNO の XRD パターンを示した。 熱分解時間に依存せず、すべての TD_Zr-CNO 触媒の結晶構造は、tetragonal ZrO_2 (*t*-ZrO₂, ICSD 97004)であった。本実験での熱分解温度 900 °C においては tetragonal



Paper

る論文

- 図 4 熱分解処理における重量変化と熱分解時間の関係 (900 ℃, 4%H₂)
- Fig.4 Relationship between weight change and heat treatmenttime (900 $^{\circ}$ C , 4 $^{\circ}$ H ₂).

ZrO₂は平衡論的に安定な結晶相ではない。しかし、図3 に見られるように ZrO₂の粒子径が 5~10 nm であるた め、tetragonal ZrO₂相が安定的に存在できると考えられ る⁷⁾。一方、tetragonal ZrO₂のピーク強度は、200 分まで は熱分解時間の増加と共に成長し、それ以上の熱処理に よってピーク強度が低下する傾向が見られた。最大のピー ク強度が観測された 200 分熱分解した触媒が ORR 活性に おいても最大値を示した。XRD のピーク強度の変化を引 き起こす要因のひとつに酸化物の粒子径の変化があるが、 図3に見られるように、熱分解時間による粒子径の変化は なかった。つまり、XRD のピーク強度の変化は、酸化物 の結晶性の変化によると考えられる。



図5 TD_Zr-CNO のXRDパターン (900°C , 4 %H $_2)$ Fig. 5 XRD patterns of TD_Zr-CNOs. (900°C , 4 %H $_2).$

そこで、酸化物粒子の結晶性の評価を、半値幅を用いて 行った。半値幅は、図5に示した t-(111) と t-(112) 面を 示す2つのピークの平均で求めた。図6にTD_Zr-CNO の ORR 活性及び半値幅の熱分解時間依存性を示した。丸 いプロットが左軸の触媒活性を、四角のプロットが右軸の 結晶性(半値幅)を示している。半値幅の値が小さくなる に従い結晶性は向上する。図6から、酸化物の半値幅は 200分の熱分解のときに最も小さくなり、更なる熱分解で 再度増加する。すなわち、一度、200分で結晶性が最も向 上し、その後、また結晶性の低下が起こる。ORR 活性は、 結晶性とよい相関を示し、高い結晶性を示す 200 分の熱 分解で最も高活性である。結晶性の変化の要因は、現状で は明らかではないが、XRD での区別が困難な cubic ZrO₂ (ICSD 53998) と tetragonal ZrO₂間の相転移⁷⁾ などが 考えられる。ジルコニアの結晶構造の中でも tetragonal ZrO₂と cubic ZrO₂には多くの酸素空孔が存在すると報告 された^{8)~10)}ため、この結晶性の変化は ORR 活性点と考 えている酸素空孔の形成と深く関わっていると考えられる ので、今後さらに詳細な解析が必要である。



- 図 6 TD_Zr-CNO の活性及び半値幅の熱分解時間依存性(900℃, 4%H₂)
- Fig. 6 Dependence of i_{ORR} at 0.8 V and half width of TD_Zr-CNO on heat treatment time. (900°C, 4 %H₂).

3.2 低酸素分圧酸化法

図3のTEM 画像で示したように、TD_Zr-CNOの酸化 物表面は析出カーボンで覆われている。析出カーボンは、 酸化物表面の電子伝導パスを形成する重要な役目を担うと 同時に、厚く被覆した場合には、酸化物表面への物質移動 (酸素分子やプロトンの供給)を阻害することになる。そ こで、熱処理時の雰囲気ガスに少量の酸素を混合し、酸化 物粒子表面の析出カーボンを一部燃焼除去する方法を用い て、析出カーボン量を制御しそのORR 活性への影響を検 討した。雰囲気ガスとして N₂ベースの 0.5 %O₂+2%H₂ および0.05%O₂+2%H₂の二種類を使用した。二通りの 雰囲気ガスを使用したのは析出カーボンの除去速度がもた らす影響を見るためである。酸素と水素を含むため、熱処 理時には(1)式の水蒸気生成反応が平衡状態にあると考えら れる。

$$H_{2}(g) + \frac{1}{2}O_{2}(g) = H_{2}O(g)$$
 (1)

化学量論よりも水素が過剰なので、平衡酸素分圧は極 めて低くなる。900℃では、平衡酸素分圧はそれぞれ4.92 ×10⁻¹⁷及び1.28×10⁻¹⁹ atm と算出される。但し、酸化 によって酸素が消費されると水蒸気の分解によって酸素が 供給されるので、酸化は継続する。つまり、極めて低い酸 素分圧下で析出カーボンの酸化が可能となる。そのため本 方法を低酸素分圧酸化法と呼ぶ。

図7に、低酸素分圧酸化によって作製したLO_Zr-CNO、及び比較のためにTD_Zr-CNOのORR活性と熱処 理時間の関係を示した。





まず、低酸素分圧処理時の酸素分圧によって、ORR 活 性が大きく異なった。LO_Zr-CNO_{+0.05} が全体的に高い ORR 活性を示した。0.05 %O₂+2%H₂/N₂のガス雰囲気 で、200 分処理した触媒で、最高活性の約 300 mA g⁻¹-cat/C</sup> @ 0.8 V が 得 ら れ、TD_Zr-CNO (i_{ORR} @ 0.8 V = 145 mA g⁻¹-cat/C</sup>) と比べて約2倍向上した。また、LO_Zr-CNO_{+0.05} は TD_Zr-CNO と同様に、200 分の処理時間で最大値を得 た。それに対して、LO_Zr-CNO_{+0.5} は 30 分程度の短い処 理時間で最大値をとった。その最大値は、TD_Zr-CNO と 同程度であった。これらの活性変化の要因を解明するため に、析出カーボンと酸化物粒子の結晶性を検討した。

図8に、TD_Zr-CNOとLO_Zr-CNO+0.05 とのTEM 画 像を比較した。図8-a、cの低倍率画像に示されるよう



- 図8 触媒のTEM イメージ (a) 200 min 処理したTD_Zr-CNO、 (b) (a)の 拡大、(c) 200 min 処理したLO_Zr-CNO_{+0.05}、 (d) (c)の拡大
- Fig. 8 TEM images of catalysts (a) TD_Zr-CNO treated for 200min, (b) zoom of (a), (c) LO_Zr-CNO_{+0.05} treated for 400 min, (d) zoom of (c).



図 9 熱処理による触媒の重量変化と熱処理時間の関係 Fig. 9 Relationship between weight change and time during heat treatment.

に、TD_Zr-CNOと比べて LO_Zr-CNO_{+0.05}の二次粒子の 凝集した部分がより明るく見えた。これは析出カーボンが 触媒全体に渡って除去されていることを示している。ま た、図 8-b, d の高倍率画像から、LO_Zr-CNO_{+0.05}の粒 子径は TD_Zr-CNO と同じく主に 5~10 nm であること が分かった。一方、酸化物粒子表面の析出カーボンに着目 すると、表面の析出カーボンが明らかに減少していること が確認された。導電補助剤として混合している MWCNT もカーボンであるが、析出カーボンに被覆されていること、 及び析出カーボンよりはグラファイト化が進んでいること から、顕著な劣化は観察されなかった。つまり、低酸素分 圧酸化処理は、酸化物粒子のサイズには影響せず、析出カー ボンのみを除去できることがわかった。

Paper

低酸素分圧酸化処理による析出カーボンの除去量を定量 化するため、図9に熱処理前後の重量減少割合と処理時間 の関係を示した。TD_Zr-CNOの重量減少割合が処理時間 に依存せず一定であるのに対して、LO_Zr-CNOの重量減 少割合はいずれも直線的に変化した。これは、析出カーボ ンが処理時間に比例して燃焼除去されていることを示して いる。また、言い換えると、析出カーボン除去量を熱処理 の雰囲気ガス中の酸素分圧と処理時間で制御できることに なる。そこで、析出カーボンの変化量(Δm_{DC})を、(2)式 で示すようにLO_Zr-CNOとTD_Zr-CNOの重量変化(そ れぞれ Δm_{LO} と Δm_{TD} で表記)の差で定義した。

ightarrow m_{DC} = ightarrow m_{LO}-ightarrow m_{TD}

(2)

また、図中、各作製条件で最高活性を示した状態を、黒 塗りの点で示した。低酸素分圧酸化触媒を比較すると、最 高活性は共に約47wt%の重量減少割合、つまり、析出カー ボンを 10 wt% 除去したところに一致した。析出カーボン の除去により、電子導電パスは減少する。その一方で、酸 化物粒子が析出カーボンに被覆されている割合は減少し表 面が露出するため反応面積は増大する。10 wt%の除去は、 これらの効果がちょうどバランスした状態になっている と考えられる。析出カーボンを 10 wt% 除去した LO Zr-CNOの組成を以下の仮定をおいて算出した。まず、ZrO2 量は触媒を大気中で800℃まで昇温し、析出カーボンと MWCNT をすべて燃焼させた残りを重量測定して求めた。 MWCNT は析出カーボンに被覆されており、また析出カー ボンよりも結晶性が高いため、低酸素分圧酸化時には燃 焼しないとして、仕込量が残存するとした。触媒重量か ら、ZrO2量と MWCNT 量を差し引いたものが析出カー ボン量となる。その結果、 ZrO_2 : 29 wt%、MWCNT: 38 wt%、析出カーボン: 33 wt% であった。かなり析出カー ボンが多い状態で、電子伝導パスの維持と反応面積の増大 がバランスすると言える。

図 10 に、LO_Zr-CNO の XRD パターンの一部を示し た。バルクの結晶構造は TD_Zr-CNO と同じく tetragonal ZrO₂と同定された。つまり、低酸素分圧酸化処理は 酸化物粒子のバルク結晶構造に大きくは影響しなかった。 また、そのピーク強度は同じ酸素分圧下での処理では、熱 処理時間につれて増大するが、同じ熱処理時間で比べると LO_Zr-CNO_{+0.05} よりも LO_Zr-CNO_{+0.5} の方がより酸化 が進行していることが分かった。

図11に、LO_Zr-CNOの半値幅(結晶性)の熱処理時間依存性を示した。比較のために、TD_Zr-CNOも示した。



図10 LO_Zr-CNO のXRD パターン Fig. 10 XRD patterns of LO_Zr-CNOs.

まず、LO_Zr-CNO はいずれも、熱処理時間の増加ととも に、結晶性は向上する。そして、酸素分圧の高い LO_Zr-CNO_{+0.5}の方がより短い熱処理時間で結晶性が向上する。 またその成長度合いも大きい。それに対して、LO_Zr-CNO_{+0.05} は傾きが緩やかであり、結晶成長も遅いことがわ かる。しかし、驚くべきことに、TD_Zr-CNO と LO_Zr-CNO_{+0.05}を比べると、最も高活性な 200 分処理において、 雰囲気ガスに酸素を含まない TD_Zr-CNO の方が、高い 結晶性を示していることがわかる。この原因は不明である が、明らかに雰囲気ガスに含まれる酸素の影響である。前 述のように、相転移などが関係していると予想している。





図 12 に、LO_Zr-CNO 及び TD_Zr-CNO の触媒活性と その酸化物粒子の半値幅(結晶性)の関係を示した。TD_ Zr-CNOは200分処理以外の半値幅と触媒活性がほぼ同 程度であるため、プロットが集まってしまい明確な傾向が わかりにくいが、LO_Zr-CNOの場合は最適な半値幅が存 在する傾向を示した。このような傾向の違いは、低酸素酸 素処理による析出カーボン除去によると考えられる。図 9に示したように、LO_Zr-CNOは析出カーボン除去量 が10 wt% 程度で最高活性を示した。この10 wt%は、前 述のように、析出カーボンの状態として、電子伝導パス の維持と酸化物表面の露出による反応面積の増加がバラ ンスした状態にあると考えている。そのため、ちょうど 析出カーボン除去量が10wt%になったときの酸化物表面 の活性点の状態で、ほぼその触媒活性が決まる。LO_Zr-CNO_{+0.5}は、酸素分圧が高いために、析出カーボン除去量 が10wt%になるための時間が短く、また酸化物の結晶成 長も早いため、活性点の少ない表面状態で10wt%になり、 LO_Zr-CNO_{+0.5}の中では最高活性を示した。一方、LO_ Zr-CNO_{+0.05}は、200分の熱処理によってちょうど10wt% の析出カーボン除去量になった。雰囲気に酸素ガスを含む ため、酸化物の結晶性は TD Zr-CNO と異なるが、それ でも表面はLO_Zr-CNO+0.5よりも活性点密度の高い状態 になっており、そのために触媒活性が飛躍的に向上したと 考えられる。熱処理時間がそれ以上に長くなると、析出カー ボンの除去量が多くなり、電子導電パスが形成できず、さ らには、酸化物表面が露出するため酸素空孔(活性点)が 減少し、これらの二つの効果により触媒活性が低下したと 考えられる。

3.3 活性変化の要因に関する考察

図13に、本研究において作製した、900℃までの昇温



図12 触媒の活性と半値幅の関係 Fig.12 Relationships between *i*_{ORR} at 0.8 V and half width of catalysts.



図13 触媒の電流一電位分極曲線 Fig.13 *i – E* curves of catalysts for xoygen reduction reaction.



図14 ZrOPc を用いたORR 触媒の活性変化イメージ Fig.14 Image of activity change of ORR catalysts which used ZrOPc as the starting material.

のみの触媒と、TD_Zr-CNO 及び LO_Zr-CNO 触媒の、 それぞれ最適条件で得られた酸素還元反応の電流 – 電位曲 線を示した。昇温のみの触媒と比べて、LO_Zr-CNO_{+0.05} は、0.8 V で約6倍の電流値向上を実現した。この活性向 上の原因を、図13に示したように二つに分けて考えてい るが、それを図14に示した模式図を用いて説明する。ま ず、基準となる900℃まで昇温しただけの触媒では、結晶 性が低く、活性点が少ない ZrO₂粒子が生成し、その表面 は析出カーボンに厚く覆われているため活性が低い。それ に対して、不活性雰囲気での熱処理を加えた TD_Zr-CNO の場合、外部からの酸素供給がないため、析出カーボン量 は変化せず、酸化物粒子の結晶性が向上し、活性点となり うる酸素空孔の形成が促進されることにより電流値が増加 した(図14①)。次いで、低酸素分圧下での酸化処理によ り析出カーボンが除去され、電子伝導パスを維持しつつ、 酸化物表面を露出させ反応表面積の増大につながり、さら に電流値が増加した(図14②)。ただし、雰囲気ガスに酸 素を含むため、酸化物の結晶状態は200分処理の TD_Zr-CNO とは異なったが、ある程度、活性点となる酸素空孔 の形成は行えたと考えられる。

Paper

TD-Zr-CNOは、最高活性が得られる時間以上に熱処 理を行うと、酸素空孔が移動し⁸⁾、活性点として働く数が 減少し活性が低下する。LO-Zr-CNOの場合は、析出カー ボンの減少により、酸化物の露出表面積は増加するが、そ れとともに電子伝導パスの形成が困難となり、また表面が 露出することにより、雰囲気ガスに含まれる酸素と反応 し、酸化物表面近傍の活性点として働く酸素空孔が消滅す るため急激な活性低下が起こると考えられる。本研究の作 製条件では、LO_Zr-CNO_{+0.05}の 200 分処理が最も高活性 であったが、析出カーボンの除去量と活性点として働く酸 素空孔の形成を最適化することにより、更なる高活性化が 達成できると考えている。

4. 結言

オキシジルコニウムフタロシアニンを出発物質として Zr 酸化物をベースとした化合物を作製し、PEFC 用非貴 金属カソード触媒として評価した。熱分解法と低酸素分 圧酸化法で触媒を作製し、触媒活性の影響因子を検討し た。本論文では特に、酸化物粒子の結晶性と析出カーボ ン量に注目した。酸化物の一次粒子径は作製法や熱処理時 間によらず、10 nm 程度であった。熱分解法により作製し た TD_Zr-CNO では、析出カーボン量を一定にした状態 で、酸化物の結晶性の影響を見ることができた。その結 果、酸化物の結晶性の変化が、ORR 活性に影響を与える ことがわかった。詳細は明らかではないが、結晶性の変化 が、活性点として働く酸素空孔の形成と関わっていると予 想された。低酸素分圧酸化法で作製した LO_Zr-CNO で は、酸素分圧と処理時間を変化させることで、析出カーボ ン量を変化させることがわかった。析出カーボンは、電子 伝導パスを形成するが、同時に酸化物粒子表面を被覆し反 応面積を減少させる。析出カーボンを、雰囲気ガスに含ま れる酸素で燃焼除去することにより、電子伝導パスを維持 しつつ、反応面積を増加させることができた。雰囲気中の

酸素ガスの影響により、酸化物粒子の結晶性、ひいては活性点の形成も影響を受けるが、本実験条件では、最高活性約 300 mAg⁻¹-cat/C® 0.8 V を得た。析出カーボンの除去量と活性点として働く酸素空孔の形成を最適化することにより、更なる高活性化が期待できる。

謝 辞

出発物質として用いたオキシジルコニウムフタロシアニ ンは大日精化株式会社よりご提供いただいた。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 に行われた。関係各位に感謝致します。

参考文献

- 1) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B885 (2010)
- K.-D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, M. Matsumoto, H. Imai, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 55, 7290 (2010)
- 3) A. Ishihara, M. Tamura, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 55, 7581 (2010)
- 4) A. Ishihara, M. Tamura, Y. Ohgi, M. Matsumoto, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, H. Imai, and K. Ota, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18837 (2013)
- 5) K. Ota,Y. Ohgi, K. Nam, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and A. Ishihara, *J.Power Sources*, **196**, 5256 (2011)
- 6) S. Yin, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *ECS Trans.*, **50** (2) 1785 (2012)
- 7) S. Jayakumar, P.V. Ananthapadmanabhan, T.K. Thiyagarajan, K. Perumal, S.C. Mishra, G. Suresh, L.T.Su and A.I.Y. Tok *Mater. Chem. Phys.*, 140 176–182 (2013)
- 8) E. Karapetrova, R. Platzer, and A.Gardner, J. Am. Ceram. Soc., 84(1)65 (2001)
- 9) H.-T. Su, R. Wang, H. Fuchs, J. Gardner, W. Evenson, and J. Sommers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3215 (1990)
- 10) V.S. Stnbican, in Science and Technology of Zirconia Ⅲ, edited by S. Somiya, N. Yamamono, H. Yanagida (The American Ceramic Society, Westerville, 1988) Vol.24, p.71