PEFC 用チタン酸化物系酸素還元触媒の高活性化の試み

Highly Active Titanium Oxide-based Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction for PEFC

水藤　雄章*1、石原　顕光*1、荒尾　正純*2、松本　匡史*2、今井　英人*2
Kazuaki Suito*1, Akimitsu Ishihara*1, Masazumi Arao*2, Masashi Matsumoto*2, Hideto Imai*2
河野　雄次*1、松澤　幸一*1、光島　重徳*1、太田健一郎*1
Yuji Kohno*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
*1 Green Hydrogen Research Center, Yokohama National University
*2 株式会社日産アーク
*2 Nissan ARC, Co., Ltd.

概要：PEFC の空気極側の電極触媒として用いられる白金には資源的制約、高コスト、酸素還元反応の触媒活性及び安定性不十分という問題がある。筆者らは PEFC 本格普及のために、空気極の雰囲気で化学的安定性が高く、資源量豊富で安価なチタン酸化物をベースとした白金代替触媒の開発を進めてきた。本報告ではオキシチタニウムフタロシアニン（TiOPc）の熱分解及び熱分解と低酸素分圧酸化の組み合わせにより高活性酸素還元触媒の作製を試みた。その結果、TiOPc を含む前駆体を熱分解後に低酸素分圧酸化処理することが、高活性触媒を得るために効果的であることが明らかとなった。そして本研究では本実験系で最大となる 108 mA $g^{-1}_{-cat./C}$ の値を獲得し、チタン酸化物系触媒が白金代替触媒として高い可能性をもつことを示した。

Abstract: Platinum, which is used as a cathode electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells, have many problems such as its high cost, small amount of resource, and insufficient activity for oxygen reduction reaction and instability. In this study, we focused on titanium, which has larger amount of resources, and tried to prepare more active cathode catalysts by pyrolysis or combination of pyrolysis and oxidation under low partial oxygen pressure of oxytitanium phthalocyanine which has both C and N. It was revealed that the oxidation heat treatment of catalyst under low partial oxygen pressure was efficient to obtain high activity of oxygen reduction reaction. The maximum current density at 0.8 V vs. RHE was about 108 mA $g^{-1}_{-cat./C}$. This result indicated that titanium oxide-based compounds had great potential as alternative catalysts for platinum.

***Key Words*:** Polymer Electrolyte Fuel Cell, Non-platinum, Oxygen reduction reaction, Oxygen vacancy, Titanium oxide

1．緒言

固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell：PEFC）は、高い理論エネルギー効率を持ち高出力が得られるため、燃料電池自動車や家庭用定置電源の動力源として注目されている。しかし PEFC は低温で作動させるために空気極での電極反応が遅いという欠点がある。特に空気極、すなわちカソードでの酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction：ORR）は、アノードでの水素酸化反応に比べて反応速度は非常に遅く、電極触媒として白金を多く使用しなければならない。しかし白金は資源量が少なく、かつ高価であり、PEFC の本格普及に際して大きな障害となる可能性がある。さらに、長時間運転によって溶解・劣化することが明らかとなってきた[1)]。そのため、PEFC の本格普及のためには非白金酸素還元触媒の開発が急務である。PEFC のカソード環境下での非白金酸素還元触媒として、鉄やコバルトの有機金属錯体から作製した触媒や、Ru や Ir を含むカルコゲン化合物などがあり、すでに白金触媒と同等の単セル性能を示すという報告もある[2)]。しかしながらいずれの触媒もカソードの環境、つまり酸性かつ酸化雰囲気という強力な腐食環境での耐食性は十分ではない。

筆者らは化学的安定性に着目し、酸性かつ酸化雰囲気で高い耐食性を有する4及び5族の遷移金属酸化物を中心に研究を進めてきた。これまでに WC＋Ta[3]、TaO_xN_y[4)－6)]、TaC_xN_y[7)]、ZrO_xN_y[8),9)]、ZrO_{2-x}[10),11)]、TiO_{2-x}[12)]、CrC_xN_y[13)]、低酸素分圧下で酸化処理した TaC_xN_y[14)－16)]、ZrC_xN_y[17)]、NbC_xN_y[18)－20)] 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た。その結果、これらの触媒は酸性電解質中で高い安定性と高い ORR 活性を併せ持つことを明らかにしてきた。特に、金属炭窒化物を前駆体として用い、低酸素分圧下で高温酸化処理を行うことにより、炭素は析出して局所的還元雰囲気を形成し、窒素は脱離する際に活性点である酸素空孔の生成に影響することを明らかにしてきた。しかしながら Nb, Ta, Zr の酸化物は検討されている[14),16),19)] が資源量豊富で安価な Ti は十分ではない。そこで、Ti 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チタニウムフタロシアニンを出発物質として用い、高活性触媒の作製を試みた。

2．実験方法

2.1　触媒作製法

前駆体としてオキシチタニウムフタロシアニン（$C_{32}H_{16}N_8OTi$(TiOPc); オリエント化学工業㈱社製）を用いた。高分散した微細な酸化物をつくるには、担体を用いて、まず前駆体を分散させる必要がある。そこで溶媒として溶融サリチル酸を用いてその効果を検討した。0.14 g の TiOPc に、担体として中空構造を有する導電性カーボンブラック Ketjenblack(KB)EC 600 J（一次粒子径：40 nm、BET 表面積 S_{BET}= 1270 m^2g^{-1}）を 10 mg と、1.0 g のサリチル酸を加え乳鉢で混合した後、静置式電気炉で N_2 ベース 4 %H_2 ガス雰囲気のもと 800℃で 3 h 保持し熱分解した。0.14 g の TiOPc と 10 mg の KB EC 600 J のみで同条件で熱分解も行った。熱分解により作製した触媒は、酸化物をベースに、フタロシアニン由来の C や N 及び担体カーボンを含む化合物である。その組成は作製条件により異なり、また、特定することは困難である。そこで本論文では、熱分解により作製した触媒を Ti-CNO と表記することにする。つまり、Ti-CNO は、熱分解によって生成した酸化物をベースとして C と N 及び担体カーボンを含む粉末であることを意味する。また、サリチル酸を加えて熱分解して得られた触媒を Ti-CNO(w/SA)、サリチル酸を加えずに熱分解して得られた触媒を Ti-CNO(w/o SA) と表記する。次に、熱分解後に低酸素分圧下での酸化処理による活性の向上を試みた。同時に、一次粒子の凝集を改善するために、多層カーボンナノチューブ（Multi-Walled Carbon Nano-Tube; MWCNT、S_{BET}= 270 m^2g^{-1}）を担体としてその影響も検討した。まず、0.14 g の TiOPc と 10 mg の担体（KB EC 600 J と MWCNT）及び、1.0 g のサリチル酸を混合し N_2 ベース 4 %H_2 ガス雰囲気で 10℃ min^{-1} で昇温し 800℃到達後、温度保持を行わず自然急冷した。得られた粉末を乳鉢でよくすりつぶした後、回転式電気炉で N_2 ベース 2 %H_2 及び 0.5 % あるいは 0.05 %O_2 のガス雰囲気のもと、900℃で所定の時間保持し、低酸素分圧酸化処理を行った。この方法で得られた粉末を LO_Ti-CNO（LO：Low p_{O2} oxidation）とする。粉末触媒は X 線結晶構造解析装置（Rigaku：Ultima IV、X 線源：CuK α）、ラマン分光装置（Renishaw：inVia Reflex ラマンマイクロスコープ）、X 線光電子分光分析装置（PHI：Quantum- 2000、X 線源：Monochromated-AlK α）を用いて分析した。

2.2　電極作製法

1－プロパノールと超純水を質量比 1：1 で混合した溶媒 1.5 dm^3 に、0.5 wt% Nafion® 溶液 50 mm^3 を加えた溶液に、触媒粉末 30 mg を加えて、触媒インクを作製した。触媒インクを、研磨したグラッシーカーボンロッド（ϕ5.2 mm、東海カーボン）上に塗布・乾燥を繰り返し、触媒粉末がおよそ 0.3 － 0.5 mg 担持されるようにし、作用極とした。

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。電解質には 0.1 mol dm^{-3} H_2SO_4 を用い、温度は 30 ± 0.5℃に保ち、酸素飽和または窒素脱気したセルを用いた。参照極は可逆水素電極（RHE）、対極はグラッシーカーボンプレートとした。前処理として酸素雰囲気で走査速度 150 mV s^{-1}、0.05 － 1.2 V の範囲で 300 サイクルの Cyclic Voltammetry(CV) を行った。その後、走査速度 5 mV s^{-1}、0.2 － 1.2 V の範囲で酸素、窒素雰囲気それぞれで 3 サイクル Slow Scan Voltammetry(SSV) を行い、3 サイクル目の 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て酸素還元電流密度 i_{ORR} を算出した。なお、電流密度は粉末触媒の単位質量（$g_{-cat/C}$）基準とした。

3．結果及び考察

3.1　熱分解時におけるサリチル酸の効果

Fig. 1 に熱分解時のサリチル酸混合の有無が、Ti-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。サリチル酸を含んでいない Ti-CNO(w/o SA) は、酸素還元電流が観測されず、不活性であった。それに対して、サ

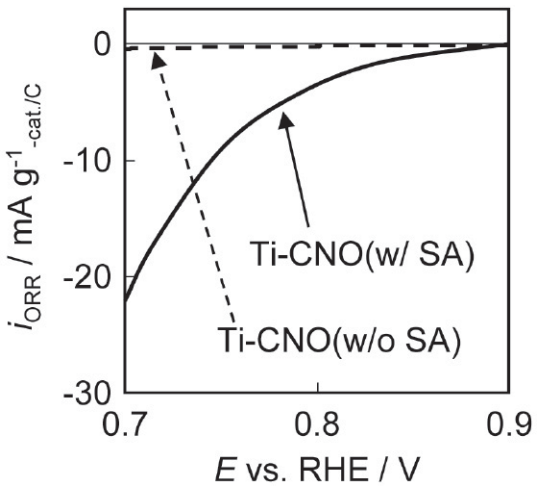

図１　Ti-CNO（w/SA）及びTi-CNO（w/o SA）の電流－電位曲線（900℃，3h，4％H_2）
Fig.1　i-E curves of Ti-CNO（w/ SA）and Ti-CNO（w/o SA）for ORR.（900℃，3h，4％H_2）

リチル酸を含むTi-CNO（w/SA）では、0.9 V付近から酸素還元電流が流れ始め、0.8 Vで7.6 mA $g^{-1}$$_{-cat./C}$となった。目視によるとサリチル酸は160℃付近で融解し、溶融状態でTiOPcを溶解していた。そのため、Ti-CNO（w/o SA）に比べて、TiOPcが担体カーボンに分散担持されたと考えられ、それを熱分解することで、微細化し反応表面積が増加したと思われる。結晶構造の違いを調べるために、Fig.2にTi-CNO（w/SA）及びTi-CNO（w/o SA）のXRDパターンを示した。いずれもピークはブロードであり、アモルファス状態か、あるいは微細な粒子となっていると予想される。Ti-CNO（w/o SA）では、チタン炭窒化物に帰属されるピークが観測された。炭窒化物は炭化物と窒化物の完全固溶体で、Vegard則に従い、XRDのピークはCとNの比率に依存してシフトする。Fig.2では、Ti-CNO（w/o SA）のピークはCub.TiC（# 00－032－1383）35.9°、41.7°、60.4°とTiN（# 00－038－1420）36.7°、42.6°、61.8°の間に位置しており、炭窒化物を形成していると推定される。一方、Ti-CNO（w/ SA）では、炭窒化物のピークに加えてTetra.TiO_2（Anatase）のピークも確認された。この酸化はサリチル酸に含まれる酸素によるものと思われる。Ti-CNO（w/ SA）の方が高活性であることから、触媒粒子の分散の効果に加えて、酸化物の形成も触媒活性に寄与していることが考えられる。そこで、次にサリチル酸を用いてTiOPcを分散させ、N_2雰囲気で熱分解したTi-CNOを、更に低酸素分圧下で酸化させて活性に与える影響を検討した。

３．２　低酸素分圧酸化の影響

低酸素分圧下での反応を考えるために、熱力学的検討を行った。オキシフタロシアニンは熱分解によって炭素析出を伴うことがわかっている[21]。さらに、サリチル酸を混合しない場合に炭窒化物が形成されることから、N_2中での高温処理によりオキシフタロシアニンの骨格は熱分解しているため、その後の酸化処理過程においてはTi-C-N-O系を考えれば良いことになる。Fig.3に900℃でのp_{N2} = 1.013 × 10^5 Pa下におけるTi-C-N-O系の状態図を示す。900℃で炭素析出を伴う場合、p_C(g) は$10^{-18.7}$ Paに保たれる。また、p_{N2}= 1.013 × 10^5 Pa下ではTiCは安定に存在せず、p_{O2}(g)= $10^{-17.5}$ Pa以下ではTiN、それ以上ではTiO_2が安定相になる。本研究の酸化処理雰囲気は２％H_2

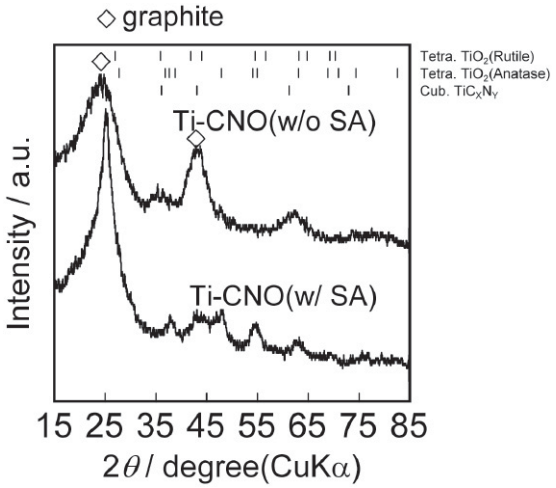

図２　Ti-CNO（w/SA）及びTi-CNO（w/o SA）のXRDパターン（900℃，3h，4％H_2）
Fig.2　XRD patterns of Ti-CNO（w/ SA）and Ti-CNO（w/o SA）（900℃，3h，4％H_2）

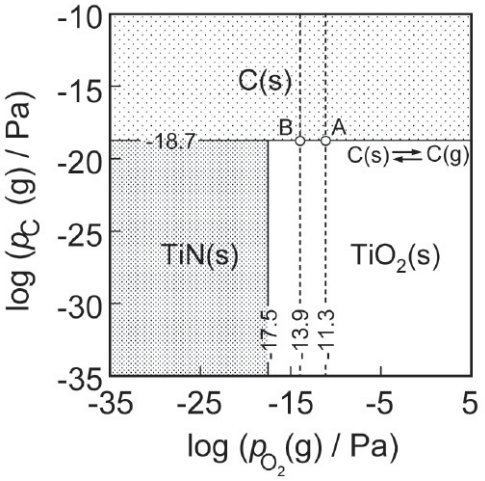

図３　900℃，p_{N2} = 1.013×10^5 Paでの Ti-C-N-O系の状態図
Fig.3　Predominance diagram for Ti-C-N-O system at 900℃ when p_{N2} = 1.013×10^5 Pa.

+ 0.5 %O_2および2 %H_2 + 0.05 %O_2雰囲気である。このとき、

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g) \quad ①$$

の水蒸気生成反応が進行し、H_2(g) が化学量論比よりも過剰にあるため、p_{O2}(g) は極めて低く保たれる。①式が平衡にあるとすると、2 %H_2+ 0.5 %O_2および2 %H_2+ 0.05 %O_2の場合のp_{O2}(g) は、それぞれ4.98×10^{-12}及び1.30×10^{-14} Paとなる。これらはいずれも$p_{O2}(g) = 10^{-17.5}$ Paよりも大きいので、熱力学的には酸化が進行することがわかる。また、析出カーボンが共存しているときは、p_C(g) は$10^{-18.7}$ Paに保たれるので、900℃での低酸素分圧下での熱処理中、2 %H_2+ 0.5 %O_2および2 %H_2+ 0.05 %O_2の場合それぞれ点A及びBで示される状態で酸化が進行することになる。この酸化のプロセスの特徴は、4.98×10^{-12}あるいは1.30×10^{-14} Paという低い酸素分圧に制御しつつ酸化が進行し、雰囲気中のO_2ガスが減少すると①式の逆反応が進行してO_2が供給され、酸化が継続する点にある。すなわち、一定の低い酸素分圧を維持しながら酸化を継続的に進行させることができる。

Fig. 4にLO_Ti-CNO触媒の低酸素分圧下での保持時間（酸化時間）が、0.8 Vでのi_{ORR}に与える影響を示す。酸化時間0 hは熱分解のみの触媒に対応する。酸化処理によって、i_{ORR}は急激に増加し、1－4 hの間は大きな依存性は観察されなかった。酸化処理によって最大およそ13倍の電流値増加となり、熱分解後の低酸素分圧酸化が高い酸素還元触媒能を持たせるために有効であることがわかった。Fig. 5にそれらの触媒のXRDパターンを示す。図中

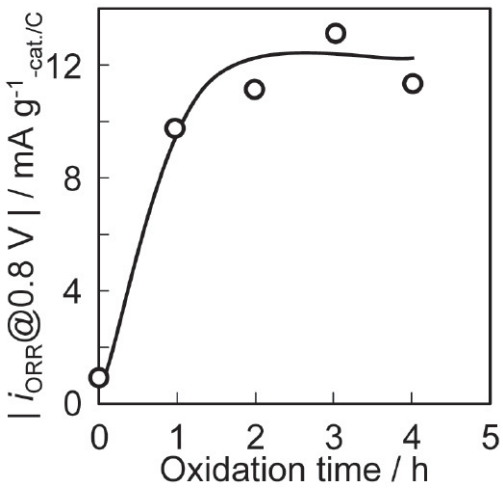

図4　LO_Ti-CNOの0.8 Vでのi_{ORR}の低酸素分圧酸化時間依存性（900℃，2 %H_2 + 0.5%O_2, KB EC600J）

Fig. 4　Dependence of i_{ORR} @ 0.8 V of LO_Ti-CNOs on the oxidation time.（900℃，2 %H_2 + 0.5%O_2, KB EC600J）

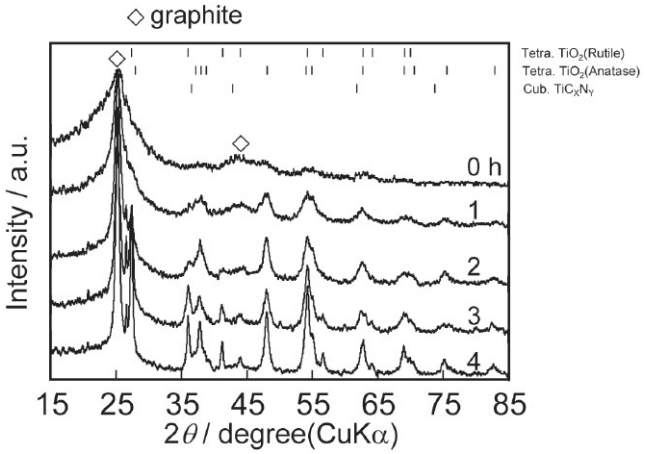

図5　Ti-CNO及びLO_Ti-CNOのXRDパターン（900℃，2 %H_2 + 0.5%O_2, KB EC600J）

Fig. 5　XRD patterns of LO_Ti-CNO and Ti-CNO.（900℃，2 %H_2 + 0.5%O_2, KB EC600J）

に酸化時間を示した。最上部に示す酸化前の触媒ではTetra. TiO_2（Anatase）とCub. TiC_XN_Yのピークが確認されたが、ピーク強度は小さく、十分に結晶成長していないように思われる。また、サリチル酸を混合して作製しているため、僅かな酸化物も確認された。一方、1 h酸化処理したLO_Ti-CNOでは明らかにTetra. TiO_2（Anatase）のピークが成長し、さらにTetra. TiO_2（Rutile）の成長も確認された。それ以上の酸化処理では、酸化時間が長くなるとともに、Tetra. TiO_2（Anatase）及びTetra. TiO_2（Rutile）のピーク成長がみられ、酸化物の生成が顕著になった。1 hの酸化処理で飛躍的に電流値が増加し、それ以降は大きな増加がないことから、初期の酸化が酸素還元触媒能を大きく向上させていると考えられる。酸化物の粒子径と分散状態を調べるために、酸化時間が3 hのときのLO_Ti-CNOのTEM像をFig. 6に示す。図中、濃い球形の粒子が酸化物である。酸化物は5～10 nm程度の微粒子になってい

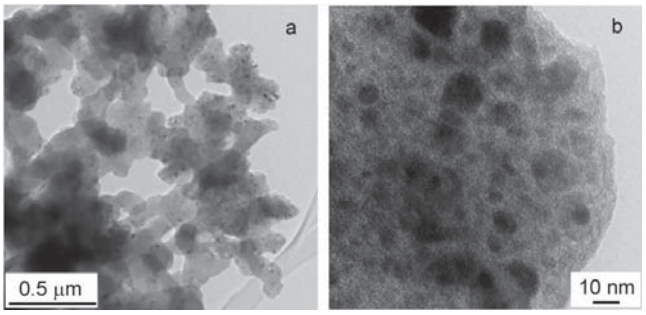

図6　担体としてKB EC600Jを用いたLO_Ti-CNOのTEM像（a）低倍率（b）高倍率（900℃，2 %H_2 + 0.5%O_2，1 h）

Fig. 6　TEM images of LO_Ti-CNO with KB EC600J as a conductive material.（900℃，2 %H_2 + 0.5%O_2，1 h）

る。その粒子を覆っているのがフタロシアニン由来の析出カーボンである。担体としてKB EC 600Jを用いているが、担体上に分散しているのではなく、激しく凝集している様子がわかる。そこで、担体を変えることにより、酸化物粒子を高分散させ、酸化物表面積の増加による電流値の増加を試みた。

３．３　担体の効果

電極触媒に用いられる担体は高分散させる役割だけでなく、高い導電性を持つことが望ましい。そこで、比表面積は低下するが、高い導電性を示すMWCNTを検討した。Fig. 7に担体としてKB EC 600 J、あるいはMWCNTを用い、２%H_2+0.5%O_2雰囲気下900℃で3h処理した場合のORRの電流－電位曲線を示す。担体以外は全て同条件である。担体にKB EC 600 Jを用いた触媒（i_{ORR}@0.8 V = 13.0 mA $g^{-1}_{-cat./C}$）に比べて担体にMWCNTを用いた触媒は0.8 Vで57.4 mA $g^{-1}_{-cat./C}$と、およそ4.4倍のi_{ORR}を得た。したがって、担体としてMWCNTを用いた触媒の方が高活性であることがわかった。Fig. 8に担体としてMWCNTを用いたLO_Ti-CNOのTEM像を示す。色の濃い酸化物粒子は5～10 nm程度となっており、十分に微細化されていることがわかる。更に、Fig. 6のKB EC 600 Jの場合と比べて、MWCNT上に適度に分散して担持されている粒子が観察された。この分散性の向上が電流値の増加に寄与したと考えられる。

次に、担体としてMWCNTを用いたLO_Ti-CNO触媒で、酸化時間の影響を検討した。O_2濃度が高いと比較的短い時間で酸化が進行してしまうため、２%H_2+0.05%O_2雰囲気にて数時間というレベルで徐々に酸化が進行するようにした。Fig. 9に0.8 Vでのi_{ORR}の酸化時間依存性を示す。MWCNTを用いた場合も、熱分解のみの場合（酸化時間：0h）はi_{ORR}が小さいことがわかる。酸化時間が5 h程度まででi_{ORR}は急激に増加し、10 hまではあまり変化せず、20 hになると減少した。i_{ORR}@0.8 Vの極大値は108 mA $g^{-1}_{cat./C}$となり、これは熱分解のみの場合と比べて約80倍の増加となった。

Fig. 10にこれらの触媒のXRDパターンの酸化時間の依存性を示す。まず、熱分解のみの触媒ではピーク強度が低くわずかにTetra. TiO_2（Anatase）の存在が確認できた。1－3hではTetra. TiO_2（Anatase）に加えてTetra. TiO_2（Rutile）のピーク成長も見受けられるが、顕著ではない。最も高活性な5 h程度では、ピーク強度が増加し、酸化物の生成がはっきりと確認できるようになっている。

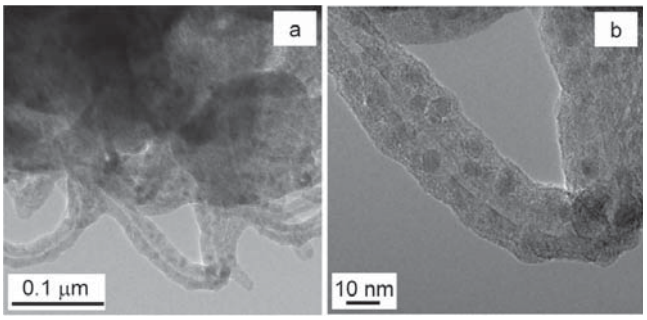

図８　担体としてMWCNTを用いたLO_Ti-CNOのTEM像（a）低倍率（b）高倍率（900℃，２% H_2 + 0.5% O_2，1 h）

Fig. 8　TEM images of LO_Ti-CNO with MWCNT as a conductive material.（900℃，２%H_2 + 0.5%O_2，1 h）

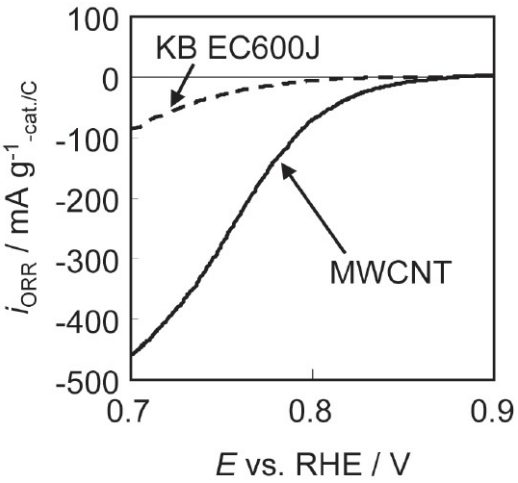

図７　担体としてKB EC600J及びCNTを用いたLO_Ti-CNOのORRの電流－電位曲線

Fig. 7　i – E curves of LO_Ti-CNO with KB EC600J or MWCNT as a conductive material.（900℃，２%H_2 + 0.5%O_2，3 h）

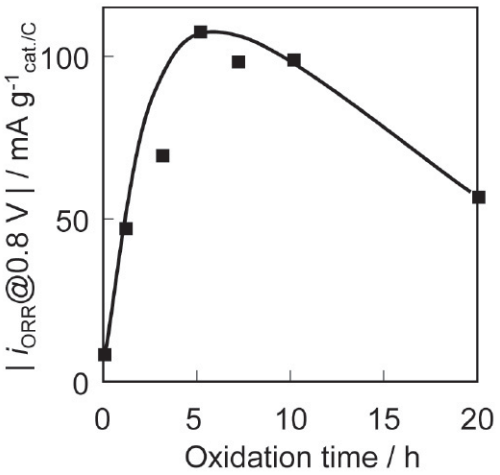

図９　担体としてMWCNTを用いたLO_Ti-CNOの0.8 Vでのi_{ORR}の低酸素分圧酸化時間依存性（900℃，２%H_2 + 0.05%O_2）

Fig. 9　Dependence of |i_{ORR}@0.8 V| of LO_Ti-CNOs with MWCNT as a conductive material on oxidation time.（900℃，２%H_2 + 0.05%O_2）

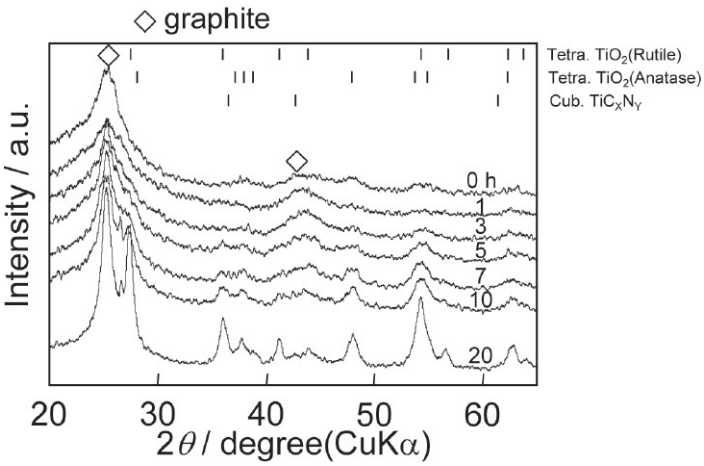

図10　導電材としてMWCNTを用いたLO_Ti-CNOのXRDパターン（900℃，２%H_2 + 0.05%O_2）

Fig. 10　XRD patterns of LO_Ti-CNO with MWCNT as s conductive material.（900℃，２%H_2 + 0.05%O_2）

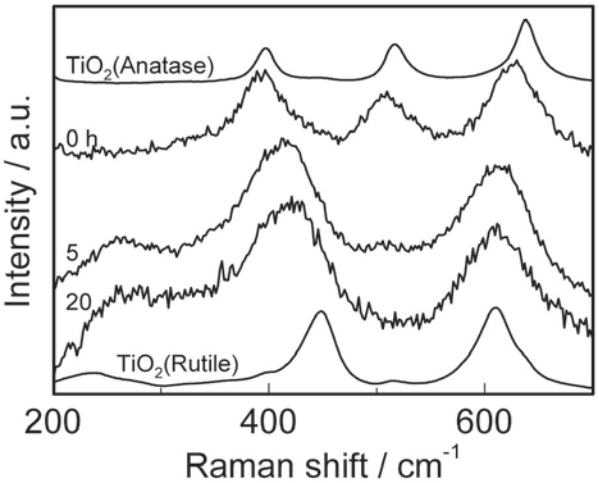

図11　導電材としてMWCNTを用いたLO_Ti-CNOのラマンスペクトル（900℃，２%H_2 + 0.05%O_2）

Fig. 11　Raman shift of LO_Ti-CNO with MWCNT as a conductive material.（900℃，２%H_2 + 0.05%O_2）

それ以上の時間では引き続き酸化物のピークが成長し、20 h では結晶性も高くなっていることがわかる。酸化時間と酸化物の成長の関係は担体として KB EC 600 J を用いた場合と類似しており、特に初期の酸化物の生成に合わせて、触媒活性が飛躍的に向上する事は、酸化物が活性点を有することを示している。

３.４　活性点に関する考察

Fig. 11 に熱分解 Ti-CNO、５ h 及び 20 h で低酸素分圧酸化した LO_Ti-CNO のラマンスペクトルを示す。比較のために市販の TiO_2（Anatase）及び TiO_2（Rutile）のスペクトルも示した。熱分解のみの Ti-CNO は、TiO_2（Anatase）のピークが確認された。XRD では明確な TiO_2（Anatase）のピークは確認されなかったが、ラマンスペクトルよりその存在が明らかとなった。５ h で低酸素分圧酸化した LO_Ti-CNO では 510 cm^{-1} 付近の TiO_2（Anatase）のピークが急激に減少しており、代わりに TiO_2（Rutile）のピークが著しく成長している。更に、20 h まで酸化を進めると、TiO_2（Anatase）のピークは観察されなくなり、TiO_2（Rutile）のみとなる。市販の TiO_2（Rutile）は 448.1 cm^{-1} にピークを持つ。J. C. Parker らによるとこの 448.1 cm^{-1} のピークは Eg モードに起因しており、このピーク位置は酸素空孔と関係しているとされる[22]。すなわち、TiO_2（Rutile）の酸素空孔量が多い方が、ピークが低波数側にシフトする。448.1 cm^{-1} のピークを５ h と 20 h 酸化処理した LO_Ti-CNO を比較すると、20 h も市販の TiO_2（Rutile）よりも低波数側にあるが、５ h はそれよりも更に低波数側にシフトしている。したがって、５ h 処理した LO_Ti-CNO の方がより酸素空孔が多いことが示唆された。５ h が最も ORR 高活性であったことを考慮すると、TiO_2（Rutile）の酸素空孔が活性点として作用している可能性を示している。

Fig. 12 に熱分解のみの Ti-CNO、５ h 及び 20 h で低酸素分圧酸化した LO_Ti-CNO の、Ti 2 p 軌道の XPS スペクトルを示す。まず熱分解のみの Ti-CNO のピークが最も低束縛エネルギー側にみられた。Ti-CNO は、サリチル酸は存在するが、４%H_2 という還元性の雰囲気で熱分解されたため、低次酸化物に近い状態になっていると推測された。それに対して 20 h 酸化処理した LO_Ti-

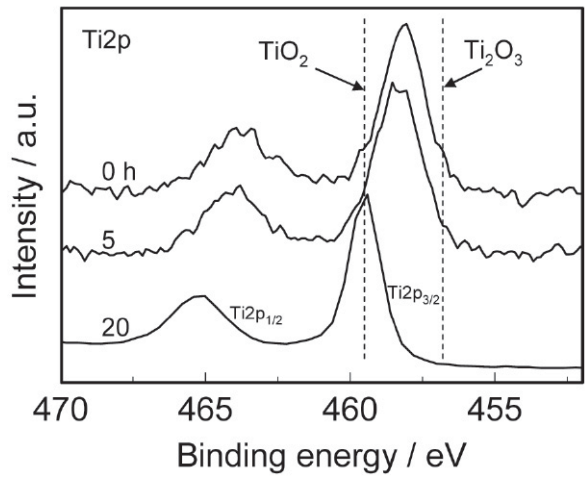

図12　導電材としてMWCNTを用いたLO_Ti-CNOのXPSスペクトル（900℃，２%H_2 + 0.05%O_2）

Fig. 12　XPS spectra of LO_Ti-CNO with MWCNT as a conductive material.（900℃，２%H_2 + 0.05%O_2）

CNO はほぼ TiO_2 となっており、低酸素分圧下とはいえ、長時間の酸化処理により酸化が進行していることがわかる。最も ORR 活性の高かった５ｈ酸化処理した LO_Ti-CNO は、20 h よりも熱分解のみの Ti-CNO のピークに近いが、わずかに高束縛エネルギー側にシフトしている。XRD 及びラマンスペクトルに見られるように、５ｈ処理は TiO_2 (Rutile) が主に成長している。したがって、TiO_2 (Rutile) の構造を持ち、Ti が最高酸化状態である４＋ではなく、還元状態にあり、それは酸素空孔の存在を示していると推定される。

これらのことから、５ｈ処理の LO_Ti-CNO は TiO_2 (Rutile) の結晶構造を持ち、さらに酸素空孔を有していると推定される。酸素空孔は、完全酸化物 TiO_2 の表面に存在する酸素原子が部分的に欠乏した状態を示し、酸化物表面においては、ORR の第一段階である酸素吸着が比較的進行しやすい箇所であると考えられる。このため、酸素空孔が活性点であると推定しているが、今後さらに詳細な検討が必要である。

４．結言

オキシチタニウムフタロシアニンを前駆体としてチタン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の可能性について検討した。まず、KB EC 600 J を担体として用い、溶融サリチル酸を溶媒として高分散を試みた。その結果、サリチル酸を用いない場合よりも高い酸素還元活性を示した。これは溶媒を用いたために、比較的よく分散したことと、サリチル酸に含まれる酸素によってチタン化合物の酸化が進んだためと考えられた。そこで、一旦熱分解した後、低酸素分圧下での酸化処理を試みた。その結果、熱分解後の酸化処理が酸素還元触媒能の飛躍的向上に有効であることがわかった。この活性の向上は酸化物相の成長に対応しており、酸化物が活性点に関係していることが推測された。担体として、高い導電性を示す MWCNT を用いた結果、KB EC 600 J の時よりも 0.8 V で 4.4 倍の i_{ORR} 電流の増加が見られ、本系での最高値 108 mA $g^{-1}_{-cat./C}$ を達成した。TEM 像から、MWCNT 上に 10 nm 程度の酸化物粒子が分散していることが観察され、酸化物表面積の増加が電流値増加に寄与したと考えられた。XRD、ラマンスペクトル及び XPS より、活性点は TiO_2 (Rutile) 相の酸素空孔であると推察された。

謝辞

本研究で用いたオキシチタニウムフタロシアニン粉末はオリエント化学工業㈱にご提供いただいた。関係各位に感謝致します。

参考文献

１）Xie J., Wood D. L. III, Wayne D. M., Zawodzinski T. A.; Atanassov P., Borup R. L.：Durability of PEFCs at High Humidity Conditions, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A 104 -A 113（2005）

２）F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefevre, R. Chenitz, J. P. Dodelet, G. Wu, H. T. Chung, C. M. Johnstonb and P. Zelenay：Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 114 - 130（2011）

３）K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota：Stability and electrocatalytic activity for oxygen reduction in WC + Ta catalys, *Electrochim. Acta*, **49** , 3479 - 3485（2004）

４）A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima and K. Ota：Tantalum（oxy）nitrides prepared using reactive sputtering for new nonplatinum cathodes of polymer electrolyte fuel cell, *Electrochim. Acta*, **53** , 5442 - 5450（2008）

５）A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima,N.Kamiya, M. Hara,K. Domen, K. Fukuda and K. Ota：Tantalum oxynitride for a novel cathode of PEFC, *Electrochem. Solid-StateLett.*, **8** , A 201 -A 203（2005）

６）Y. Shibata, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota：Effect of heat treatment on catalytic activity for oxygen reduction reaction of TaOxNy/Ti prepared by electrophoretic deposition, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** , B 43 -B 46 ,（2007）

７）J. H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsusima, N. Kamiya and K. Ota：Oxygen reduction reaction of Ta-C-N prepared by reactive sputtering with heat treatment, *Electrochemistry*, **75** , 166 - 168（2007）

８）S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota：Zirconium-Based Compounds for Cathode of Polymer Electrolyte Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.*, **154** , B 362 -B 369（2007）

９）Y. Maekawa, A. Ishihara, S. Mitsushima and K. Ota：Catalytic Activity of Zirconium Oxynitride Prepared by Reactive Sputtering for ORR in Sulfuric Acid, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11** , B 109 - B 112（2008）

10) Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota：Zirconium oxide for PEFC cathodes, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**, A 400 -ZA 402 (2005)

11) Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota：Transition Metal Oxides as DMFC Cathodes Without Platinum, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B 664 - B 669 (2007)

12) J. H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota：Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEFC, *Electrochim. Acta*, **52**, 2492 - 2497 (2007)

13) J. H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota：New non-platinum cathode based on chromium for PEFC, *Chem. Lett.*, **36**, 514- 515(2007)

14) A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima and K. Ota：Partially Oxidized Tantalum Carbonitrides as a New Nonplatinum Cathode for PEFC- 1 -, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B 400 -B 406 (2008)

15) A. Ishihara, M. Tamura, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota：Tantalum oxide-based compounds as new non-noble cathodes for polymer electrolyte fuel cell, *Electrochim. Acta*, **55**, 7581 - 7589 (2010)

16) H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara,M. Tamura and K. Ota：Structural defects working as active oxygen-reduction sites in partially oxidized Ta-carbonitride core-shell particles probed by using surface-sensitive conversion-electron-yield x-ray absorption spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 191905 - 191907 (2010)

17) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota：Zirconium oxide-based compound as new cathode without platinum group metals for PEFC, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B 885 -B 891 (2010)

18) K. D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota：Partially Oxidized Niobium Carbonitride as Non-Platinum Cathode for PEFC, Electrochem. *Solid-State Lett.*, **12**, B 158-B 160(2009)

19) K. D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, M. Matsumoto, H. Imai and K. Ota：Partially oxidized niobium carbonitride as a non-platinum catalyst for the reduction of oxygen in acidic medium, *Electrochim. Acta*, **55**, 7290 - 7297 (2010)

20) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota：Zirconium oxide-based compound as new cathode without platinum group metals for PEFC, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B 885 -B 891 (2010)

21) S. Yin, A. Ishihara, Y. kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota：Synthesis of highly active Zr oxide-based oxygen reduction electrocatalysts as PEFC cathode, *ECS Trans.*, **50**, 1785 - 1790(2012)

22) J. C. Parker and R. W. Siegel：Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO_2, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 943- 945(1990)