

# Study Progress on the Preparation and Catalytic Performance of Zirconia for Oxygen Reduction Reaction

Guangjin Wang, Hai Liu, Chunli Gong, Fan Cheng, Sheng Wen\*, Genwen Zheng

College of Chemistry and Materials Science, Hubei Engineering University, Xiaogan Hubei  
Email: \*shengwen1978@gmail.com

Received: Nov. 12<sup>th</sup>, 2015; accepted: Dec. 26<sup>th</sup>, 2015; published: Dec. 29<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Development of non-platinum catalysts for the renewable energy is urgent. Due to the excellent chemical and electrochemical, zirconia is attracting abroad attention in the investigation of novel non-platinum catalysts. Therefore, this paper reviews the status of the preparation methods such as magnetron sputtering and dip-coating for zirconia, and summarizes the study progress of the non-stoichiometry zirconia, transition metal/non-transition metal doped zirconia, partially oxidized zirconium carbonitrides and pyrolyzed zirconium base chelates. At last, this paper also looks ahead at the development of zirconia based non-platinum catalysts.

## Keywords

Non-Platinum Metal Catalysts, Zirconia, Preparation Methods, Oxygen Reduction Reaction

---

# 氧化锆基催化剂的制备及其氧还原催化性能研究进展

汪广进, 刘海, 龚春丽, 程凡, 文胜\*, 郑根稳

湖北工程学院化学与材料科学学院, 湖北 孝感

Email: \*shengwen1978@gmail.com

---

\*通讯作者。

文章引用: 汪广进, 刘海, 龚春丽, 程凡, 文胜, 郑根稳. 氧化锆基催化剂的制备及其氧还原催化性能研究进展[J]. 材料化学前沿, 2015, 3(4): 61-67. <http://dx.doi.org/10.12677/amc.2015.34007>

收稿日期：2015年11月12日；录用日期：2015年12月26日；发布日期：2015年12月29日

## 摘要

研制新型非铂催化剂已成为可再生能源研究领域的当务之急。由于稳定的化学与电化学性能，氧化锆在新型铂催化剂研究中受到了广泛关注。因此，本文首先回顾了常用氧化锆薄膜的磁控溅射法和浸涂法合成工艺与研究进展，再综述了非化学计量氧化锆、过渡金属/非过渡金属掺杂氧化锆、部分氧化碳氮化锆和热解锆基螯合物等非铂催化剂的氧还原催化研究现状，最后还展望了氧化锆基非铂催化剂发展的趋势与方向。

## 关键词

非铂催化剂，氧化锆，制备方法，氧还原反应

## 1. 引言

随着生活水平的不断提高，人们面临的“环境污染”与“能源危机”等全球性问题日益严峻，可再生能源资源研究迫在眉睫。由于具备高能量效率，高比功率密度，污染物零排放和室温快速启动等优点，质子交换膜燃料电池在可再生能源领域受到了广泛关注[1] [2]。铂是目前已知催化活性最高的质子交换膜燃料电池氧还原催化剂[3]，但其资源稀缺、成本昂贵等缺点严重阻碍了质子交换膜燃料电池的商业化发展。为降低质子交换膜燃料电池的铂用量，研究者从铂合金化和非铂催化剂设计合成着手，进行了一系列研究[4] [5]。在非铂催化剂设计合成方面，人们已设计合成了热解/非热解大环金属化合物、含氮碳基化合物、过渡金属硫化物、氧化物碳氮化物和氮氧化物等非铂催化剂，并对其氧还原催化性能进行了深入研究[6]。氧化锆基化合物是一种具有高化学与电化学稳定性的高效过渡金属氧化物氧还原催化剂[7]-[9]。研究表明，70℃ 1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中氧化锆的饱和溶解度为3.2 × 10<sup>-4</sup> g·L<sup>-1</sup> [8]，30℃ 0.1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中氮氧化锆的饱和溶解度仅为5 × 10<sup>-8</sup> g·L<sup>-1</sup> [9]，两种氧化锆基化合物在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的溶解度均低于室温1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中铂的溶解度。从电化学稳定性的角度考虑，氧化锆基化合物的氧还原催化性能研究对非铂催化剂研制具有重要意义。因此，本文详细回顾了最常用氧化锆薄膜催化剂的磁控溅射法和浸涂法等制备技术的合成工艺与研究进展，并综述了非化学计量氧化锆、过渡金属/非过渡金属掺杂氧化锆、部分氧化碳氮化锆和热解锆基螯合物等非铂催化剂的氧还原催化研究现状，最后对氧化锆基非铂催化剂发展的趋势与方向进行了展望。

## 2. 氧化锆薄膜的制备

常用的氧化锆质子交换膜燃料电池氧还原催化剂是一种薄膜状催化材料。在氧化锆薄膜催化剂制备中，磁控溅射法和浸涂法得到了广泛的应用，这两种方法还是赤铁矿、氮化铝和氧化锡等薄膜类材料的主要制备方法[10]-[12]。这里我们将回顾氧化锆薄膜催化剂的磁控溅射法和浸涂法的合成工艺及研究进展。

磁控溅射法制备氧化锆薄膜的原理是[13]电场作用下电子会飞向基底材料，在此过程中与氩气原子发生碰撞，产生电荷分离形成新电子和氩气原子，新电子继续飞向基底材料，而新氩气原子在电场作用下加速飞向阴极靶，最终高速撞击靶材，在靶材上发生溅射，溅射过程中产生的中性靶原子与分子在基底材料上沉积形成薄膜，撞击过程中产生的二次电子会继续轰击靶材，直至能量消耗殆尽，最后远离靶材并在基底材料上沉积。二次电子的能量非常低，在基底材料上沉积时传递给基底材料的能量非常小，不

会造成基底材料温度明显增加。基于氧化锆薄膜催化剂的电化学性能研究,采用磁控溅射法合成氧化锆薄膜催化剂过程多以玻璃碳电极为基底材料[8] [14]-[17]。磁控溅射法合成氧化锆薄膜催化剂的主要技术参数包括以下几方面,磁控溅射室腔体背景压力 $\sim 10^{-4}$  Pa,腔体工作压力分布介于 $4.8 \times 10^{-1} \sim 3.0 \times 10^{-1}$  Pa之间,溅射靶材与沉积基底之间间距约为 $\sim 24$  cm,溅射源输出能量分布于 $75 \sim 175$  W [8] [14]-[17]。在磁控溅射法合成氧化锆薄膜催化剂过程中,调节溅射源输出能量能有效控制非计量氧化锆催化剂的物相组成、结晶度和电导率等重要的物理化学参数[15],优化溅射气源各组分气体分压能有效调节非计量氮氧化锆催化剂的氧还原催化活性成分[17]。

在氧化锆薄膜催化剂的设计合成中,Takasu 等还采用浸涂法[18]以四丁氧基锆为原料,在金属钛基底上多次浸渍-烧结设计合成了非计量氧化锆催化剂。研究表明,合理有效地控制浆料黏度将有利于实现氧化锆薄膜催化剂厚度等关键技术参数的可控操作。除磁控溅射法和浸涂法外,高温固相反应法[19]、电化学沉积法[20]、氨气热解法[21]、碳氮化物的部分氧化法[22]和热解锆基螯合物[23]等制备技术在氧化锆基催化剂设计合成中也得到了广泛应用。

综上所述,磁控溅射法能实现氧化锆薄膜催化剂物相组成、结晶度和电导率等重要物理化学参数和催化活性成分组成的优化。与磁控溅射法相比,浸涂法更具备操作简单、合成效率高等优点。这两种方法都是以氧化锆薄膜催化剂为最终产物,但基底材料上薄膜催化剂的转印技术和燃料电池的气液传输等基础性研究还不够深入。因此,从实际应用的角度考虑,将氧化锆薄膜催化剂应用到质子交换膜燃料电池中的研究还需进一步深入。

### 3. 氧化锆基非铂催化剂

氧化锆具有稳定的化学与电化学性质,但配位完整的化学计量氧化锆是一种不具备氧还原催化性能的氧化物材料。为克服质子交换膜燃料电池运行的强腐蚀效应,氧化锆基化合物被用作质子交换膜燃料电池阴极催化剂得到广泛研究,特别是非化学计量氧化锆、金属/非贵金属掺杂氧化锆、部分氧化碳氮化锆和热解锆基螯合物等。

#### 3.1. 非化学计量氧化锆

在非化学计量氧化锆研究方面,Liu 等[24]以 $80 \sim 150$  W 的磁控射频功率沉积了 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Co_3O_4$ 等多种非化学计量过渡金属氧化物薄膜,并对它们的氧还原催化性能进行了研究,研究发现 $ZrO_{2-x}$ 薄膜是所有过渡金属氧化物薄膜中氧还原催化性能最高的薄膜催化剂。经对比研究发现,在含甲醇的酸性电解质溶液中, $ZrO_{2-x}$ 薄膜的氧还原催化选择性甚至强于铂薄膜。Liu 等人[24]采用射频磁控溅射法,在射频功率为 $150$  W 时,沉积出薄膜厚度分别为 $10$  nm、 $20$  nm 和 $30$  nm 的 $ZrO_x$ 薄膜,并对 $ZrO_x$ 薄膜的氧还原催化性能进行了研究。研究发现,厚度为 $20$  nm 时, $ZrO_x$ 薄膜氧还原起始电势最高。塔菲尔斜率结果还表明,Au 中间层能有效提高 $ZrO_x$ 薄膜的氧还原催化性能。Takadu 等[18]研究发现 $ZrO_x/Ti$ 薄膜的氧还原起始电势为 $0.81$  V,赝电容为 $274 \mu F \cdot cm^{-2}$ ,在电极电势为 $0.7$  V 时, $ZrO_x/Ti$ 薄膜氧还原电流密度为 $1.8 \mu A \cdot cm^{-2}$ ,比活性电流密度为 $6.3 mA \cdot cm^{-2}$ ,质量电流密度为 $10 mA \cdot g^{-1}$ 。

除非化学计量氧化锆薄膜外,Ukita 等[19]采用共沉淀法合成了非化学计量 $ZrO_x$ 纳米颗粒,并研究了烧结温度与其氧还原催化性能的关系。研究发现,纳米颗粒的氧还原起始电势随着温度升高呈现先增加后降低趋势,煅烧温度达到 $1000^\circ C$ ,纳米颗粒的氧还原催化活性最高,其氧还原起始电势为 $0.9$  V,但煅烧温度高于 $1100^\circ C$ ,纳米颗粒的氧还原催化活性降至最低。Seo 等人[20]采用循环伏安电沉积法合成了负载量为 $0.007 mg \cdot cm^{-2}$ 的高分散非化学计量氧化锆纳米颗粒,并对其氧还原催化性能进行了研究,结果表明高分散非化学计量氧化锆纳米颗粒的氧还原起始电势高达 $1.02$  V。Heo 等[25]以非计量氧化锆为阴极

催化剂, 设计了氧化锆基全固态中温非铂固体电解质燃料电池。研究发现, 在电池运行的高电流密度范围内, 燃料电池均不存在极限电流, 并且燃料电池单电池性能与电池运行温度紧密相关, 当电池运行温度为 300℃时, 燃料电池单电池的最大能量密度为 29  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 电池运行温度降至 150℃时, 燃料电池单电池的最大能量密度也降至 6  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

### 3.2. 过渡金属/非过渡金属掺杂氧化锆

对过渡金属氧化物氧还原催化剂而言, 其他过渡金属/非过渡金属掺杂能从催化剂有效表面积增加、新催化活性位形成、催化活性中心原子电子态密度调控和催化剂晶格缺陷增加等四方面提高催化剂的氧还原催化性能[26] [27]。基于此, Takadu 等[18]采用浸涂法合成了  $\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_x/\text{Ti}$  薄膜催化剂, 并研究了薄膜的氧还原催化性能, 研究发现在电极电势为 0.7 V 时,  $\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x/\text{Ti}$  薄膜的比活性电流密度为 12.5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 比相同情况下  $\text{ZrO}_x/\text{Ti}$  薄膜的比活性电流密度提高约 1.7 倍。

除过渡金属元素外, 非贵金属元素也被用作掺杂剂以提高氧化锆的氧还原催化性能。Doi 等人[9]采用射频磁控溅射法合成了  $\text{ZrO}_x\text{N}_y/\text{GC}$  薄膜, 并对基底材料温度对  $\text{ZrO}_x\text{N}_y/\text{GC}$  薄膜的氧还原催化性能影响进行了研究。研究发现, 当电极电势为 0.4 V 时, 基底材料温度为 800℃时薄膜的氧还原电流密度约为基底材料温度 30℃时薄膜的 30 倍, 其中基底材料温度为 800℃时, 薄膜的氧还原起始电势高达 0.75 V。Zhang 等[21]采用氨气热解法制备了  $\text{ZrO}_x\text{N}_y/\text{C}$  催化剂, 并研究了合成催化剂的氧还原催化活性与单电池性能。研究发现, 氮掺杂处理能有效增强氧化锆氧还原催化性能, 比如氧还原起始电势由  $\text{ZrO}_2/\text{C}$  的 0.56 V 提升至  $\text{ZrO}_x\text{N}_y/\text{C}$  的 0.7 V。在电流密度为 200  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 运行温度为 80℃时,  $\text{ZrO}_x\text{N}_y/\text{C}$  单电池电压为 0.238 V, 最大能量密度为 50  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。相同测试条件下持续运行 20 小时单电池电压下降仅 25 mV。Maekawa 等[28]研究发现磁控溅射气氛对薄膜的氧还原催化活性也有明显影响,  $P_{\text{N}_2}/P_{\text{O}_2} = 2400$  时,  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  薄膜的氧还原催化活性最高, 其氧还原起始电势为 0.8 V。

### 3.3. 部分氧化碳氮化锆

部分氧化是提高过渡金属碳氮化物氧还原催化性能有效方法[29]-[31]。Ohgi 等[32]以  $\text{ZrC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  粉体为原料, 在含 2%  $\text{H}_2 + 0.25\% \text{O}_2$  的  $\text{N}_2$  气氛下, 1000~1400℃热处理合成了 Zr-CNO 粉末催化剂。热处理得到的新催化剂是以  $\text{ZrC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  为内核,  $\text{ZrO}_2$  为外壳的催化剂粉体, 并且催化剂的氧还原起始电势也由  $\text{ZrC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  粉体的 0.55 V 上升到 Zr-CNO 粉体的 0.97 V。Ota 等[33]研究了不同氧气浓度下 800~1100℃热处理  $\text{ZrC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  粉体合成了 Zr-CNO 粉末催化剂, 发现 Zr-CNO 粉体的氧还原催化性能与其氧空位浓度和沉积碳含量存在正比例关系, 热处理温度为 1000℃有利于单斜相氧空位的形成, 并且提高氧化度也有助于增加催化剂的氧空位形成。Ota 等[34]分析发现部分氧化碳氮化锆的晶体结构和表面化合态与氧化锆类似, 但部分氧化碳氮化锆的电离势低于氧化锆, 印证了部分氧化碳氮化锆增强氧还原催化活性与碳氮化锆氧化过程中表面缺陷形成密切相关。

### 3.4. 热解锆基螯合物

除上述三种类型的氧化锆基催化剂外, 新型锆基催化剂的设计合成也引起了研究者的兴趣。Yin 等[35]以酞菁氧化锆( $\text{ZrOPc}$ )为原料, 在含 2%  $\text{H}_2 + 0.5\% \text{O}_2$  的  $\text{N}_2$  气氛下, 800~1000℃热处理, 合成了热解锆基螯合物催化剂。相同条件下热解锆基螯合物的氧还原催化性能优于部分氧化碳氮化锆, 并且在电极电势为 0.8 V 时, 热解锆基螯合物的最大电流密度为 142  $\text{mA}\cdot\text{g}_{\text{Cat}}/\text{C}$ 。Yin 等[36]在 900℃不同热处理气氛下合成了多壁碳纳米管载酞菁氧化锆催化剂( $\text{ZrOPc-MWCNT}$ )。研究发现, 在电极电势为 0.8 V 时,  $\text{ZrOPc-MWCNT}$  最大电流密度可达为 300  $\text{mA}\cdot\text{g}_{\text{Cat}}/\text{C}$ , 为同条件下 Zr-CNO(CN)催化剂最大电流密度的 300 倍。Okada 等[37]研究发现 900~1200℃低氧气浓度下热处理  $\text{ZrOPc}$ , 在高电势区域具有强电化学稳定

性, 而二次热处理后其低电势区域的电化学稳定也会进一步增强。Ishihara 等[23]研究发现二次颗粒形成会造成热解铅基螯合物氧还原催化性能减弱, 但球磨处理可有效地粉碎二次颗粒, 增加催化剂的实际比表面积。同时, 氮化处理还有利于氧缺陷和晶格氮原子等催化剂活性位数目的增加。

#### 4. 结语

综上所述, 采用磁控溅射法和浸涂法可以实现氧化铅薄膜催化剂的物相组成、和形貌结构的可控合成, 也能实现氧化铅薄膜催化层厚度的控制优化。另外, 非计量氧化铅展现出良好的氧还原催化活性, 并且非计量氧化铅氧还原催化性能与其晶面结构和晶相组成存在必然的联系。经过渡金属/非过渡金属掺杂、碳氮化铅的部分氧化与热解铅基螯合物的设计合成等都可以有效改善铅基非贵金属催化剂的氧还原催化性能。但涉及非计量氧化铅氧还原催化性能与其晶面结构和晶相组成之间的确切关系和过渡金属/非过渡金属掺杂处理的氧还原催化性能增强机制等基础性问题尚不清楚, 这些基础性问题的研究将有利于进一步提高催化剂的氧还原催化性能, 对非贵金属催化剂研制具有重要意义, 也是氧化铅基非贵金属催化剂未来发展的趋势与方向。

#### 基金项目

湖北省教育厅科学技术研究计划指导性项目(No. B2015040)。

#### 参考文献 (References)

- [1] 侯三英, 熊子昂, 廖世军. 燃料电池自增湿膜电极的研究进展[J]. 化工进展, 2015(1): 80-85, 112. <http://dx.doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2015.01.014>
- [2] 熊子昂, 舒婷, 田新龙, 党岱, 廖世军. 空气自呼吸质子交换膜燃料电池最新研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(8): 2012-2017.
- [3] Zeis, R. (2015) Materials and Characterization Techniques for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **6**, 68-83. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.6.8>
- [4] Liu, Z., Ma, L., Zhang, J., et al. (2013) Pt Alloy Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review. *Catalysis Reviews*, **55**, 255-288. <http://dx.doi.org/10.1080/01614940.2013.795455>
- [5] Zhang, J., Tang, S.H., Liao, L.Y. and Yu, W.F. (2013) Progress in Non-Platinum Catalysts with Applications in Low Temperature Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis*, **34**, 1051-1065. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60588-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60588-9)
- [6] Chen, Z.W., Higgins, D., Yu, A.P., Zhang, L. and Zhang, J.J. (2011) A Review on Non-Precious Metal Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. *Energy & Environmental Science*, **4**, 3167-3192. <http://dx.doi.org/10.1039/c0ee00558d>
- [7] Mitsushima, S., Koizumi, Y., Uzuka, S. and Ota, K.-I. (2008) Dissolution of Platinum in Acidic Media. *Electrochimica Acta*, **54**, 455-460. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.052>
- [8] Liu, Y., Ishihara, A., Mitsushima, S., et al. (2005) Zirconium Oxide for PEFC Cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**, A400-A402. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1943550>
- [9] Doi, S., Ishihara, A., Mitsushima, S., Kamiya, N. and Ota, K.-I. (2007) Zirconium-Based Compounds for Cathode of Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, B362-B369. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2432061>
- [10] Kment, S., Hubicka, Z., Krysa, J., et al. (2015) On the Improvement of PEC Activity of Hematite Thin Films Deposited by High-Power Pulsed Magnetron Sputtering Method. *Applied Catalysis B: Environmental*, **165**, 344-350. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.015>
- [11] Moreira, M.A., Trndahl, T., Katardjiev, I., et al. (2015) Deposition of Highly Textured AlN Thin Films by Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **33**, Article ID: 021518. <http://dx.doi.org/10.1116/1.4907874>
- [12] Lekshmy, S.S., Berlin, I.J., Maneeshya, L., et al. (2015) Structural and Optical Characterisation of Tin Dioxide Thin Films by Sol-Gel Dip Coating Technique. In: *Proceedings of the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, Bristol, Vol. 73. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/73/1/012018>

- [13] 郝晓亮. 磁控溅射镀膜的原理与故障分析[J]. 电子工业专用设备, 2013(6): 57-60.
- [14] Liu, Y., Ishihara, A., Mitsushima, S., *et al.* (2007) Transition Metal Oxides as DMFC Cathodes without Platinum. *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, B664-B669. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2734880>
- [15] Liu, Y., Ishihara, A., Mitsushima, S., *et al.* (2010) Influence of Sputtering Power on Oxygen Reduction Reaction Activity of Zirconium Oxides Prepared by Radio Frequency Reactive Sputtering. *Electrochimica Acta*, **55**, 1239-1244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.042>
- [16] Doi, S., Ishihara, A., Mitsushima, S., *et al.* (2007) Zirconium-Based Compounds for Cathode of Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, B362-B369. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2432061>
- [17] Maekawa, Y., Ishihara, A., Kim, J.-H., *et al.* (2008) Catalytic Activity of Zirconium Oxynitride Prepared by Reactive Sputtering for ORR in Sulfuric Acid. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11**, B109-B112. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2916441>
- [18] Takasu, Y., Suzuki, M., Yang, H., *et al.* (2010) Oxygen Reduction Characteristics of Several Valve Metal Oxide Electrodes in HClO<sub>4</sub> Solution. *Electrochimica Acta*, **55**, 8220-8229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.019>
- [19] Ukita, K., Ishihara, A., Ohgi, Y., *et al.* (2011) Zirconium Oxide-Based Compounds as Non-Pt Cathode for Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Electrochemistry*, **79**, 340-342. <http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.79.340>
- [20] Seo, J., Cha, D., Takanabe, K., *et al.* (2013) Electrodeposited Ultrafine NbO<sub>x</sub>, ZrO<sub>x</sub>, and TaO<sub>x</sub> Nanoparticles on Carbon Black Supports for Oxygen Reduction Electrocatalysts in Acidic Media. *ACS Catalysis*, **3**, 2181-2189. <http://dx.doi.org/10.1021/cs400525u>
- [21] Liu, G., Zhang, H.M., Wang, M.R., *et al.* (2007) Preparation, Characterization of ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/C and Its Application in PEMFC as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *Journal of Power Sources*, **172**, 503-510. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.067>
- [22] Ohgi, Y., Ishihara, A., Matsuzawa, K., *et al.* (2010) Zirconium Oxide-Based Compound as New Cathode without Platinum Group Metals for PEFC. *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, B885-B891. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3382960>
- [23] Ishihara, A., Yin, S., Suito, K., *et al.* (2013) Improving ORR Activity of Group 4 and 5 Metal Oxide-Based Cathodes for PEFCs. *ECS Transactions*, **58**, 1495-1500. <http://dx.doi.org/10.1149/05801.1495ecst>
- [24] Liu, Y., Ishihara, A., Mitsushima, S., *et al.* (2007) Transition Metal Oxides as DMFC Cathodes without Platinum. *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, B664-B669. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2734880>
- [25] Heo, P., Shibata, H., Nagao, M., *et al.* (2008) Pt-Free Intermediate-Temperature Fuel Cells. *Solid State Ionics*, **179**, 1446-1449. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.090>
- [26] Takasu, Y., Yoshinaga, N. and Sugimoto, W. (2008) Oxygen Reduction Behavior of RuO<sub>2</sub>/Ti, IrO<sub>2</sub>/Ti and IrM (M: Ru, Mo, W, V) O<sub>x</sub>/Ti Binary Oxide Electrodes in a Sulfuric Acid Solution. *Electrochemistry Communications*, **10**, 668-672. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.014>
- [27] Yoshinaga, N., Sugimoto, W. and Takasu, Y. (2008) Oxygen Reduction Behavior of Rutile-Type Iridium Oxide in Sulfuric Acid Solution. *Electrochimica Acta*, **54**, 566-573. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.020>
- [28] Maekawa, Y., Ishihara, A., Kim, J.-H., *et al.* (2008) Catalytic Activity of Zirconium Oxynitride Prepared by Reactive Sputtering for ORR in Sulfuric Acid. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11**, B109-B112. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2916441>
- [29] Imai, H., Matsumoto, M., Miyazaki, T., *et al.* (2010) 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. *Applied Physics Letters*, **96**, 191905. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3430543>
- [30] Nam, K.-D., Ishihara, A., Matsuzawa, K., *et al.* (2010) Partially Oxidized Niobium Carbonitride as a Non-Platinum Catalyst for The reduction of Oxygen in Acidic Medium. *Electrochimica Acta*, **55**, 7290-7297. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.048>
- [31] Ishihara, A., Tamura, M., Ohgi, Y., *et al.* (2013) Emergence of Oxygen Reduction Activity in Partially Oxidized Tantalum Carbonitrides: Roles of Deposited Carbon for Oxygen-Reduction-Reaction-Site Creation and Surface Electron Conduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 18837-18844. <http://dx.doi.org/10.1021/jp405247m>
- [32] Ohgi, Y., Ishihara, A., Matsuzawa, K., *et al.* (2010) Zirconium Oxide-Based Compound as New Cathode without Platinum Group Metals for PEFC. *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, B885-B891. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3382960>
- [33] Ota, K.-I., Ohgi, Y., Matsuzawa, K., *et al.* (2013) Zirconium Oxide-Based Cathode Prepared by Partial Oxidation of Carbonitrides as Non-Precious Metal Cathode for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *ECS Transactions*, **53**, 1-8. <http://dx.doi.org/10.1149/05312.0001ecst>

- 
- [34] Ota, K.-I., Ohgi, Y., Nam, K.-D., *et al.* (2011) Development of Group 4 and 5 Metal Oxide-Based Cathodes for Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, **196**, 5256-5263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.021>
- [35] Yin, S., Ishihara, A., Kohno, Y., *et al.* (2012) Synthesis of Highly Active Zr Oxide-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts as PEFC Cathode. *ECS Transactions*, **50**, 1785-1790. <http://dx.doi.org/10.1149/05002.1785ecst>
- [36] Yin, S., Ishihara, A., Kohno, Y., *et al.* (2013) Enhancement of Oxygen Reduction Activity of Zirconium Oxide-Based Cathode for PEFC. *ECS Transactions*, **58**, 1489-1494. <http://dx.doi.org/10.1149/05801.1489ecst>
- [37] Okada, Y., Ishihara, A., Matsumoto, M., *et al.* (2013) Stabilization and Activation of Zirconium Oxide Based Electrocatalysts as PEFC Cathode by Re-Heat Treatment. *ECS Transactions*, **58**, 1225-1231. <http://dx.doi.org/10.1149/05801.1225ecst>