

Ti-Nb 酸化物系触媒の PEFC 用脱白金カソードへの適用

Ti-Nb Oxide-based Catalysts as Non-platinum Cathodes for PEFC

田村 柚子^{*1}、石原 顕光^{*2}、千坂 光陽^{*3}、河野 雄次^{*1}、松澤 幸一^{*1}、光島 重徳^{*1,*2}、太田健一郎^{*1}

Yuko Tamura^{*1}, Akimitsu Ishihara^{*2}, Mitsuharu Chisaka^{*3}, Yuji Kohno^{*1}, Koichi Matsuzawa^{*1}

Shigenori Mitsushima^{*1,*2}, and 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}横浜国立大学 先端科学高等研究院

^{*2}Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University

^{*3}弘前大学 大学院理工学研究科

^{*3}Department of Electronics and Information Technology, Hirosaki University

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 の本格普及のために、空気極の雰囲気中で化学的安定性が高く、資源量豊富で安価な 4 及び 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。最近では、酸化物そのものの高耐久を活かした触媒として、カーボンを含まない、酸化物のみで構成される脱貴金属・脱炭素酸素還元触媒の開発を試みている。脱貴金属・脱炭素触媒の高活性化のための基礎検討として、導電パスと活性点それぞれの形成過程の理解が必要である。そこで本研究では、まだ未解明である活性点の形成に着目し、Ti-Nb 複合酸化物を用いて、活性点の形成の解明を試みた。高濃度ゾルゲル法を用いて触媒を作製し、還元熱処理の温度条件を検討した結果、ORR 活性は 700℃ 付近の還元熱処理で向上することが分かった。

Abstract: Development of non-platinum electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR) is required for real commercialization of polymer electrolyte fuel cells. We have focused on group 4 and 5 metal oxide-based compounds, because they have high chemical stabilities in acidic media and are less costly than platinum. In order to obtain highly durable catalysts, we proposed oxide-based cathodes without carbon. Although both creation of active sites and formation of electro-conductive paths are necessary to these cathodes, it is difficult to achieve them simultaneously. In this study, we focused on the formation of active sites for ORR to understand the condition at which the ORR generates. We prepared Ti and Nb-based oxides by high concentration sol-gel method and investigated the effect of reduction heat-treatment temperatures on the ORR activity. We found that the heat-treatment temperature of 700 °C under reductive atmosphere was suitable for achieving high ORR activity.

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

1. はじめに

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、まず家庭用定置電源として実用化が始まり、更に燃料電池自動車の動力源として本格普及が望まれている。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。更に、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¹⁾。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、すでに白金触媒に迫るほどの単セ

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。

筆者らはこれまで、PEFCの空気極環境である酸性・酸化雰囲気において安定な4及び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³⁾⁻⁵⁾。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が、高い酸素還元触媒能を持つことを見出した⁶⁾。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、ナノ酸化物粒子の表面を被覆し、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根本的な原因となっている。そこで、最近では、酸化物が有する高い安定性を発揮させた高耐久触媒として、カーボンを含まない脱貴金属・脱炭素酸化物系触媒の開発を試みている。

はじめに、脱貴金属・脱炭素酸化物系触媒が、本質的に高い耐久性を有することを実証するために、酸化ニオブと酸化チタンの混合粉末をボールミルを回して乾式粉碎し、得られた複合酸化物粉末を、1050℃、4% H₂/Ar 雰囲気での還元処理を長時間行い、酸素還元活性が発現するモデル触媒を作製した⁷⁾。このモデル触媒では、チタンとニオブの複合酸化物が活性点として、還元によって生成した導電性チタン酸化物 (Ti₄O₇) が電子伝導パスとして機能していると考えている。このモデル触媒を使って、0.1 M H₂SO₄、80℃という実機に近い条件においても、高い耐久性を示すことを明らかにした⁸⁾。ただし、このモデル触媒では、導電パスを形成する導電性チタン酸化物の生成のために、1050℃で20時間以上の還元熱処理が必要であった。しかし、一般的に、導電性チタン酸化物の生成に必要な熱処理条件は、酸化物の活性点の生成条件とは異なっていると予想される。すなわち、電子伝導パスと活性点それぞれの形成過程の理解が必要である。

本研究では、脱貴金属・脱炭素酸素還元触媒の高活性化を目的とし、チタン-ニオブ複合酸化物系に着目して、未解明である活性点の形成に関する検討を行った。電子伝導性の影響を検討するために、まず電極作製法から検討した。その上で、還元雰囲気での熱処理の温度条件を変化させ、ORR 触媒能と物性との相関を検討し、活性点形成に関する考察を行った。

2. 実験方法

2.1 前駆体溶液作製法

チタン-ニオブ複合酸化物系触媒の前駆体形成のために、高濃度ゾルゲル法⁹⁾を利用した。2-メトキシエタノール 200 cm³に、酸化物としての質量比が8:2となるようにイソプロポキシチタン (99.99%, Aldrich) を約30 cm³、ペンタエトキシニオブ (99.95%, Aldrich) を約4 cm³混合させた溶液を-50℃で保持し、この溶液に、純水 15 cm³と2-メトキシエタノール 15 cm³を混合させた溶液を滴下した。その後80℃まで昇温し、3週間エージング処理を行った。得られたゲルを2-メトキシエタノール中で分散させチタンとニオブの酸化物の分散溶液(前駆体溶液)を得た。

2.2 電極作製法

触媒の電子伝導性の影響を検討するために、まず2つの方法で電極を作製した。ひとつは、粉末触媒を前もって作製し、それを溶媒に分散させた触媒インクを基板に滴下、乾燥させる方法(触媒インク法)である。もうひとつは、前駆体溶液と基板との密着性を向上させるために、前駆体溶液を基板に塗布し、それを熱処理する方法(触媒焼き付け法)である。

触媒インク法では、前駆体溶液を、大気中160℃で乾燥させた。次いで、得られた粉末中のカーボンの除去を目的として、600℃で10分間、大気中で熱処理を行い、酸化物の粉末を得た。その後、4% H₂/Ar 雰囲気で10分間、800℃で還元熱処理を行うことにより粉末触媒を作製した。1-ヘキサノール 350 mm³と5 wt% Nafion[®] 分散液 16.6 mm³の混合溶液に、触媒 10 mg を加え、超音波処理により分散させ、触媒インクを調製した。触媒インクを鏡面研磨したグラッシーカーボン (GC; φ 5.0 mm、東海カーボン製) ロッドに滴下し、60℃で乾燥させ、電極とした。

触媒焼き付け法については、まず、前駆体溶液を直接、鏡面研磨したGC (φ 5.0 mm、東海カーボン製) ロッドに滴下し、大気中で自然乾燥させた。その後、前駆体溶液に含まれているカーボンの除去と、粉末触媒とGCとの密着性を高めるために、大気中600℃で10分間熱処理を行った。その後、4% H₂/Ar 雰囲気で10分間、600~1050℃で還元熱処理を行うことにより電極を得た。この方法では、前駆体溶液を塗布したGCロッド表面も熱処理の影響を受ける。そのため、GCロッドのみでも、触媒を焼き付けた場合と同様の熱処理を行い、その重量差から焼き付けた触媒量を算出した。

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 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ を用い、温度は $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 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)、対極はグラッシーカーボンプレートとした。前処理として酸素雰囲気中で走査速度 150 mV s^{-1} 、 $0.05 \sim 1.2 \text{ V}$ の範囲で 300 サイクルの Cyclic Voltammetry を行い、Cyclic Voltammogram (CV) を得た。すべての電極において、200 サイクルでほぼ定常状態に達する。そこで、電極面積の評価として 300 サイクル目の CV 曲線を用いることとした。CV 測定後、走査速度 5 mV s^{-1} 、 $0.2 \sim 1.2 \text{ V}$ 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中の電流密度から窒素雰囲気中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。図 1 に例として、 700°C で還元熱処理をした試料の酸素雰囲気および窒素雰囲気中の SSV により得られた電流-電位曲線を示す。なお、電流密度は粉末触媒の単位質量基準とした。

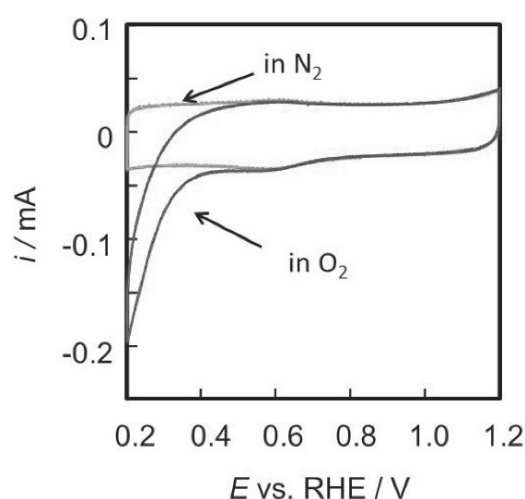


図 1 700°C で還元熱処理をした試料の酸素雰囲気および窒素雰囲気中の SSV により得られた電流-電位曲線

Fig. 1 Potential-current curves of specimen heat-treated at 700°C under reductive atmosphere by SSV in O_2 and N_2 .

2.4 キャラクターリゼーション

酸化物触媒の結晶構造及び表面近傍の電子状態は、粉末触媒を作製して分析した。分析用の粉末触媒を得るために、まず前駆体溶液を大気中 160°C で乾燥させた。以下、触媒焼き付け法と同様に、乾燥粉末中のカーボンの除去を目的として、 600°C で 10 分間、大気中で熱処理を行い、酸化物の粉末を得た。その後、 $4\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ 雰囲気中で 10 分間、 $600 \sim 1050^\circ\text{C}$ で還元熱処理を行い、触媒粉末を得た。触媒

粉末の結晶構造は、X 線回折 (XRD; Rigaku Ultima IV, X-ray source: $\text{Cu-K}\alpha$) により解析した。表面近傍の電子状態は、X 線光電子分光 (XPS; PHI Quantum-2000, X-ray source: monochromated $\text{Al-K}\alpha$ radiation) により解析した。電気化学評価により、試料保存による活性変化は観察されなかったため、試料は大気保存とした。検出深さは $4 \sim 5 \text{ nm}$ である。また、作製した電極表面の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM; KEYENCE VE-9800) を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 電極作製法の検討

筆者らは、これまで ORR の活性点を酸素空孔であると考えてきた。しかし、酸素空孔が多いと予想される酸化物ではむしろ ORR 活性は低下する。それは、酸素空孔が多い低次酸化物の場合は、酸素分子の吸着が強く、反応が継続的に進行しないためと考えている⁴⁾。従って、活性の高い、適度な酸素空孔を有する酸化物触媒そのものは、導電性が高くないと考えられる。カーボン担体や析出カーボンを用いた触媒の場合は、カーボンが導電補助剤として機能するため、触媒としての電子伝導性は確保され、ORR 電流が得られる⁶⁾。しかし、カーボンを用いない酸化物のみの触媒の場合は、電子伝導性を確保しなければ、活性を評価することができない。

そこで、まず、カーボンを含む、電子伝導性の高い粉末触媒に対して行っていた、触媒インクを作製して基板に滴下する触媒インク法での電気化学評価を試みた。図 2 に、 800°C で 10 分間還元処理を行った粉末触媒を用いて、触媒インク法で GC ロッドを基板として作製した電極

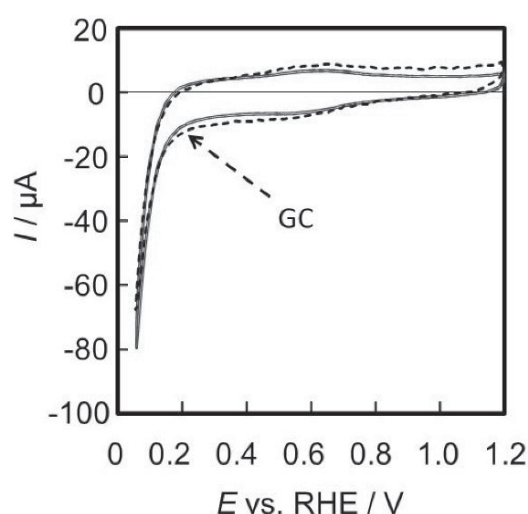


図 2 触媒インク法での定常 CV の比較

Fig. 2 Comparison of steady state cyclic voltammograms by catalyst ink method.

の、0.1 M H_2SO_4 、酸素雰囲気、30 °C 中にて定常状態になった CV を示す。同時に、GC ロッドのみで得られる定常 CV を破線で示した。この場合は、触媒を塗布した電極の方が、GC のみよりも CV が小さくなることがわかる。これらの CV は 0.15 V 以下では還元電流が増大し、酸素雰囲気であるため ORR 電流が観測されているが、その電位域では重なっている。一方、それ以上の電位域では GC のみの CV の方が、電流値が大きい。ORR 電流を含まない電位域での CV での電流値は、電極表面積に比例すると考えられる。そのため、CV の電流値が小さくなることは、担持した触媒の電子伝導性が乏しく、GC 基板を被覆し、電極表面積を減少させたことを意味する。つまり、カーボンを電子伝導体として利用しない酸化物触媒の場合は、その電気化学評価は、触媒インク法で作製した電極では行えないことを示している。

そこで、触媒と基板の導通を確保するために、前駆体溶液を GC ロッドに塗布・乾燥したあと、大気中 600 °C、10 分で熱処理し、触媒を基板に焼き付けることを試みた。大気中での処理後、触媒活性を発現させるために、4 % H_2/Ar 雰囲気中で 10 分間、800 °C で還元熱処理を行った。そして、GC 表面の比較のために、触媒を塗布せず、GC のみでも同じ熱処理を行った。図 3 に、(a) 鏡面研磨のみの GC 表面（未熱処理）、(b) 触媒を塗布せず 800 °C の還元熱処理まで行った GC の表面、(c) 及び (d) 触媒を焼き付けて 800 °C の還元熱処理まで行った GC 電極表面の SEM 画像を示す。

(a) と (b) の比較より、触媒を塗布しない状態で、還元

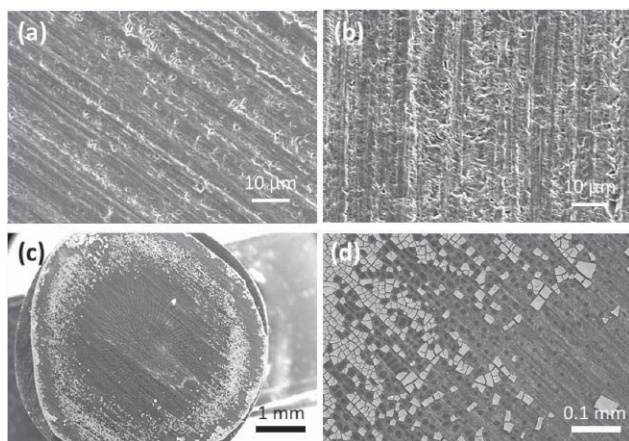


図 3 (a) 鏡面研磨のみの GC 表面 (未熱処理)、(b) 触媒を塗布せず還元熱処理まで行った GC の表面、(c) 及び (d) 触媒を焼き付けるために還元熱処理まで行った GC 電極表面の SEM 画像

Fig. 3 SEM image of (a) untreated GC surface, (b) heat-treated GC surface, (c) and (d) oxide catalysts on GC with good electrical contact between oxides and GC by heat-treatment under reductive atmosphere.

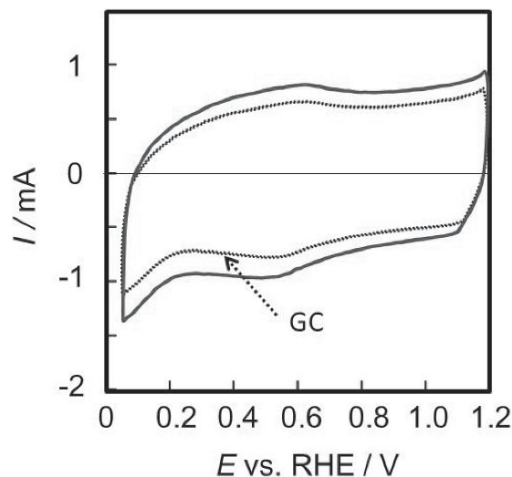


図 4 触媒焼き付け法での定常 CV の比較

Fig. 4 Comparison of steady state cyclic voltammograms by baking method.

熱処理を行った GC では表面が荒れていることがわかる。また、触媒を焼き付けた GC 電極表面 (c) より、酸化物触媒は GC 表面をすべて被覆するような状態ではなく、細かくひび割れて一部にのみ焼き付けられていること、更に (d) より、下地の GC が荒れていることが観察された。そのため、触媒を焼き付けた場合でも、下地の GC の影響を受け、またその下地の GC が熱処理の影響を受けていることが予想される。

図 4 に、触媒を大気中 600 °C で焼き付けた後、800 °C、4 % H_2/Ar で還元熱処理を行った電極の、0.1 M H_2SO_4 、酸素雰囲気、30 °C 中での定常 CV を示す。GC のみで同じ還元熱処理まで行った電極の定常 CV も示した。まず、図 2 と比較すると、GC を同時に熱処理した電極の CV は電流値がおおよそ二桁増大していることがわかる。これは GC のみの場合を比較しても同様である。図 3 の (a) と (b) の比較より、GC のみでも還元熱処理を行うことにより、表面に荒れが生じている。つまり、定常 CV の電流値の増大は、還元熱処理に伴う GC 表面の荒れによる電極実表面積の増大、すなわちラフネスの増大が原因と考えられる。また、触媒を焼き付けた場合も、下地の GC が影響するため、同様に定常 CV の電流値が増大していると推定される。

また、図 4 より、GC のみの場合よりも、触媒を焼き付けた方が、定常 CV が大きくなることがわかる。触媒インク法で担持した場合と異なり、定常 CV が大きくなることは、電気二重層容量が増加したためであり、この増加は酸化物の焼き付けによると考えられる。すなわち、触媒焼き付け法で電極を作製することにより、酸化物触媒の GC への密着性が高まり、導電性の乏しい酸化物触媒であっても、電気化学評価を行うことが可能になったといえる。これよ

り、電極作製には触媒焼き付け法が適切であると考え、以後、触媒焼き付け法により作製した電極を用いて電気化学評価を行った。

3.2 電気化学的表面積評価

図4より、GCのみを還元熱処理した電極と、触媒を焼き付けて同じ条件で還元熱処理を行った電極の定常CVの差をとることにより、焼き付けた酸化物に基づく電気二重層容量を見積もることができる。一方、焼き付ける触媒量がほぼ同じになるように、前駆体溶液をGCに塗布しているが、酸化物とGCの密着性の良し悪しによって、実際に焼き付けられた触媒量は異なる。そこで、焼き付けた触媒量は実際の電極の重量測定により求めた。図5に、還元熱処理温度を変えて処理した触媒の、触媒量と酸化物に基づく電気二重層容量の関係を示す。触媒量と電気二重層容量は比例することがわかる。このことから、電気二重層容量は焼き付けられた触媒量によって決まり、還元熱処理温度に依存しないことがわかる。一般に還元熱処理温度の上昇とともに、酸化物粉末の粒子径は増大し、実表面積も減少すると考えられる。その場合は、熱処理温度の上昇とともに、触媒量あたりの電気二重層容量は減少するであろう。しかし、触媒焼き付け法により作製した電極では、図5のような結果が得られたことから、これらの電極では基板のGCと焼き付けられた酸化物の界面付近のみが電気化学的に機能しており、その表面積は還元熱処理温度に依存しないことを表していると考えられる。そこで、本報告ではORR電流値を焼き付けた触媒量で規格化し、ORR活性評価を行った。これは、電気二重層容量で割り付けた傾向と等しい。

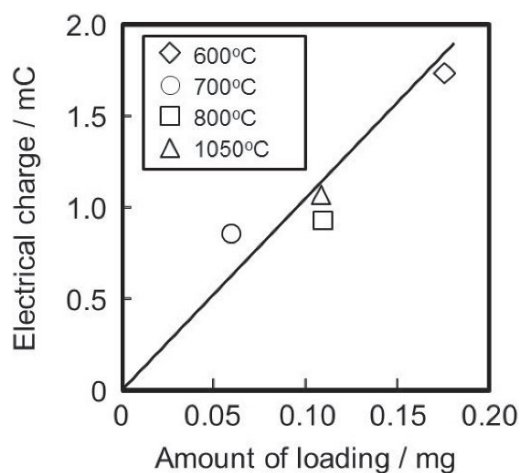


図5 酸化物触媒の担持量と電極の電気量の関係
Fig. 5 Relationship between amount of loading and electrical charge of oxide catalysts.

3.3 酸素還元活性評価

図6に、還元熱処理温度を変えて作製した電極の酸素還元反応の分極曲線を示す¹⁰⁾。比較として基板に用いているGCのみを800℃で還元熱処理した際の分極曲線も示す。GCのみを還元熱処理した電極では、0.6 Vまでの電位範囲でORR電流は観察されなかった。従って、0.6 V以上のORR電流は、焼き付けられ還元熱処理された酸化物によると考えてよい。すなわち、触媒を焼き付ける方法で、酸化物触媒のORR活性を評価できることがわかった。そして、ORR活性は還元熱処理温度に依存することもわかった。また特に、700℃で還元熱処理を行った電極は1.0 V付近から酸素還元が始まっており、電流密度は小さいが非常に質の高い活性点を形成していると考えられる。

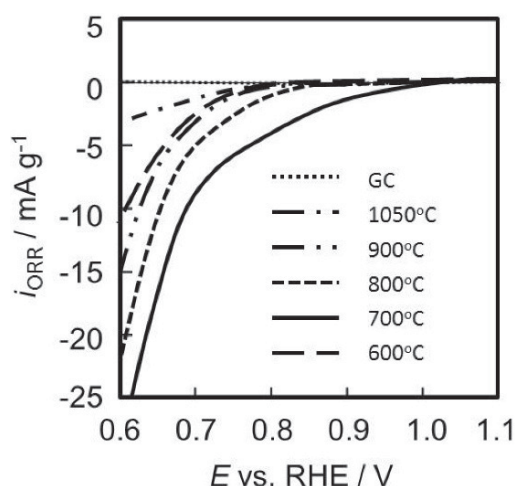


図6 還元熱処理温度を変化させた際の酸素還元反応の電流密度－電位曲線

Fig. 6 Potential- i_{ORR} curves of specimens prepared at 600, 700, 800, 900 and 1050°C in 4% H_2/Ar .

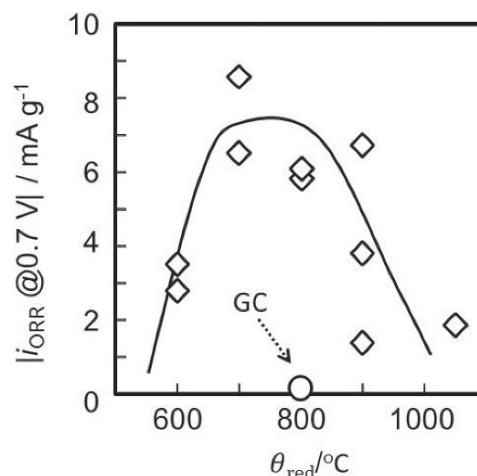


図7 還元熱処理温度と酸素還元活性の関係
Fig. 7 Relationship between reduction temperature and ORR currents at 0.7 V.

図7に、0.7 Vにおける ORR 電流密度と還元熱処理温度 θ_{red} の関係を示した。900 °C での結果にばらつきはあるものの、700 ~ 900 °C 付近で ORR 活性が高くなることが分かった。このように還元熱処理により酸化物が ORR 活性を示すこと、更に熱処理温度として 700 ~ 900 °C が有効であることが明らかとなった。

3.4 結晶構造

電極を作製した条件と同じ条件で、粉末のみを処理した触媒を用いて結晶構造の解析を行った。図8に、600 ~ 1050 °C で還元熱処理を行って得られた粉末触媒の XRD パターンを示す。まず、いずれの触媒においても、 Nb_2O_5 と同定されるパターンは観察されなかった。また、600 及び 700 °C での還元熱処理を行った場合は、アナターゼ型の TiO_2 の結晶構造を示した。ピークもブロードであり、

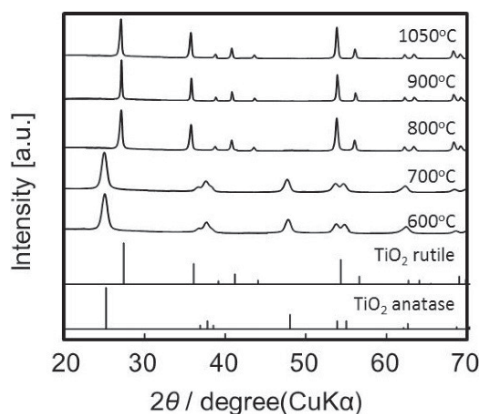


図8 還元熱処理した粉末のXRDパターン

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of powder catalysts prepared in 4 % H_2/Ar .

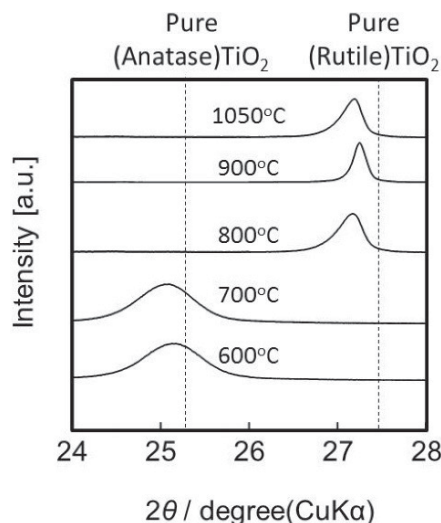


図9 還元熱処理した粉末のXRDパターンのピークシフト

Fig. 9 Peak shift of X-ray diffraction patterns of powder catalysts prepared in 4 % H_2/Ar .

結晶子径が小さいことあるいは結晶成長していないことを伺わせる。一方、800 °C 以上ではルチル型の TiO_2 の結晶構造を示した。そしてピークもシャープになり、結晶子径の増大や結晶成長が進行していると考えられる。これらの XRD パターンより、還元熱処理温度が 700 °C の付近で酸化チタンのバルク構造がアナターゼ型からルチル型に転移すること、転移に伴いピークがシャープになることが分かった。

また、図9に、還元熱処理を行った触媒の、 2θ が 24 ~ 28 °C で観察されるピークを拡大した。図中に破線で、アナターゼ型及びルチル型の純粋な TiO_2 の第一ピーク的位置を示した。600 ~ 700 °C で還元熱処理した試料は、アナターゼ型の純粋な TiO_2 よりも、800 °C 以上での試料はルチル型の純粋な TiO_2 よりもピークが低角度側にシフトしている。アナターゼ型及びルチル型のいずれの TiO_2 に関しても、Nb のドーパ量が増えるほどピークは純粋な TiO_2 に比べて低角度側にシフトすることがわかっているので^{11), 12)}、作製した触媒には Nb がドーパされていることが確認できた。これは、いずれの試料にも Nb_2O_5 と同定されるパターンが観察されなかったことと一致する。

以上のことから、作製した触媒は TiO_2 に Nb がドーパされた単一相の結晶構造を持つと推定された。また、700 °C 付近で高い活性を示すことから、触媒のベースである酸化チタンの結晶構造が変化する付近で ORR 活性が向上する可能性が考えられる。

3.5 電子状態

触媒表面近傍の電子状態を知るために、XPS による化学結合状態の解析を行った。図10に Ti 2p の XPS スペクトルを示す¹⁰⁾。 TiO_2 は 458.7 eV 付近に $Ti\ 2p_{3/2}$ のピークを持ち、 Ti_2O_3 は 456.8 eV 付近に $Ti\ 2p_{3/2}$ のピークを持つ¹³⁾。これより、458.7 eV 付近のピークを 4 価チタンイオンのピーク、また 456.8 eV 付近のピークを 3 価チタンイオンのピークであると考え、ピーク分離を行った。図10中の破線は、スペクトルのピーク分離の結果を示す。いずれの触媒においても、明らかに還元状態の 3 価チタンイオン Ti^{3+} の存在が確認された。

この結果から、 Ti^{4+} と Ti^{3+} のピーク面積を求めた。 Ti^{3+} のピーク面積を、 Ti^{4+} と Ti^{3+} のピーク面積の和によって除して、 Ti^{3+} の割合が求められる。図11に、各還元熱処理温度と Ti^{3+} の割合の関係を示した¹⁰⁾。600 °C に比べて 700 °C の還元熱処理によって Ti^{3+} の割合は急激に増加する。筆者らは、金属種を一種類しか含まない一元型の酸化物系触媒の活性点は酸素空孔だと考えてきた^{4), 5)}。一元型の場合、酸素空孔の生成は金属イオンの還元をもた

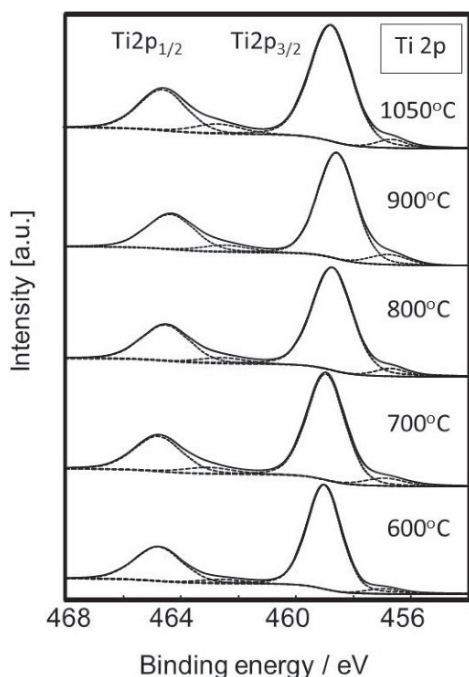


図10 各還元熱処理温度におけるTi 2pのXPSスペクトル¹⁰⁾
Fig.10 Ti 2p XPS spectra of powder catalysts prepared at 600, 700, 800, 900 and 1050 °C in 4 % H₂/Ar¹⁰⁾.

らし、低次数の酸化状態の金属イオンの生成につながる。しかし、本研究のような二元型で、金属の最高酸化数が異なる場合、電荷補償の関係より、酸素空孔を生成することなく、低次数の酸化状態の金属イオンが存在できる。従って、600 °Cと比較的低温での還元熱処理でも、Ti³⁺が存在しうる。

一方、600 °Cから700 °Cへの変化に伴いTi³⁺の割合が増加することは、XRDで観察される結晶構造変化と関係があるのではないかと考えている。つまり、XRDでは700 °Cから800 °Cでアナターゼ型からルチル型への結晶構造の変化が観察されたが、それはバルク構造であり、表面近傍は700 °C付近からすでに構造変化を起こしつつあるのではないかと考えられる。その構造変化が、表面近傍のTi³⁺の生成に寄与している可能性があると考えている。Chengらは、酸素空孔はアナターゼ型TiO₂に比べてルチル型TiO₂の方が安定に存在できると報告している¹³⁾。そのため、アナターゼ型からルチル型への変化に伴って、Ti³⁺の割合が増加したと考えられる。また、700 °C以上で還元熱処理を行っても、Ti³⁺の比率が大きく増加するような挙動は観察されなかった。これは、ルチル型への構造変化が終わったあとは、より高温での還元熱処理によっても、表面近傍のTi³⁺の生成は進行していないことを示している。以上のことから、Nbドーブに加えて、アナターゼ型からルチル型への結晶構造変化も、Ti³⁺の生成に本

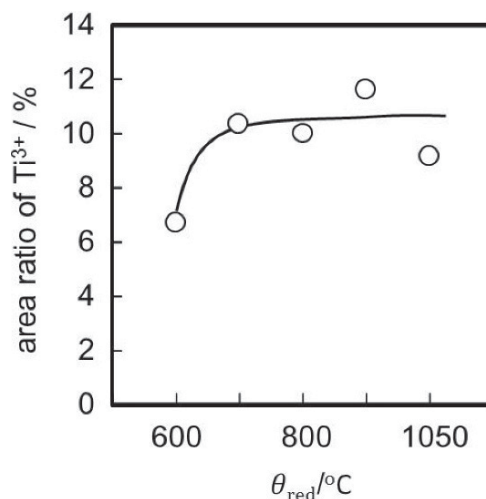


図11 還元熱処理温度とXPSのピーク面積から求めたTi³⁺の割合の関係¹⁰⁾

Fig.11 Relationship between reduction temperature and area ratio of Ti³⁺¹⁰⁾.

質的であることを示していると考えている。

一方、Nb 3dのXPSスペクトルには、Ti 2pのXPSに見られるような明確な還元状態は観察されなかった。つまり、これらの触媒においては、NbよりもTiが還元されており、ORR活性にはTiの影響の方が大きいのではないかと考えられる。結晶構造変化及びNbの影響を含めて、更なる解析が必要である。

4. 結言

脱白金・脱炭素酸素還元触媒の高活性化を目的とし、Ti-Nb複合酸化物系触媒を用いて、ORR活性発現の条件について検討を行った。活性点を持つ複合酸化物は導電性が高くないと考えられるので、まず、電気化学評価を行う電極作製法を検討した。先に、触媒粉末を作製し、それを溶媒に分散させた触媒インクを塗布・乾燥させる方法では、導電性に乏しく電気化学評価が行えないことがわかった。そこで、触媒と基板の密着性を高めるために、大気中で触媒を基板に焼き付けてから、還元熱処理を行う方法を試みたところ、ORR活性を評価できることを見出した。

触媒を焼き付ける方法を用いて、還元熱処理の温度を変え、ORR活性の変化を調べた。その結果、ORR活性には還元熱処理温度が有効であり、また700 °C付近の熱処理が効果的であることを明らかとした。この温度は、結晶構造が変化する付近であり、また低次のチタンが増大する温度であることから、ORR活性の向上にはNbドーブに加えて、結晶構造の変化に伴う低次の酸化状態チタン (Ti³⁺)

の増大が寄与していると考えられた。700℃付近の還元熱処理であれば、酸化物の粒成長を抑えることができ、脱白金・脱炭素酸素還元触媒の高活性化が期待できることを示した。

謝辞

本研究は（国研）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の援助のもとに行われている。横浜国立大学先端科学高等研究院（IAS）は文部科学省国立大学改革強化推進事業の支援を受けている。関係各位に感謝致します。

参考文献

- 1) M. Matsumoto, T. Miyazaki and H. Imai : *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11163–11169 (2011)
- 2) G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston and P. Zelenay : *Science*, **332**, 443–447 (2011)
- 3) A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota : *Electrochim. Acta*, **55**, 8005–8012 (2010)
- 4) A. Ishihara, M. Tamura, Y. Ohgi, M. Matsumoto, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, H. Imai, and K. Ota : *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18837–18844 (2013)
- 5) A. Ishihara, M. Tamura, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota : *Electrochim. Acta*, **55**, 7581–7589 (2010)
- 6) A. Ishihara, M. Chisaka, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 7643–7647 (2015)
- 7) 濱崎真、石原顕光、荒尾正純、松本匡史、今井英人、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎：燃料電池、**13** (4)、65 (2014)
- 8) M. Hamazaki, A. Ishihara, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota : *Electrochemistry*, in press.
- 9) H. Matsuda, T. Mizushima, and M. Kuwabara : *J. Ceram. Soc. Japan*, **107** (3), 290–292 (1999)
- 10) A. Ishihara, Y. Tamura, M. Chisaka, Y. Ohgi, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota : *Catalysts*, **5**, 1289–1303 (2015)
- 11) Z. Xu, W. Yang, Q. Li, S. Gao, J. K. Shang : *Appl. Catal. B: Environ.*, **144**, 343–352 (2014)
- 12) T. Arashi, J. Seo, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen : *Catal. Today*, **233**, 181–186 (2014)
- 13) D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, A. Levasseur, G. Meunier, and R. Dormoy : *Surf. Sci.*, **254**, 81–89 (1991)
- 14) H. Cheng and A. Selloni : *Phys. Rev. B*, **79**, 092101–1–4 (2009)