

# Zn 添加率と熱処理雰囲気の影響による PEFC カソード用 TiO<sub>2</sub> ベース触媒の ORR 活性向上

## Improvement of ORR Activity of TiO<sub>2</sub>-Based Catalysts for PEFC Cathodes by Controlling Zn Addition Rate and Heat Treatment Atmosphere

小幡 もも<sup>\*1</sup>、松澤 幸一<sup>\*2</sup>、竹内 悠<sup>\*3</sup>

Momo Obata<sup>\*1</sup>, Koichi Matsuzawa<sup>\*2</sup>, Yuu Takeuchi<sup>\*3</sup>

永井 崇昭<sup>\*3</sup>、門田 隆二<sup>\*3</sup>、石原 顕光<sup>\*3,4</sup>

Takaaki Nagai<sup>\*3</sup>, Ryuji Monden<sup>\*3</sup>, Akimitsu Ishihara<sup>\*3,4</sup>

<sup>\*1</sup>横浜国立大学 大学院理工学府

Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University

<sup>\*2</sup>横浜国立大学 大学院工学研究院

Graduate School of Engineering, Yokohama National University

<sup>\*3</sup>横浜国立大学 先端科学高等研究院

Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University

<sup>\*4</sup>問合せ責任者

Corresponding author : ishihara-akimitsu-nh@ynu.ac.jp

**概要：**固体高分子形燃料電池のカソード極に用いる酸素還元反応（ORR：Oxygen Reduction Reaction）触媒として、現在主に白金担持カーボンが用いられている。我々は、白金代替触媒として、白金に比べて安価で埋蔵量が多く、安定性に優れる 4、5 族の酸化物に着目してきた。特にこれまで、窒素を含む有機 Ti 錯体を前駆体として、低酸素分圧下での熱処理により高い ORR 活性を持つ Ti 酸化物ベース触媒を開発してきた。さらに最近では、Fe、Zn を前駆体作製時に同時添加することによって ORR 活性向上効果をもたらすことを見出した。本研究では、Fe の添加比率を固定し、Zn 添加比率の影響を従来よりも広く検討した。さらに、Ti の酸化促進のため、熱処理時の酸素濃度を上げたところ、ORR 活性が向上した。得られた触媒は、0.8V において酸素還元電流密度 770 mA g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> を達成し、0.8V の質量活性において、非白金酸素還元酸化物触媒における現時点での最高活性を達成した。

**Abstract :** We have focused on group 4 and 5 oxides, which are less expensive, more abundant, and more stable than platinum, as alternative catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in the cathodes of polymer electrolyte fuel cells. We have developed Ti oxide-based catalysts with high ORR activity by heat treatment under low oxygen partial pressure using nitrogen-containing organic Ti complexes as precursors. Recently, we have found that the co-addition of Fe and Zn during the preparation of the precursor leads to the enhancement of ORR activity. In this study, the Fe addition ratio was fixed and the effect of Zn addition ratio was examined more extensively than before. In addition, the ORR activity was improved by increasing the oxygen concentration during heat treatment to accelerate Ti oxidation. The obtained catalyst achieved an oxygen reduction current density of 770 mA g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> at 0.8 V, the highest activity to date for a non-platinum oxygen reduction oxide-based catalyst at 0.8 V mass activity.

**Key Words :** Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Oxygen Reduction Reaction (ORR), Oxide-based catalysts, Titanium, Iron, Zinc

## 1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) は、比較的低温での作動、小型化が可能といった利点から、家庭用コジェネレーションシステムや燃料電池自動車の電源として使用されている。現在の PEFC では、酸素還元反応 (ORR: Oxygen Reduction Reaction) が進行するカソード極に触媒として白金担持カーボンを使用している。しかし、白金は資源量が希少で高価であり、白金担持カーボン触媒は PEFC の作動条件下で安定性が低いことが課題である。PEFC の本格普及のために、白金代替触媒として、貴金属材料に比べて安価で埋蔵量の多い 4、5 族酸化物が世界的にも注目されている<sup>1)~5)</sup>。我々はこれまでに、含窒素ポルフィリン環状 Ti 錯体 (TiOTPyzPz: オキシチタニウムテトラピラジノポルフィラジン) を出発物質として用いて、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を担体としてボールミルにより混合し得られた前駆体を、低酸素分圧下で焼成することにより作製された触媒が、優れた ORR 活性を有することを見出した<sup>6), 7)</sup>。一方で、異元素ドーパ Ti 酸化物触媒が理論計算にて従来の触媒の活性を超える可能性が報告されている<sup>8)</sup>。

そこで、TiOTPyzPz 合成時に Fe 及び Zn を添加した FeZn 添加 TiOTPyzPz を合成し、それを、担体を用いずに低酸素分圧下で焼成したところ、ORR 活性が向上し、MWCNT を用いなくても析出カーボンの凝集が抑制されることが分かった<sup>9), 10)</sup>。Fe の添加は熱処理時に Ti 炭窒化物、及びルチル型 TiO<sub>2</sub> の生成を促進する効果を示した<sup>11)</sup>。一方、有機錯体を低酸素分圧下で熱処理すると、カーボンが析出し、それが電子伝導パスを形成する。しかし、析出カーボンは凝集しやすく、Zn を添加しない場合は、MWCNT を添加しないと電気化学的有効表面積が減少してしまう。Zn は熱処理時に気化し、触媒に隙間構造を形成し電気化学的有効表面積の増大に寄与したと考えられた<sup>11)~13)</sup>。前報では、Ti に対する Fe 原子添加比率 (Fe/Ti) が 0~0.3、及び Zn 原子添加比率 (Zn/Ti) が 0~0.5 の範囲において検討した結果、Fe/Ti = 0.2、Zn/Ti = 0.5 が最も高活性であることを報告した<sup>11)</sup>。その際、Fe/Ti = 0.2 のとき、Zn/Ti を増加させると ORR 活性は増加する傾向が見られた。そこで本研究ではまず、Fe/Ti を 0.2 に固定し、Zn/Ti = 0.5 以上の添加効果を検討した。

また、活性サイトは TiO<sub>2</sub> 上に形成されると考えられる<sup>14)</sup>。よって、Zn の添加比率の検討の後、Ti の酸化促進のため、熱処理時の酸素濃度を従来よりも上げ、酸化チタンの割合を増加させた触媒作製を行い、その ORR 活性を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 触媒作製法

Fe の添加比率は原子比で、Fe/Ti = 0.2 に固定し、Zn の添加比率を原子比で Zn/Ti = 0、0.1、0.2、0.3、0.5、0.7、0.9、1.0 と変化させ、8 種類の FeZn 含有 TiOTPyzPz を前駆体として作製した。図 1 に TiOTPyzPz の分子構造を示した。具体的には、2,3-ジシアノピラジン 1366mg (10.50mmol)、尿素 315mg (5.25mmol)、酢酸鉄 67mg (0.38mmol)、酢酸亜鉛、チタンイソプロポキシド 534mg (1.88mmol) を、キノリン 30cm<sup>3</sup> に加えて、240℃で還流を行いながら 8h 保持した後に室温まで冷却、エタノール 300cm<sup>3</sup> に注ぎ、沈澱物を濾取した。得られた沈澱物は、酢酸エチル、トルエン各 30cm<sup>3</sup> で洗浄し、60℃、8h で真空乾燥させ、前駆体を得た。ただし、酢酸亜鉛については、添加量を 0、37、74、112、186、260、335、372mg (それぞれ 0、0.19、0.38、0.56、0.94、1.31、1.39、1.88mmol) と変化させた。それぞれ、原子比で Zn/Ti = 0、0.1、0.2、0.3、0.5、0.7、0.9、1.0 に対応する。これらの前駆体を、2%H<sub>2</sub> + 0.05%O<sub>2</sub>/Ar の低酸素分圧下、900℃で 3h 熱処理し、Fe,Zn 添加 Ti 酸化物ベース触媒を得た。比較のため、金属元素を添加していない前駆体も合成し、同条件で熱処理を行った。また、上記の中で最も高活性であった Fe、Zn 添加比率 Fe/Ti = 0.2、Zn/Ti = 0.9 の前駆体を用いて、熱処理時の雰囲気、酸素濃度を 10 倍に増やした 2%H<sub>2</sub> + 0.5%O<sub>2</sub>/Ar とした触媒を作製した。これらの触媒は、Ti に対する Zn の原子比率と酸素濃度で表記し、Zn/Ti = 0.9 で熱処理時の雰囲気が 2%H<sub>2</sub> + 0.05%O<sub>2</sub>/Ar のとき Zn0.9\_0.05%O<sub>2</sub>、2%H<sub>2</sub> + 0.5%O<sub>2</sub>/Ar のとき Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> と表記する。

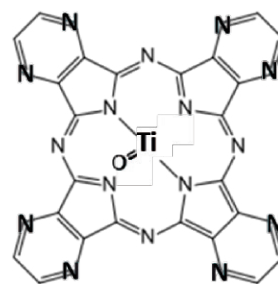


図 1 TiOTPyzPz (オキシチタニウムテトラピラジノポルフィラジン) の分子構造

Fig. 1 Molecular Structure of TiOTPyzPz (Oxy-titanium tetrapyrzino-porphyrazine).

### 2.2 キャラクターリゼーション

試料に含まれる酸化物量を調べるため、電気マッフル炉 (FUW220PA) を用いて、試料を大気中 1000℃で 1h 熱

処理し、完全酸化させ、処理前後の質量より、試料中の酸化物含有率 (Oxide Content [wt%]) を算出した。触媒粉末試料の形態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, SU8010) を用いて、加速電圧を 1.0kV として観察した。粉末試料の結晶構造を X 線回折 (XRD: Rigaku Ultima IV, X 線源: Cu-K X 線源: Cu-K  $\alpha$ ) を用いて、走査速度を 2°/min として測定した。

## 2.3 電気化学測定法

1-ヘキサノール 200mm<sup>3</sup> を分散媒として、0.5wt% ナフイオン<sup>®</sup> 溶液 2mm<sup>3</sup> と触媒粉末 2mg を混合し、触媒インクを調製した。試料を十分に分散させるために、超音波処理 15分を 2 回行い、インク中で粉末が沈殿等せず、均一な状態であることを確認した。この粉末インクを、表面を研磨したグラッシーカーボンロッド ( $\phi = 5.2\text{mm}$ ) 上に 10mm<sup>3</sup> 滴下し、60°C で約 1h 乾燥させ、電極を作製し、作用極とした。作用極は、目視及び光学顕微鏡にて、触媒の担持状態に極端な偏りがないことを確認した。試料は約 0.1mg 担持されるようにし、正確な担持量は、マイクロ天秤で秤量した。

電気化学測定は、すべて、三電極式セルを用いて、0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液、30 ± 0.5°C の条件で行った。参照極は可逆水素電極 (RHE)、対極にはグラッシーカーボン (GC) 電極を用いた。まず、前処理として、酸素雰囲気下で 500mV s<sup>-1</sup>、0.05 ~ 1.2V でのサイクリックボルタンメトリーを 1200 サイクル行い、十分に安定化させた。窒素雰囲気下及び酸素雰囲気下での 5mV s<sup>-1</sup>、0.05 ~ 1.1V でのサイクリックボルタンメトリーを行い、カソード掃引方向の  $I - V$  曲線より酸素中の電流から窒素中の電流を差し引くことにより、酸素還元電流を算出した。酸素還元電流密度  $i_{\text{ORR}}$  は、触媒の担持質量で規格化した。ORR 活性の指標として、0.8V における  $i_{\text{ORR}}$  を用い、ORR 活性の比較を行った。電気二重層容量  $C_{\text{dl}}$  は、窒素雰囲気下でのサイクリックボルタモグラムの 0.8 から 1.0V の範囲 (図 2 の斜線領域) で (1) 式より算出した。

$$C_{\text{dl}} = \frac{Q}{2\Delta E} = \frac{1}{2\nu\Delta E} \left( \int_{E_1=0.8}^{E_2=1.0} idE - \int_{E_1=1.0}^{E_2=0.8} idE \right) \quad (1)$$

ここで、 $C_{\text{dl}}$  は触媒質量で規格化した電気二重層容量 [F g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>]、 $Q$  は電気量 [C]、 $\Delta E$  は二重層容量を測定した電位範囲 [V]、 $\nu$  は電位走査速度 [V s<sup>-1</sup>]、 $i$  は触媒質量で規格化した電流密度 [A g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>] である。

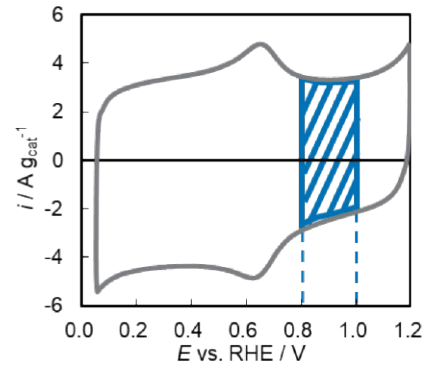


図2 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液、30°C、窒素雰囲気下における Zn0.5\_0.5%O<sub>2</sub>のサイクリックボルタモグラム  
Fig. 2 Cyclic voltammogram of Zn0.5\_0.5%O<sub>2</sub> under nitrogen atmosphere in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 30°C.

## 3. 結果及び考察

### 3.1 Zn 添加比率を変化させた場合

まず、各 Zn/Ti における触媒について、空気中での完全酸化によって酸化物含有比率 (Oxide Content, wt%) を測定した結果を図 3 に示した。すべての触媒で Oxide Content は 20 から 24 wt% の間であり、Zn/Ti によらず同程度であった。Zn の添加量を増加させても、Zn は熱処理時に気化して消失したと考えられる<sup>11)~13)</sup>。実際に、ICP を用いた定量評価により、得られた触媒には Zn がほとんど含まれていないことがわかっている<sup>11)</sup>。本研究で作製した触媒は、Fe/Ti = 0.2 に固定しており、すべて Ti 及び Fe の仕込み量は同じである。したがって、含有する酸化物に、Zn は含まれず、Ti、及び Fe の酸化物であるため一定量であったと考えられる。8 種類の触媒の酸化物含有量がほぼ等しいので、ORR 活性は、カーボンを含んだ、触媒の全質量で規格化して比較した。

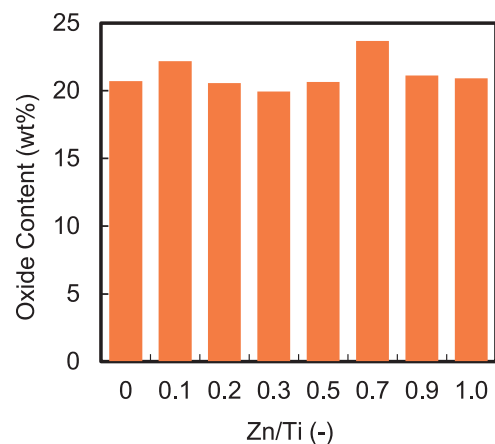


図3 各Zn/Tiにおける触媒中酸化物含有率  
Fig. 3 Oxide content of catalysts with different Zn/Ti.

図4 a) に、各触媒の Zn/Ti に対する 0.8V での酸素還元電流密度  $|i_{\text{ORR}} @ 0.8\text{V}|$  を、図4 b) に Zn/Ti に対する二重層容量  $C_{\text{dl}}$  を、図4 c) に  $C_{\text{dl}}$  に対する  $|i_{\text{ORR}} @ 0.8\text{V}|$  を青丸 (●) でプロットした。図4 a) に見られるように、Zn/Ti = 0 ~ 0.2 では  $|i_{\text{ORR}} @ 0.8\text{V}|$  は  $100\text{mA g}_{\text{cat}}^{-1}$  以下で大きな変化はなかった。Zn/Ti = 0.3 以上では、 $|i_{\text{ORR}} @ 0.8\text{V}|$  は Zn/Ti の増加とともに増大し、Zn/Ti = 0.9 で最大値  $710\text{mA g}_{\text{cat}}^{-1}$  となり、Zn/Ti = 1.0 で大きく低下した。

一方、図4 b) より、 $C_{\text{dl}}$  も Zn/Ti = 0 ~ 0.2 ではほとんど変化しなかった。しかし、Zn/Ti = 0.2 ~ 0.5 にかけて急激に増大し、Zn/Ti = 0.5 ~ 0.9 では緩やかに増大し、Zn/Ti = 0.9 で最大となり、Zn/Ti = 1.0 で少し減少した。 $C_{\text{dl}}$  は、電気化学的有効表面積を反映する。したがって、 $C_{\text{dl}}$  の増加は、熱処理時の Zn の酸化により隙間構造が形成され、有効表面積が増大するためと考えられる。そしてその効果は Zn/Ti = 0.2 ~ 0.5 で顕著に現れるが Zn/Ti 比が 0.6 ~ 0.9 程度に大きくなると、この効果は徐々に起こりにくくなり、Zn/Ti = 1.0 の場合では、逆に有効表面積が減少した。Zn/Ti が 1.0 になると、熱処理にて酸化する前に Zn が凝集し、小さな隙間構造が形成されなくなるため有効表面積に寄与しなくなると予想される。

図4 c) より、 $C_{\text{dl}}$  と  $|i_{\text{ORR}} @ 0.8\text{V}|$  の間にはよい正の相関が得られた。熱処理時の Zn の酸化による電気化学的有効表面積の増大が、ORR 活性の向上に寄与したと考えられる。この傾きは、 $C_{\text{dl}}$  をパラメータとした電気化学的有効表面積を基準とした ORR 活性を表している。しかし、ここで測定している  $C_{\text{dl}}$  は、酸化チタンを含むが、主に、析出カーボンに起因する二重層容量であると考えられ、活性サイトが存在する酸化チタンのみの電気化学的有効表面積を直接反映しているわけではない。そのため、図4 c) のみでは、酸化チタンの電気化学的有効表面積を基準とした ORR 活性、すなわち、表面比活性を見積ることは困難である。しかし、析出カーボンのみの  $C_{\text{dl}}$  を求めることができれば、可能となり、それは酸化チタン触媒の活性評価に重要となるので、引き続き、検討していきたい。

また、Zn/Ti の変化が、結晶構造に与える影響を検討した。電気化学評価を行う前の触媒の XRD パターンを図5に示す。比較のために、金属を含んでいない触媒 (Non-metal) も示した。Non-metal のパターンより、 $25^\circ$  付近と  $42^\circ$  付近のブロードなピークは、析出カーボンに由来することがわかる。そして、金属を含まない触媒以外は、おおむね類似の XRD パターンを示した。まず主相は  $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$  である。すでに前報で述べたように、Fe の添加により、 $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$  の生成が促進されたためと考えられる<sup>11)</sup>。そして、熱処理雰囲気酸素を含むため、 $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$  の酸化が

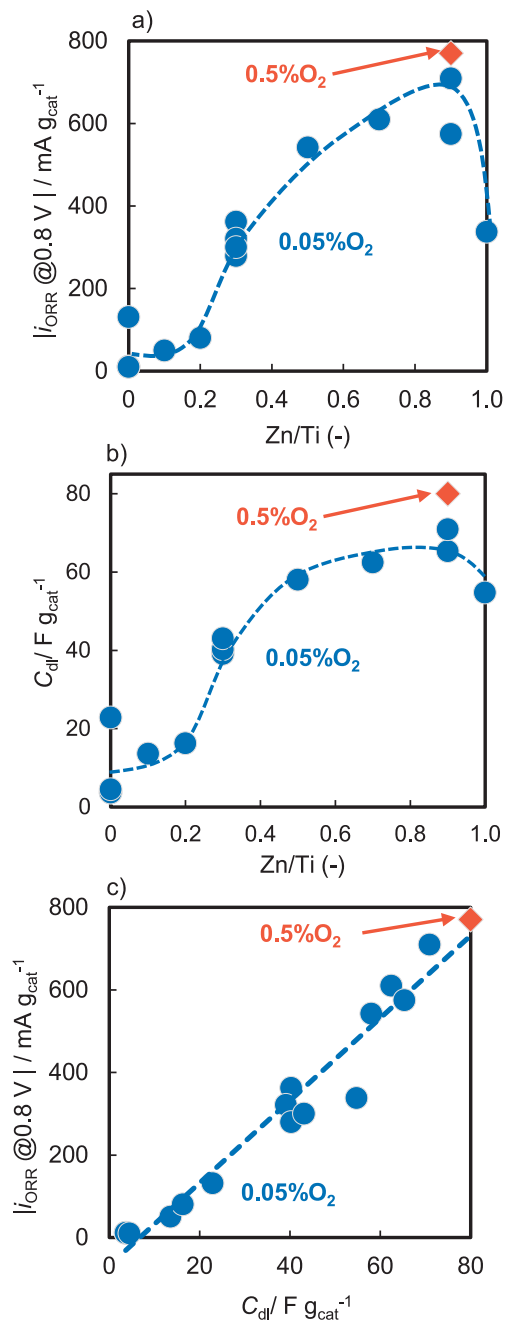


図4 a) Zn/Tiと $|i_{\text{ORR}} @ 0.8\text{V}|$ の関係、b) Zn/Tiと二重層容量 $C_{\text{dl}}$ の関係、c) 二重層容量 $C_{\text{dl}}$ と $|i_{\text{ORR}} @ 0.8\text{V}|$ の関係  
 Fig. 4 a) Relationship between Zn/Ti and  $|i_{\text{ORR}} @ 0.8\text{V}|$ , b) Zn/Ti and  $C_{\text{dl}}$ , and c)  $C_{\text{dl}}$  and  $|i_{\text{ORR}} @ 0.8\text{V}|$  of catalysts.

進み、 $\text{TiO}_2$  の Rutile 相のピークもわずかに観察される。一方、Fe あるいは  $\text{Fe}_3\text{C}$  に帰属されるピークも観察された。これらは酸素を含む硫酸に浸漬すると酸化されるとともに溶解し、主要な ORR 活性サイトとして機能していないと考えられるが、その詳細については、次報で述べる。いずれにしても、Zn/Ti 比が異なっても、XRD パターンに大きな違いはなく、類似の化合物が生成していると考えられる。



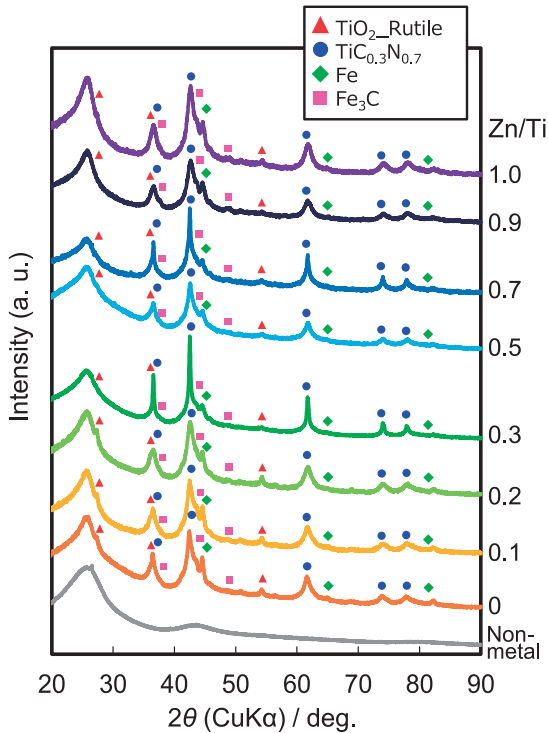


図5 電気化学測定前のZn/Ti= 0、0.1、0.2、0.3、0.5、0.7、0.9、1.0および金属を含まない触媒のXRDパターン  
 Fig. 5 XRD patterns of Zn/Ti= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0 and non-metal catalysts before electrochemical measurement.

ただし、それらの一部は、析出カーボンに埋もれて、電解液と接しない状況にある。そのため、Znの気化によって、隙間構造が形成され、電気化学的有効表面積が大きくなると、機能する活性サイトの数が多くなり、それに伴いORR電流密度も増加すると考えられる。

### 3.2 酸化を進行させる雰囲気での熱処理の効果

前節で示した通り、Fe/Ti比を0.2に固定して、2% $H_2$  + 0.05% $O_2$ /Arの低酸素分圧下、900℃で3h熱処理した場合は、Zn/Ti比が0.9の場合に最も高活性となった。しかし、図5から分かるように、生成しているTi化合物は主に $TiC_{0.3}N_{0.7}$ であり、活性サイトと考えている酸化物の生成が不十分である可能性がある。そこで、 $TiC_{0.3}N_{0.7}$ の酸化を促進するために、これまでの熱処理時の雰囲気2% $H_2$  + 0.05% $O_2$ /Arよりも酸素濃度を10倍にした、2% $H_2$  + 0.5% $O_2$ /Arでの熱処理を試みた。Fe/Ti = 0.2、Zn/Ti = 0.9の前駆体を用いて、酸素濃度以外はすべて同条件とした。

得られたZn0.9\_0.5% $O_2$ の酸化物含有量を測定したところ36wt%であり、2% $H_2$  + 0.05% $O_2$ /Arで熱処理した触媒Zn0.9\_0.05% $O_2$ の21wt%よりも高かった。これは、

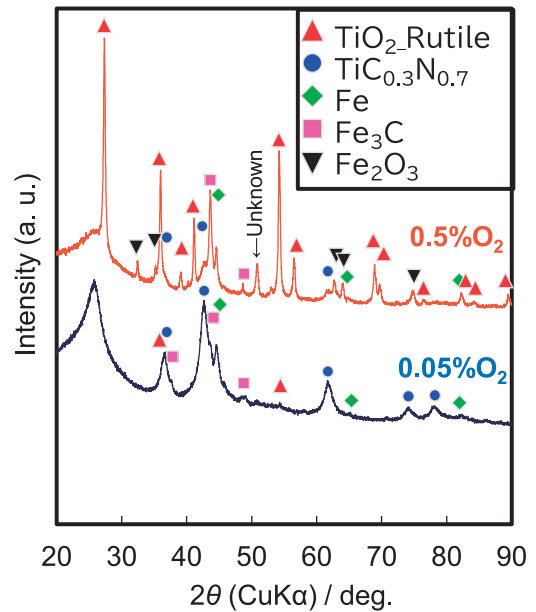


図6 電気化学測定前のZn0.9\_0.05% $O_2$ およびZn0.9\_0.5% $O_2$ のXRDパターン  
 Fig. 6 XRD patterns of Zn0.9\_0.05% $O_2$  and Zn0.9\_0.5% $O_2$  before electrochemical measurement.

高い酸素濃度での熱処理によってより多量の炭素が酸化・焼失し、カーボン析出量が減少したためであろう。

Zn0.9\_0.5% $O_2$ の $C_{dl}$ 及び $|i_{ORR}@0.8V|$ を測定し、図4 a)、b)及びc)に橙ひし形(◆)でプロットを加えた。図4 a)より、Zn0.9\_0.5% $O_2$ はZn0.9\_0.05% $O_2$ に比べて、触媒質量基準のORR活性が向上し、 $|i_{ORR}@0.8V|$ は $770\text{mA g}_{cat}^{-1}$ であった。これは、本研究の中で最高活性となった。また図4 b)より $C_{dl}$ も $80\text{F g}_{cat}^{-1}$ と本研究の中で最大となった。 $C_{dl}$ と $|i_{ORR}@0.8V|$ の関係は、図4 c)に示すように、2% $H_2$  + 0.05% $O_2$ /Arで熱処理した触媒が満たす線型関係上にある。そのため、高い酸素濃度の処理により、析出カーボンの酸化・消失が進行し、その凝集が抑制され、より隙間構造が発達した。それに伴い電気化学的有効表面積が増大した結果、ORR活性が向上したと考えられる。

次に、結晶構造の比較を行った。図6に、Zn0.9\_0.05% $O_2$ 及びZn0.9\_0.5% $O_2$ の電気化学測定前のXRDを示す。いずれも、36°、62°付近に見られるTi炭窒化物 $TiC_{0.3}N_{0.7}$ に帰属される回折パターンが確認された。一方で、主に27°、35°、54°付近に見られるルチル型 $TiO_2$ に帰属される回折パターンは、Zn0.9\_0.05% $O_2$ では相対的にピーク強度が小さく、特に27°のピークは確認できなかったが、Zn0.9\_0.5% $O_2$ では明確に確認できた。熱処理時の過程において、Tiは、炭窒化物を形成した後、酸化され $TiO_2$ を形成すると考えられる。よって、Zn0.9\_0.05% $O_2$

に比べて Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> では Ti の酸化が進み、Ti 炭窒化物よりも Ti 酸化物が増加したと考えられる。また、金属 Fe と Fe<sub>3</sub>C はいずれの触媒でも観察され、特に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> で明確に確認された。これも Ti と同様に、酸化が進んだためと考えられる。Fe、Fe<sub>3</sub>C、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などは、O<sub>2</sub> 雰囲気、0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中では溶解すると考えられ、実際に Fe 化合物の溶解が ORR 活性を低下させるという報告もされている<sup>15), 16)</sup>。よって、析出した Fe 化合物のみを取り除くことができればさらに ORR 活性が向上する可能性もある。酸浸漬による鉄化合物の除去に関しては、次報で報告する。これまで示したように、本研究で作製した触媒は様々な物質が混在しており、また、Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> では 50° 付近のピークは特定できていないように、さらなる解析が不可欠である。

Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> は、Fe による Ti 酸化物形成の促進、及び、高い酸素濃度下での熱処理による適切な Ti の酸化によって、活性サイトの質または量の増加が起こったと考えられる。さらに Zn による二重層容量増大、つまり電気化学的有効表面積の増大効果によって、ORR 活性が向上したと考えられる。しかし、電気化学的有効表面積の増加効果と、活性サイトの変化に関する切り分けはできておらず、より高活性な触媒作製のためには、これらの効果を切り分けることが必要であると考えており、今後の検討課題である。

### 3.3 従来の Ti 酸化物触媒との ORR 活性比較

本研究までに、TiOTPyzPz と MWCNT を混合し、2%H<sub>2</sub> + 0.05%O<sub>2</sub>/Ar 雰囲気での熱処理によって得られた触媒が、酸化物触媒として最高の ORR 活性を示していた<sup>7)</sup> (この触媒を TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT と表記する)。この TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT と本研究で最高活性を示した Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> の比較を行った。

まず、酸化物含有量は Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> は 36wt%、TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT は 9.6wt% であり、Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> の酸化物含有量は 3 倍以上であった。これは、Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> が MWCNT を用いておらず、さらに熱処理時の O<sub>2</sub> 濃度が 0.5% であり、析出カーボンの酸化がより進行したのに対して、TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT は熱処理時の O<sub>2</sub> 濃度が 0.05%、かつ担体として MWCNT を用いたためと考えられる。図 7 に a) Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> の SEM 像と b) TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT の TEM 像を示す。図 7 a) において、図中に矢印で示した粒子が酸化チタンであり、その周囲の不定形状の物質が析出カーボンである。この SEM 像より、Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> は、数十から数百 nm 程度の Ti 酸化物粒子が、不定形の析出カーボンと混在した状態であることがわかる。一方、図 7

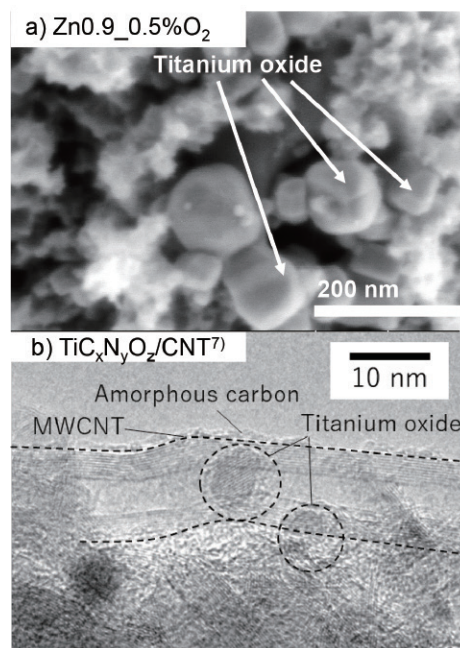


図 7 a) Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> の SEM 像と b) TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT の TEM 像 (Elsevier から許可を得て転載)  
 Fig. 7 SEM image of a) Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> and TEM image of b) TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT. (Reprinted with permission from Ref. 7). Copyright 2016 Elsevier.

b) より、TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT は、数 nm 程度の Ti 酸化物粒子と析出カーボンが MWCNT 上に分散した状態である。Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> は、酸化物含有量が多いが、酸化物粒子が粗大化し、酸化物表面積としては小さいと予想される。ただし、これは更なる高活性化に対しては、微粒子化が可能という改善点となる。

図 8 a) に Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> と TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT の ORR 分極曲線を、図 8 b) に高電位域での拡大図を、図 8 c) にそれらのターフェルプロットを示した。高電位域では TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT の方が高活性であるが、ORR 分極曲線は 0.85V 付近で交差し、それ以下では Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> の方が、*i*<sub>ORR</sub> が大きい。

ORR 活性比較の指標として、それぞれの ORR 開始電位  $E_{ORR}$  ( $i_{ORR} = -10 \text{ mA g}_{cat}^{-1}$ )、 $|i_{ORR} @ 0.8 \text{ V}|$ 、及びターフェル勾配を表 1 に示す。Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> は、TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT に比べて  $E_{ORR}$  はわずかに低いが、ターフェル勾配が小さい。そのため、 $|i_{ORR} @ 0.8 \text{ V}|$  において比較すると、Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> は、TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT の 1.4 倍の *i*<sub>ORR</sub> を得た。このように本研究で得られた触媒は、0.8V において酸素還元電流密度 770 mA g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> を達成し、0.8V の質量活性において、非白金酸素還元酸化物触媒における現時点での最高活性を達成した。

表 1 Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub>とTiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNTのORR活性比較  
Table 1 Comparison of ORR activities of Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> and TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT.

Sample	$E_{\text{ORR}}$ vs. RHE [V]	$ i_{\text{ORR}}@0.8\text{V} $ [mA g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]	Tafel slope [mV dec <sup>-1</sup> ]
Zn0.9_0.5%O <sub>2</sub>	0.942	770	72
TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /CNT <sup>7)</sup>	0.955	557	85

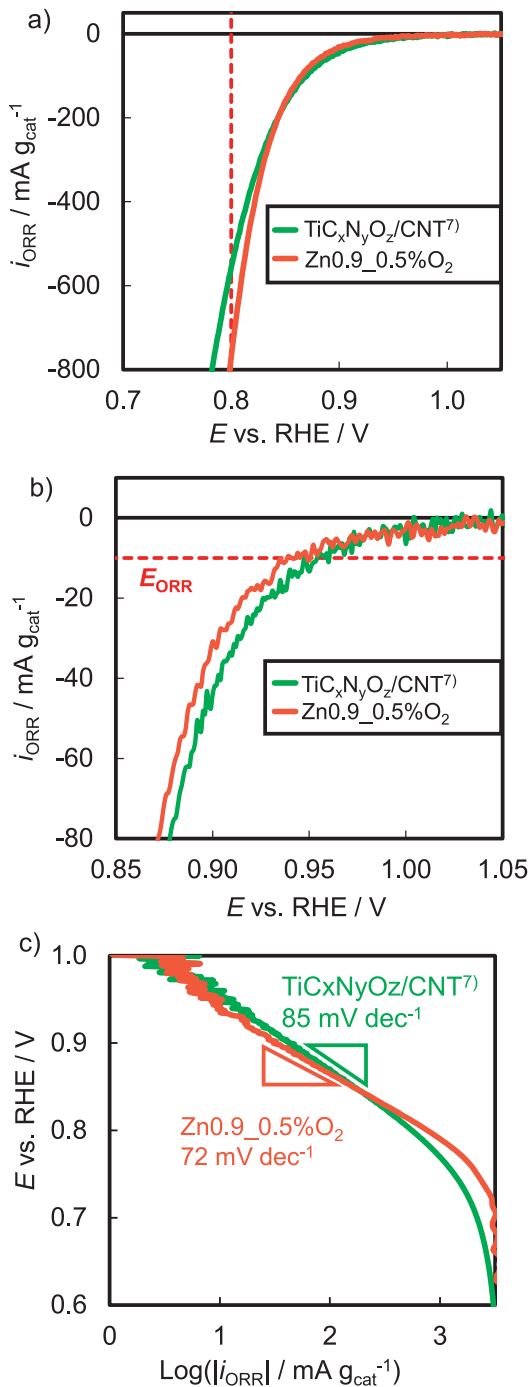


図 8 a) Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub>とTiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNTのORR分極曲線、b) 高電位域の拡大図、及び c) それらのターフェルプロット  
Fig. 8 a) ORR polarization curves of Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> and TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT, b) magnified view of high potential region, and c) Tafel plots.

## 4. 結言

本研究では、Fe の添加比率を原子比で Fe/Ti = 0.2 に固定し、Zn 添加比率の影響を前報よりも広く検討した。その結果、Zn/Ti = 0.9 が最も高活性となった。高活性化の要因は、Zn の添加比増加による、電気化学的有効表面積の増加であると考えられた。さらに Fe/Ti = 0.2、Zn/Ti = 0.9 の前駆体を用いて、より酸化を進める熱処理として、従来の熱処理雰囲気の 10 倍の酸素濃度である 2%H<sub>2</sub> + 0.5%O<sub>2</sub>/Ar にて低酸素分圧酸化したとき、さらに高い ORR 活性を得ることができた。この高活性化の要因は、電気化学的有効表面積の増加と酸化の促進による活性サイトの変化にあると考えているが、それらの寄与は分離できていない。本研究で最高活性を示した Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> は、これまで最高活性を示していた TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT に比べて  $E_{\text{ORR}}$  はわずかに低い、ターフェル勾配が小さい。そのため、 $|i_{\text{ORR}}@0.8\text{V}|$  において比較すると、Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> は、TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT の 1.4 倍の  $i_{\text{ORR}}$  を得た。このように、Zn0.9\_0.5%O<sub>2</sub> は、Ti 酸化物ベース触媒として高い ORR 活性を示し、0.8 V における質量活性で比べると、非白金酸素還元酸化物触媒における現時点での最高活性を達成した。

### 謝辞

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) P20003 の援助のもとに行われた。関係各位に感謝いたします。

### 参考文献

- 1) J. C. Ruiz-Cornejo, D. Sebastián, M.V. Martínez-Huerta, and M. J. Lázaro : Tantalum-based electrocatalysts prepared by a microemulsion method for the oxygen reduction and evolution reactions, *Electrochim. Acta*, **317**, 261-271 (2019)
- 2) J. C. Ruiz-Cornejo, D. Sebastián, J. I. Pardo, M. V. Martínez-Huerta, M. J. Lázaro : Sulfur-doped carbon nanofibers as support for tantalum oxides bifunctional catalysts for the oxygen reduction and evolution reactions, *J. Power Sources*, **546**, 231998-232009 (2022)
- 3) M. Chisaka, T. Abe, R. Xiang, S. Maruyama and H. Daiguji: Enhancement of oxygen reduction reactivity on TiN by tuning the work function via metal doping, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 29328-29332 (2022)
- 4) M. Chisaka, Y. Yamamoto, N. Itagaki, and Y. Hat-

- tori : Active Site Formation for Oxygen Reduction Reaction on Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride with Boosted Activity in Acidic Media, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 211–219 (2018)
- 5) A. Ishihara, S. Tominaka, S. Mitsushima, H. Imai, O. Sugino, and K. Ota : Challenge of advanced low temperature fuel cells based on high degree of freedom of group 4 and 5 metal oxides, *Curr Opin Electrochem.*, **21**, 234–241 (2020)
- 6) T. Hayashi, A. Ishihara, N. Uehara, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota : Kinetic Study of Oxygen Reduction Reaction in Acid Solution Using Titanium Oxide-based Catalysts Prepared from Oxy-titanium Tetra-pyrazino-porphyrine, *Electrochemistry*, **83**, 807–809 (2015)
- 7) T. Hayashi, A. Ishihara, T. Nagai, M. Arao, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota : Temperature dependence of oxygen reduction mechanism on titanium oxide-based catalyst made from oxy-titanium tetra-pyrazino-porphyrine using carbon nano-tubes as support in acidic solution., *Electrochim. Acta*, **209**, 1–6 (2016)
- 8) Y. Yamamoto, S. Kasamatsu, and O. Sugino : Scaling Relation of Oxygen Reduction Reaction Intermediates at Defective  $\text{TiO}_2$  Surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 19486–19492 (2019)
- 9) 小幡もも、松澤幸一、竹内悠、永井崇昭、門田隆二、石原顕光 : 酸性電解質中における4族酸化物ベース触媒への鉄添加による酸素還元活性の向上、第29回燃料電池シンポジウム講演予稿集、310–313 (2023)
- 10) 小幡もも、松澤幸一、竹内悠、永井崇昭、門田隆二、石原顕光 : 低温作動燃料電池カソードのためのTi酸化物ベース触媒の電気化学的特性、第30回燃料電池シンポジウム講演予稿集、342–344 (2023)
- 11) 小幡もも、松澤幸一、竹内悠、商磊、原賢二、石原晋次、伊澤和祥、永井崇昭、門田隆二、石原顕光 : チタン酸化物ベース触媒への鉄、亜鉛添加による酸性電解質中における酸素還元活性の向上、燃料電池、**23-3**, 83–94 (2024)
- 12) M. Thomas, R. Illathvalappil, S. Kurungot, B. N. Nair, A. A. P. Mohamed, G. M. Anilkumar, T. Yamaguchi, and U. S. Hareesh : Graphene Oxide Sheathed ZIF-8 Microcrystals : Engineered Precursors of Nitrogen-Doped Porous Carbon for Efficient Oxygen Reduction Reaction (ORR) Electrocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 29373–29382 (2016)
- 13) Z. Meng, S. Cai, R. Wang, H. Tang, S. Song, and P. Tsiakaras : Bimetallic-organic framework-derived hierarchically porous Co-Zn-N-C as efficient catalyst for acidic oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. B*, **244**, 120–127 (2019)
- 14) 小幡もも、松澤幸一、竹内悠、永井崇昭、門田隆二、石原顕光 : PEFCカソードのためのTi酸化物ベース触媒の酸素還元活性向上の試み、第14回新電極触媒シンポジウム & 宿泊セミナー講演要旨集、101 (2023)
- 15) Y. Nabaie, S. Nagata, K. Kusaba, T. Aoki, T. Hayakawa, H. Tanida, H. Imai, K. Hori, Y. Yamamoto, S. Araido and J. Ohyama : Magnetic purification of non-precious metal fuel cell catalysts for obtaining atomically dispersed Fe centers, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 493–501 (2020)
- 16) Y. Nabaie, Q. Yuan, S. Nagata, K. Kusaba, T. Aoki, N. Takao, T. Itoh, M. Arao, H. Imai, K. Higashi, T. Sakata, T. Uruga, and Y. Iwasawa : In Situ X-ray Absorption Spectroscopy to Monitor the Degradation of Fe/N/C Cathode Catalyst in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 014513 (2021)