

# PEFC 用非貴金属系カーボンフリー酸化物系触媒の開発

## Oxide-based Electrocatalysts as Non Precious Metal and Carbon Free Cathodes for PEFC

濱崎 真<sup>\*1</sup>、石原 顯光<sup>\*1</sup>、荒尾 正純<sup>\*2</sup>、松本 匡史<sup>\*2</sup>、今井 英人<sup>\*2</sup>、河野 雄次<sup>\*1</sup>

Makoto Hamazaki<sup>\*1</sup>, Akimitsu Ishihara<sup>\*1</sup>, Masazumi Arao<sup>\*2</sup>, Masashi Matsumoto<sup>\*2</sup>, Hideto Imai<sup>\*2</sup>, Yuji Kohno<sup>\*1</sup>

松澤 幸一<sup>\*1</sup>、光島 重徳<sup>\*1</sup>、太田 健一郎<sup>\*1</sup>

Koichi Matsuzawa<sup>\*1</sup>, Shigenori Mitsushima<sup>\*1</sup>, Ken-ichiro, Ota<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup>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

<sup>\*2</sup>株式会社日産アーク

NISSAN ARC, 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 4・5 族遷移金属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。本報告では高耐久な触媒開発の基礎的研究として、導電性酸化物 ( $Ti_4O_7$ ) に、酸素空孔を持つ複合酸化物を組み合わせることで、カーボンを全く含まない、カーボンフリー酸化物系触媒 [ $Ti_4O_7-Ti_xM_yO_z$  ( $M=Nb, Ta, Zr$ )] の作製を試みた。 $Ti_4O_7-Ti_xM_yO_z$  は  $Ti_4O_7$  よりも高い ORR 活性を持つことから、複合酸化物上の酸素空孔が活性点であると考えられた。また、カーボンフリー酸化物系触媒は 1.0 ~ 1.5 V vs. RHE の劣化試験において非常に高い耐久性を持つことがわかり、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, has many problems such as its high cost, small amount of resource, insufficient activity for oxygen reduction reaction, and insufficient stability. In this study, in order to improve durability of the cathodes, we prepared carbon free oxide-based cathodes which were composed of titanium magneli phase ( $Ti_4O_7$ ) as electric conductive and complex oxide with oxygen vacancies as active sites ( $Ti_4O_7-Ti_xM_yO_z$  [ $M=Nb, Ta, Zr$ ]). The ORR activity of the  $Ti_4O_7-Ti_xM_yO_z$  was higher than that of the  $Ti_4O_7$ , indicating that the active sites might be oxygen vacancies on the complex oxides. The ORR performance of the  $Ti_4O_7-Ti_xNb_yO_z$  did not deteriorate during potential cycling from 1.0 to 1.5 V vs. RHE as a start/stop cycle test. Therefore, we successfully demonstrated that the carbon free oxide-based cathodes had high durability in high potential region. This result indicated that carbon free oxide-based cathodes had great potential as alternative catalysts for platinum.

**Key Words:** Polymer electrolyte fuel cell, Non-platinum, Oxygen reduction reaction, Oxygen vacancy, Carbon free cathode

### 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変換効率を持ち、高出力が得られるため、家庭用定置電源として実用化され、さらに燃料電池自動車の動力源として開発が進んでいる。しかし PEFC は低温で作動させるために、空気極での酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction : ORR) が遅いとい

う欠点がある。そのため、電極触媒として白金を多く使用しなければならない。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、電池の長時間運転によって白金が溶解・劣化することが明らかとなっている<sup>1)</sup>。そのため、PEFC の本格普及のためには高活性かつ高耐久な非白金酸素還元触媒の開発が急務である。PEFC 用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<sup>2)</sup>。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。

筆者らはこれまで、空気極の環境である酸性・酸化雰囲気で安定な4・5族遷移金属酸化物をベースにした非貴金属酸素還元触媒の開発を行ってきた<sup>3)</sup>。特に、オキシ金属フタロシアニンを、多層カーボンナノチューブに担持し、低酸素分圧下で熱処理した触媒は、高い酸素還元触媒能を持つことを見出した<sup>4)</sup>。この触媒はフタロシアニン骨格から析出するカーボンが、局所的な電子導電性を担うことで、高活性化を実現している。しかし、析出カーボンや担体として用いているカーボンナノチューブは高電位で酸化消失するため、高い耐久性が得られない本質的な原因となっている。そこで、本研究では、高耐久触媒の開発のための基礎検討として、カーボンを含まないカーボンフリー酸化物系触媒の作製を試みた。

電極触媒には活性点と電子伝導性が必要である。これまでの研究から、活性点はほぼ最高酸化状態にある酸化物に存在する酸素空孔であることがわかっている<sup>5)</sup>。また、本研究では、導電性を担う物質として、低次のチタン酸化物  $Ti_4O_7$  に着目した<sup>6)</sup>。そこで、 $Ti_4O_7$  とほぼ最高酸化状態で酸素空孔を持つ複合酸化物を組み合わせたモデル触媒の作製を試み、活性及び電位耐久性を評価し、PEFC用酸素還元触媒への適用性を検討した。

## 2. カーボンフリー酸化物触媒の設計指針

まず本研究における、カーボンフリー酸化物系触媒の設計指針を述べる。電極触媒には十分な電子伝導性が必要である。白金を担持する担体として、カーボンよりも耐食性の高い各種の導電性酸化物が検討されている<sup>7)</sup>。白金は高い電子伝導性を持つため、白金を酸化物表面に担持することにより、比較的導電性の低い酸化物でも担体として使用できる。しかし、酸化物系触媒の活性点は最高酸化状態に近い酸化物上に存在するので、活性点を持つ酸化物系触媒の担持では、白金のような導電性向上の効果は期待できない。そのため、担体そのものとして十分な導電性を有する材料を用いる必要がある。そこで、本研究では、カーボンに匹敵する導電性を持つ低次のTi酸化物である  $Ti_4O_7$  に着目した。表1に  $Ti_4O_7$  と市販のケッテンブラック EC-300J の導電性の測定結果を示す。 $Ti_4O_7$  は EC-300J には及ばないが高い導電性を持つため、酸化物系触媒の担

表1  $Ti_4O_7$ とケッテンブラック EC-300Jの比抵抗  
Table 1 Specific resistance of  $Ti_4O_7$  and Ketjen Black EC-300J.

試料	比抵抗 ( $\Omega \text{ cm}$ )
$Ti_4O_7$	0.437
EC-300 J	0.0353

体として有望であると考えられる。

導電担体に活性点を形成する方法として含浸法や真空蒸着法など様々考えられるが、今回は、比較的プロセスが容易なボールミル法を検討した。まず、活性点は複合酸化物に形成することとした。そのため  $Nb_2O_5$ 、あるいは  $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$  と  $TiO_2$  を、 $TiO_2$  を過剰になる割合で混合し、それをボールミルすることで、 $TiO_2$  中に Ti と Nb、あるいは Ta、Zr の複合酸化物が埋め込まれた前駆体粉末を合成する。その前駆体粉末を高温還元雰囲気で熱処理することで、 $TiO_2$  を  $Ti_4O_7$  に還元し電子伝導性を確保する。同時に、 $TiO_2$  よりも還元しにくいと考えられる複合酸化物に酸素空孔を導入し、活性点の形成を行う。本研究での触媒作製のイメージを図1に示した。

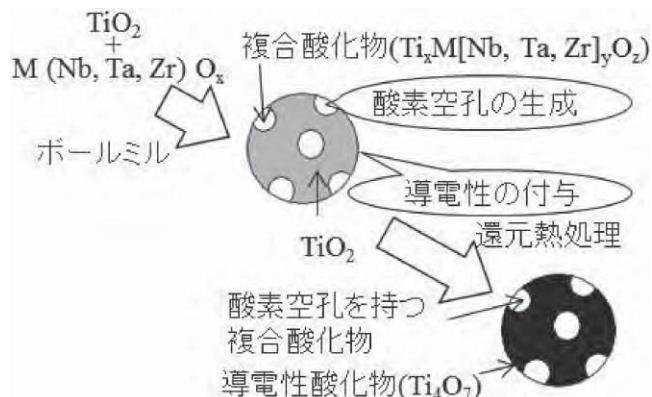


図1 カーボンフリー酸化物系触媒作製のイメージ図  
Fig.1 Image of preparation of carbon free oxide-based cathode.

## 3. 実験方法

### 3.1 試料作製法

導電性酸化チタン  $Ti_4O_7$  の作製条件を検討するためには、100 mg の  $TiO_2$ （粒径 100 nm、添川化学社製）を 1050 °C、4 %  $H_2/N_2$  雰囲気で 10 ~ 40 h 热処理を行った。

カーボンフリー酸化物系触媒の作製には、 $Nb_2O_5$ （粒径 1  $\mu\text{m}$ 、高純度化学社製）、 $Ta_2O_5$ （粒径 100 nm、高純度化学社製）を  $\phi 0.5 \text{ mm}$  の  $ZrO_2$  でビーズミル、650 rpm、6 h）、あるいは  $ZrO_2$ （粒径 20 nm、TECNAN 社製）を、

前記  $\text{TiO}_2$  に対してそれぞれ 20 wt% 加え、 $\phi$  5 mm のジルコニアボールを用いて 600 rpm で 180 min 乾式ボールミルを行って前駆体粉末を得た。得られた前駆体粉末を乳鉢でよくすりつぶし、粉末 100 mg をアルミナポートに広げ、1050 °C、4 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$  霧閉気で 20 ~ 60 h 還元熱処理して触媒を得た。結晶構造は XRD (Rigaku : Ultima IV X-RAY DIFFRACTOMETER) で解析し、触媒表面は SEM を用いて観察した。また、化学結合状態は、X 線光電子分光分析装置 (PHI : Quantum-2000、X 線源 : Monochromat-ed-AlK  $\alpha$ ) で解析した。

### 3.2 電極作製法

1-ヘキサノール 423.4  $\mu\text{L}$  に 5 wt% Nafion<sup>®</sup> 分散液 16.6  $\mu\text{L}$ 、触媒 10 mg をそれぞれ加え、超音波処理により分散し、触媒インクを調製した。また、導電性の付与の影響を見る場合は、触媒に対してケッテンブラック EC-300J を 10 wt% 加え、乳鉢ですりつぶしながらよく混合し、同様に触媒インクを調製した。触媒インクは鏡面研磨したグラッシャーカーボン (GC ;  $\phi$  5.2 mm、東海カーボン製) に滴下し、それを 60 °C の恒温槽で乾燥させ、触媒担持量が 0.1 mg になるように調整した。

### 3.3 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  $\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用い、温度は 30 ± 0.5 °C に保ち、酸素飽和または窒素脱気下で測定した。参照極は可逆水素電極 (RHE)、対極はグラッシャーカーボンプレートとした。前処理として酸素霧閉気で走査速度 150 mVs<sup>-1</sup>、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 mVs<sup>-1</sup>、0.2 ~ 1.2 V の範囲で酸素、窒素霧閉気それぞれで 3 サイクル Slow Scan Voltammetry (SSV) を行い、3 サイクル目の SSV から得た酸素霧閉気の電流密度から窒素霧閉気の電流密度を差し引いて酸素還元電流密度  $i_{\text{ORR}}$  を算出した。なお、電流密度は粉末触媒の単位質量 (g<sub>cat.</sub>) 基準とした。

### 3.4 起動停止サイクル試験

耐久性試験として、起動停止サイクル試験を行った。窒素霧閉気中にて、電位範囲 1.0 ~ 1.5 V、走査速度 500 mVs<sup>-1</sup> で電位走査した。前処理後と所定のサイクル後にそれぞれ窒素中及び酸素中で SSV を行い、 $i_{\text{ORR}}$  を求めた。その 0.7 V における  $i_{\text{ORR}}$  の比 N- $i_{\text{ORR}}$  ( $= i_{\text{ORR}} (\text{After duration}) / i_{\text{ORR}} (\text{Initial})$ ) を、耐久性の評価指標とした。

## 4. 結果及び考察

### 4.1 導電性酸化物 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の合成

$\text{Ti}_4\text{O}_7$  を導電担体として用いるために、まず  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  の合成条件の検討を行った。 $\text{TiO}_2$  を 1050 °C、4 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$  霧閉気で 10 ~ 40 h 還元熱処理を行い作製した試料の XRD 測定の結果を図 2 に示す。10 h の熱処理では、 $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$  が主な相であったのに対し、20 h 以上の熱処理で電子伝導性の高い  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  が主な相として観察された。その後、40 h まで結晶構造に大きな変化はない。 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  の作製のためには、1050 °C、4 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$  霧閉気で 20 h 以上の熱処理が必要であることがわかった。また、窒素ベースのガスを用いて高温で熱処理を行ったために 30 h 以上の熱処理で TiN が確認された。TiN は熱処理時間を増加するとともに、ピーク強度が増加している傾向が見られた。

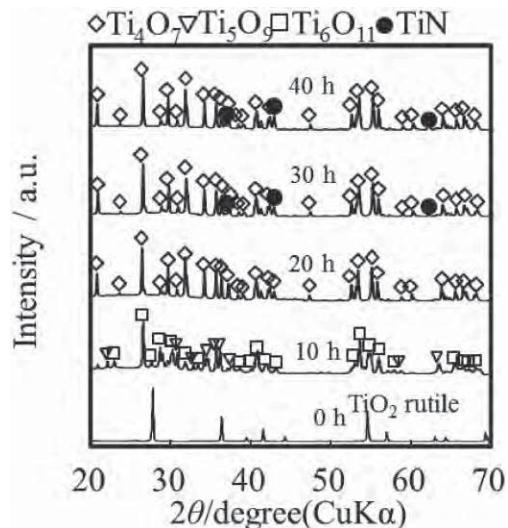


図 2 還元熱処理した  $\text{TiO}_2$  粉体の XRD パターン  
Fig.2 X-ray diffraction patterns of reduced  $\text{TiO}_2$  powder.

### 4.2 複合酸化物を形成する元素種の影響

本研究では、 $\text{TiO}_2$  を十分に還元し  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  を合成するために、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、あるいは  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  の混合物をボールミルした前駆体粉末を、1050 °C、4 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$  霧閉気で 40 h 還元処理して触媒を作製した。ボールミルした直後の前駆体粉末と還元熱処理後の試料の XRD パターンを図 3 に示す。ボールミルすることにより、前駆体粉末は、 $\text{Ti}_{0.736}\text{Nb}_{0.264}\text{O}_2$ 、 $\text{TiTaO}_4$ 、 $\text{Ti}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$  等の複合酸化物を形成していることがわかる。ただし、ピークがブロードであるため組成は特定できないが、 $\text{TiO}_2$  単独相は観察されないので全体としてアモルファス状の複合酸化物を形成していると考えられる。これら、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  あるいは  $\text{ZrO}_2$  との前駆体をそれぞれ Pre-Ti<sub>x</sub>N-

$\text{b}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pre}_{-\text{x}}\text{Ta}_{\text{y}}\text{O}_z$ 、あるいは $\text{Pre}_{-\text{x}}\text{Zr}_{\text{y}}\text{O}_z$ と表記した。

還元熱処理によりいずれの粉末にも $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 相が観察された。また、還元熱処理により複合酸化物相のピークがシャープになった。これらのことから、前駆体の複合酸化物が結晶性の高い $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 相と $\text{Ti}_{0.736}\text{Nb}_{0.264}\text{O}_2$ 、 $\text{TiTaO}_4$ 、あるいは $\text{Ti}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$ 相に相分離したと考えられる。また、還元熱処理により生成した複合酸化物のピークは、データベース (ICSD) の値よりも低角度側にシフトしていた<sup>8)</sup>。これらの触媒をそれぞれ $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Nb}_{\text{y}}\text{O}_z$ 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Ta}_{\text{y}}\text{O}_z$ 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Zr}_{\text{y}}\text{O}_z$ と表記した。 $\text{TiO}_2$ のみの還元熱処理の場合は、30 h 以上で TiN のピークが観察された。しかし、複合酸化物系では、TiN のピークは複合酸化物のピークと重なり、その存在は特定できなかった。

XRD パターンから、2 節で述べた触媒設計通りには合成が進んでいないことがわかった。当初は、ボールミルを行うことで、複合酸化物が $\text{TiO}_2$ 内に埋め込まれたような不均一な粒子を考えていたが、実際には $\text{TiO}_2$ 単独相は観察されず、全体がアモルファス状の複合酸化物になっていた。しかし、高温熱処理により、相分離が生じ、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 相と複合酸化物相に分離するため、結果として目的とした触媒に類似の粉末を得ることができたと考えている。

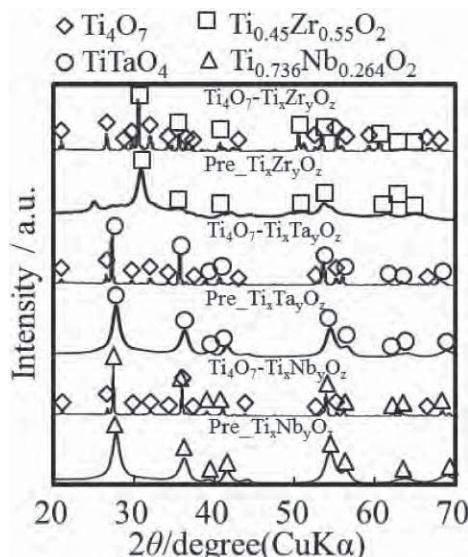


図3 前駆体及び還元熱処理後の触媒のXRDパターン  
Fig.3 X-ray diffraction patterns of precursors and catalysts prepared by heat-treatment in reducing atmosphere.

図4 に作製した触媒の SEM 画像を示す。合成した触媒は数  $\mu\text{m}$  程度の非常に大きな粒子上に 0.1  $\mu\text{m}$  程度の粒子が分散したような形状であった。高温での熱処理により粒子径が増大している。粒子径が大きいため、これらの触媒の比表面積は非常に小さい。高活性化のためには微細化が重要である。

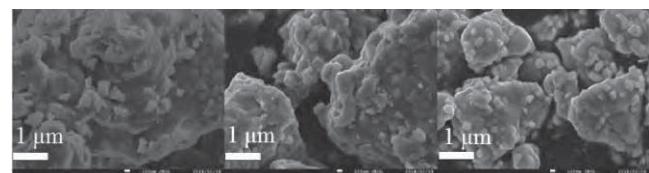


図4  $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Nb}_{\text{y}}\text{O}_z$  (a)、 $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Ta}_{\text{y}}\text{O}_z$  (b) 及び $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Zr}_{\text{y}}\text{O}_z$  (c) のSEM画像 (1050 °C, 40 h, 4 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$ )  
Fig.4 SEM images of  $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Nb}_{\text{y}}\text{O}_z$  (a),  $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Ta}_{\text{y}}\text{O}_z$  (b), and  $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Zr}_{\text{y}}\text{O}_z$  (c) (1050 °C, 40 h, 4 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ).

図5 に作製した触媒と単独の $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の酸素還元反応の電流-電位曲線を示す。まず、いずれの触媒も 1.0 V 以上の高電位域においても酸化電流は観察されない。XRD パターンから、 $\text{TiO}_2$ のみを還元熱処理した $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の表面には TiN が生成していると考えられるが、前処理段階で除去され、SSV に影響を及ぼしていないと考えられる。他の触媒も同様である。

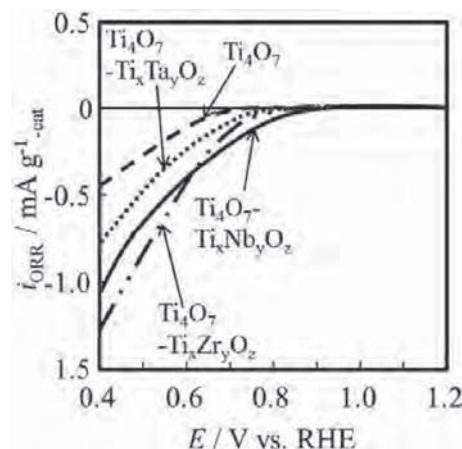


図5  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ と $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Nb}_{\text{y}}\text{O}_z$ 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Ta}_{\text{y}}\text{O}_z$  及び $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Zr}_{\text{y}}\text{O}_z$  の酸素還元反応の電流-電位曲線  
Fig.5 Potential-current curves of  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Nb}_{\text{y}}\text{O}_z$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Ta}_{\text{y}}\text{O}_z$ , and  $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Zr}_{\text{y}}\text{O}_z$  for oxygen reduction reaction.

$\text{Ti}_4\text{O}_7$ のみでは 0.65 V 付近から酸素還元電流が流れ始め、酸素還元活性は非常に低い。一方、 $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Ta}_{\text{y}}\text{O}_z$  及び $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Zr}_{\text{y}}\text{O}_z$  では 0.84 V 付近から、 $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Nb}_{\text{y}}\text{O}_z$  では 0.93 V 付近から ORR 電流が観察された。これは、高い導電性を持つ $\text{Ti}_4\text{O}_7$ と、酸素空孔を持った複合酸化物を同時に形成することで、比較的高い電位から酸素還元活性が発現することを示している。また、0.7 V 以上の高電位では $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Nb}_{\text{y}}\text{O}_z$  が最も高活性であった。

また、ボールミルに用いたジルコニアボール小球の摩耗による $\text{ZrO}_2$ の混入の影響が考えられる。しかし、高電位域では、明らかに $\text{ZrO}_2$ を含む $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_{\text{x}}\text{Zr}_{\text{y}}\text{O}_z$ よりも、

$\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  の活性が高いこと、及び、摩耗による同程度の  $\text{ZrO}_2$  の混入の影響が考えられる  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Ta}_y\text{O}_z$  と  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  の活性が大きく異なる。それらのことから、混入した  $\text{ZrO}_2$  が活性に与える影響は小さいと判断した。

#### 4.3 Ti-Nb 複合酸化物系における検討

40 h の還元熱処理では、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  が 0.7 V 以上の高電位側で最も高い活性を示したため、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  系において、還元熱処理時間を変化させさらに検討を行った。

Pre- $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  とそれを 20~60 h で還元熱処理して作製した  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  の XRD の結果を図 6 に示す。 $\text{Ti}_{0.736}\text{Nb}_{0.264}\text{O}_2$  付近に観察されるピークは熱処理時間が増えしていくことで、成長したため、熱処理時間を増加させることで、 $\text{Ti}_{0.736}\text{Nb}_{0.264}\text{O}_2$  の結晶化が進んだと考えられる。また、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  のピークも熱処理時間の増加とともに成長が見られた。また、TiN の形成であるが、40 h の還元熱処理では電気化学特性には大きな影響を与えていないと考えられた。そこでさらに長時間処理した場合の TiN の影響を調べた。

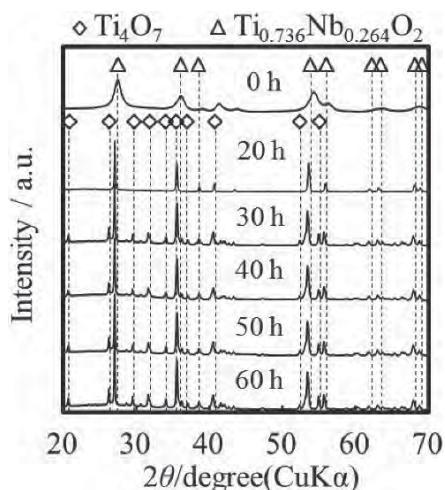


図 6 還元熱処理時間の異なる  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  の XRD パターン  
Fig.6 X-ray diffraction patterns of  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  with different heat-treatment time.

図 7 に 40~60 h 還元熱処理した触媒を窒素中で、0.2~1.2 V で走査速度 5 mVs<sup>-1</sup> で SSV を行った際の電流-電位曲線の結果を示す。40 h に比べて、50 h 以上熱処理を行った触媒は 1.0 V 以上の高電位で酸化電流が確認された。おそらく 30~40 h 程度の熱処理で表面に TiN は生成していると思われるが、その影響は小さい。しかし、50 h 以上の還元熱処理では、明らかに不安定化が進行しており、触媒の高電位での安定性に影響をあたえるほどの TiN の

生成が起こったと考えられる。以降は触媒能の検討を行うので、20~40 h で還元熱処理した触媒の比較を行う。

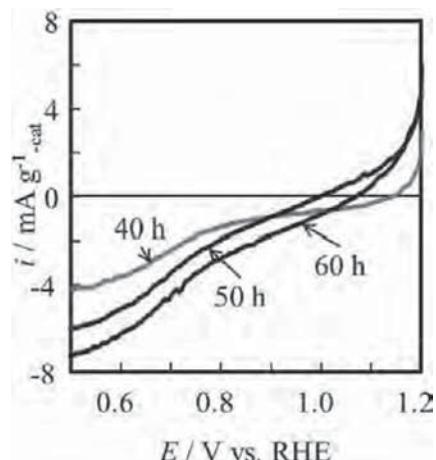


図 7 40~60 h 還元熱処理した  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  の  $\text{N}_2$  中の電流電位曲線  
Fig.7 Potential-current curves in  $\text{N}_2$  atmosphere of  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ s heat-treated for 40~60 h.

図 8 に、還元熱処理時間の異なる  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  と 40 h 処理した  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  の酸素還元反応の電流-電位曲線を示す。 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  ではいずれも 0.94 V 付近から ORR 電流を得た。このことから、20 h 以上の還元で比較的高活性な活性点が生成していると考えられる。また、0.7 V の電流値では熱処理時間の増加とともに、活性が増加する傾向が見られた。特に 20 h から 30 h まで熱処理時間を増やすことでピーカーが低角度側へシフトした。特に 20~30 h でのピーカーシフトは大きく、酸素還元電流密度と相関が予想された。そこで、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ - $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  の 0.7 V での酸素還元電流と 200 面のピーカー位置の関係を図 10 に示す。3 点ではあるが、直線関係が見られることから、ピーカーシフト量と 0.7 V の酸素還元電流に相関性があることが分かった。

$\text{TiO}_2$  に Nb がドープされた場合に、酸素空孔を生じることはすでによく知られている<sup>9)-11)</sup>。われわれはすでに、酸化物系触媒の活性点は酸素空孔であることを明らかにしている<sup>3), 12)</sup>。一方、酸素還元反応は酸素分子の吸着から始まるが、Nb ドープされた  $\text{TiO}_2$  に生成する酸素空孔への酸素分子の吸着も解明されつつある<sup>13)</sup>。また、Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  は酸性电解質中で酸素還元活性を持つことが最近示

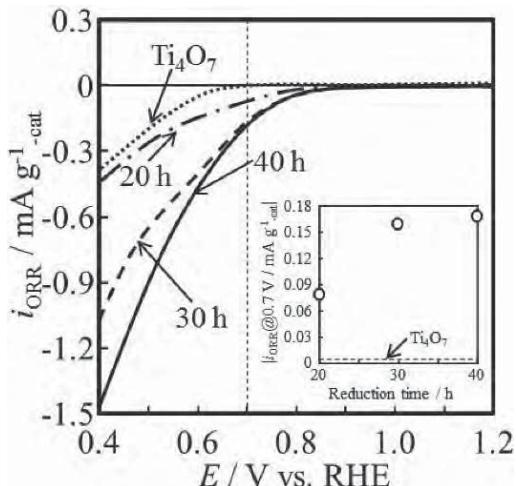


図8  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$ と $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の酸素還元反応の電流ー電位曲線  
Fig.8 Potential-current curves of  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$  and  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  for ORR.

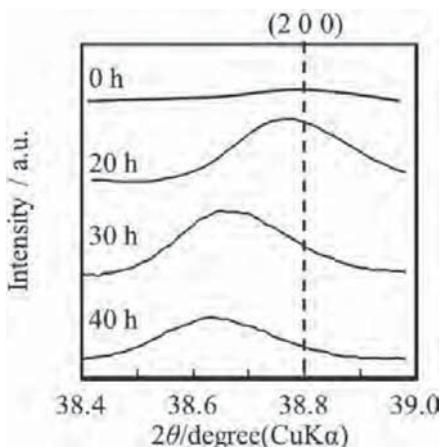


図9  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$ の $\text{Ti}_{0.736}\text{Nb}_{0.264}\text{O}_2$ の200面におけるピークシフト  
Fig.9 Peak shift of 200 lattice peak of  $\text{Ti}_{0.736}\text{Nb}_{0.264}\text{O}_2$  on  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$ .

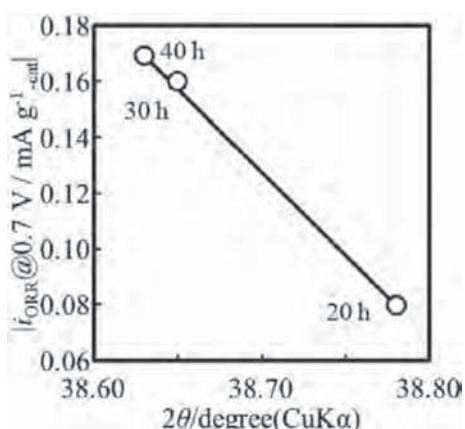


図10  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$ の $\text{Ti}_{0.736}\text{Nb}_{0.264}\text{O}_2$ の200面のピーク位置と $i_{\text{ORR}} @ 0.7 \text{ V}$ の関係  
Fig.10 Relationship between peak position of 200 lattice of  $\text{Ti}_{0.736}\text{Nb}_{0.264}\text{O}_2$  and  $|i_{\text{ORR}} @ 0.7 \text{ V}|$  for  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$ .

された<sup>14)</sup>。このように Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  は酸素空孔を持ち、電子伝導パスを適切に形成することにより、酸素還元活性が発現することは明らかとなってきた。しかし、本研究では Nb は  $\text{TiO}_2$  にドープされているのではなく、複合酸化物相を形成している。Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  に比べて、Ti と Nb の複合酸化物の酸素空孔に関する研究は多くない<sup>15)</sup>。さらに、十分な電子導電性を保持するために、 $\text{TiO}_2$  が  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  までに還元される 1050 °C、4 %H<sub>2</sub> 雰囲気で、共存する複合酸化物の酸素空孔の生成とそれに伴う結晶構造の変化はほとんど研究されていない。したがって、現時点では図 10 に見られる 200 面のピークシフトと 0.7 V の酸素還元電流の相関を酸素空孔密度と関連付けて検討することは困難であり、さらに詳細な検討が必要である。

本研究では、まず特に活性が高かった 40 h 還元熱処理した  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$  について、還元熱処理前後の Ti と Nb の化学結合状態の変化を調べた。図 11 に 40 h 還元処理した  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$  の Ti 2p と Nb 3d の還元熱処理前後の XPS スペクトルを示す。図 11 (a) と (c) が還元熱処理前の Ti 2p と Nb 3d、(b) と (d) が還元熱処理後の Ti 2p と Nb 3d のスペクトルである。熱処理前は、Ti 及び Nb ともにほぼ最高酸化状態の +4 及び +5 にある。40 h の還元熱処理後では、明らかに低束縛エネルギー側にピークが現れ、低次酸化物の生成が観察される。そこで、文献値をもとに、XPS のピーク分離を行った ( $\text{TiO}_2^{16}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3^{17}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5^{18}$ 、 $\text{NbO}_2^{19}$ )。結果を表 2 に示す。熱処理前ではチタンもニオブもほぼ最高酸化状態にある。つまり、ボールミルを行っただけでは結晶性の低い複合酸化物は形成され、価数変化は引き起こされていない。それに対して還元熱処理後はチタンもニオブも価数変化を起こしており、いずれも還元されている。その程度は、チタンよりもニオブの方が大きい。熱処理後の XRD では  $\text{Ti}_{0.736}\text{Nb}_{0.264}\text{O}_2$  とともに  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  相が観察された。 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  ではチタンのみかけの価数は +3.5 となるが、XPS の結果はそれ以上に高い酸化状態を示している。それは XRD で観察されるバルク構造と表面の状態が異なること、あるいは、表面近傍は複合酸化物が優先的に存在していることが考えられる。一方、ニオブは還元熱処理によって 20 % 程度が +4 に還元される。このニオブの還元が酸素空孔の生成に対応すると考えられる。すなわち、還元熱処理により  $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$  上に主にニオブの還元による酸素空孔が増加し、活性が向上したのではないかと考えられる。このニオブの還元と XRD のピークシフトの関係は今後詳細に検討する必要がある。

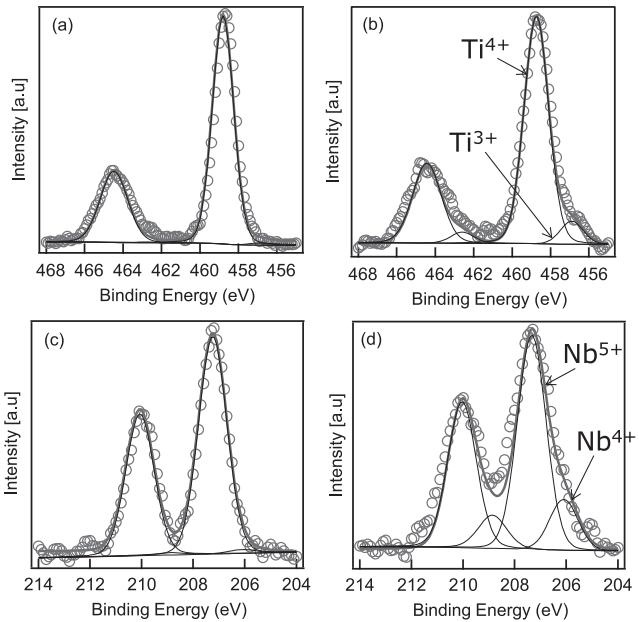


図11 40 h 還元熱処理した  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  の Ti 2p と Nb 3d の熱処理前後のXPSスペクトル。Ti 2p ; 還元熱処理前 (a) 及び後 (b)、Nb 3d ; 還元熱処理前 (c) 及び後 (d)

Fig.11 Ti 2p and Nb 3d XPS spectra of  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  reductive heat-treated for 40 h. Ti 2p; before (a) and after (b) heat-treatment, Nb 3d; before (a) and after (b) heat-treatment.

表2 還元熱処理によるTi 2p及びNb 3dの価数変化(1050°C、40 h、4%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)

Table 2 Valence change of Ti 2p and Nb 3d due to reductive heat-treatment (1050°C, 40 h, 4%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

価数	Ti 2p		Nb 3d	
	+ 4	+ 3	+ 5	+ 4
還元熱処理前 [%]	99	1	98	2
還元熱処理後 [%]	91	9	81	19

#### 4.4 起動停止試験

図12に、40 h 還元熱処理した  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  とオキシジルコニウムフタロシアニンを出発物質に用い、担体として多層カーボンナノチューブ MWCNT を用いて作製した触媒 (Zr-CNO/MWCNT と表記) の起動停止サイクル試験の結果を示す<sup>20)</sup>。

Zr-CNO/MWCNT では起動停止サイクル試験を 5000 サイクルまで行うと、酸素還元活性が 90% 程度も大きく低下したのに対し、 $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  は起動停止サイクル試験を 10000 サイクルまで行っても、ほとんど酸素還元活性が低下しなかった。フタロシアニン系の触媒は高電位でカーボンが酸化することで酸素還元活性が低下するのに対して、 $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  はカーボンを含まないため、高電位で非常に高い耐久性を有すると考えられる。このように、カーボンを含まない酸化物のみで構成される触媒の場合、

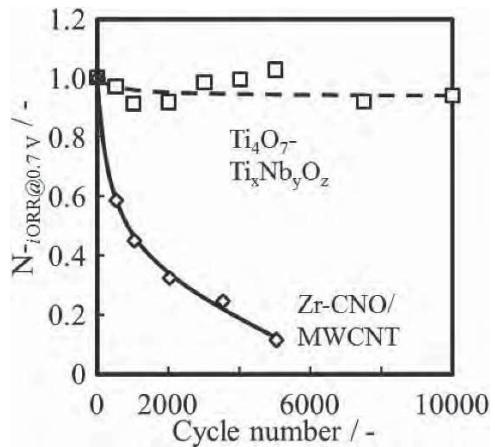


図12 40 h 還元熱処理した  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  と Zr-CNO/MWCNT の、起動停止サイクル試験による 0.7 V での酸素還元電流密度の変化

Fig.12 Start-stop cycle test of  $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  prepared for 40 h and Zr-CNO/MWCNT.

高い高電位耐性を持つことを示すことができた。このことは、酸化物系触媒の活性点は高い安定性を有することを示している。

#### 4.5 導電性付与の効果

高い導電性を持つ  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  に酸素空孔をもつ Ti と他の遷移金属の複合酸化物を組み合わせることで、酸素還元活性を発現させることに成功し、また、高電位において、高い耐久性を持つことを示した。しかし、電流値は非常に小さい。その理由として、高温での長時間還元熱処理により触媒の表面積が極めて小さくなっていることがあげられる。しかし、それ以外に、触媒そのものの導電性も足りないことが考えられる。特に、還元熱処理によって  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  と酸素空孔を持つと考えられる  $\text{Ti}_{0.736}\text{Nb}_{0.264}\text{O}_2$  の相分離が起こっているので、活性点に十分な電子伝導パスが形成されていない可能性がある。

そこで、 $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  に導電補助剤としてケッテンブラック EC-300J を 10wt% 混合して、酸素還元触媒能に与える影響を調べた。図13に、 $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  にケッテンブラックを混合した際の酸素還元反応の電流-電位曲線の変化を示す。

ケッテンブラックを加えることで、0.7 V vs. RHE で  $0.15 \text{ mA g}^{-1}$  から  $4.44 \text{ mA g}^{-1}$  へと約 40 倍もの大幅な電流値の増加がみられた。そのため、 $\text{Ti}_4\text{O}_7-\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  には酸素還元反応の活性点が存在しているが導電性が小さいために、その活性点を活かし切れていないと考えられた。このように、導電補助剤としてのケッテンブラックの混合は劇的な効果がある。しかし、ケッテンブラックはカーボンブラックであり、カーボンフリー触媒への添加はふさ

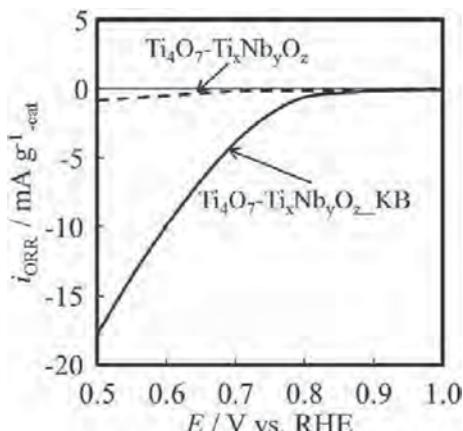


図13  $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-}\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ へのケッテンブラックEC-300Jの添加が酸素還元反応の電流-電位曲線に及ぼす影響  
Fig.13 Effect of addition of Ketjen Black EC-300J to  $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-}\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  on potential-current curves for ORR.

わしくない。本研究では電子伝導パスの形成の影響を調べるために使用したが、高耐久を目指した実用触媒の開発に際しては、カーボンを使用しない電子伝導パスの形成が必要となる。今後、触媒活性を増加していくためには、表面積の増加とともに、導電性向上も不可欠である。

## 5. 結言

4・5族酸化物の高い安定性を活かしたPEFC用の高耐久性酸素還元触媒の検討を行った。電子伝導性を確保するために導電性Ti酸化物である $\text{Ti}_4\text{O}_7$ を利用し、それに酸素空孔を持つ複合酸化物を組み合わせることを試みた。 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ のみでは0.65V vs. RHE付近から酸素還元電流が観察され、ORR活性は低い。しかし、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ に、酸素空孔を有すると考えられる複合酸化物の $\text{Ti}_x\text{Ta}_y\text{O}_z$ 、あるいは $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ を組みわせることで0.84V付近から、 $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ を組みわせることで0.93V付近からORR電流が観察され、比較的高い電位で酸素還元活性が発現したことが分かった。すなわち、複合酸化物の酸素空孔は質の良い酸素還元活性点となりうることを示した。また、起動停止サイクル試験では、Zr-CNO/MWCNTは5000サイクルで酸素還元活性が90%も低下したのに対し、 $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-}\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ は10000サイクルまで行っても活性がほとんど変化しなかった。そのためカーボンを含まない酸化物系触媒は高電位で非常に高耐久であることが分かり、今後比表面積や導電性を向上させていくことで、高耐久で高活性なカーボンフリー酸化物系触媒の作製が可能であると考えている。

## 謝辞

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ている。関係各位に感謝いたします。

## 参考文献

- J. Xie, D. L. Wood, D. M. Wayne, T. A. Zawodzinski, P. Atanassov, R. L. Borup : Durability of PEFCs at High Humidity Conditions, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A 104 (2005)
- F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefevre, R. Chenitz, J. P. Dodelet, G. Wu, H. T. Chung, C. M. Johnston and P. Zelenay : Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 114 (2011)
- A. Ishihara, M. Tamura, Y. Ohgi, M. Matsumoto, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, H. Imai, and K. Ota : *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18837 (2013)
- S. Yin, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota : *ECS Trans.*, **50**, 1785 (2012)
- A. Ishihara, M. Tamura, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota : *J. Fuel cell Sci. Tech.*, **8**, 031005 (2011)
- A. Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Kanamori, K. Nakahashi and H. Kageyama : *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10897 (2012)
- S. Sharma, B. G. Pollet : *J. Power Sources*, **208**, 96 (2012)
- ICSD (I)  $\text{Ti}_{0.736}\text{Nb}_{0.264}\text{O}_2$  No. 01-072-7373, (II)  $\text{Ti}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$  No. 01-074-9431, COD  $\text{TiTaO}_4$  No. data-9011854
- E. Uyanga, A. Gibaud, P. Daniel, D. Sangaa, G. Sevjdidsuren, P. Altantsog, T. Beuvier, Chin Hao Lee, and A. M. Balagurov : *Mater. Res. Bull.*, **60**, e222 (2014)
- X. Wang, F. H. Wang, J.-X. Shang, and Y.-S. Zhou : *J. Phys. Chem. Solid*, **73**, 84 (2012)
- C.-F. Yu, S.-J. Sun, and J.-M. Chen : *Appl. Surf. Sci.*, **292**, 773 (2014)
- H. Imai, M. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Fujieda, A. Ishihara, M. Tamura, and K. Ota : *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 191905 (2010)
- M. Setvin, U. Aschauer, P. Scheiber, Y.-F. Li, W. Hou, M. Schmid, A. Selloni, and U. Diebold : *Science*, **341**, 988 (2013)

- 
- 
- 14) T. Arashi, J. Seo, K. Takanabe, J. Kubota, and K. Domen : *Catal. Today*, **233**, 181 (2014)
  - 15) D. A. Khoviv, S. V. Zaytsev, and V. M. Ievlev : *Thin Solid Films*, **520**, 4797 (2012)
  - 16) W. E. Slinkard and P. B. Degroot : *J. Catal.*, **68**, 423 (1981)
  - 17) C. M. Chan, S. Trigwell, and T. Duerig : *Surf. Interface Anal.*, **15**, 349 (1990)
  - 18) G. E. McGuire, G. Kk. Schweitzer, T. A. Carlson : *Inorg. Chem.*, **12**, 2451 (1973)
  - 19) R. Fontaine, R. Caillat, L. Feve, and M. J. Guittet : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **10**, 349 (1977)
  - 20) 岡田陽平、石原顕光、河野雄次、松澤幸一、光島重徳 : 第32回水素エネルギー協会大会予稿集、159 (2012)