

PEFC 用 CNT 上に担持した Nb 添加 TiO_x 触媒の ORR 活性影響因子の検討

Factors Affecting ORR Activity of Nb-added TiO_x Catalysts Supported on CNTs for PEFC

足立 吉徳^{*1}、永井 崇昭^{*2}、大城 善郎^{*3}、黒田 義之^{*1}、松澤 幸一^{*1}

Yoshinori Adachi^{*1}, Takaaki Nagai^{*2}, Yoshiro Ohgi^{*3}, Yoshiyuki Kuroda^{*1}, Koichi Matsuzawa^{*1}

光島 重徳^{*1,2}、石原 顕光^{*2}

Shigenori Mitsushima^{*1,2}, Akimitsu Ishihara^{*2}

^{*1}横浜国立大学大学院 理工学府

Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University

^{*2}先端科学高等研究院

Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University

^{*3}熊本県産業技術センター

Department of Material and Local resources, Kumamoto Industrial Research Institute

概要：現在、固体高分子形燃料電池のカソードに使用されている酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction：ORR）のための白金担持カーボン触媒は、白金の少資源量、高価格、耐久性不十分という問題を抱えている。このため、我々は4,5族金属酸化物を用いた白金代替酸素還元触媒の開発を行ってきた。本研究では、カップスタックカーボンナノチューブ（CSCNT）上に加水分解法をもちいてニオブ添加酸化チタンを担持し、酸化物の有効表面積を増加させた。さらに、還元熱処理を行い、ニオブ添加酸化チタン表面にORRの活性サイトを形成した。その結果、CSCNTに担持したNb添加酸化チタンのORR電流は、ケッチェンブラックを混合したNb添加酸化チタン粉末と比べて劇的に増大した。このことは、CSCNTを担体として用いることが電子伝導パスの形成に有効であることを示している。一方、0.6VでのORR電流の最大値は、800℃で還元熱処理した場合に得られた。そこで、触媒のアナターゼ相におけるTi³⁺の比率に着目し、アナターゼ相におけるTi³⁺の比率と0.6VでのORR電流密度との間に正の相関があることを示した。

Abstract： Cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs) were covered with niobium-added titanium oxide by hydrolysis method to increase effective surface area of the oxides. In addition, reductive heat-treatment was performed to produce the active sites for the oxygen reduction reaction (ORR). The use of CSCNTs as supports was found to be effective to form the electron conductive path. The ORR currents of the Nb-added titanium oxide supported by CSCNTs are significantly larger than those of Nb-added titanium oxide powder mixed with Ketjenblack. We focused on the anatase phase and the ratio of Ti³⁺ of the catalysts and found that the positive correlation between the ratio of Ti³⁺ in anatase phase and the ORR current density at 0.6 V. Therefore, it was found that the formation of the oxygen vacancies in the anatase phase strongly affected the ORR activity.

Key Words： Polymer electrolyte fuel cell, Group 4,5 metal oxides, Cathode catalyst, Oxygen reduction reaction, Niobium-added titanium oxides

1. 緒言

固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC）は、高いエネルギー密度を持ち、小型化、軽量化、低温運転が可能であることから、移動車輛用電源として本

格的な普及が期待されている。しかし、空気極における酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction; ORR）の過電圧は大きく、そのため多量に使用される白金触媒は、コストが高い、資源量が少ない、化学的安定性が十分でないなどの深刻な問題がある。このような問題を解決するために、

低コストで資源が豊富、酸性溶液下での安定性が高い4,5族金属酸化物が白金代替物質として検討されてきている^{1)~5)}。

我々は既にニオブ添加チタン酸化物の表面の安定な酸素空孔やアナターゼ相の格子歪みがORRの活性サイトとして作用することを報告している⁶⁾。しかし、4,5族金属酸化物は、大きなバンドギャップを有するn型半導体であるため、通常は酸化物触媒/電解液界面にショットキー障壁が形成されやすく⁷⁾、十分なORR電流を得ることは困難である。そのため、酸化物表面の活性サイトへ、電子を継続的に供給するための電子伝導パスを適切に形成する必要がある。さらに十分な電流を得るには、酸化物の有効表面積を大きくする必要があり、カーボン材料は、表面積が大きく、導電性が高いため、導電性担体として魅力的である。酸化物をナノ粒子化し、カーボン担体表面に高分散させることができれば、酸化物表面の活性サイトへの電子伝導パスが形成でき、酸化物の有効表面積を増加できる可能性がある。

カーボン材料の中でも、カップスタックカーボンナノチューブ (Cup-Stacked Carbon Nano-Tube; CSCNT) は、グラフェン層のエッジからなる大きな表面積を持ち、このエッジは酸化物析出の核生成サイトとなり得る。つまり、エッジにナノレベルの酸化物の担持が可能である。CSCNTのTiO₂ナノ粒子での被覆はすでに行われており、10 nm以下の厚さのTiO₂粒子で被覆されたCSCNTは白金系触媒の高耐久な担体として機能することがわかっている⁸⁾。担体として機能するということは、TiO₂ナノ粒子は十分に小さく、担体のCSCNTからトンネル電子透過によって担持されている白金触媒に電子が供給されていることを示している。我々は、酸化チタンナノ粒子でCSCNTを薄く被覆し、その表面に活性サイトを形成すれば、ORR活性を示すと考えた。そこで、本研究では、まず、CSCNTのNb添加酸化チタンでの被覆を試みた。さらに、活性サイトの形成のために、還元雰囲気での焼成温度を変化させてNb添加TiO_x触媒を合成し、そのORR活性を評価した。

一方、CSCNTの電子伝導への影響を評価するためには、Nb添加TiO_x粉末に異なる方法で電子伝導パスを形成した試料と比較する必要がある。そこで、同じNb添加量のNb添加TiO_x粉末を調製し、カーボンブラックとして導電性の高いケッチェンブラックと混合して、酸化物表面に外側から電子を供給することによって、ORRを進行させCSCNTを担体として用いた触媒と比較を行った。

2. 実験方法

2.1 触媒作製法

CSCNTは、株式会社GSIクレオス製のCarbere® 24PS (外径: 70–80 nm, 内径: 30–70 nm, 繊維長: 5 μm, BET比表面積: 50 m² g⁻¹, 抵抗率: 0.033 Ω cm) を用いた。一般に、CSCNTの表面はアモルファスカーボンで覆われており、これが担持物とCSCNTとの電気的接触を阻害していると言われている⁸⁾。このCSCNTの表面のアモルファスカーボンを除去し、さらに表面をカルボン酸官能基で修飾するために、CSCNTの1.5 gを混合酸 (水 15 cm³、濃硫酸 41 cm³、濃硝酸 25 cm³) に浸漬し、90 °Cで6時間攪拌した後にろ過・真空乾燥し回収した^{9), 10)}。このCSCNTの0.1 gを2-プロパノール 50 cm³に超音波分散させた後、Ti (IV) イソプロポキシド (C₁₂H₂₈O₄Ti, 99.99%, Sigma-Aldrich Co. LLC) の280 mm³とNb (V) エトキシド (C₁₀H₂₅NbO₅, 99.95%, Sigma-Aldrich Co. LLC) の20 mm³を攪拌しながら添加した。Nb添加量は、NbがTiに対して10 at%になるように、また酸化物の担持量は触媒全体の30 wt%になるように調整した。混合溶液に、2-プロパノール 20 cm³と混合した純水 10 cm³を加えて加水分解を進め、一晚攪拌した。その後、吸引ろ過を行い、前駆体を得た。この前駆体を600–1000 °Cの範囲で4%の水素を含むArガス雰囲気下で10分間熱処理し、Nb添加TiO_x触媒を得た (これらをNb-added TiO_x/CSCNTと表記する)。担体のカーボンを含む触媒における、酸化物の実際の含有量は、所定の触媒を大気中で1000 °Cまで昇温してカーボンを焼き切り、その前後の質量を測定することで評価した。

比較のための、炭素を含まない触媒の前駆体の調製は、既報に従い、高濃度ゾルゲル法を用いた¹¹⁾。Nbは、Tiに対して10 at%になるように調整した。Nb添加酸化チタン粒子の2-メトキシエタノール分散液を得て、この分散液を160 °Cに加熱したテフロントレー上で乾燥させ、ニオブ添加酸化チタン粉末を得た。有機溶媒および炭素残渣を除去するために、この粉末を大気中で380 °Cで3時間熱処理し前駆体を得た。その後、前駆体粉末を、水素4%を含むアルゴンガス中で10分間、600–1000 °Cの範囲で熱処理し、活性サイトを形成させた (これらをNb-added TiO_xと表記する)。

触媒の結晶構造はX線結晶構造解析装置 (Rigaku: Ultima IV、X線源: CuKα)、化学結合状態はX線光電子分光分析装置 (PHI: Quantera II、X線源: Monochromated-AlKα)、形態観察は電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM: 日立ハイテクノロジーズ、SU8000)

を用いて分析した。

2.2 電極作製法

比較のための高濃度ゾルゲル法で合成した炭素を含まない Nb-added TiO_x の電気化学評価の際は、酸化粒子のみでは導電性が乏しいため、酸化粉末 3.0 mg に対して 0.3 mg の Ketjenblack EC300J (KB) を添加して乳鉢で混合した (これらを Nb-added TiO_x+KB と表記する)。Nb-added TiO_x/CSCNT は十分な電子伝導性を持つと考えられるので、KB は添加していない。Nb-added TiO_x/CSCNT も Nb-added TiO_x+KB もそれぞれ、1-ヘキサノール (0.15 cm³) と 0.5-wt% Nafion[®] 溶液 (5 mm³) と混合し、20 分間超音波攪拌を行って触媒インクを得た。Nb-added TiO_x/CSCNT では 0.03–0.05 mg、Nb-added TiO_x+KB では、0.1 mg 担持されるように、グラッシーカーボンロッド (Φ = 5.2 mm) の端面にインクを滴下し、60 °C で約 1 時間乾燥し作用極を得た。

2.3 電気化学測定法

電気化学評価は、0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄ を N₂ または O₂ ガスで飽和させた三電極セルを用いて測定した。セル内の温度は 30 ± 1.0 °C に保持した。参照極は可逆水素電極 (Reversible Hydrogen Electrode: RHE)、対極はグラッシーカーボンプレートを使用した。前処理として、150 mV s⁻¹ の走査速度で 0.05–1.2 V vs. RHE の電位範囲で、O₂ 中で、サイクリックボルタンメトリーを 300 サイクル行った。以後、電位は RHE 基準とし、本文中では vs. RHE は省略する。

電気二重層容量を求めるために、N₂ 中で 0.05–1.2 V までの間で、50 mV s⁻¹ の走査速度でサイクリックボルタンメトリーを 10 サイクル行った。0.8–1.0 V の電位範囲ではファラデー電流に基づくピークが観測されなかったため、この電位範囲で二重層容量を評価した。酸化物のみの二重層容量は、Nb-added TiO_x/CSCNT から同質量の CSCNT の電気二重層容量を差し引いて求めた。Nb-added TiO_x+KB も同様である。

酸素還元活性の評価のために、走査速度 5 mV s⁻¹ のサイクリックボルタンメトリーを、0.2–1.2 V の間で O₂ と N₂ で 4 サイクル行った。4 サイクル目の SSV の N₂ ガス中と O₂ 中のカソード掃引における電流値の差から酸素還元電流密度 *i*_{ORR} を求めた。触媒全体の ORR 電流には、共存するカーボンの寄与も考えられる。そこで、別途、CSCNT と KB のみの酸素還元活性も測定した。酸化物に基づく 0.6 V での ORR 電流は、触媒全体の還元電流から共存するカーボンの ORR 電流を差し引いて求めた。また、

酸素還元電流密度 (*i*_{ORR}@0.6 V) は、実測した酸化物の質量で規格化を行った。

3. 結果及び考察

図 1 に、Nb-added TiO_x/CSCNT 前駆体と、4% 水素を含む Ar ガス中で 700、800、900 °C で 10 分間熱処理した試料の FE-SEM 像を示す。前駆体では、アモルファス状の酸化物が CSCNT の表面を均一に覆っていた。熱処理を行うことにより、アモルファス状の酸化物が凝集し、直径 10 nm 程度のナノサイズの粒子となっていた。700 °C 及び 800 °C で焼成した Nb-added TiO_x/CSCNT の酸化物の平均粒径は、FE-SEM 画像から見積もるとそれぞれ、9.5 nm 及び 11.7 nm であった。900 °C で熱処理した場合、酸化物粒子は急激に凝集して平均粒径 26.1 nm と大きくなっていた。

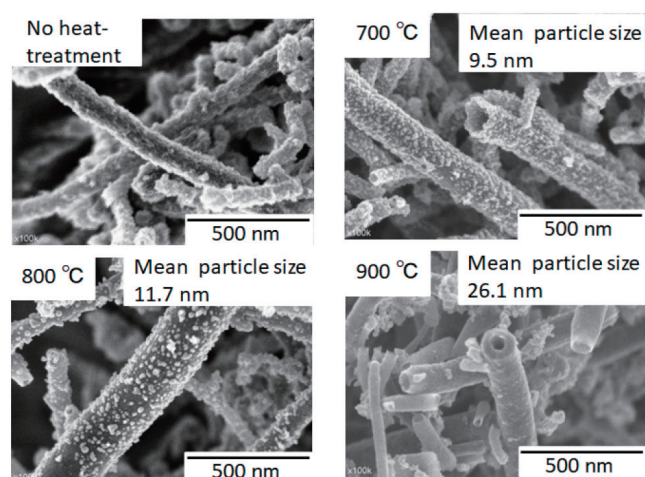


図 1 前駆体および、700、800、900 °C で熱処理を行った Nb-added TiO_x/CSCNT の FE-SEM 画像

Fig. 1 FE-SEM images of the Nb-added TiO_x/CSCNT precursor and the samples prepared at 700, 800, and 900 °C.

図 2 は、600–1000 °C で調製した Nb-added TiO_x/CSCNT の X 線回折パターンを示す。600 °C および 700 °C で熱処理した触媒のバルク結晶構造はアナターゼのみであった。800 °C 以上で熱処理した触媒では、ルチルピークが観察された。しかし、1000 °C で熱処理した場合でも、アナターゼ相が観察された。一方、CSCNT に担持していない場合、同じ熱処理条件で、800 °C でほぼルチル相に変化する¹¹⁾。アナターゼ相が高温まで安定であることに、CSCNT への担持の有無の差が大きく現れている。

図 3 に、600–1000 °C で熱処理した Nb-added TiO_x/CSCNT の Ti 2p XPS スペクトルを示す。Ti 2p のピーク

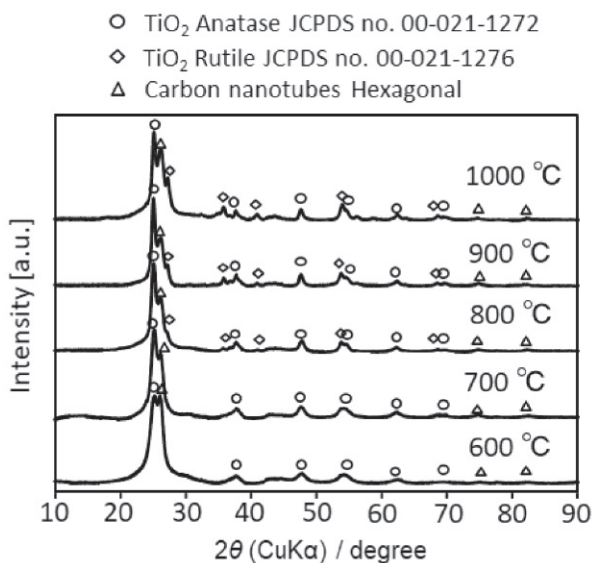


図2 600 ~ 1000 °Cにて熱処理を行ったNb-added TiO_x/CSCNTのXRD回折パターン
 Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the Nb-added TiO_x/CSCNTs prepared at heat-treatment temperature of 600 ~ 1000 °C.

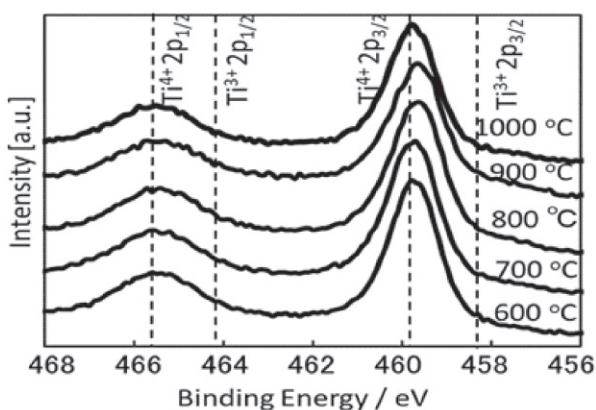


図3 各温度にて熱処理を行ったNb-added TiO_x/CSCNTのXPSスペクトル
 Fig. 3 Ti 2p XPS spectra of the Nb-added TiO_x/CSCNTs heat-treated at 600 ~ 1000 °C.

は600 °Cから800 °Cまでは低結合エネルギー側に、800 °Cと900 °Cはほぼ等しく、1000 °Cでは高結合エネルギー側にシフトした。低結合エネルギーへのピークシフトは、低原子価状態であるTi³⁺が600 °Cから800 °Cへの温度上昇に伴って増加していることを示している。Ti⁴⁺は4%の水素を含むアルゴンガス中では高温で還元される¹¹⁾。Ti³⁺の存在は、還元熱処理による酸素空孔の形成を示唆している。

一方、熱処理温度が900 °Cから1000 °Cに上昇するとともに、結合エネルギーが高エネルギー側にシフトしており、

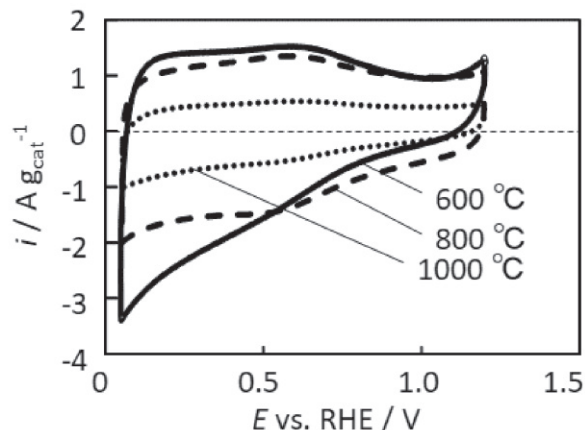


図4 0.1 M H₂SO₄中、30 °C、N₂雰囲気での600、800、及び1000 °Cで熱処理したNb-added TiO_x/CSCNTのサイクリックボルタモグラム
 Fig. 4 Cyclic voltammograms of the Nb-added TiO_x/CSCNTs heat-treated at 600, 800, and 1000 °C in 0.1 M H₂SO₄ at 30 °C under N₂.

表面は再び酸化されているように見えた。800 °C以上の高温では、還元雰囲気での熱処理中には酸化チタンがさらに還元され、表面近傍に大量の酸素空孔が存在する可能性がある。しかし、1000 °Cで熱処理した酸化チタンの表面は、還元が進み過ぎたために、電気炉から試料を取り出す際に空気に触れることで再び酸化してしまうと考えられる。再酸化を防ぐためには、還元の程度を制御する必要があると言える。

図4に600、800、及び1000 °Cで熱処理したNb-added TiO_x/CSCNTのサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。なお、電流密度は酸化物の質量を基準とした。図4に示すように、CVの形状や大きさは熱処理温度に強く依存した。また、熱処理温度の上昇とともにCVの大きさは減少した。この傾向は、熱処理温度の上昇による酸化物の粒子成長を反映していると考えられる。

図5に、0.8 ~ 1.0 Vの電位範囲で評価した、Nb-added TiO_x/CSCNTとNb-added TiO_x+KBの電気二重層容量の熱処理温度依存性を示した。いずれの場合も、酸化物のみの効果を比較するために、共存するカーボンによる電気二重層容量への影響を差し引いた。二重層の容量の値は、一般に酸化物の電気化学的有効表面積に比例する。Nb-added TiO_x/CSCNTの電気二重層容量は、Nb-added TiO_x+KBよりもはるかに大きく、Nb-added TiO_x/CSCNTの酸化物の電気化学的有効表面積がNb-added TiO_x+KBよりもはるかに大きいことを示している。この違いは酸化物表面へ電子伝導パスが適切に形成されたためであると考えている。酸化物粉末にKBを添加することでは、酸化物の有効表面積を増大することは困難であり、CSCNTのよ

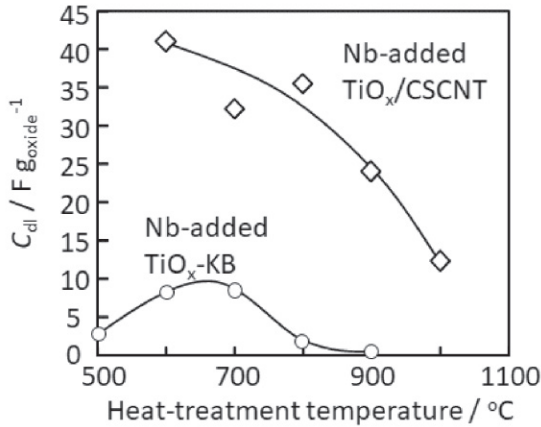


図5 Nb-added TiO_x/CSCNTとNb-added TiO_x+KBの電気二重層の容量の熱処理温度依存性
 Fig. 5 Dependence of the capacity of the electric double layer of the Nb-added TiO_x/CSCNTs and the Nb-added TiO_x+KB samples on the heat-treatment temperature.

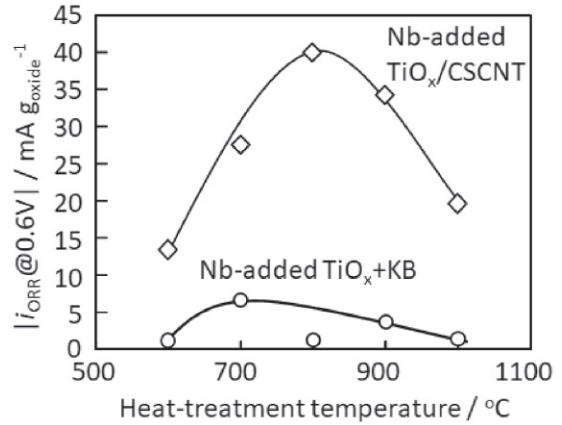


図7 Nb-added TiO_x/CSCNT及びNb-added TiO_x+KBの0.6Vでの*i*_{ORR}の熱処理温度依存性
 Fig. 7 Dependence of the *i*_{ORR} at 0.6V of the samples on the heat-treatment temperature.

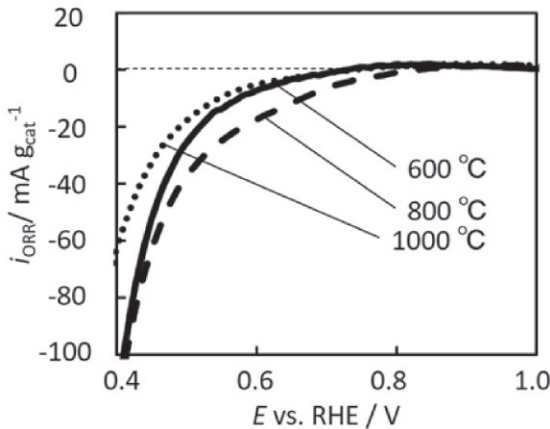


図6 0.1 M H₂SO₄中、30 °Cでの600、800及び1000 °Cで作製したNb-TiO_x/CSCNTのORR分極曲線
 Fig. 6 Potential-current curves for the ORR of the Nb-added TiO_x/CSCNT prepared at 600, 800, and 1000 °C in 0.1 M H₂SO₄ at 30 °C.

うな担体に高分散担持させることが重要であることがわかる。Nb-added TiO_x/CSCNTの場合、600 °Cで最も高い容量が観測されたが、熱処理温度の上昇とともに容量が減少した。これは、図1のFE-SEM画像に示したように、熱処理温度の上昇に伴ってNb-added TiO_x粒子が粒成長したことによると考えられる。

図6は、600、800、及び1000 °Cで作製したNb-added TiO_x/CSCNTの0.1 M H₂SO₄中、30 °C、走査速度5 mV s⁻¹でのORR反応の電流-電位曲線を示している。図6では、ORR電流密度はCSCNT担体を含む触媒全量で規格化している。600 °Cと1000 °Cの還元熱処理では、ORR電流はRHEに対して約0.8 V以下で観察された。一方、

800 °Cで還元熱処理したサンプルは、0.8 V以上からORR電流が観察され、比較して活性が高いことがわかる。

図7に、Nb-added TiO_x/CSCNTの0.6 Vでの*i*_{ORR}の熱処理温度依存性を示した。酸化物のみの活性を比較するために、*i*_{ORR}は酸化物質量で規格化している。比較のために、Nb-added TiO_x+KBの結果も同時にプロットした。明らかに、Nb-added TiO_x/CSCNTの0.6 Vにおける*i*_{ORR}は、Nb-added TiO_x+KBと比較して劇的に増加している。これは、図5も合わせて考えると、CSCNTを担体として用いることで適切な電子伝導パスが形成されたためであると考えられる。また、図5に示したように、熱処理温度の上昇に伴い二重層の容量は単調に減少するが、*i*_{ORR}は800 °Cで最大となった。この結果からNb-added TiO_x/CSCNTの触媒活性は酸化物の有効表面積だけではなく、別の要因にも影響されていることが示唆される。すでに我々は、酸化物粉末のみの触媒の場合に、アナターゼ相の歪みやTi³⁺ / (Ti³⁺+Ti⁴⁺)の比が、ORR活性に影響することを明らかにしている^{6), 11)}。そこで、Nb-added TiO_x/CSCNTに関しても、アナターゼ相とTi³⁺ / (Ti³⁺+Ti⁴⁺)の比に着目した。

図8にNb-added TiO_x/CSCNTとNb-added TiO_xについて、XRDパターンから求めたアナターゼ相の割合と還元熱処理温度の関係を示す。アナターゼ相の割合は以下の(1)式より求めた¹²⁾。

$$\text{Ratio of Anatase} = \frac{I_{\text{Anatase}}}{I_{\text{Anatase}} + kI_{\text{Rutile}}} \quad (1)$$

ここで、*I*_{Anatase}及び*I*_{Rutile}はそれぞれアナターゼ101、ルチル110のピーク強度、*k*は散乱係数(*k* = 0.79)である。図8より、いずれも700 °C以下の還元熱処理では、アナター

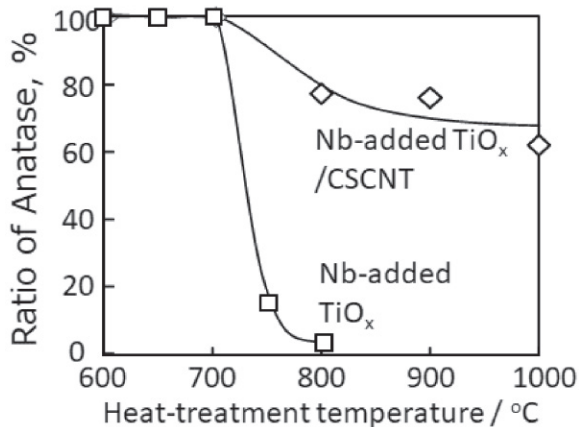


図8 Nb-TiO_x/CSCNTとNb-TiO_xについてXRDより求めたAnataseの割合と還元熱処理温度の依存性

Fig. 8 Dependence of the ratio of Anatase on the heat-treatment temperature of Nb-TiO_x/CSCNT and Nb-TiO_x.

ゼ相が安定で、相変化は進行しない。700 °Cを超えるとルチル相への相転移が進行し、特にNb-added TiO_xの場合は顕著であることが分かる。Nb-added TiO_xは、800 °Cでは、ほぼルチル相に変化している。一方、Nb-added TiO_x/CSCNTでは、700 °C以上でルチル相への変化は進行するが、1000 °Cにおいてもなお60%のアナターゼ相が残存している。Nb-added TiO_x/CSCNTにおいて相転移が抑制されているのは、CSCNT上に担持されているため、アナターゼ相の酸化チタン同士の接触が少なく、粒子の凝集が抑えられたことでルチル相への転移が妨げられたと考えられる^{13), 14)}。

図9は、Ti 2pのXPSスペクトルから算出したTi³⁺/(Ti³⁺+Ti⁴⁺)の比と、Nb-added TiO_x/CSCNTの0.6Vでの*i*_{ORR}との関係を示している。比較のために、Nb-added TiO_x+KBの結果も同時にプロットした。ただし、Nb-added TiO_x+KBの場合は、700 °C以上でほぼルチル相に転移するので、アナターゼ相が主である700 °C以下のみをプロットしている。いずれの場合も、0.6Vでの*i*_{ORR}はTi³⁺の比率が高くなるにつれて増加した。Ti³⁺の比率は酸化物表面近傍の酸素空孔密度と関係し、Ti³⁺の比率の増加は、表面近傍の酸素空孔密度の増加と相関があると考えられる。したがって、酸化物表面近傍の酸素空孔の形成がORR活性に強く影響していると考えられる。しかし、表面近傍の酸素空孔が活性サイトとして作用するかどうかについては、明確にすることは困難である。酸素空孔の形成による結晶構造の歪みが活性サイトとして作用している可能性がある。Nb添加TiO_xの活性サイトを決定するためには、さらなる検討が必要である。

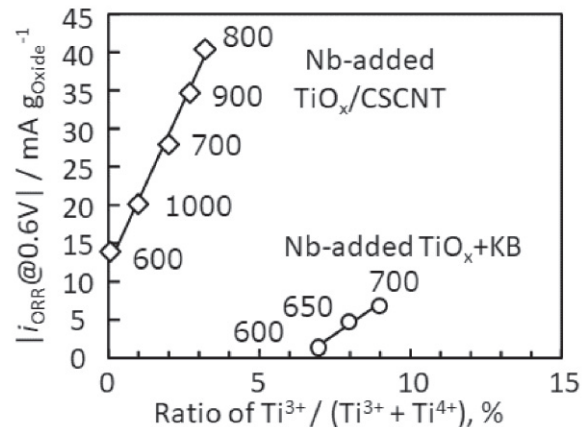


図9 Ti³⁺/(Ti³⁺+Ti⁴⁺)と0.6VにおけるORR電流密度の関係
Fig. 9 Relationship between the ratio of Ti³⁺/(Ti³⁺+Ti⁴⁺) and the ORR current density at 0.6V.

また、Nb-added TiO_x/CSCNTとNb-added TiO_x+KBを比較すると、Nb-added TiO_x+KBの方がTi³⁺の比率が高いにも関わらず、*i*_{ORR}は小さかった。これは、Nb-added TiO_x+KBでは表面近傍に活性サイトが多く存在する可能性があるが、その活性サイトへの電子供給が十分に行われなかったために、電流が得られなかったと予想される。一方で、同じ還元熱処理条件でも、Nb-added TiO_x/CSCNTの方が、Ti³⁺の比率が低かった。これは共存するCSCNTの影響で、ルチル相への転移抑制と関係していると考えられる。さらに、800 °CでTi³⁺の比率が最大になり、それ以上の還元温度では、空気中での再酸化により、Ti³⁺の比率が低下する。更なる高活性化には、Ti³⁺の比率を増加する必要があるが、ナノ粒子の凝集・ルチル相への相転移を防ぎつつ、再酸化しない表面状態を形成するための具体的方法が必要であると言える。

4. 結言

本研究では、加水分解法と還元熱処理により、CSCNT上に担持されたNb添加TiO_x触媒(Nb-added TiO_x/CSCNT)を作製した。その結果、CSCNTを担体として用いることで、酸化物の質量で規格化を行ったORR電流密度を高める効果があることがわかった。これは、酸化物表面の活性サイトへの電子伝導パスが適切に形成されるためと考えられる。電気二重層容量から見積もられるNb-added TiO_x/CSCNTの電気化学的な有効表面積は、熱処理温度の上昇とともに減少したが、これは熱処理による酸化物粒子の粒成長によるものと考えられる。一方、0.6VでのORR電流密度は、熱処理温度800 °Cで最大値を示した。この結果から、Nb-added TiO_x/CSCNTの触媒活性は酸

化物の有効表面積のみではなく、別の要因にも影響を受けていることが示唆された。そこで、アナターゼ相と、酸素空孔と関連していると考えられる $Ti^{3+}/(Ti^{3+}+Ti^{4+})$ の比に注目した。その結果、0.6 VでのORR電流密度は、アナターゼ相中における $Ti^{3+}/(Ti^{3+}+Ti^{4+})$ の比の増加とともに直線的に増加することがわかった。このことは、酸化物表面近傍の酸素空孔がNb-added $TiO_x/CSCNT$ のORR活性に大きく影響していることを示唆している。

謝辞

CSCNTとして用いたCarbere[®] 24PSは、株式会社GSIクレオス社からご提供いただいた。またCSCNTの TiO_2 被覆に関しては、神奈川大学松本太先生と同研究室博士課程在籍（当時）の安藤風馬さんにご指導いただいた。本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の援助のもとに行われている。関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) 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).
- 2) M. Chisaka, A. Ishihara, H. Morioka, T. Nagai, S. Yin, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *ACS Omega*, **2**, 678–684 (2017).
- 3) S. Tominaka, A. Ishihara, T. Nagai, and K. Ota, *ACS Omega*, **2**, 5209–5214 (2017).
- 4) Y. Yamamoto, S. Kasamatsu, and O. Sugino, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 19486–19492 (2019).
- 5) T. Arashi, J. Seo, K. Takanabe, J. Kubota, and K. Domen, *Catal. Today*, **233**, 181–186 (2014).
- 6) A. Ishihara, C. Wu, T. Nagai, K. Ohara, K. Nakada, K. Matsuzawa, T. Napporn, M. Arao, Y. Kuroda, S. Tominaka, S. Mitsushima, H. Imai, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, **283**, 1779–1788, (2018).
- 7) A. Ishihara, J. Hirata, T. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, A. Imanishi, S. Mitsushima, Y. Takasu, and K. Ota, *ECS Trans.*, **98(8)**, 457–464 (2020).
- 8) 俊成修平, 加藤圭, 吉岡進也, 竹馬克洋, 中川清晴, 小田廣和, *炭素*, **242**, 55–59 (2010).
- 9) F. Ando, T. Tanabe, T. Gunji, T. Tsuda, S. Kaneko, T. Takeda, T. Ohsaka, and F. Matsumoto, *Electrochim. Acta*, **232**, 404–413 (2017).
- 10) F. Ando, T. Gunji, T. Takeda, T. Tanabe, S. Kaneko, and F. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **44**, 1741–1743 (2015).
- 11) A. Ishihara, M. Arao, M. Matsumoto, T. Tokai, T. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, H. Imai, S. Mitsushima, and K. Ota, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 5438–5448 (2020).
- 12) H. M. Moghaddam and S. Nasirian, *Nanoscience Methods*, **1**, 201–212 (2012).
- 13) P. I. Gouma and M. J. Mills, *J. Am Ceram Soc.*, **84**, 619–622 (2001).
- 14) G. L. Hyoungh and J. M. Zuo, *J. Am Ceram Soc.*, **87**, 473–479 (2004).