

博士論文

PEFC カソードへの適応を目指した

Ti 及び Zr 酸化物系触媒への

Fe, N 及び F の添加が酸素還元能に及ぼす影響

Effects of Fe, N and F Additions on Oxygen Reduction Activity of
Ti and Zr Oxide-Based Catalysts for PEFC Cathodes

横浜国立大学大学院

理工学府 化学・生命系理工学専攻

竹内 悠

Yuu TAKEUCHI

2024 年 3 月

目次

第 1 章 序論	3
1.1. 地球環境とエネルギー問題	4
1.2. エネルギーシステムの中の「水素」	5
1.3. 燃料電池	7
1.4. 固体高分子形燃料電池(PEFC)が抱える課題	9
1.5. Ti および Zr 酸化物カソード触媒	12
1.6. 本研究の研究目的および構成	15
参考文献	16
第 2 章 有機錯体を出発物質とした Ti 酸化物触媒の合成と ORR 活性	27
2.1. Ti 酸化物への N 添加が ORR 活性に及ぼす影響	28
2.1.1. 緒言	28
2.1.2. 実験方法	31
2.1.3. 結果および考察	33
2.1.4. 結言	37
参考文献	39
2.2. Ti 複合酸化物への Fe 及び N の添加が ORR 活性に及ぼす影響	54
2.2.1. 緒言	54
2.2.2. 実験方法	55
2.2.3. 結果および考察	57
2.2.4. 結言	67
参考文献	68
第 3 章 Zr 酸化物への触媒合成法の応用と ORR 活性	88
3.1. Fe 添加が結晶相および ORR 活性に与える影響	89
3.1.1. 緒言	89
3.1.2. 実験方法	91
3.1.3. 結果および考察	92
3.1.4. 結言	98
参考文献	99
3.2. F 添加が結晶相および ORR 活性に与える影響	113
3.2.1. 緒言	113
3.2.2. 実験方法	114
3.2.3. 結果および考察	116
3.2.4. 結言	126
参考文献	128

第4章 総括	158
謝辞	163
発表論文目録	166
学位論文を構成する査読付き論文	166
国際会議発表論文	167
国内講演発表論文	167

第1章 序論

1.1. 地球環境とエネルギー問題

1990年代に気候変動枠組み条約が策定・発効して以来、温室効果ガスの削減目標を掲げて、世界的に様々な取り組みがなされてきた。気候変動枠組み条約締約国会議(COP)でも多くの議論が重ねられ、地球規模での温室効果ガス(GHG)の排出削減を目指して、地球温暖化の解決に向けた取り組みは年々加速している。2016年のパリ協定の発効以降、世界の平均気温の上昇を産業革命の起こった1850年に比べて1.5℃に抑えるために、2020年以降の温室効果ガスの排出量削減・抑制目標の策定が参加国すべてに課されるなど、世界的な温室効果ガス排出削減への取り組みと注目度は、日増しに高まっている[1,2]。

しかしながら、2022年の3月にIPCC（国連気候変動に関する政府間パネル（Intergovernmental Panel on Climate Change））が発表した第6次報告書には、2011-2020年の地球の平均気温は1.1℃の上昇があったと報告されている[3]。パリ協定で定めた「世界の平均気温の1.5℃に抑制する」という目標に近づきつつあるため、温室効果ガスの排出量の削減は喫緊の課題といえる。温室効果ガスの排出の主な原因となるのは、化石燃料の燃焼によるものであり、石炭や石油・天然ガスといったエネルギー資源を使うほど、温室効果ガスの排出量は増大し続けると考えられる[3,4]。

現代の私たちの社会基盤を支えるエネルギー源は、いずれも化石燃料が主であるため、限りある資源の有効活用が求められるのは言うまでもない。最近では、2022年2月からのロシアによるウクライナ侵攻で、さらに石炭・石油・天然ガスなどのエネルギー市場価格は大きな混乱が続いており[5]、エネルギー資源に乏しい日本も、エネルギーを諸外国からの輸入に頼るのではなく、自給によって賄うことが重要といえる。

1.2. エネルギーシステムの中の「水素」

化石燃料に依存した現代社会から脱却を目指すためには、新たなエネルギーシステムの構築が重要となる。まず、情報を整理するため、現代におけるエネルギーシステムの一例を以下の Fig. 1-1 に示した[6, 7]。自然界から我々が直接手に入れられる「1次エネルギー」として、石炭・石油、天然ガス(LNG)といった化石燃料に加えて、水力、風力、原子力、地熱や太陽光などがあげられる。しかし、これら 1次エネルギーはそのまま利用することができず、石油製品や燃料、電力といった利用可能な「2次エネルギー」に転換・加工される必要がある。この 2次エネルギーを基に、動力や熱などの「最終エネルギー」として我々に供給され利用するに至っている。

産業革命以降の約 170 年間にわたって、1次エネルギーとして石油や石炭・LNG などの化石燃料が大量に消費され続けてきた結果、温室効果ガスの排出量は著しく増大し、環境に深刻な影響を与えてきた。そのため、1次エネルギーとしての化石燃料の使用を抑えることは重要である。そこで、太陽光・水力・風力・地熱といった 1次エネルギーを「再生可能エネルギー源」として利用することが 1つの解決策になり得ると考えられる。先に述べたように、1次エネルギーのままでは利用できないため、2次エネルギーとしての変換が必須である。この場合に 2次エネルギーに求められるのは、①様々な 1次エネルギーから容易に算出でき、②各種形態へのエネルギー変換効率が高く、③消費者が取り扱いやすく、④用途に応じた貯蔵が可能であること、⑤輸送が短距離～長距離まで可能であること、⑥使用時に環境に有害な物質を排出しないこと、の 6 点が要求される[8]。現在、再生可能エネルギーは「電気」に変換されて利用されているが、これら①~⑥の項目のうち、①~③は満たすものの、④や⑤については、電力の貯蔵・輸送は困難である。そこで、「電気」の欠点を補うる 2

次エネルギーとして「水素」があげられる。水素は、温室効果ガスの主成分である CO₂ を排出せず、宇宙規模で最も豊富に存在する[8]。また、水素は常温・常圧で気体であるが、気体のまま貯蔵や輸送した場合、貯蔵や輸送効率が極めて悪いため、水素吸蔵合金のような貯蔵材料や、液化水素のような形態で貯蔵・輸送する研究や実証実験なども活発に進められている[9]。水素は、電気の欠点である貯蔵・輸送が可能であるため、2次エネルギーとして水素は非常に有望といえる。

化石燃料からの脱却を目指す我が国でも、水素は日増しに注目を集めている。具体的には、安倍晋三首相(当時)の主導のもと、2017年に世界で初めて水素の国家戦略である「水素基本戦略」を策定したほか、その後もグリーン成長戦略[10]として水素が重点分野の1つに位置づけられるなど、国内でも水素を2次エネルギー・エネルギーキャリアとして利用するための研究開発が活発に進んでいる[11]。

水素は、その製造プロセスによって3種類に大別できる[12]。石炭や天然ガスに代表される化石燃料を原料とし、CO₂の排出を伴って製造された水素は「グレー水素」と呼ばれている[12]。グレー水素と同様に、製造時にCO₂の排出時を伴うが、発生したCO₂の貯留や利用を行って、見かけのCO₂排出量を削減して製造された水素は「ブルー水素」と呼ばれる[12]。一方、再生可能エネルギーを用いて製造され、製造過程で一切のCO₂排出を伴わない水素を「グリーン水素」と呼んでいる[13]。現在の水素の製造は、主に化石燃料に由来するグレー水素・ブルー水素の利用が中心であるものの、将来的には化石燃料から脱却したグリーン水素の導入が不可欠である。しかし、グリーン水素の製造に重要な役割を果たす再生可能エネルギーは、天候やそのほかの自然条件に左右されやすく、安定的な電力供給が難しく、また出力が不安定に変動するといっ

た課題がある[14,15]。再生可能エネルギーの余剰電力を水素に変換して貯蔵する「Power to Gas」という手法が注目されている[16-20]。余剰電力からの水素製造法として水電解技術を用いることで、グリーン水素製造に資することができる[21,22]。水素を主要なエネルギー源とした水素社会の実現に向けては、水素の製造・供給インフラの整備と、利用面での需要を拡大することの両輪で進めていく必要がある。

水素は、Eq.1-1の化学反応式に従い、25 °Cにおいて Fig. 1-2 に示すようなエネルギーダイアグラムに基づいて反応が進行する。



1 mol の水素と 1/2 mol の酸素が反応することで、1 mol の水が生成する。標準状態における水生成反応の標準エンタルピー(ΔH°)は -286 kJ mol^{-1} であり、これは標準ギブスエネルギー(ΔG°)の -237 kJ mol^{-1} と、熱($T\Delta S^\circ$)の -49 kJ mol^{-1} に分けられる。水素と酸素の直接反応では、このエネルギーがすべて熱に変化してしまうためエネルギーロスが大きくなってしまう[23]。

水素の大きな特徴の 1 つは、電気化学システムによる電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換が容易なことである [24]。水素の持つ有用性を生かすためには、電気化学システムを用いたエネルギー変換が重要である。電気化学システムを用いることで、最大で $\Delta G^\circ = -237 \text{ kJ mol}^{-1}$ に相当するエネルギーを取り出すことができ、25 °C における理論エネルギー変換効率は、約 83 % となり非常に高い理論効率を得ることができる[24]。

1.3. 燃料電池

このような電気化学システムの一例として、燃料電池がある。燃料電池はアノード(水素極)での酸化反応と、カソード(空気極)での還元反応を組み合わせる

ことで、理論的には 1.23 V(可逆水素電極基準)の起電力を得ることができ、高い変換効率を実現できれば、水素の有効利用が期待できる[23,24]。

水素エネルギー社会を実現するためには、水素利用デバイスとして燃料電池の普及は不可欠である。主な燃料電池の種類としては、Table. 1-1 に示すようにリン酸形燃料電池(PAFC)、アルカリ形燃料電池(AFC)、熔融炭酸塩形燃料電池(MCFC)、固体高分子形燃料電池(PEFC)、固体酸化物形燃料電池(SOFC)があげられる[25,26]。

これらの燃料電池は、いずれも電解質や作動温度、電荷担体のちがいによって大きく 5 種類に区別することができる。固体酸化物燃料電池(SOFC)は、安定化ジルコニアなどの ZrO_2 系の固体電解質を用いており、主にコージェネレーション用途などで利用されている[25,27]。熔融炭酸塩形燃料電池(MCFC)は、Li や K, Na といったアルカリ金属の炭酸塩を電解質としており、600~700°Cでの高温で作動する。そのため、高い発電効率を示すことから、発電システムとして導入が進んでいる[28,29]。リン酸形燃料電池(PAFC)は、リン酸(H_3PO_4)を電解質とし、国内でも 100kW 級の PAFC が市販されるなど、オンサイト型での利用が拡大し続けており、実用化が進んでいる[30]。固体高分子形燃料電池は、プロトン伝導イオン交換膜電解質として、100 °C以下の低温で運転可能な特徴を有している。現在は、モビリティ用途や定置用電源としての研究開発が活発に進められている[25]。アルカリ形燃料電池は、電解質に KOH のようなアルカリ溶液を用いており、スペースシャトルに搭載されるなど、宇宙開発用での研究が進められている[31]。いずれの種類も、分散型電源としての利用を念頭に研究開発がなされており、各家庭や個人単位で利用することが主眼に置かれている。来たるべき水素社会の実現に向けては、水素製造や貯蔵・輸送技術の向上も不可欠だが、同時に水素利用技術の向上も求められている。分散

型電源として燃料電池が普及することで、水素を有効にエネルギー変換しつつ、かつ水素利用の需要を高めることができると考えられる。つまり、燃料電池は水素社会の実現において必要不可欠なエネルギー変換デバイスとしての役割を果たすことが期待されている。

1.2 節でも述べた通り、電気化学システムを用いることで、高い効率で水素から電気エネルギーへの変換を行うことができる。その結果として、水素の有効利用に資することが期待される。

1.4. 固体高分子形燃料電池(PEFC)が抱える課題

PEFC は他の燃料電池に比べて比較的低温(~80 °C)で作動し、高出力密度であるため小型・軽量化が可能、などの理由から、燃料電池自動車(FCV)に代表されるモビリティ用途や定置用電源、定置用コージェネレーションとして実用化・商用化が進んでいる[15]。

近年の PEFC の導入例を挙げると、2020 年にトヨタ自動車の MIRAI 第 2 世代の販売が開始され[32]、2023 年 11 月現在では、BMW の iX5 Hydrogen [33]の公道走行試験発表や、JR 東日本における燃料電池ハイブリッド車 HYBARI の試験走行[34]や、ホンダによる定置用電源としての実証運用開始[35]などがあり、このほかにも多くの利用例がある。そのほかにも、家庭用燃料電池「エネ・ファーム」の普及も進んでいる。様々な実証実験や市場投入や実用化は急速に今後進むと考えられ、さらに普及拡大に向けた動きは一層活発化すると予想される。

しかしながら、PEFC は発電時のエネルギー損失によって過電圧を生じることが知られており、それぞれ活性化過電圧 $\eta_{\text{Activation}}$ 、抵抗過電圧 $\eta_{\text{Resistance}}$ 、拡

散過電圧 $\eta_{\text{Concentration}}$ の 3 つに分類される[36]。このときの電流—電位曲線を Fig. 2 に示す。

特に、アノード(水素極)とカソード(空気極)の電気化学反応に由来する活性化過電圧 $\eta_{\text{Activation}}$ は、PEFC の発電によって生じる過電圧の中でも特に大きい。活性化過電圧のうち、カソードの酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) に起因する過電圧は、アノードでの水素酸化反応 (Hydrogen Oxidation Reaction, HOR) に比べて非常に大きく、その過電圧のほとんどはカソードに起因するものである[37]。PEFC の今後の普及を見据えると、カソードでの過電圧の低減は喫緊の課題であり、さらなるエネルギー変換効率の向上を目指すうえで解決すべき問題といえる。カソードで進行する ORR は、理論的には 1.23 V から進行するはずであるが、過電圧が 0.2~0.3 V 程度と大きいため、その低減を目的に電極触媒が用いられている。現在では貴金属である Pt をベースとした触媒(以下、Pt 系触媒)が用いられており、現行の MIRAI 第 2 世代でも Pt-Co 合金触媒を使用するなど、Pt 系触媒が広く商用化されている。しかし、Pt は資源量やコスト[38,39]、PEFC 作動環境下での不安定性[40]が課題として挙げられている。FCV 1 台当たり数十 g とされる Pt の使用量を低減することは、喫緊の課題となっている。そこで、Pt のさらなる活性向上や低白金化、劣化抑制を目指した研究が長年にわたって多数行われている。一例をあげると、Pt を他の遷移金属元素 M との合金化 [41-46]、非 Pt 金属ナノ粒子表面に Pt をコートした Pt コアシェル化[47,48]、Pt 系触媒の形態制御[49, 50]、Pt 系触媒の表面を SiO₂ などで保護[51]などの手法が多数研究されてきた。最近では、Pt 系触媒の表面にメラミンなどの含窒素有機化合物を修飾し、高い活性が得られるとの報告もある[52]。これまでに様々な手法を用いて Pt 系触媒の高活性化が検討されてきたも

の、どの材料系も飛躍的な触媒能の向上には至っておらず、カソード触媒としての過電圧の低減は頭打ちとなりつつある[53]。

2023年にNEDOが発表した「燃料電池・水素技術ロードマップ」では、モビリティ用途としてFCVだけではなく、大型自動車(Heavy Duty Vehicle, HDV)用途を見据えたPEFCの開発目標について言及している。FCVに比べて過酷な条件下での運転が想定されるHDVでは、カソード触媒を含めたFCシステム全体では高い性能が要求されている。現在、FCVとしてMIRAI第2世代が市販されているが、要求されるI-V特性は非常に高い。特に、カソード触媒について、Pt系触媒を用いた場合、2030年ごろには25℃で0.9Vでの質量活性が34,000 A g⁻¹を目標値となっている[54]。カソード触媒に対する要求は、現状よりも1桁以上の活性向上とされており、70 mV以上の過電圧低減を目指す必要がある。世界中で、様々な材料を用いたカソード触媒の高活性化の取り組みが日夜なされているが、未だ大幅な活性向上は実現していない。この事実は、現在の触媒設計の指針を大幅に変える必要性に迫られていることを示唆している。

現在提案されているORRの反応メカニズムは、OOH*, *O, *OHといった3つの反応中間体を經由して反応が進行すると考えられている[53]。Nørskovらは、Ptをはじめとするカソード触媒は、これらの反応中間体の吸着エネルギーの関係から導かれる“Universal Scaling”という関係に従うため、理論電位に到達できないことを指摘している[53]。非Pt系触媒の1つである鉄/窒素/カーボン(カーボンアロイ)触媒でも同様の原理に従うことが示されており、カソード触媒の開発には、このUniversal Scalingを打破するような触媒開発のアプローチが重要であることを示している。現在、そのような材料系の候補として、Pt系合金触媒や、カーボン+Pt系合金のハイブリッド触媒[55]や、低白金系材料として α -Fe₂O₃をPtで置換した触媒[56]が挙げられている。飛躍的な高活性化を目指す

ためには、**Universal Scaling** に支配されないような、理想的な活性点の形成が重要と考えられる。

1.5. Ti および Zr 酸化物カソード触媒

理想的な活性点を形成する材料の候補として、4 族金属(Ti, Zr)酸化物である酸化チタン(以下 TiO_2)や酸化ジルコニウム(以下 ZrO_2)が注目されている。杉野らによって、第一原理計算で TiO_2 および ZrO_2 の表面における ORR の反応中間体の吸着エネルギーを求めたところ、これらの酸化物は、理論電位 1.23 V に限りなく近い ORR 活性を示す可能性が報告された[57]。この結果は、Ti および Zr 酸化物を用いることで、**Universal Scaling** に支配されない理想的な活性点の形成が可能になり、その結果として Pt の ORR 活性を超える可能性を示唆している。しかし、実際の触媒設計では、触媒表面の活性点への電子供給や酸素の吸着過程、電解質/触媒界面での電子移動などの因子が複雑に絡み合っている。そのため、**Universal Scaling** および第一原理計算によって得られた結果は、現実の触媒活性を正確に予測するものではないが、Ti や Zr 酸化物が、理想的な活性点を形成しうる有望な材料であることを支持する結果といえる。

これまで、Ti および Zr 酸化物は、Pt など貴金属材料に比べて、酸性・酸化雰囲気の高い安定性を示すことから、Pt に代わる高耐久なカソード触媒としての側面から主に研究されてきた[58]。しかし、高い耐久性だけではなく理想的な酸素吸着が起こるような活性サイトを形成する、という観点で改めて Ti および Zr 酸化物触媒の開発を行うことが、今後のブレークスルーに向けては重要である。

Ti, Zr 酸化物はバンドギャップが大きい絶縁体であるため、最高酸化状態にある TiO_2 や ZrO_2 単独では低い ORR 活性しか得られていなかった[58]。これら

絶縁性酸化物の ORR 活性を向上するためには、1)活性点の形成と、2)活性点への電子供給、という 2 つの観点が必要となる。活性点を形成する手法として、酸化物表面への異元素ドーピングや酸素空孔の導入が考えられる。

これまでの研究では、Ti および Zr 酸化物への窒素(N)ドーピングや、低酸素分圧下(Ar + H₂ 混合気流下)での熱処理による酸素空孔の導入を試みたところ、ORR 活性は大幅に向上した[58]。一般に TiO₂ や ZrO₂ への N ドーピングは、N³⁻が O²⁻と置換して酸素空孔を形成する [59-64]。つまり、酸化物表面への N ドーピングは酸素空孔の導入を促進し、ORR 活性を向上させる役割があると考えられる。そこで、価数が異なる異元素のドーピングや熱処理雰囲気制御によって TiO₂ および ZrO₂ へ酸素空孔を導入することは、高活性化のための有効な手法といえる。

一方で、TiO₂ や ZrO₂ はバンドギャップの大きな絶縁体であり、電子伝導性に乏しい。これらの酸化物を酸素還元触媒として利用するためには、酸化物表面への活性点の形成に加えて、活性点へ継続的に電子が供給され続ける必要がある。具体的には、導電担体としてカーボン材料などを添加して ORR 活性を評価することが考えられるが、酸化物粒子とカーボン粉末を混合しても、酸化物表面の活性点へ十分に電子が供給されず、表面の活性点が十分に機能しない可能性もある。

そこで、活性点の形成と、活性点への電子供給を同時に行う手法として、Ti および Zr の有機錯体を出発物質とした触媒合成法が開発されてきた[65,66]。特に、出発物質として N を含む Ti もしくは Zr 有機錯体をカーボンナノチューブに含浸担持させ、熱処理して得られた触媒は、非常に高い ORR 活性を有することが報告されている[65, 66]。この手法では、出発物質に含まれる N が酸化物表面にドーピングされ、熱処理過程で脱離することによって酸素空孔を形成することが分かっている。また、電子供給の観点では、錯体の骨格に由来する配位子

が熱分解して生成した「析出カーボン」が、電子伝導を担うことで、活性点へのスムーズな電子供給を可能にしている。その結果、酸化物表面の活性点への電子供給の問題をある程度改善することに成功している。この有機錯体を出発物質とした合成法を適用することにより、異元素添加によって形成する酸素空孔を ORR 活性点として、かつ析出カーボンに由来する電子伝導パスを同時に形成することができれば、Ti, Zr 酸化物触媒のさらなる高活性化につながると考えられる。しかしながら、これまで開発されてきた手法は、有機錯体とともにカーボン担体を添加する必要があり、活性点を有する酸化物の含有量が少なくなるという課題を有している[66]。そのため、カーボン担体を添加することなく、酸化物含有量を増加させられるような触媒合成法が望まれている。

さらに、この有機錯体を出発物質とする合成法は、液相を介して酸化物合成を行うため、固相合成法に比べて酸素空孔を形成しうる異元素を複数組み合わせた合成が可能となる。TiO₂および ZrO₂に対して酸素空孔を形成すると期待されるのは、Nおよび F, Fe があげられる。

N の添加効果については、既に述べた通り、出発物質に N が含まれていることで、熱処理時に脱離する過程で酸素空孔を形成し、活性点として機能することが報告されている。このほかに、酸素空孔を形成しうる元素の候補としてフッ素(F)に注目した。O²⁻サイトへ置換されることで酸素空孔を形成し、活性点として機能すると期待される。また、F の添加によって ZrO₂ の結晶相が制御できるとの報告もあり[67]、ZrO₂ は結晶相に応じて酸素空孔の量が変化するため、F ドープは活性点の創出に有用と考えられる。

さらに、酸素空孔を形成する別の元素として、価数の異なるカチオンをドープすることも候補の 1 つである。Madkikar らは、N を含んだ出発物質を用いて Fe ドープ ZrO₂ の合成に成功し、Fe³⁺が Zr⁴⁺の置換に伴って形成する酸素空孔が

活性サイトとして機能すると報告している[68]。また、 Ti^{4+} や Zr^{4+} に対してドーピングされる元素種の候補は多数考えられるが、まずは安価かつ資源量が豊富[69]な元素の 1 つである Fe の効果を検討することは、今後の触媒開発の指針となり得ると考えられる。既報の研究では、個別の元素添加効果についての議論はなされているものの、複数の元素を組み合わせた場合の活性点の形成については、検討されていない。

1.6. 本研究の研究目的および構成

以上で述べてきたように、エネルギー消費が増大し続ける現代において、化石燃料からの脱却は緊急の課題である。その 1 つの解決策として、水素エネルギーを用いた電気化学システムである燃料電池に注目した。特に、低温かつ小型化が可能であり、モビリティや定置用電源用途での普及が進んでいる PEFC は、水素社会の実現を促進する重要なエネルギーデバイスである。しかし、PEFC はカソードでの ORR に伴う反応過電圧が大きいため、過電圧の低減を目指して高価かつ希少資源である Pt 系材料が主に用いられている。本格的な PEFC の普及を目指すためには、現状のカソード触媒は大幅な活性向上が求められており、Pt をはじめとする貴金属系材料や、活発に研究が進んでいる Fe/N/C 材料であっても、その活性は十分とは言えない。その一方で、第一原理計算に基づいた活性予測では、4 族元素の Ti, Zr を用いた酸化物が、Pt を上回る活性を示す可能性が報告されており、Ti や Zr 酸化物をカソード触媒として適用することは、今後の PEFC の普及を大きく後押しする役割を果たすと期待される。

そこで、本研究では、Pt 代替カソード触媒として、Ti および Zr 酸化物に注目し、その酸素還元能の向上を目的とした。具体的には、有機金属錯体を出

発物質とした酸化物合成法の検討を行い、異元素として Fe および N, F を添加した Ti および Zr 酸化物を合成し、その ORR 活性の向上を目的として研究を実施した。

参考文献

1. United nations of climate change, <https://unfccc.int/most-requested/key-aspects-of-the-paris-agreement>, 2024 年 1 月 10 日.
2. H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama, IPCC 2022: Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, pp. 3056 (2022).
3. H. Lee and J. Romero, IPCC, Sections. In: Climate Change 2023: Synthesis Report., Geneva, Switzerland, pp. 35-115 (2023).
4. 資源エネルギー庁, <https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2020html/2-2-1.html>, 2023 年 11 月 15 日.
5. S&P Global Platts Analytics Releases its 2022 Energy Outlook, <https://press.spglobal.com/2021-12-13-S-P-Global-Platts-Analytics-Releases-its-2022-Energy-Outlook>, 2024 年 1 月 10 日.
6. 水素エネルギーシステム研究会 編, 水素エネルギー読本, p.13, 184 (1982).
7. 独立行政法人 エネルギー・金属鉱物資源機構, https://www.jogmec.go.jp/publish/plus_vol12.html?mid=hp230620, 2024 年 1 月 8 日.
8. 横浜国立大学グリーン水素研究センター編, 再生可能エネルギーと大規模電力貯蔵, p46, 100-104, (2012).

9. 秋葉悦男, 水素エネルギーシステム, **46**, 226 (2021).
10. 経済産業省, 水素基本戦略 改訂版, (2023).
11. 経済産業省, 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略, (2021).
12. 資源エネルギー庁, 省エネルギー・新エネルギー部, 資源・燃料部, 水素・アンモニアを取り巻く現状と今後の検討の方向性, (2022).
13. 太田健一郎, 石原顕光, 水素エネルギーシステム, **36**, 4 (2011).
14. 村岡克紀, フリードリヒ・ワグナー, 山形幸彦, 原田達朗, *Journal of the Japan Institute of Energy*, **98**, 9 (2019).
15. 大山力, 電気学会誌, **135**, 821 (2019).
16. 柴田善朗, 水素エネルギーシステム, **43**, 11 (2018).
17. C. Wulf, J. Linben, P. Zapp, *Energy Procedia*, **155**, 367 (2015).
18. M. Ozturk, I. Dincer, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 31511 (2021).
19. S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar, D. Stolten, *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 4285 (2015).
20. M. Thema, F. Bauer, M. Sterner, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **112**, 775 (2019).
21. 荻本和彦, 水素エネルギーシステム, **40**, 196 (2015).
22. 光島重徳, 藤田礁, *Electrochemistry*, **85**, 28 (2017).
23. 太田健一郎, *Electrochemistry*, **83**, 566 (2015).
24. 石原顕光, 太田健一郎, 原理からとらえる電気化学, 裳華房 (2006).
25. 太田健一郎, 鈴木裕一, 表面技術, **54**, 921 (2003).;
26. 鈴木稔, 高温学会誌, **35**, 240 (2009).
27. 水谷安伸, 淡野正信, *Electrochemistry*, **75**, 294 (2007).
28. A. Kulkarni and S. Giddey, *J. Solid State Electrochem.*, **16**, 3123 (2012).

29. A. Mehmeti, F. Santoni, M. D. Pietra, S. J. McPhail, *J. Power Sources*, **308**, 97 (2016).
30. 高野洋, 高橋正樹, 和田崇徳, 青木信, 中川功夫, *電気化学*, **91**, 358 (2023).
31. 柳裕之, 福田憲二, *水素エネルギーシステム*, **35**, 9 (2010). 内田裕之, *応用物理*, **90**, 366 (2021).
32. トヨタ自動車, <https://toyota.jp/mirai/>, 2023年11月17日.
33. BMW Japan, <https://www.bmw.co.jp/ja/topics/fascination-bmw/bmw-concept-vehicle/bmw-ix5-hydrogen-overview.html>, 2023年11月17日.
34. 岡本秀一, 久保田康介, 石川勝宏, 飯田隆幸, *JR East Technical review*, **69**, 5 (2023).
35. ニューススイッチ, <https://newsswitch.jp/p/36126>, 2023年11月16日.
36. 津島将司, 平井秀一郎, *高温学会誌*, **35**, 224 (2009).
37. 中山浩, 加藤恵, 堀美知郎, *表面技術*, **58**, 146 (2007).
38. 福谷大樹, M. J. Eckelman, 橋本征二, *エネルギー・資源学会論文誌*, **40**, 59 (2019).
39. 石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC), *鉱物資源マテリアルフロー2020* (2020)
40. J. Xie, D. L. Wood, D. M. Wayne, T. A. Zawodzinski, P. Atanassov, R. L. Borup, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A 104 (2005).
41. X. Liu, Z. Zhao, J. Liang, S. Li, G. Lu, C. Priest, T. Wang, J. Han, G. Wu, X. Wang, Y. Huang, Q. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202302134 (2023).
42. Y. Gao, N. Thakur, T. Uchiyama, W. Cao, K. Yamamoto, T. Watanabe, M. Kumar, R. Sato, T. Teranishi, H. Imai, Y. Sakurai, and Y. Uchimoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 52473 (2023).

43. V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Nat. Mater.*, **6**, 241 (2007).
44. B. Danisman, G-R. Zhang, A. F. Baumunk, Juntao Yang, O. Brummel, P. Darge, K. J. J. Mayrhofer, J. Libuda, M. Ledendecker, *ChemElectroChem*, **10**, e202300109 (2023).
45. P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nat. Chem.*, **2**, 454 (2010).
46. Y. Chida, T. Tominori, N. Todoroki, T. Wadayama, *Electrochem. Comm.*, **159**, 107657 (2024).
47. A. U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, R. R. Adzic, M. Mavrikakis, *Top Catal.*, **46**, 276 (2007).
48. K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 8602 (2010).
49. X. Zhu, L. Huang, M. Wei, P. Tsiakaras, P. K. Shen, *Appl. Catal. B*, **281**, 119460 (2020).
50. Y. Shi, Z. Lyu, M. Zhao, R. Chen, Q. N. Nguyen, Y. Xia, *Chem. Rev.*, **121**, 649 (2021).
51. N. Aoki, H. Inoue, H. Kawasaki, H. Daimon, T. Doi, M. Inaba, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F737 (2018).
52. H. Daimon, S. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi, and M. Inaba, *ACS Catal.*, **12**, 8976 (2022).
53. A. Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel, and J. K. Nørskov, *Chem. Rev.*, **118**, 2302 (2018).

54. 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), スマートコミュニティ・エネルギーシステム部, 定置用燃料電池技術開発ロードマップ, (2023).
55. L. Chong, J. Wen, J. Kubal, F. G. Sen, J. Zou, J. Greeley, M. Chan, H. Barkholtz, W. Ding, D.-J. Liu, *Science*, **362**, 1276 (2018).
56. R. Gao, J. Wang, Z. F. Huang, R. Zhang, W. Wang, L. Pan, J. Zhang, W. Zhu, X. Zhang, C. Shi, J. Lim, J. J. Zou, *Nat. Energy.*, **6**, 614 (2021).
57. A. Ishihara, Y. Yamamoto, O. Sugino, and K. Ota, Metal Oxide-Based Nanostructured Electrocatalysts for Fuel Cells, Electrolyzers, and Metal-Air Batteries, Elsevier, p.47 (2021).
58. A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, **55**, 8005 (2010).
59. C. D. Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, and E. Giamello, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11414(2005).
60. R. Guan, D. Wang, Y. Zhang, C. Liu, W. Xu, J. Wang, Z. Zhao, M. Feng, Q. Shang, and Z. Sun, *Appl. Catal. B*, **282**, 119580 (2021).
61. B. Zhao, X. Wang, Y. Zhang, J. Gao, Z. Chen, and Z. Lu, *J. Photochem. Photobiol. A*, **382**, 111928 (2019).
62. E. Albanese, M. Leccese, C. D. Valentin, and G. Pacchioni, *Sci. Rep.*, **6**, 31435 (2016).
63. H. Sudrajat, S. Babel, H. Sakai, and S. Takizawa, *J. Environ. Chem.*, **165**, 224 (2016).
64. J-S. Lee, M. Lerch, and J. Maier, *J. Solid State Chem.*, **179**, 270 (2006).
65. 水藤雄章, 石原顕光, 河野雄次, 松澤幸一, 光島重徳, 太田健一郎, 荒尾正純, 松本匡史, 今井英人, 燃料電池, **12**, 130 (2013).

66. A. Ishihara, T. Nagai, K. Ukita, M. Arao, M. Matsumoto, L. Yu, T. Nakamura, O. Sekizawa, Y. Takagi, K. Matsuzawa, T. W. Napporn, S. Mitsushima, T. Uruga, T. Yokoyama, Y. Iwasawa, H. Imai, and K. Ota, *J. Phys. Chem. C.*, **123**, 18150 (2019).
67. L. Zheng, K. Li, C. Ning, and J. Sun, *J. Dent.*, **113**, 103772 (2021).
68. P. Madkikar, D. Menga, G. S. Harzer, T. Mittermeier, A. Siebel, F. E. Wagner, M. Merz, S. Schuppler, P. Nagel, A. B. Muñoz-García, M. Pavone, H. A. Gasteiger, and M. Piana, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F3032 (2019).
69. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2023 (2023).

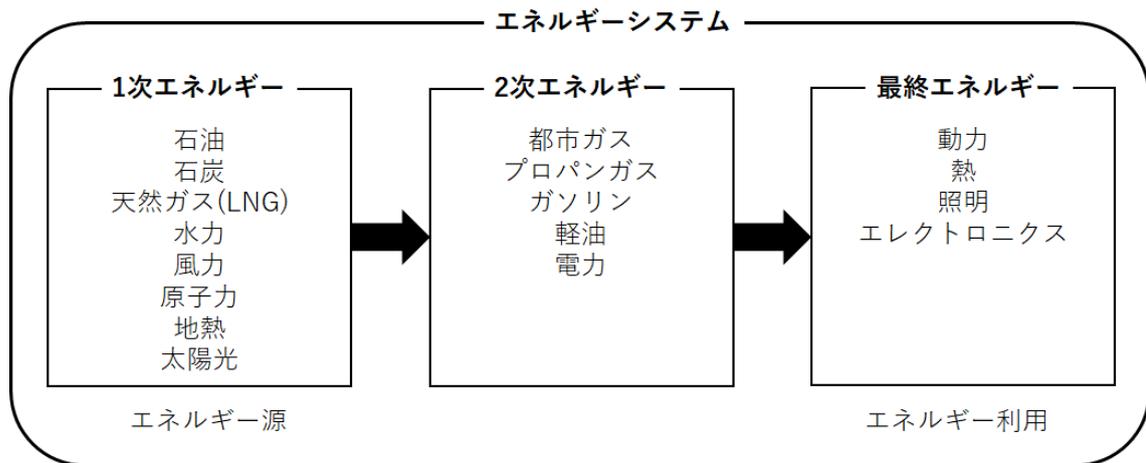


Fig. 1-1 Concept of energy systems [6, 7].

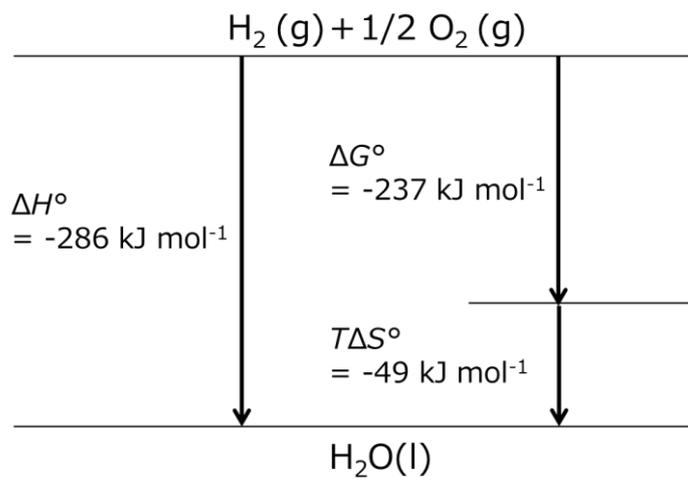


Fig. 1-2. Energy diagram of the reaction of Hydrogen to water at 298 K.

Table 1-1. Features and applications of typical fuel cells

	固体酸化物形 (SOFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	リン酸形 (PAFC)	固体高分子形 (PEFC)	アルカリ形 (AFC)
電解質	安定化ジルコニア	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	H_3PO_4	イオン交換膜	KOH
電荷担体	O^{2-}	CO_3^{2-}	H^+	H^+	OH^-
作動温度	~ 1000 °C	600 ~ 700 °C	160 ~ 210 °C	60 ~ 80 °C	50 ~ 150 °C
燃料 酸化剤	H_2 , CO Air	H_2 , CO Air	H_2 Air	H_2 Air	純 H_2 純 O_2
電極材料	Ni, LaNiO_x	Ni, NiO	Pt/C	Pt/C	Ni, Ag
用途	分散型電源 高効率発電	分散型電源 高効率発電	分散型電源	モビリティ用 定置用	宇宙開発用
発電効率	55 ~ 70 %	50 ~ 65 %	40 ~ 45 %	30 ~ 40 %	45 ~ 50 %

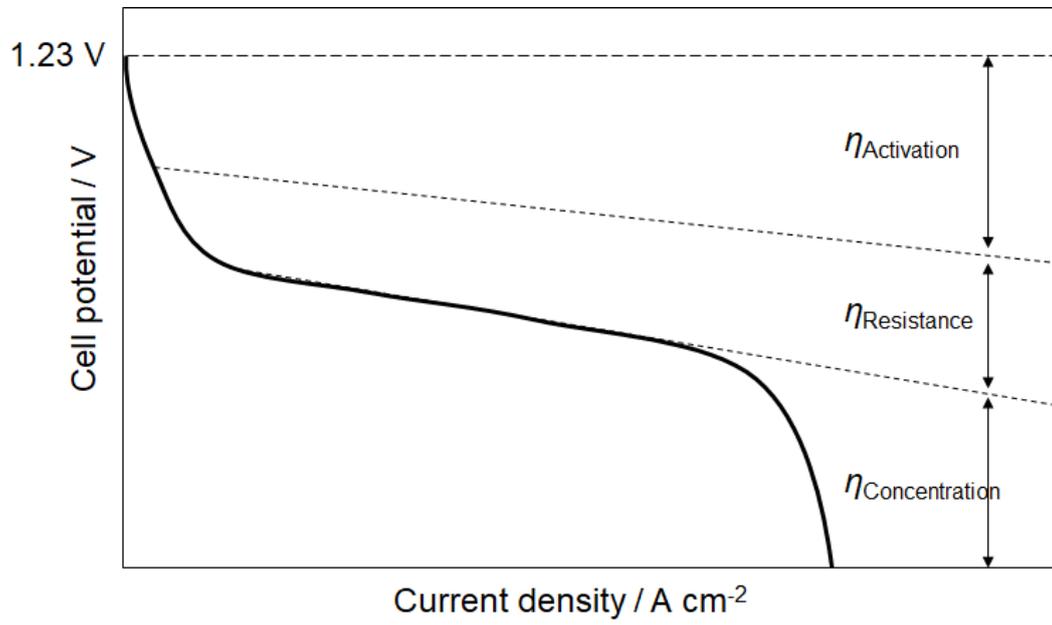


Fig. 1-3. Current-potential relationship of PEFC.

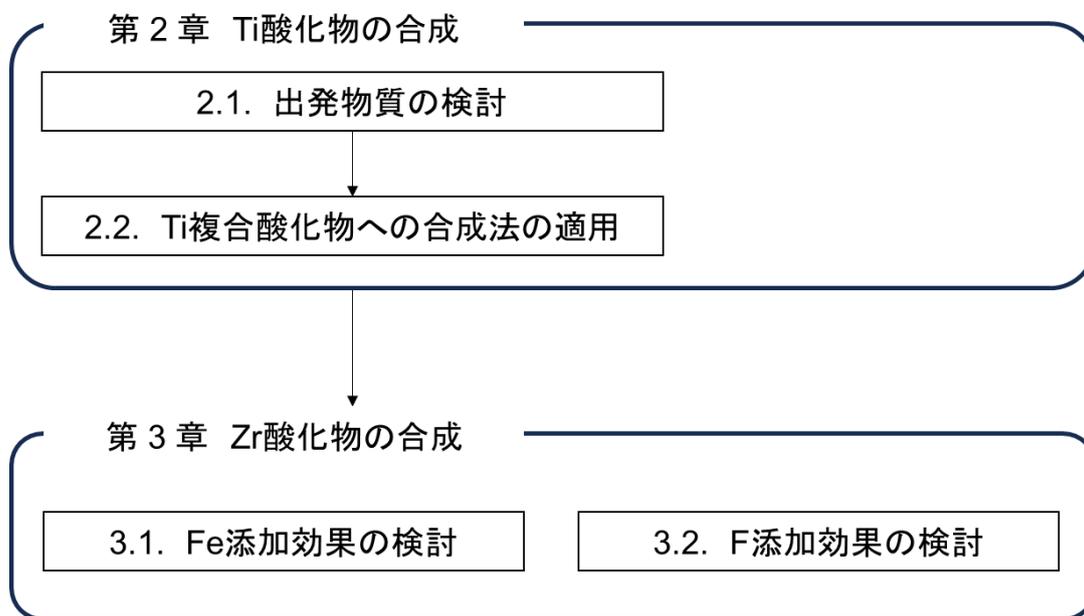


Fig. 1-4. Schematic diagram of the chapters in this dissertation.

第 2 章 有機錯体を出発物質とした Ti 酸化物触媒の 合成と **ORR** 活性

2.1. Ti 酸化物への N 添加が ORR 活性に及ぼす影響

2.1.1. 緒言

PEFC の本格普及に向けた課題として、カソードにおける酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) に起因する大きな過電圧が問題となっている。この課題を解決するために、Pt が主に酸素還元触媒として用いられてきたが、Pt は資源量に限りがあり、高価であるために、PEFC の抜本的なコストの低減にはつながらない。そこで、非白金系カソード触媒の 1 つとして、Pt よりも地球上に豊富に存在する Ti, Zr や Nb, Ta といった 4, 5 族の金属元素からなる酸化物に注目し、その ORR 活性が調べられてきた[70]。特に、酸化物に対して微量の窒素を含むような酸窒化物 (MO_xN_y , $\text{M} = \text{Ti, Zr etc.}$) [71-73]、炭窒化物を部分酸化した酸炭窒化物 (M-CNO , $\text{M} = \text{Ti, Zr etc.}$) が ORR 活性の向上には効果的であることが報告されてきた[74-77]。この理由の 1 つとして、酸化物に N がドーピングされることによる電子状態の変調や、酸素空孔の形成が考えられる。しかしながら、こういった酸炭窒化物の合成過程では、固相の炭窒化物を高温・長時間で熱処理することが必要であるため、粒子の成長が回避できず、微細な触媒粒子を得ることが困難であった[78]。出発物質には窒素が含まれていることが ORR 活性の向上には重要と考えられるので、出発物質に窒素を含み、かつ触媒粒子の微細化を図るような材料選定が必須となる。そこで、Ti や Zr の周囲に有機配位子を取り囲んだ構造を有する、オキシフタロシアンやテトラピラジノポルフィラジンなどの有機金属錯体を用いた触媒合成法が開発されてきた[79, 80]。しかし、フタロシアン骨格を含んだ配位子を有する錯体は、熱処理時に配位子の熱分解で生成する残渣カーボン（以下、析出カーボン）の粒成長が進行する。その粒成長の進行とともに、酸化物粒子も析出カーボンの内部に取り

込まれてしまうため、酸化物がカーボン粒子に埋もれてしまい、酸化物の表面を有効に利用することは困難であった。そのため、分散化を図るための導電担体の添加が必須であった。一方、この手法を用いることで、酸化物の含有量が低下するため、活性点を有する酸化物量の低下を避けることができない[81]という問題があった。

また、出発物質を熱処理する際の雰囲気制御も、ORR 活性の発現には重要なパラメータの 1 つと推定している。4, 5 族元素の金属酸化物は、完全酸化されてしまうと、絶縁体となり電子伝導性は失われてしまう。しかし、出発物質を熱処理する際の雰囲気制御を行って酸化物触媒の酸化状態を制御することが、ORR 活性点の形成に有効であることが報告されている[82]。また、熱処理時の雰囲気に含まれる酸素量の制御によって、有機配位子由来の析出カーボンと酸化物の共存状態を制御可能であることが見出されてきた。特に、微量の酸素を含んだ Ar ベースの水素+酸素の混合雰囲気で触媒を合成することにより、析出カーボンの燃焼状態を制御することが可能である[78]。つまり、有機金属錯体を Ar ベースの水素+酸素の混合ガス雰囲気(以下、低酸素雰囲気)で熱処理することで、酸化物上への活性点の形成と、析出カーボンによる電子伝導パスの形成を同時に行うことが可能となる。特に析出カーボンは、触媒酸化物表面における局所的な電子伝導を担い、ORR 活性の発現に重要とされる電子伝導パスを形成すると考えられる。そこで本研究では、ORR 活性の向上を図るため、① 出発物質に窒素を含む錯体を低酸素雰囲気での熱処理によって、活性点を有する酸化物の合成、②触媒酸化物の含有量の増加、③析出カーボンによる電子伝導パスを形成すること、に注目した。

このような触媒を合成するために、有機金属錯体における配位子を制御した触媒合成法の開発を試みた。中心金属原子としては、これまでに様々な配位子

を選定して合成されてきたチタン(Ti)をベースとした触媒合成を行うこととした。

さらに、有機錯体を構成する配位子として、配位子の分子量に応じた 2 種類のグループを検討した。分子量が数百程度の低分子量の有機配位子と、高分子の有機配位子をそれぞれ選定した。配位子の分子量を検討したのは、特に触媒酸化粒子の微細化と、析出カーボンに与える変化を検討するためである。特に、低分子量の配位子として、安息香酸、グリシン、2-ピリジンカルボン酸、2-ピラジンカルボン酸を、高分子量の配位子として、ポリアクリル酸およびポリビニルピロリドンを選定した。触媒粉末における窒素の含有効果を調べるために、窒素を含まない配位子として低分子量の安息香酸と、高分子量のポリアクリル酸を用いた。Fig. 2-1 には、今回の触媒合成で用いた上記の配位子 6 種類を示した。

これまでに開発されてきた Ti 酸化物触媒は、いずれも Ti の単純酸化物のみ(主に TiO_2)から構成される触媒であるが、さらなる ORR 活性の向上を目指すには、異元素ドーピングによる活性点の形成も重要である。当研究室におけるこれまでの研究において、2-ピラジンカルボン酸を出発物質とした Ti 酸化物の合成過程において、Fe を添加することで ORR 活性の向上をもたらすことが見出されている[83]。そこで本研究では、異元素として Fe を選定して Ti 酸化物の合成を試みた。また、酸化物粒子の微細化を図るための界面活性剤として、Nafion[®]を選定し、F 源も添加した。

以上の点より、本研究では、Ti 酸化物触媒について、(1)活性点の形成に対して N の添加が与える効果と、(2) 配位子の熱分解によって生じた析出カーボンが、ORR 活性に与える効果をそれぞれ検討した。

2.1.2. 実験方法

触媒作製法

安息香酸 0.976 g (8 mmol), グリシン 0.601 g (8 mmol), 2-ピリジンカルボン酸 0.985 g (8 mmol), 2-ピラジンカルボン酸 0.993 g (8 mmol)を, H₂O: 23 cm³, エタノール: 27 cm³, 酢酸: 32 cm³, および 5 wt% Nafion[®](シグマアルドリッチ株式会社): 0.1 cm³ からなる混合溶媒へ添加し溶解させたのち, 酢酸鉄(II) 0.035 g (0.2 mmol, 東京化成工業株式会社)を加え 6 時間攪拌し, 有機配位子を含んだ溶液 A を調製した。また, チタンイソプロポキシド 0.592 cm³ (2 mmol, シグマアルドリッチ株式会社), アセチルアセトン 1.8 cm³(富士フィルム和光純薬株式会社), 酢酸 2.168 cm³(富士フィルム和光純薬株式会社)を混合したチタンイソプロポキシド/アセチルアセトン/酢酸溶液 4.56 cm³ (以下, 混合溶液 B)を調製した。混合溶液 B は, Ti 源と配位子の物質質量比が Ti:配位子= 1:4 となるように, 混合溶液 A へ滴下して一晩攪拌後, ホモジナイザーによる超音波照射を 30 分間行ってから, エバポレータで溶媒を濃縮・真空乾燥し, 低分子系前駆体粉末を合成した。

上記方法と同様に, 10% ポリアクリル酸(平均分子量 25000, 富士フィルム和光純薬株式会社)水溶液 20 cm³ (モノマー当たりの物質質量: 28 mmol)または 10% ポリビニルピロリドン(平均分子量 10000, 富士フィルム和光純薬株式会社)水溶液 20 cm³ (モノマー当たりの物質質量: 18 mmol)と, エタノール 40 cm³, 酢酸 20 cm³, 5 wt% Nafion[®] 0.1 cm³ からなる混合溶媒に酢酸鉄(II)0.035 g (0.2 mmol)を加えた混合溶液 A'に, 上記と同量の混合溶液 B を加えた。また, Ti : 配位子 = 1:14 (ポリアクリル酸)または 1:9(ポリビニルピロリドン)となるように, 低分子配位子の場合よりも高分子配位子が Ti 源に比べて過剰となる条件で, 高分子系前駆体粉末を合成した。

上記の手順で得た前駆体粉末を、回転式ロータリーキルン電気炉を用いて酸化触媒を合成した。熱処理時の温度・時間の詳細な条件は Fig. 2-2 に示した。昇温速度を $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ とし、Ar 雰囲気中で $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ へ昇温後、ガスを Ar ベース $0.78\% \text{ H}_2 + 0.08\% \text{ O}_2$ に切り替えて、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 1 時間保持、 $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ へ昇温後 2 時間保持、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ へ昇温後 1 時間保持したのち、再び Ar 雰囲気にガスを切り替えて室温まで冷却して触媒を合成した。安息香酸、グリシン、2-ピリジンカルボン酸、2-ピラジンカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドンを前駆体の配位子として合成した触媒をそれぞれ、Ba, Gly, Pyca, Pzca, PAA, PVP と表記する。

電気化学測定法

電気化学測定は、Fig.2-3 に示す静置型の 3 電極式セルを用いて行った。作用極は、グラッシーカーボン(GC)電極上に触媒インクを塗布・乾燥させて、作用極を作製した。溶液は、 $0.5\text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 、 $30 \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ で参照極に可逆水素電極(RHE)、対極にカーボン板、酸素もしくは窒素雰囲気中で測定を行った。ORR 活性評価のための前処理として、酸素雰囲気中、 $0.05 \sim 1.2\text{ V}$ の範囲で、 200 mV s^{-1} 、300 サイクルの Cyclic Voltammetry (CV) 測定を行った。ORR 活性は、 5 mV s^{-1} で、酸素・窒素雰囲気中で $0.05 \sim 1.2\text{ V}$ の範囲で測定した Slow Scan Voltammetry (SSV) を用いて、酸素雰囲気での電流密度から窒素雰囲気での電流密度を差し引いた値を、触媒担持量(g_{cat})および触媒中に含まれる酸化物量(g_{oxides})で規格化した(このときの電流密度を i_{ORR} と表記した)。なお、ORR 活性評価の指標として、 $|i_{\text{ORR}}| = 10\text{ mA } g_{\text{oxides}}^{-1}$ のときの電位を ORR 開始電位(E_{ORR})とした。なお、続く 2.2 節、3.1 節、3.2 節においても、上記と同様の手順で電気化学測定を行い、ORR 活性評価を実施した。

キャラクターゼーション

得られた酸化物触媒の結晶相同定には、粉末 X 線回折測定(XRD; Ultima IV, Rigaku Co. Ltd., 線源 : CuK α) を使用した。触媒の形態観察は、FE-SEM (JEOL, JSM-7001F) を用いて実施した。また、ラマン分光分析装置 (in Via Reflex, Renishaw. Co. Ltd., $\lambda = 532$ nm) を用いてカーボンのラマンスペクトルを測定した。触媒粉末中に含まれる酸化物およびカーボンの重量比は、触媒粉末 10 mg を大気雰囲気において 1000 °C, 1 時間熱処理し、熱処理前後の重量変化から求めた。熱処理後の残渣を酸化物含有量、重量変化分をカーボン含有量として算出した。

さらに、触媒全体の窒素含有量は、CHN 元素分析 (Unicube, Elementar Co. Ltd.) によって測定した。触媒の導電率は、粉体抵抗測定装置(三菱ケミカルアナリテック, MCP-PD51) を用いて測定した。

2.1.3. 結果および考察

2.1.3.1. 配位子の制御と Fe 添加による活性サイトの形成

Fig. 2-4 に、前駆体配位子を変えて合成した触媒の ORR 分極曲線を示した。前駆体配位子を変えることで、著しく E_{ORR} が変化していることが分かる。 E_{ORR} が高い順に、Pzca > Gly \rightleftharpoons PVP > Pyca > Ba \rightleftharpoons PAA となり、Pzca では E_{ORR} は 0.86V vs. RHE であった。また、最も活性が低かった Ba と PAA では、 E_{ORR} は 0.54 V vs. RHE を示した。出発配位子に窒素を全く含まない Ba と PAA に比べて、窒素を含む配位子である Gly や Pyca, Pzca, PVP が高活性であった原因を、触媒の結晶相と析出カーボンに着目して考察した。

Fig. 2-5 に、Fig. 2-1 で示した触媒の XRD パターンをそれぞれ示した。いずれの触媒においても、主相は酸化チタン(TiO_2)であり、Fe を含んだ化合物の存在は XRD パターンからは確認されなかった。Ba では、チタンの低次酸化物のようなピークが確認され、かつ帰属不明なピークが確認された。PAA や Gly では、Anatase 相に由来する 25 度のピークが見られているものの、パターンのほぼ全域にわたってブロードであり、結晶性がやや低いと思われる。その一方で、Ba や Pyca, Pzca, PVP では 25 度に見られる Anatase 相のピークがシャープであり、結晶性の高い Anatase 相の形成がみられた。また、このほかに酸化チタンの多形構造である Rutile 相や Brookite 相の形成も確認された。いずれの触媒も、Anatase 相や Rutile 相あるいは Brookite 相の混相となっており、配位子による明確な差は見られなかった。また、低分子系配位子である Gly は結晶性が低い一方で、高分子系配位子の PVP は結晶性の高い酸化物が合成されているため、配位子の分子量や構造が結晶性に影響するかどうかについては、さらなる検討が必要である。今回の結果では、配位子と結晶性の間には明確な相関を見出すことはできなかった。また、 TiO_2 の結晶相と ORR 活性の関連については、異元素ドーピングによる Anatase 相の歪み[84]や、Brookite 相の類似構造[85]が ORR 活性に影響するとの報告があるが、現時点では結晶相と ORR 活性の間に明確な差を見出すことはできていない。しかしながら、酸化物前駆体の出発配位子が、合成後の酸化物の結晶性や結晶相に影響することが新たに見出された。

さらに、これらの触媒の酸化物および析出カーボンの形態について、SEM 観察を行った結果を、Fig. 2-6 に示した。低分子系配位子では、ピラジンカルボン酸から合成した触媒の粒子径は数十 nm、グリシンおよびピリジンカルボン酸から合成した場合には 100 nm 程度と、配位子によっても粒子径に差があることが分かった。高分子系配位子の場合は、さらに粒子径が小さくなっており、

ポリアクリル酸およびポリビニルピロリドンのいずれを用いた場合であっても、数十 nm 程度と微細化されていた。

次いで、触媒粉末における窒素の含有効果を調べるために、CHN 分析による窒素含有量の測定をおこなった。ORR 開始電位 E_{ORR} を縦軸に、横軸には窒素含有量を取って Fig. 2-6 に示した。窒素を含まない配位子である安息香酸およびポリアクリル酸を用いた場合には、ORR 開始電位は著しく低くなっていた。配位子の分子量に依らず、低分子系・高分子系の配位子群のいずれも窒素含有量によって ORR 開始電位が上昇することが明らかとなった。Fig. 2-6 に示したプロットからは、触媒粉末に含まれる窒素含有量と ORR 活性は正の相関を示しており、窒素含有量が多いほど、ORR 活性の向上には効果的であることを示唆している。すでに調べたように、触媒の結晶性が高いことと ORR 開始電位には明確な相関は見られていないことから、酸化物の結晶性よりも窒素の含有効果が ORR 活性にはより支配的であることが見出された。さらに、高分子系配位子でポリビニルピロリドンを用いて合成した場合、窒素含有量は約 1% 程度上昇しただけにも関わらず、ORR 開始電位は全く窒素を含まないポリアクリル酸に比べて約 0.3 V 程度の大幅な上昇が見られた。このことは、低分子系よりも高分子系の配位子を用いたほうが、ORR 活性に対しての窒素の含有効果が大きいことを示している。

2.1.3.2. 析出カーボンによる電子伝導パス形成の影響

今回合成した触媒は、いずれも有機錯体を熱処理したことによって、酸化物とカーボンが共存した形態となっていることを、すでに Fig. 2-6 に示した SEM 像によって確認した。絶縁性の酸化物を ORR 触媒として利用するためには、活性サイトまでの電子伝導パスの形成が必要不可欠である。本研究で合成した触

媒の大きな特徴は、電子伝導パスの形成のために、有機錯体の配位子に由来する析出カーボンを利用することである。低分子系・高分子系配位子のいずれの触媒についても、析出カーボンの状態を評価するために、ラマンスペクトル測定をおこなった。Fig. 2-8に、それぞれの触媒のラマンスペクトルを示した。カーボン材料の評価にあたっては、Gバンド(1600 cm^{-1} 付近)とDバンド(1360 cm^{-1})の強度比から求めた、 I_D/I_G を使うことが一般的である。本研究でも、カーボンの質を評価するための指標として、 I_D/I_G を用いた。低分子系配位子と、高分子系配位子間の大きな違いとしては、GバンドとDバンドの強度がそれぞれ異なっていた。具体的には、低分子系の配位子から合成した触媒では、Dバンドがブロードで I_D/I_G がほぼ同程度であったのに対して、高分子系配位子では、Gバンドに比べてDバンドの強度が高く、 I_D/I_G も低分子系配位子に比べて大きくなっていた。 I_D/I_G が小さいほど、グラファイト化が進み欠陥の少ないカーボンの生成を示す[86]ため、低分子系の配位子を用いて合成した触媒は、グラファイト化した良質なカーボンが生成することが分かった。低分子系と高分子系の配位子で、生成するカーボンの I_D/I_G が異なっていたことは、配位子の分子量によって析出カーボンの質を制御できる可能性を示唆している。さらに、配位子の分子量だけではなく、熱処理過程で配位子が熱分解する過程も析出カーボンの生成には重要と考えられる。この詳細については、今後さらに検討する予定である。

次いで、触媒の電子伝導パスについて検討するためには、触媒酸化物とカーボンの比率や、導電率も重要な因子と考えられる。Table 2-1. に TG-DTA 測定によって求めた酸化物含有量とカーボン含有量、導電率を示した。低分子系配位子のカーボン含有量は、安息香酸では 20 wt%，グリシンやピラジンカルボン酸など、窒素を含んだ配位子では 40~60 wt%程度であった。ラマンスペクトルか

らは、 I_D/I_G が低く、良質なカーボンができていると推測されるが、カーボンの含有量がやや少ないため、導電率は小さくなったと考えられる。一方、高分子系配位子では、カーボンの含有量がポリビニルピロリドンで 70 wt%、ポリアクリル酸で 80 wt% であり、低分子系配位子に比べてカーボンの含有量が多い。 I_D/I_G から考えると、欠陥の多いカーボンが生成したが、カーボン含有量が多いため、導電率としては低分子系よりも高くなったと考えられる。用いる配位子によって、導電率やカーボン含有量に違いがあるものの、ORR 活性評価の際に大きな影響を与える差は見られなかった。つまり、配位子由来の析出カーボンを、導電担体の添加無しに電子伝導パスとして利用できることを示した。特に、高い ORR 活性を示したピラジンカルボン酸については、40 wt%程度のカーボン含有量であったにもかかわらず、良質なカーボンの生成によって導電性が確保され、電子伝導パスとして機能したと考えられる。配位子が析出カーボンの状態に与える影響は、まだすべてが明らかになったわけではないが、析出カーボンの質と量、導電率が相互に影響した結果として、良好な電子伝導パスを持つ触媒の合成につながったと考えている。特に、2-ピラジンカルボン酸を出発配位子に用いた場合、電子伝導パス形成に効果的であることを新たに見出すことに成功した。

2.1.4. 結言

本章では、Ti 酸化物触媒について、(1)活性点の形成に対して Fe および N の添加が与える効果と、(2)配位子の熱分解によって生じた析出カーボンが、ORR 活性に与える効果をそれぞれ検討した。その結果、出発物質として 2-ピラジンカルボン酸を用いて、かつ Fe を添加した場合に高い ORR 活性が得られることを新たに見出した。特に、出発物質に N を含んだ配位子によって得られた Ti

有機錯体を熱処理し、触媒粉末中に存在する N の含有量と ORR 開始電位は正の相関を持つことが分かった。これは、低分子系の配位子と高分子系の配位子のいずれにおいても、N の含有によって ORR 開始電位が上昇する傾向がみられることから、配位子として選択する化合物の分子量によらない傾向であることが分かった。以上の点から、Ti 酸化物触媒における ORR 活性の影響因子として、N の含有量がパラメータとなることを示唆している。

また、配位子の熱分解によって生じた析出カーボンについて、ラマンスペクトルから求めたカーボンの質、およびカーボンの含有量と導電率の観点から評価を行った。低分子系配位子で生成した析出カーボンは、高分子系配位子に比べて良質なカーボンが生成しており、含有量が少なくても比較的良好な導電性を有していた。触媒の電子伝導パスの形成については、カーボンの質と含有量に支配されるが、本章で合成した触媒はいずれも ORR 活性の評価に影響するほどの大きな差は見られなかった。

したがって、有機錯体を出発物質として作製した粉末触媒では、触媒粉末に含まれる Fe と N が活性点の形成に寄与すること、析出カーボンが触媒の導電性を担う可能性を明らかにした。以上の結果から、2-ピラジンカルボン酸を出発物質とした有機錯体によって合成した、Fe を含む Ti 酸化物触媒が ORR 活性の向上をもたらすことが見出された。

参考文献

70. A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, **55**, 8005 (2010).
71. 矢頭克彦, 土井将太郎, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, *水素エネルギーシステム*, **31**, 58 (2006).
72. S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B362 (2007).
73. A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, **53**, 5442 (2008).
74. Y. Ohgi, A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *Chem. Lett.*, **37**, 608 (2008).
75. Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, M. Matsumoto, and H. Imai, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F162 (2013).
76. Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, M. Matsumoto, H. Imai, and K. Ota, *Electrochim Acta*, **68**, 192 (2012).
77. K-D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, M. Matsumoto, and H. Imai, *Electrochim. Acta*, **55**, 7297 (2010).
78. K. Ota, and A. Ishihara, *Electrochemistry*, **82**, 186 (2014).
79. K. Suito, A. Ishihara, M. Matsumoto, M. Arao, Y. Kohno, K. Matsuzawa, H. Imai, S. Mitsushima, and K. Ota, *ECS Trans.*, **58(47)**, 1 (2013).
80. T. Hayashi, A. Ishihara, T. Nagai, M. Arao, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, **209**, 1 (2016).
81. A. Ishihara, T. Nagai, K. Ukita, M. Arao, M. Matsumoto, L. Yu, T. Nakamura, O. Sekizawa, Y. Takagi, K. Matsuzawa, T. W. Napporn, S. Mitsushima, T. Uruga, T. Yokoyama, Y. Iwasawa, H. Imai, and K. Ota, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 18150 (2019).

82. 殷仕宏, 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**, 93 (2014).
83. 渡辺啓太, 松澤幸一, 竹内悠, 池上芳, 大城善郎, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, *第41回水素エネルギー協会大会講演要旨集*, 1A13 (2021).
84. A. Ishihara, M. Arao, M. Matsumoto, T. Tokai, T. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, H. Imai, S. Mitsushima, and K. Ota, *Int. J. Hydro. Energy*, **45**, 5438 (2019).
85. S. Tominaka, A. Ishihara, T. Nagai, and K. Ota, *ACS Omega*, **2**, 5209 (2017).
86. 片桐元, *炭素*, **175**, 304 (1996).

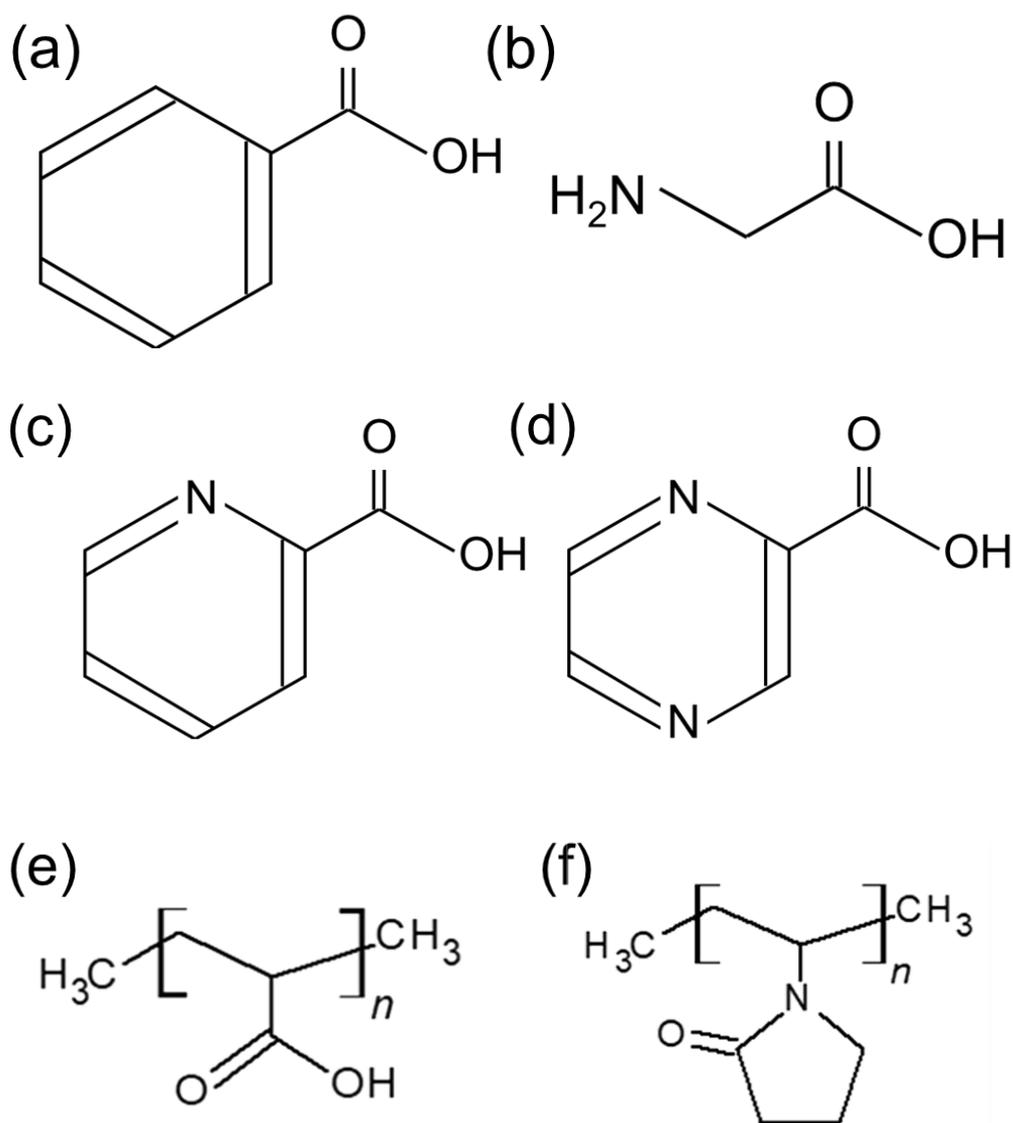


Fig. 2-1. Organic ligands used in synthesis of precursors: (a) Benzoic acid, (b) Glycine, (c) 2-Pyridinecarboxylic acid, (d) 2-Pyrazinecarboxylic acid, (e) Poly acryl acid and (f) Poly vinyl pyrrolidone.

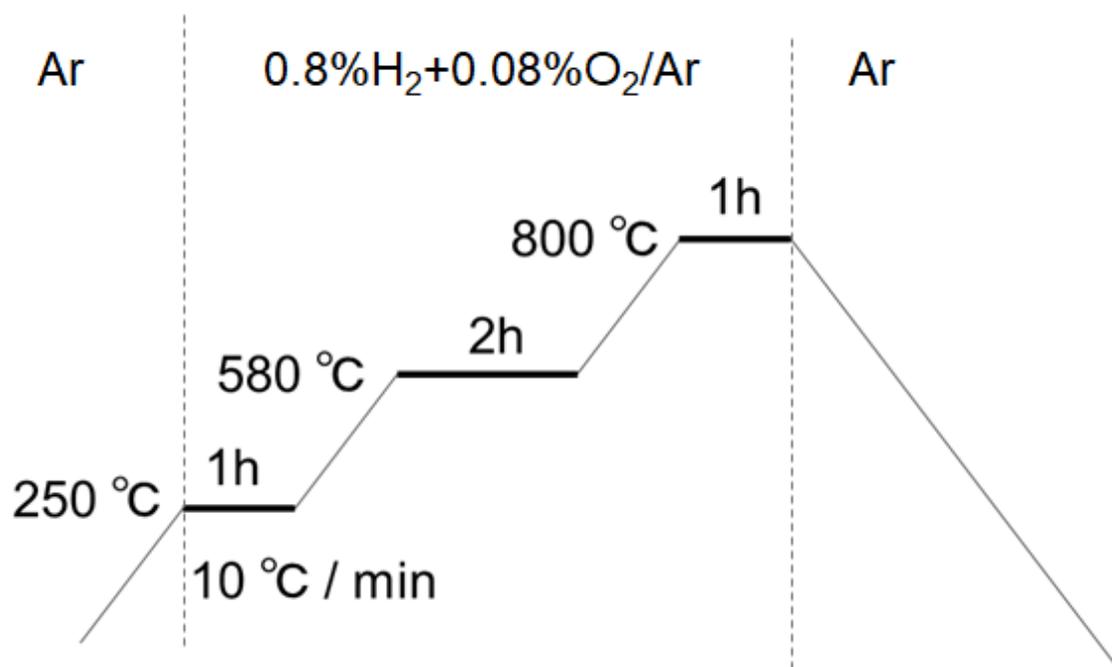


Fig. 2-2. Heat-treatment profile of Titanium oxides catalyst synthesis.

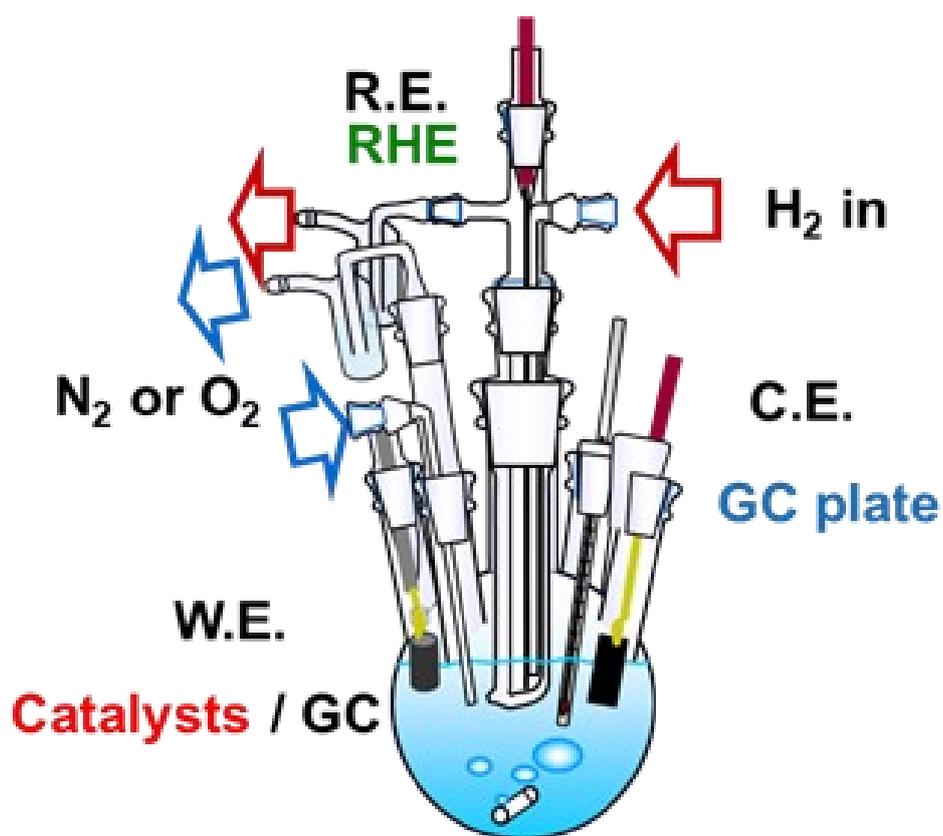


Fig.2-3. Schematic drawing of a static three-electrode cell for electrochemical measurement.

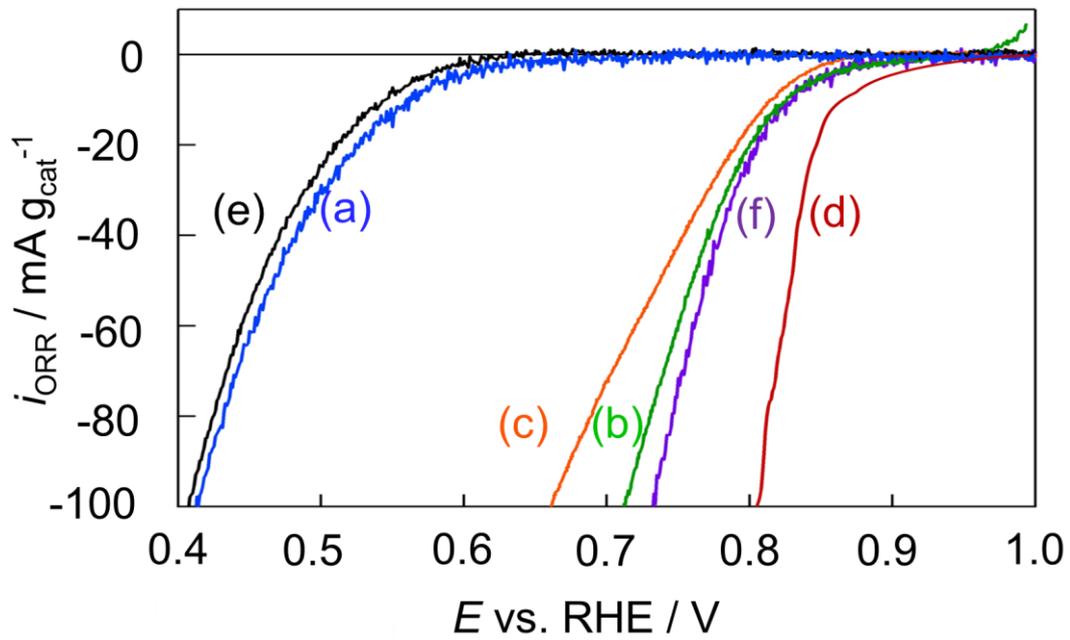


Fig. 2-4. ORR Polarization curves of titanium-based oxides based on total mass of catalysts; (a)Ba, (b) Gly, (c)Pyca, (d) Pzca, (e)PAA and (f) PVP.

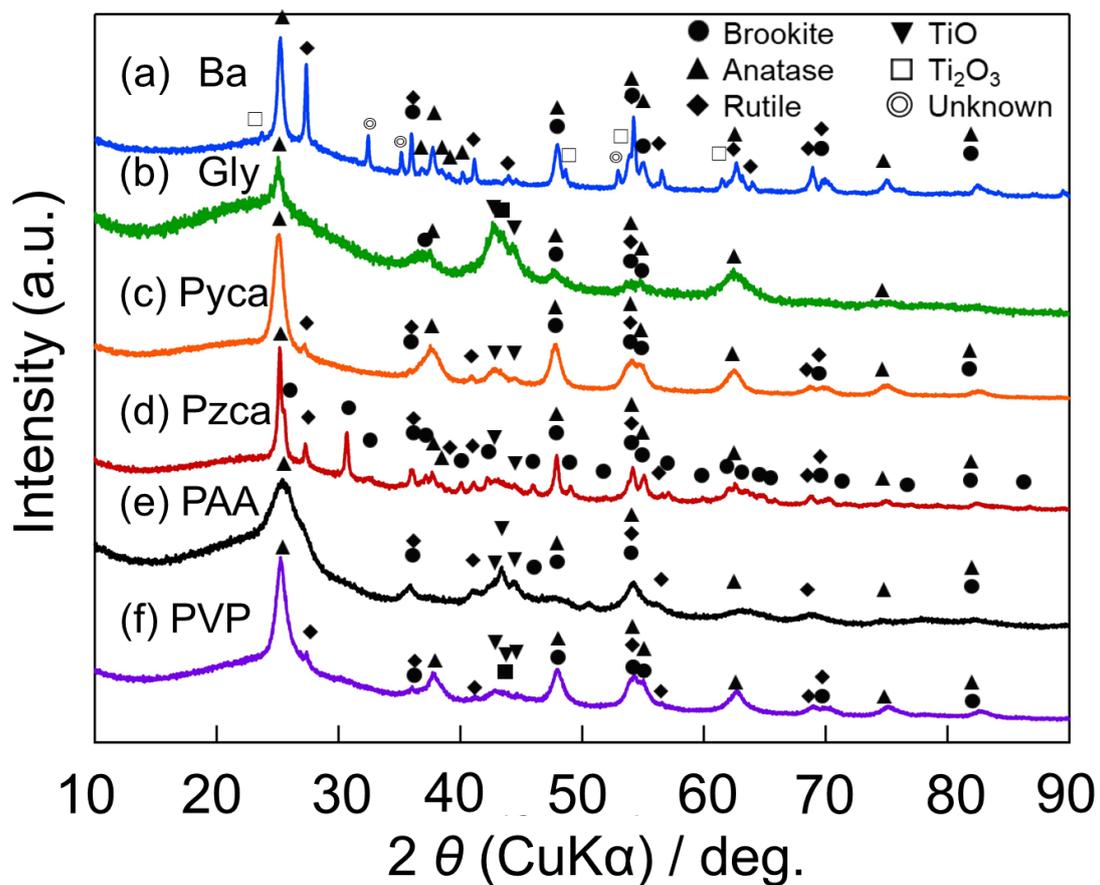


Fig. 2-5. X-ray diffraction patterns of titanium- based oxides prepared from different organometallic ligands: (a)Ba, (b)Gly, (c)Pyca, (d)Pzca, (e)PAA and (f)PVP.

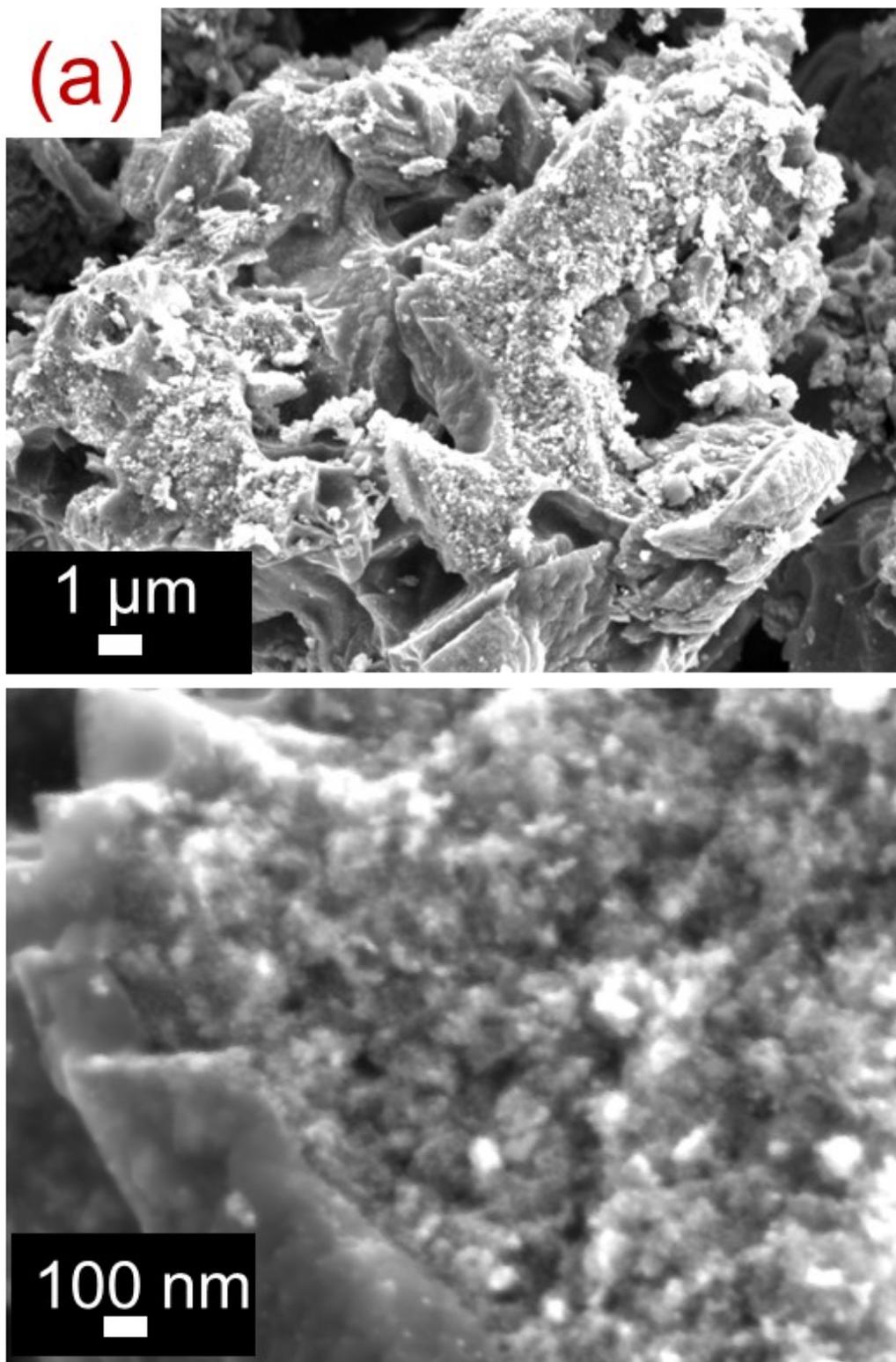


Fig. 2-6. SEM images of the catalyst prepared from (a) Pzca.

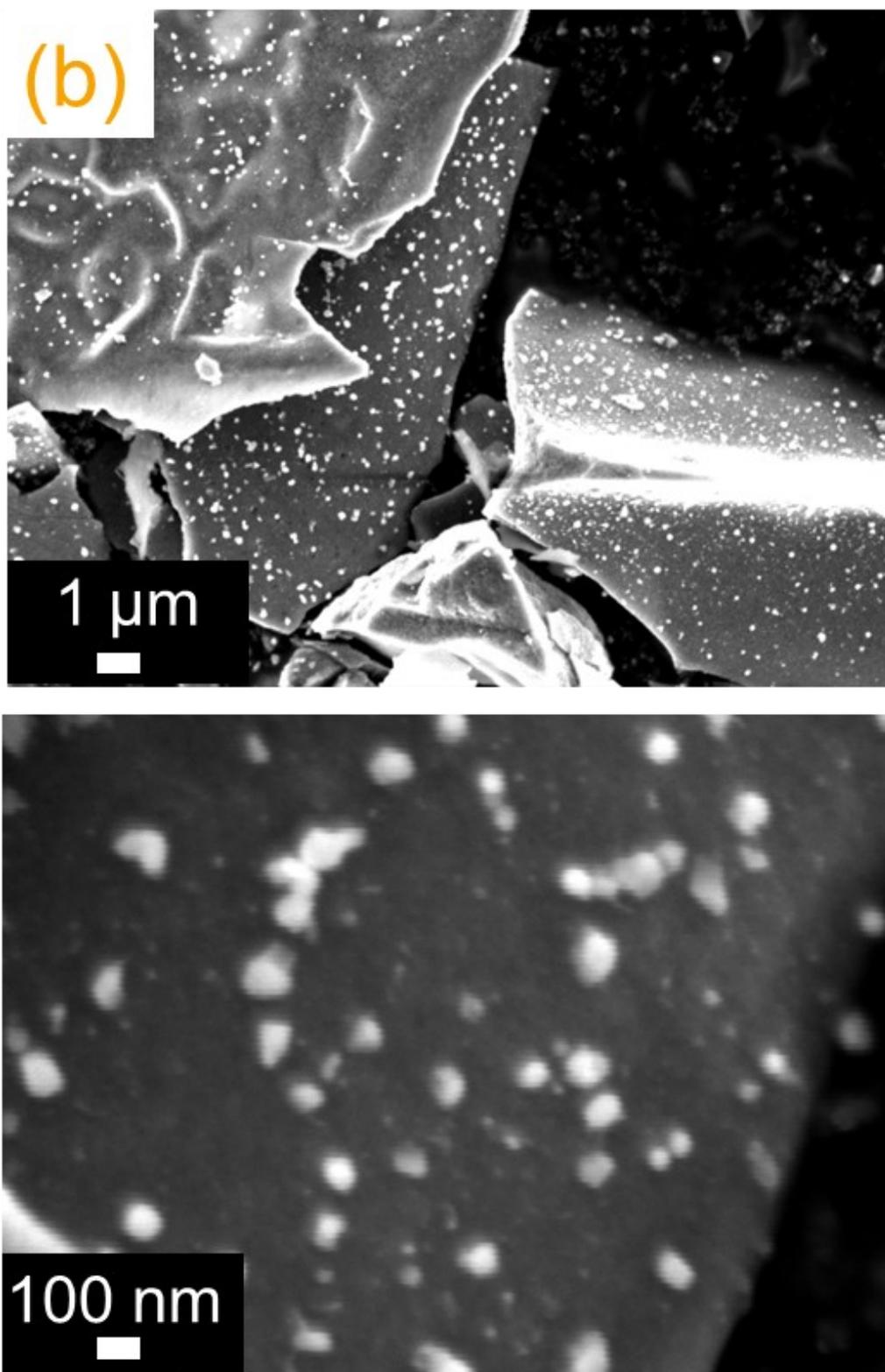


Fig.2-6. SEM images of the catalyst prepared from (b) Pyca.

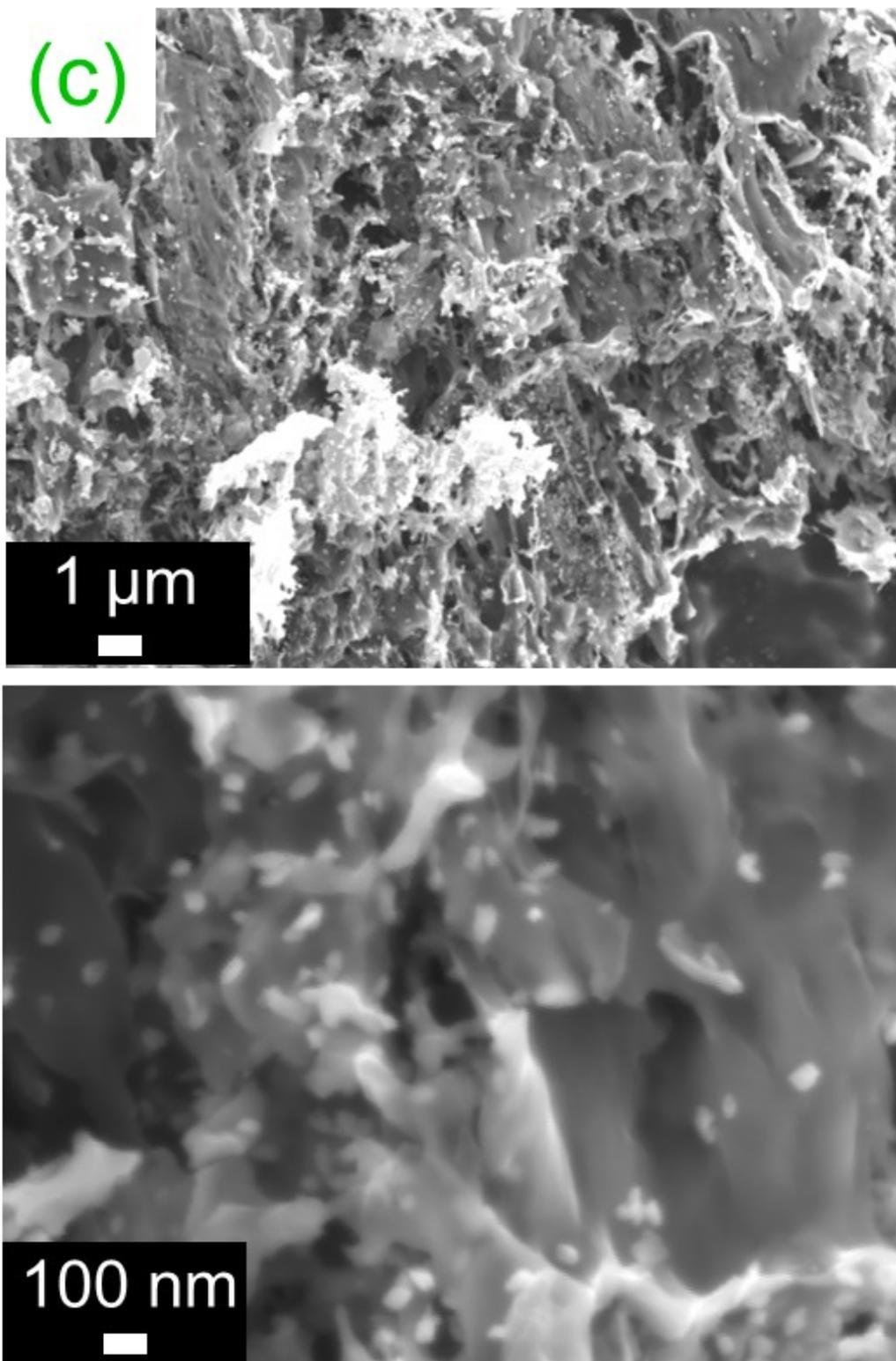


Fig. 2-6. SEM images of the catalyst prepared from (c) Gly.

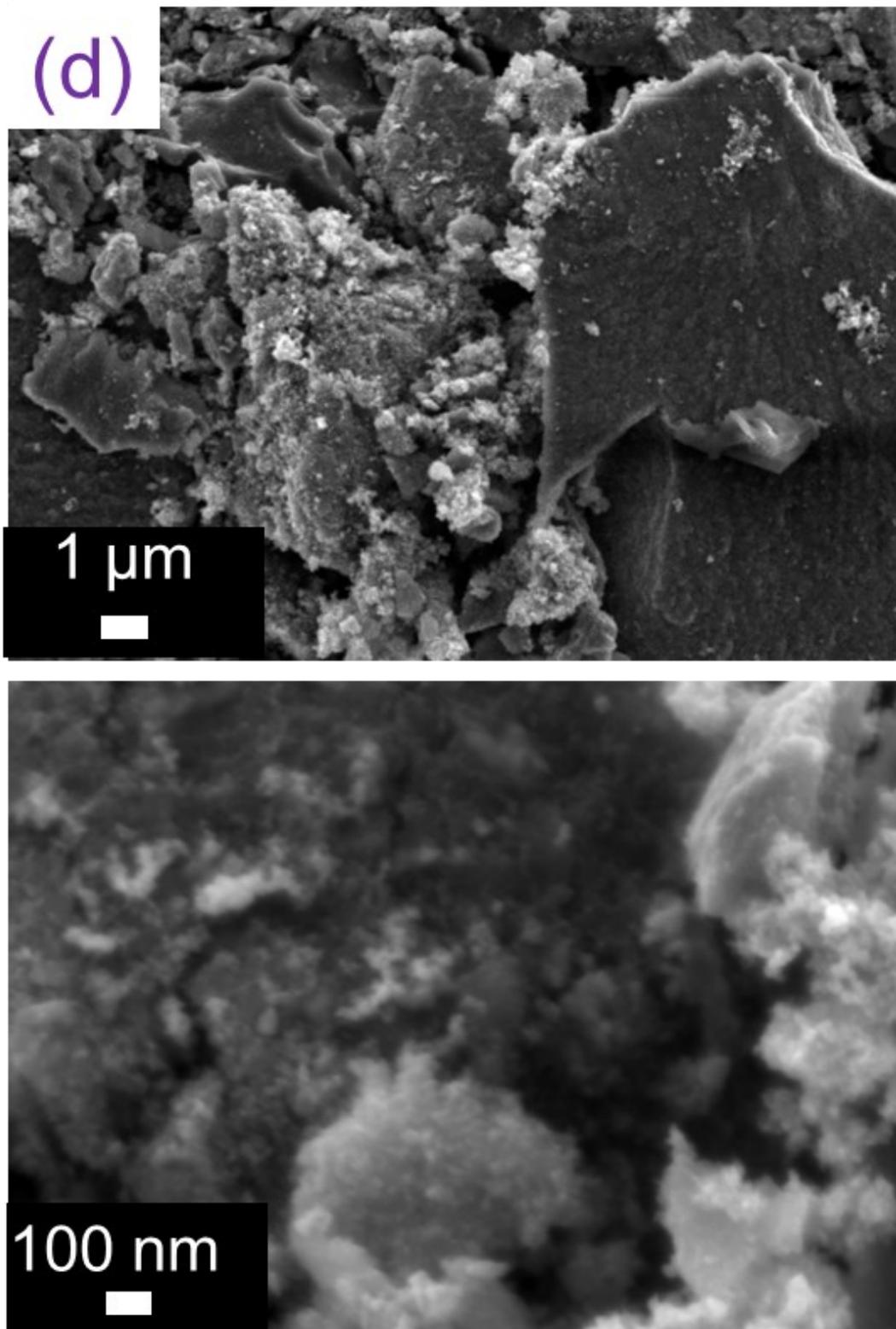


Fig. 2-6. SEM images of the catalyst prepared from (d) PVP.

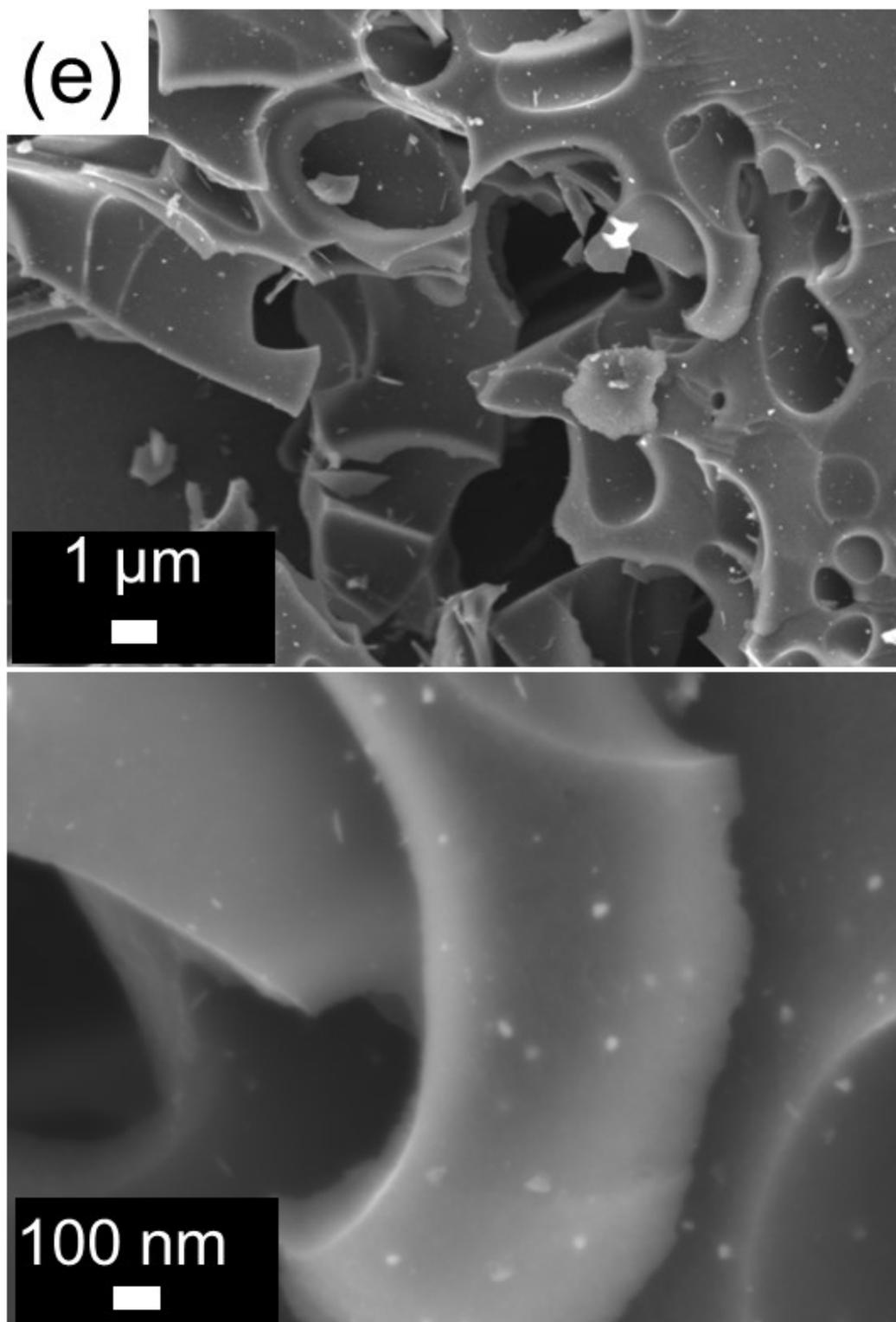


Fig. 2-6. SEM images of the catalyst prepared from (e) PAA.

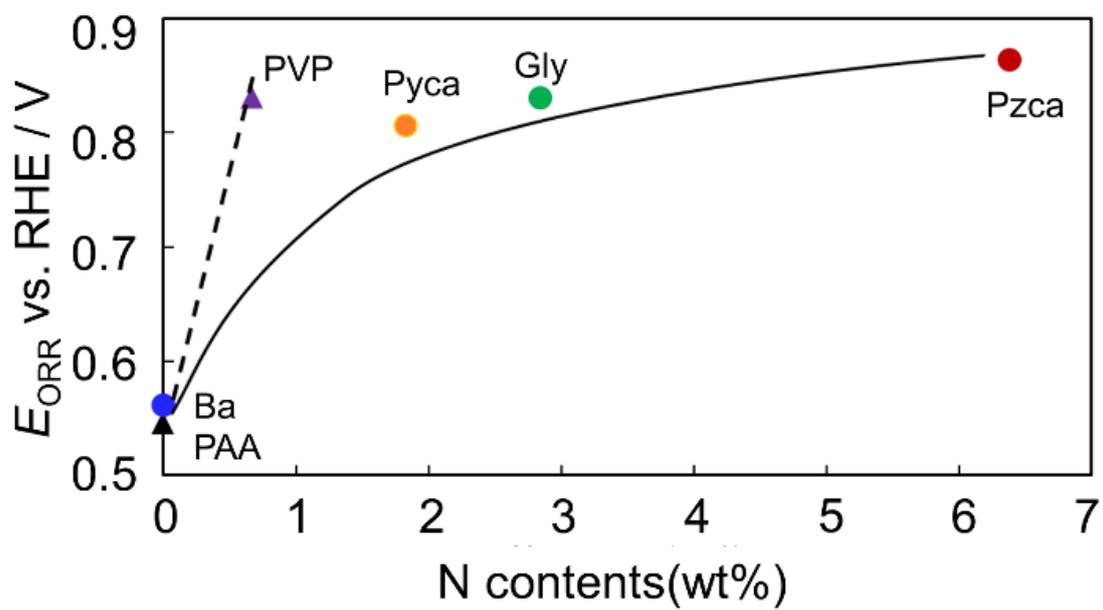


Fig. 2-7. Relationship between nitrogen contents of catalysts and ORR onset potential(\circ : Monomer ligands and \triangle : Polymer ligands).

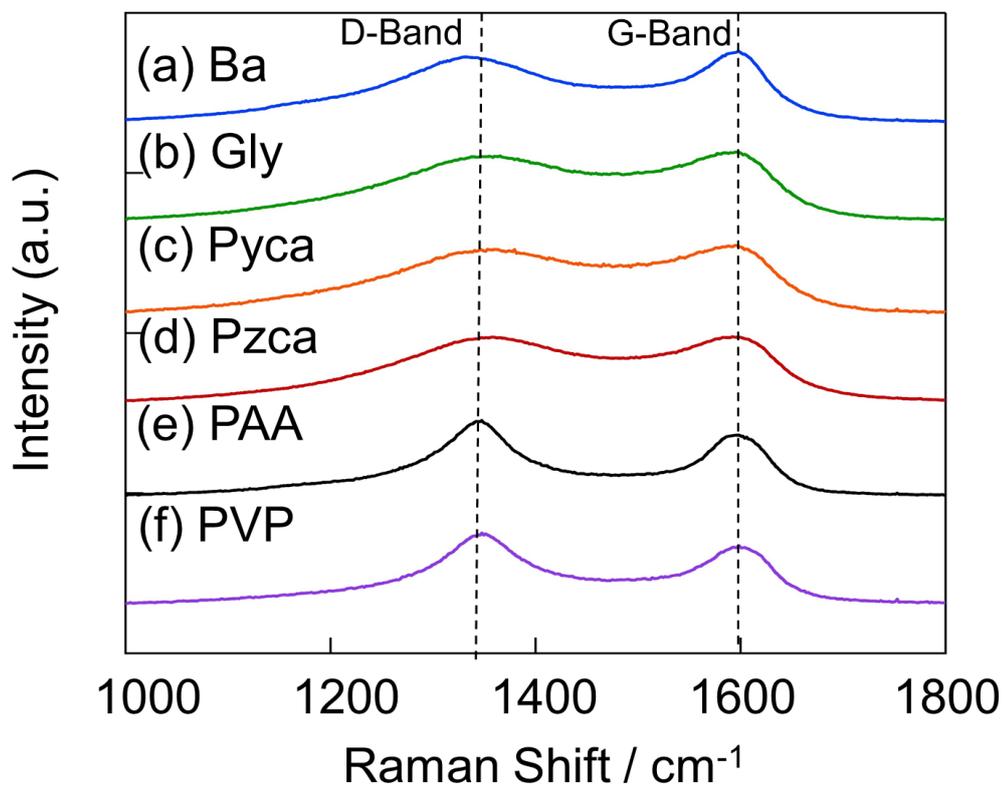


Fig.2-8. Raman spectra of the deposited carbon contained titanium-based oxides catalysts; (a)Ba, (b) Gly, (c) Pyca, (d) Pzca, (e) PAA and (f) PVP.

Table 2-1. Oxide and carbon contents calculated from TG-DTA and electric conductivity of catalysts.

	Ba	Gly	Pyca	Pzca	PAA	PVP
Oxide(wt%)	80	43	48	61	20	33
Carbon(wt%)	20	57	52	39	80	67
Conductivity /S cm ⁻¹	0.35	0.20	0.16	0.013	0.67	0.77
<i>I_D/I_G</i>	0.95	0.95	0.96	0.99	1.22	1.17

2.2. Ti 複合酸化物への Fe 及び N の添加が ORR 活性に及ぼす影響

2.2.1. 緒言

ペロブスカイト酸化物は、元素に対する選択性が高く、異なる元素をドーピングすることで電子構造を容易に制御できる[87]ため、Pt を代替する非白金カソード触媒として有望な候補の 1 つと考えられる。しかし実際には、ペロブスカイト酸化物が、PEFC 用の酸素還元触媒として検討された例はほとんどない。ペロブスカイト型酸化物である Y ドープ SrTiO₃ は、PEFC カソードにおける白金粒子の担持材料として検討され、Y ドープ SrTiO₃ が白金と強い相互作用を示し、0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中で高い安定性を示すことが明らかになった[88]。しかし、Y ドープ SrTiO₃ の ORR 活性は非常に低かった[89]。そこで我々は、酸性溶液中における SrTiO₃ の La, Ni, Co, Mn といった元素ドーピングの効果を調べたが、これらの元素のドーピングが ORR 活性を向上させる効果はみられなかった[90]。

最近、チタン酸化物の合成時に、出発物質としてピラジンカルボン酸を用いて、異元素として Fe を添加し、かつ低酸素雰囲気下での熱処理を行うことで、TiO₂ 表面への活性点の形成と、「析出カーボン」による活性点への電子伝導パスを同時に形成できることが見出された[91]。この手法は、絶縁性酸化物である TiO₂ への活性点の形成に対して、N を含んだピラジンカルボン酸を用いることの有効性を支持している。SrTiO₃ も TiO₂ と同様に、絶縁性酸化物として知られており、主に光触媒活性を向上させるために、N や Fe といった異元素のドーピングが行われている[92, 93]。また、最近では、アニオン源として F もドーピングすることで、光触媒活性の向上も図られている[94]。こういった異元素のドーピングは、酸素空孔の形成や異元素の置換に伴う結晶格子に対しての歪みを導入すると考えられ、活性点として働くと考えられる。近年、カチオンのドーピングのみならず、

アニオンをドーピングした酸化物が優れた機能を持ち、「複合アニオン化合物」としても注目されている[95]。SrTiO₃ に対して、カチオンである Fe³⁺だけではなく、アニオンとして N³⁻や F⁻もドーピングすることで、酸素還元触媒としての機能が発現することも期待できる。

そこで、本研究では、Ti系ペロブスカイト酸化物である SrTiO₃に注目し、ピラジニカルボン酸を用いた触媒合成法を適用し、かつ異元素として Fe や F を添加した SrTiO₃の合成を試み、その酸素還元触媒能の向上を目指した検討を行った。また、出発物質が ORR 活性に与える影響を検討するため、有機骨格が C と O のみから構成されており、N や Fe を一切含まない物質であるシュウ酸をベースにした前駆体を用いて SrTiO₃を合成し、ピラジニカルボン酸を用いて合成した SrTiO₃との ORR 活性の比較を行った。

2.2.2. 実験方法

触媒作製法

エタノール(50 cm³,富士フィルム和光純薬株式会社)にシュウ酸(2.382 g, FLUKA)を添加し、攪拌してシュウ酸-エタノール混合物(溶液 I)を得た。次に、乳酸(9.110 g, 富士フィルム和光純薬株式会社)をエタノール(50 cm³)に添加し、チタンイソプロポキシド(3.641 cm³:12.3 mmol, シグマアルドリッチジャパン株式会社)を乳酸-エタノール混合物に添加し、10 分間超音波処理した。続いて、乳酸-エタノール混合物に水(15 cm³)を加えて、乳酸チタン錯体溶液を得た。次に、水酸化ストロンチウム(3.269 g:12.3 mmol, シグマアルドリッチジャパン株式会社)を乳酸チタン錯体溶液に添加してチタン-ストロンチウム乳酸錯体溶液(溶液 II)を得て、エタノールで 50 cm³に希釈した。溶液 I および II をエタノール(50 cm³)中に同時添加して、一晩攪拌した。その後、混合物を濾過して沈殿

物を乾燥させて、前駆体(Oxa-SrTiO₃ 前駆体と表記)を得た。また、Fe の添加効果を検討するため、溶液 I の調製時に酢酸鉄(0.214 , 1.23 mol)を添加した Oxa-Fe-SrTiO₃ 前駆体も調製した。

2-ピラジンカルボン酸(0.993 g, 東京化成工業株式会社)を混合溶液(H₂O:23 cm³, エタノール(富士フィルム和光純薬株式会社):27 cm³, 酢酸(富士フィルム和光純薬株式会社):32 cm³, 5 wt% Nafion[®](シグマアルドリッチ株式会社):0.1 cm³)に溶解し、酢酸ストロンチウム半水和物(0.429 g:2.0 mmol, 富士フィルム和光純薬株式会社)を添加して 6 時間攪拌し、溶液 I を得た。溶液 II(4.56 cm³)は、酢酸(2.17 cm³)を溶媒として、チタンイソプロポキシド(0.59 cm³:2.0 mmol, シグマアルドリッチ株式会社)とアセチルアセトン(1.8 cm³, 富士フィルム和光純薬株式会社)を混合して調製した。次いで、溶液 II を溶液 I に添加し、混合物を 24 時間攪拌した。続いて、ロータリーエバポレーターを用いて溶液を除去したのち、60 °C で真空乾燥することで、Fe を添加しない SrTiO₃ 前駆体を得た。一方、Fe を添加した SrTiO₃ 前駆体は、Fe を添加しない前駆体と同様の手順で合成した。酢酸鉄(0.035 g:0.2 mmol)と酢酸ストロンチウム半水和物を同時に溶液 I に添加した。酢酸ストロンチウム半水和物の量は、Sr 添加比に従って調整した。Sr/Ti = 0.5 および 1.0 (それぞれ 0.215 g, 0.429 g)。溶液 I を調製した後、Fe を添加しない SrTiO₃ の前駆体と同様の条件で以下の手順を行った。安息香酸から調製した Fe 添加 SrTiO₃ は、2-ピラジンカルボン酸で合成した触媒と同様の手順を用いて合成した。安息香酸(0.976 g)を溶液 I に溶解して調製した以外は、上記の手順と同様であった。

上記の手順で得られた前駆体粉末を、2.1.節と同様に Fig. 2-9 のプロフィールに従って熱処理を行い、酸化物触媒を合成した。また、比較のために、シュウ

酸を出発物質として合成した SrTiO₃ は、Fig.2-2 の温度プロファイルを用いて大気中で熱処理した。

触媒はそれぞれ、シュウ酸を出発物質とした場合には、Oxa-SrTiO₃, Oxa-SrTiO₃(Air), Oxa-Fe-SrTiO₃, ピラジンカルボン酸を用いた場合には、Pyc-SrTiO₃, Pyc-Fe-SrTiO₃ と表記した。

電気化学測定法

2.1.節と同様の手順で電気化学測定を行い、ORR 活性評価を実施した。

キャラクタリゼーション

2.1.節と同様の手法を用いて、各種キャラクタリゼーションを実施した。

2.2.3. 結果および考察

2.2.3.1. 出発原料の異なる合成法による触媒の ORR 活性

Fig. 2-10(A) には、本研究で得られた触媒の ORR 分極曲線を示しており、ORR 電流密度は触媒の全重量で規格化した。シュウ酸を出発原料として調製した試料を Oxa-SrTiO₃, ピラジンカルボン酸を出発原料として調製し、Fe 添加した試料を Pyc-Fe-SrTiO₃, Fe を添加していない試料を Pyc-SrTiO₃ と表記した。Oxa-SrTiO₃ は、0.2 V vs. RHE 未満という非常に低い ORR 開始電位 (E_{ORR}) を示した。対照的に、Pyc-SrTiO₃ の E_{ORR} は Oxa-SrTiO₃ と比べて約 0.6 V 上昇した。本研究において合成した触媒の中で、最も高い E_{ORR} を示したのは Pyc-Fe-SrTiO₃ であり、 $E_{ORR} = 0.82$ V vs. RHE を示した。SrTiO₃ の ORR 活性は著しく低いと報告されているが、本研究において、高い E_{ORR} を持つ SrTiO₃ の合成に初めて成功した。

Fig. 2-11(A)には、これらの触媒の XRD パターンを示した。いずれの触媒の主相は SrTiO₃(PDF No.00-005-0634)として帰属された。Oxa-SrTiO₃ はほぼ単一の SrTiO₃ 相を示した一方で、Pyc-SrTiO₃ および Pyc-Fe-SrTiO₃ のいくつかのピークは、TiO₂ Brookite (PDF No. 00-016-0617), や SrF₂ (PDF No. 00-001-0644), および SrO として帰属された。

Oxa-SrTiO₃ と Pyc-SrTiO₃ の違いは、SrTiO₃ に N がドーピングされ ORR 活性点として機能し、かつ析出カーボンを利用した電子伝導パスが形成されたことで、ORR 活性が発現したと考えられる。Oxa-SrTiO₃, Pyc-SrTiO₃, Pyc-Fe-SrTiO₃ の酸化物含有量は、それぞれ 90, 64, 66 wt%であった。Oxa-SrTiO₃ の酸化物含有量は Pyc-SrTiO₃ よりも高いが、その E_{ORR} は Pyc-Fe-SrTiO₃ よりも著しく低かった。この結果は、電子伝導体から酸化物表面の活性サイトへの電子伝導パスを形成するためには、一定量のカーボンが必要であることを示している。

つまり、ピラジンカルボン酸を出発物質として酸化物を合成することで、ORR 活性が向上することが示された。これまでに、TiO₂ の合成過程でピラジンカルボン酸を利用する優位性は報告されていた[91]が、複合酸化物の合成に適用可能であることは、本研究によって初めて明らかとなった。

2.2.3.2. SrF₂ の生成と ORR 活性

ピラジンカルボン酸を用いて合成した SrTiO₃ について、Fig. 2-*に示したように、SrF₂ の副生が確認された。その原因は、Table 2-2 に示すように、SrF₂ の生成の熱力学的安定性は SrTiO₃ よりも大きいため、SrO は熱処理条件下で HF と反応して SrF₂ を生成したと考えられる。そのため、Fig. 2-11 に示すように、SrTiO₃ の形成が阻害され TiO₂ と SrO がそれぞれ生成したと推測される。

他のグループの研究によると、フッ素(F)源としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用い、低温(~500 °C)で熱処理すると F ドープペロブスカイト材料の副生成物として SrF₂が生成することが報告されている[96]。PVDF は 500 °C 以下の温度で容易に熱分解し、HF を生成することが知られている[97]が、Nafion[®]も同様に F 源として作用し、HF を生成すると推測される。我々の研究では、前駆体粉末を 300 ~ 500 °C で一定時間保持する熱処理プロセスを行っているため、Nafion[®]の熱分解により HF の生成が促進された結果、SrO と HF が反応し SrF₂ が生成したと考えている。

SrF₂ の生成過程、および SrTiO₃ の生成過程に SrF₂ が及ぼす影響を検討するため、以下の Eq.2-1, 2 の反応を仮定して、自由エネルギー計算を行った。



Eq. 2-1 で示した反応(A)の標準反応ギブスエネルギーは、熱処理温度である 100 ~ 800 °C の条件下で常に負であったが、Eq. 2-2 の反応(B)の標準反応ギブスエネルギーは、100 ~ 800 °C で常に正であった。これは、SrTiO₃ の生成よりも SrF₂ の生成が優位に進行しうることを示している。Fig. 2-12 には、Pyc-Fe-SrTiO₃ (0.5)と Pyc-Fe-SrTiO₃ の XRD パターンを示した。0.5 と 1.0 という異なる Sr/Ti 出発組成の両試料において、SrF₂ に由来するピークがいくつか観察された。Pyc-Fe-SrTiO₃(0.5)の SrF₂ ピークの強度は Pyc-Fe-SrTiO₃ よりも高く、SrF₂ 相が Pyc-Fe-SrTiO₃(0.5)の組成で成長したことを示している。Fig. 2-13 は、Pyc-Fe-SrTiO₃ (0.5)における SrF₂ の STEM-EDX マッピング像である。この EDX マッピングの結果からは、Sr と F が同一箇所が存在していることから、SrF₂ の形成を支持する結果といえる。つまり、F のドープを目的として添加した Nafion[®]は、

主に SrF_2 の生成に消費されたため、当初目的としていた F ドープ SrTiO_3 の生成には、ほとんど影響しなかったと考えられる。

さらに、Fig. 2-14 は、Pyc-Fe-SrTiO₃ (0.5) と Pyc-Fe-SrTiO₃ の ORR 分極曲線を示した。Pyc-Fe-SrTiO₃(0.5) の ORR 活性は Pyc-Fe-SrTiO₃ よりも低かった。また、Pyc-Fe-SrTiO₃(0.5) の XRD パターンにおける SrF_2 ピークの強度は Pyc-Fe-SrTiO₃ よりも高いが、ORR 活性は逆の傾向を示していた。これらの結果から、 SrF_2 は ORR 活性を低下させ、活性サイトとしては機能しないことが明らかとなった。

2.2.3.3. 触媒形態および析出カーボンの状態評価

析出カーボンの存在状態に関する情報を得るために、触媒粉末の SEM 観察を行った。Fig. 2-9 に Oxa-SrTiO₃, Pyc-SrTiO₃, Pyc-Fe-SrTiO₃ の SEM 像を示した。コントラストの高い白色の部分が酸化物、灰色の部分がカーボン材料 (析出カーボン) である。すべての触媒において、酸化物だけではなく副生成物として、有機配位子の熱分解に由来するアモルファス状の析出カーボンが観察された。析出カーボンは、電子伝導体から活性点への電子伝導パス形成に寄与する。触媒形態には顕著な違いが見られ、特に Pyc-Fe-SrTiO₃ では、カーボンナノチューブ (CNT) が酸化物粒子やアモルファス状の析出カーボンと接触している状態が確認された。Fig. 3-10 には、Pyc-Fe-SrTiO₃ の (A, B) TEM 観察および (C) STEM-EDX によるマッピング結果を示した。特徴的な点として、元素ドープを目的として添加した Fe を起点として CNT が成長している [98] ことが明らかになった。

Fig. 3-1(B) にはそれぞれの触媒の CV を示した。CV の大きさは擬似電気化学的表面積と正の相関があった。Oxa-SrTiO₃ の CV は非常に小さく、これは Oxa-SrTiO₃ の ECSA も、析出カーボン量が少ないために電子伝導パスが十分に形成されず、非常に小さいことを示している。一方で、Pyc-SrTiO₃ の CV は Oxa-

SrTiO₃ よりも大きかった。これは、ピラジンカルボン酸を出発物質として使用したことでカーボンの含有量が増加したことに起因している。注目すべき点として、Pyc-SrTiO₃ と Pyc-Fe-SrTiO₃ のカーボン含有量は同程度であったが、Pyc-Fe-SrTiO₃ の CV は Pyc-SrTiO₃ の約 2 倍であり、CNT の形成により Pyc-Fe-SrTiO₃ の ECSA が他よりも著しく増加することが分かった。

Fig. 3-11 には、電気二重層 C_{dl} を求めるために用いた CV を示した。触媒の電気化学的な擬似有効表面積 (ECSA) は、 C_{dl} を Eq.2-4 を用いて計算し求めた。

$$C_{dl} = \frac{\int i_{0.8\sim 1.0V}}{v} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

v : scan speed (50 mV s⁻¹ in cyclic voltammetry in N₂)

Table 3-4 に示した導電率の値は、触媒の C_{dl} とよく相関しており、特に大きな C_{dl} を示した Pyc-Fe-SrTiO₃ は CNT の形成により ECSA が大きくなったと考えられる。析出カーボンと CNT が複合化して機能することにより、Fe を添加しない場合に比べて電子伝導パスの形成が促進されたと推定する。

2.2.3.4. SrTiO₃ への N ドープの影響

次いで、SrTiO₃ 系触媒の活性サイトを特定するために、SrTiO₃ における異元素 (N, Fe) ドープの影響を調べた。Table 3-3 に、CHN 分析によって求めた触媒粉末に含まれる N の含有量を示した。Oxa-SrTiO₃ は、その前駆体であるシュウ酸錯体が N 原子を含まないため、CHN 分析によって N は検出されなかった。しかし、Pyc-SrTiO₃ と Pyc-Fe-SrTiO₃ は前駆体としてピラジンカルボン酸を用いているため、触媒粉末にも N が含まれているはずである。CHN 分析の結果、Pyc-SrTiO₃ および Pyc-Fe-SrTiO₃ はいずれも触媒粉末に N を含んでいるため、SrTiO₃ 格子に N がドープされている可能性があるかと推定した。

Fig. 2-15(B)に SrTiO₃ の 200 反射における回折ピークを示した。PDF カードで示されている SrTiO₃ と比較して、今回合成した SrTiO₃ のピークは低角側にシフトしており、ピークのシフト量は Oxa-SrTiO₃, Pyc-SrTiO₃, Pyc-Fe-SrTiO₃ の順に増大していた。Oxa-SrTiO₃ のピークは PDF カードと一致しており、Oxa-SrTiO₃ 試料中の SrTiO₃ 格子には欠陥が導入されていないことを示している。一方、Pyc-SrTiO₃ のピークは、文献値や Oxa-SrTiO₃ のピークよりも低角側にシフトしていた。このピークシフトは、ピラジニカルボン酸金属錯体を出発物質として用いたことで N が SrTiO₃ 格子にドーパされたことによるものと推定される。O²⁻と N³⁻のイオン半径は、それぞれ 1.40 と 1.46 Å であるため[99], N³⁻が O²⁻に代わって占有サイトを占めると、格子が膨張し XRD パターンが低角側にシフトする。これらの結果から、Pyc-SrTiO₃ では SrTiO₃ への N ドープが起こったと考えられる。

N ドープの効果を検討するために、安息香酸-金属錯体から調製した、Fe のみを添加した SrTiO₃ を合成した。安息香酸は、ピラジニカルボン酸と同じ芳香環を持ち、同様の有機配位子金属錯体を形成すると考えられる。本研究でも上記の触媒作製法と同様の手順で、N を含まない Fe ドープされた SrTiO₃ 触媒を得た。この試料は BA-Fe-SrTiO₃(BA は安息香酸で表される)と表記した。BA-Fe-SrTiO₃ は Fe を含むが、Pyc-SrTiO₃ や Pyc-Fe-SrTiO₃ よりも ORR 活性が低かった。このことは、SrTiO₃ への N ドープが ORR 活性の向上には必須であり、N を含んだピラジニカルボン酸を出発物質として用いることが重要と考えられる。

2.2.3.5. SrTiO₃ への Fe ドープの影響

Table 3-3 には、PDF カードの SrTiO₃ (PDF No. 00-005-0634), Oxa-SrTiO₃, Pyc-SrTiO₃, Pyc-Fe-SrTiO₃ それぞれにおける 111, 200, 220 反射の格子面間隔を示した。既に述べたように、PDF カードの SrTiO₃ とシュウ酸から合成した

Oxa-SrTiO₃ は格子面間隔にほとんど変化はなく、PDF カードと一致していた。一方で、ピラジンカルボン酸を出発物質として合成した場合、面間隔 d は増大する傾向が見られていた。

Pyc-Fe-SrTiO₃ では、Pyc-SrTiO₃ と同様に N がドーピングされたことに加えて、カチオンとして Fe のドーピングが起こったと考えられる。Sr²⁺、Ti⁴⁺、Fe³⁺ のイオン半径は、それぞれ 1.44、0.605、0.645 Å である[99]。Ti⁴⁺ を Fe³⁺ で置換することで格子が膨張しピークシフトが小さくなったと推定している。したがって、Pyc-Fe-SrTiO₃ のピークシフトは SrTiO₃ の Fe と N の両方がドーピングされた結果であると考えられる。

次いで、ラマンスペクトルの測定によって SrTiO₃ 格子への Fe ドーピングの影響を検討した。Fig. 2-20 に Pyc-SrTiO₃ と Pyc-Fe-SrTiO₃ のラマンスペクトルを示した。今回合成した Pyc-Fe-SrTiO₃ は 178 cm⁻¹ と 791 cm⁻¹ にピークを示した。Pei らは、178 cm⁻¹ と 791 cm⁻¹ のピークを、酸素空孔を有する Fe ドーピング SrTiO₃ の LO1/TO1 モードと LO4 モードとしてそれぞれ帰属しており、Fe の置換と酸素空孔の形成が同時に起こったときにピークが現れることを報告している[100]。一方、Pyc-SrTiO₃ ではこの 2 つのピークは観測されなかった。したがって、Pyc-Fe-SrTiO₃ にこの 2 つのピークが存在することは、Pyc-Fe-SrTiO₃ における Fe の置換と酸素空孔の形成が同時に進行したことを示唆している。

2.2.3.6. SrTiO₃ における格子歪みが ORR 活性に与える影響

Fe や N といった異元素のドーピングや、酸素空孔の形成は、SrTiO₃ の結晶格子に対して歪みを導入すると考えられるが、SrTiO₃ の ORR 活性点に関する知見も明らかではない。そこで、シュウ酸を出発物質として作製した Oxa-SrTiO₃ および Oxa-Fe-SrTiO₃、大気中で熱処理した Oxa-SrTiO₃(Air)、ピラジンカルボン酸

から作製した Pyc-SrTiO₃, Pyc-Fe-SrTiO₃ の 5 つの触媒に関して、結晶格子の歪みと ORR 活性の関係を検討した。

Fig. 2-21 には、シュウ酸を出発物質として作製した Oxa-SrTiO₃ および Oxa-Fe-SrTiO₃, 大気中で熱処理した Oxa-SrTiO₃(Air), ピラジンカルボン酸から作製した Pyc-SrTiO₃, Pyc-Fe-SrTiO₃ の ORR 分極曲線を示した。シュウ酸を用いて合成した場合の E_{ORR} は 0.4 V vs. RHE 以下と非常に低かった。その一方、ピラジンカルボン酸を用いて合成した触媒は、シュウ酸を用いて合成した場合に比べて高い活性を示しており、Fe の添加によってさらに活性は向上した。

結晶格子の歪みを定量化する準備として、SrTiO₃ の格子定数を計算ソフト CellCalc [101]によって算出した。また、結晶格子に導入される歪みの定量化を行うため、**格子定数の変化率(Ratio of change in lattice constant) ϵ** を定義し、歪みの導入量を簡易的に見積もった。この関係は、変化率を ϵ , ひずみのない格子定数(PDF カードで報告されている格子定数)を a , 本研究で合成した酸化物触媒の格子定数を a' とおくと、次の Eq. 2-3 の関係式が成り立つ。

$$\epsilon = a' / a \quad (\text{Eq.2-3})$$

Eq.2-3 より、格子にひずみがない場合は $\epsilon = 1$, 格子が縮小している場合には $\epsilon < 1$, 膨張している場合は $\epsilon > 1$ と表される。本研究で合成した SrTiO₃ それぞれの格子定数変化率 ϵ を Table 2-*に示した。大気中で合成した Oxa-SrTiO₃ は $\epsilon = 1$ を示しており、格子に歪みが認められなかった。その一方で、Ar ベース H₂+O₂ 雰囲気中で熱処理した場合は $\epsilon > 1$ となり、熱処理雰囲気の影響を受けて格子歪みが導入され、格子が 0.2% 程度膨張していた。Ar ベース H₂+O₂ 雰囲気中で熱処理し、かつ Fe を添加して合成した場合には、0.35%程度膨張し、歪みが導入されていた。さらに、ピラジンカルボン酸を出発物質として合成した場合も同様の傾向を示し、出発物質によらず、熱処理雰囲気と Fe の添加の影響によっ

て SrTiO₃ へ歪みが導入されていた。Ti⁴⁺と Fe³⁺のイオン半径を考慮すると、SrTiO₃の Ti⁴⁺が Fe³⁺に置換が進むと結晶格子の膨張が考えられるが、Table2-*の面間隔 d の変化もこの傾向と一致していた。そのため、Fe の添加によって Ti⁴⁺への Fe³⁺の置換が進行したと考えられる。

このようにして導入された格子歪みが ORR 活性に与える影響を調べるため、Fig.2-22 には、 ϵ に対して E_{ORR} をプロットした結果を示した。出発物質としてシュウ酸を用いた場合を△、ピラジンカルボン酸を用いた場合を○のプロットでそれぞれ表記した。Fig.2-22 より、シュウ酸を出発物質とした場合、大気中で熱処理した場合は歪みがなく、H₂+O₂ 雰囲気とした場合には、歪みが 0.2%程度導入されていたが、 E_{ORR} がわずかに上昇するのみであった。しかし、Fe の導入に伴って、 ϵ はさらに増大し E_{ORR} も上昇することが明らかとなった。この傾向は、ピラジンカルボン酸を用いた場合も同様であり、Fe 未添加の Pyc-SrTiO₃ に比べて、Fe 添加した Pyc-Fe-SrTiO₃ は、 ϵ の増大とともに E_{ORR} も上昇していた。Fe の添加は SrTiO₃ の結晶格子に対して歪みを導入するが、同時に酸素空孔も形成する。また N ドープも同様に格子を歪ませながら酸素空孔を形成すると期待される。 ϵ からは、元素ドープによる歪みと酸素空孔の形成の影響を正確に切り分けることはできないものの、 ϵ の増大に対して E_{ORR} が変化することは、Fe や N のドープによって導入された酸素空孔が活性点として働き、ORR 活性の上昇に寄与する可能性を示している。

また、Oxa-SrTiO₃ と Pyc-SrTiO₃ を比較すると、いずれも Ar ベース H₂+O₂ 雰囲気で熱処理し、格子の歪みが同程度であったにもかかわらず、いずれも E_{ORR} に大きな違いが見られていた。シュウ酸を用いたことでカーボンの含有量が 10 wt%程度であった一方、ピラジンカルボン酸を用いた場合、カーボンの含有量は 35 wt%程度であり、CV から求めた電気二重層容量も、この傾向と一致して

いた。したがって、出発物質の違いによる析出カーボン量の差が ORR 活性を主に支配した結果と考えられる。

2.2.4. 結言

本研究では、ピラジンカルボン酸金属錯体を出発原料として、低酸素分圧下で熱処理することにより、Fe, N ドープ SrTiO₃ の合成に成功した。Fe, N, F ドープ SrTiO₃ の ORR 活性は、ドープしていない SrTiO₃ よりも著しく高かった。Fe, N ドープ SrTiO₃ によって、ORR 開始電位は 0.82 V vs. RHE まで上昇することを明らかにした。さらに、配位子の熱分解に由来する析出カーボンと、Fe の添加で生成した CNT が複合化することで、活性点への電子伝導パスとして機能することがわかった。

また、本研究で合成した SrTiO₃ に関して、結晶格子の歪みの程度を示す ϵ を定義して、 E_{ORR} に対しプロットしたところ、 ϵ の増加に伴って E_{ORR} も上昇する傾向が見出された。Fe や N のドープで格子が歪むだけではなく、酸素空孔の形成にも寄与することから、この ORR 活性の向上は Fe, N のドープによって SrTiO₃ 表面に生じた酸素空孔が活性点として寄与したと考えられる。

以上より、SrTiO₃ のような絶縁性物質であっても、適切な元素ドープによる活性サイトを形成し、活性サイトへの効果的な電子伝導パスが形成することで、ORR 触媒として機能することを見出した。

参考文献

87. M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.*, **101**, 1981 (2001).
88. P. Kaur, K. Singh, *Ceram. Int.*, **46**, 5521 (2019).
89. K.-S. Lee, S. J. Yoo, Y.-C. Nah, H. S. Kim, K.-S. Park, J. W. Yun, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **15**, B61 (2012).
90. Y. Takeuchi, K. Matsuzawa, T. Nagai, K. Ikegami, Y. Kuroda, R. Monden, A. Ishihara, *Proc. 34th Fall Meetings on the Ceram. Soc. Jpn*, Sep. 1-3, Online, 49 (2021).
91. 竹内悠, 松澤幸一, 渡辺啓太, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, *燃料電池*, **22**, 80 (2023).
92. J. Xu, Y. Wei, Y. Huang, J. Wang, X. Zheng, Z. Sun, L. Fan, J. Wu, *Ceram. Int.*, **40**, 10583 (2014).
93. A. Viernstein, M. Kubicek, M. Morgenbesser, G. Walch, G. C. Brunauer, and J. Fleig, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1900196 (2019).
94. B.G. Anitha, and L. G. Devi, *Chem. Phys. Lett.*, **742**, 137138 (2020).
95. 荻野拓, *日本結晶学会誌*, **60**, 246 (2018).
96. Y. Su, Y. Tsujimoto, K. Fujii, Y. Masubuchi, H. Ohata, H. Iwai, M. Yashima, K. Yamaura, *Chem. Commun.*, **55**, 7239 (2019).
97. J. Yamashita, M. Shioya, *炭素*, **204**, 182 (2002).
98. J. A. Rodríguez-Manzo, M. Terrones, H. Terrones, H. W. Kroto, L. Sun, and F. Banhart, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 307(2007).

99. R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
100. Y. Pei, R. Zhang, Y. Song, J. Bi, W. Xu, C. Zhou, J. Duan, J. Yang, and Y. Cao, *AIP Advances*, **9**, 125302 (2019).
101. 三浦裕行, *日本結晶学会誌*, **45**, 147 (2003).

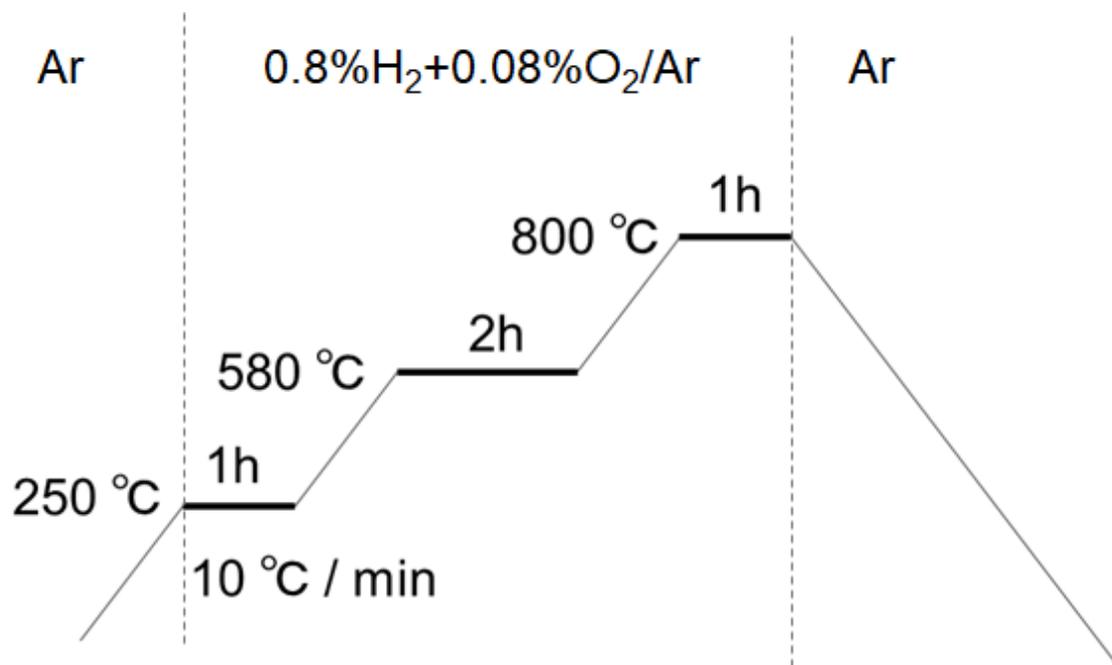


Fig. 2-9. Heat-treatment profile of Titanium oxides catalyst synthesis.

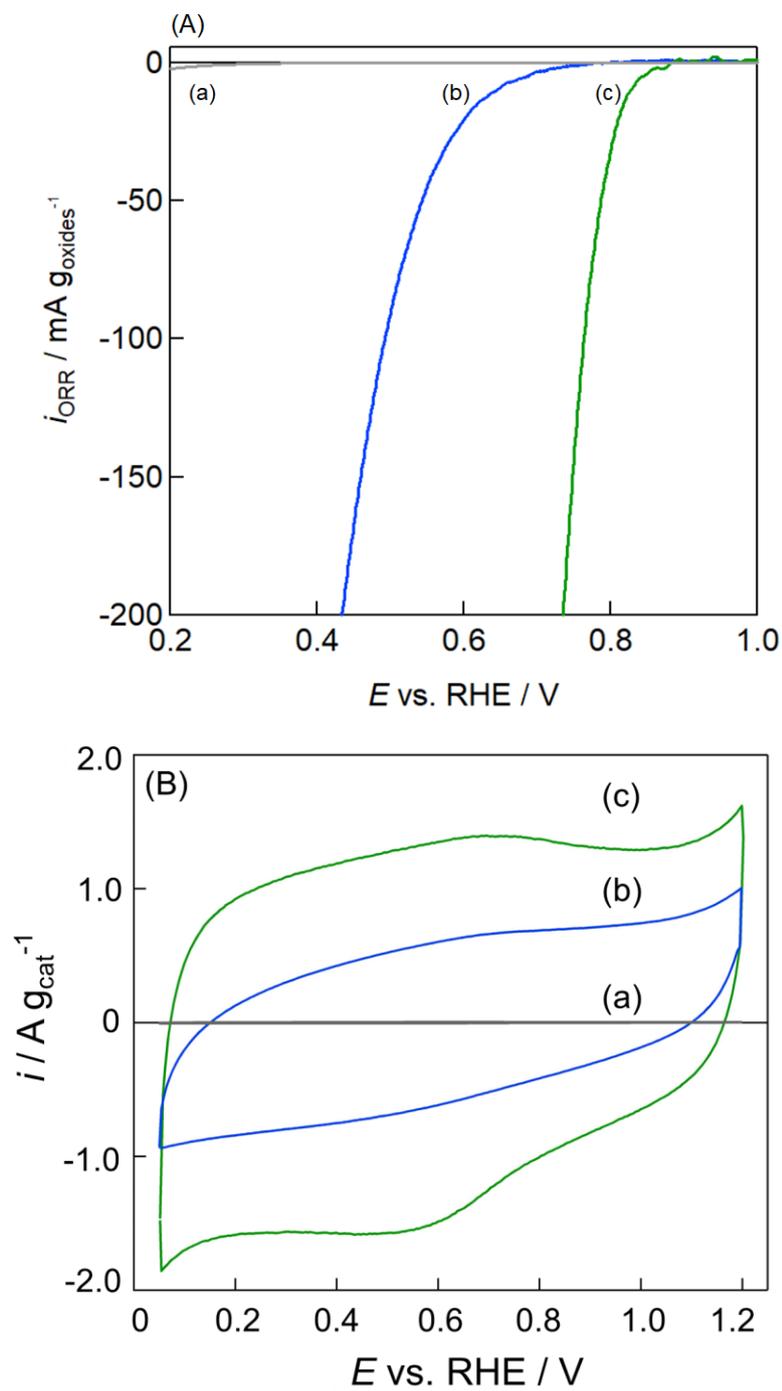


Fig. 2-10. (A) ORR polarization curves of (a) Oxa-SrTiO₃, (b) Pyc-SrTiO₃, and (c) Pyc-Fe-SrTiO₃ (the ORR currents were based on the mass of the oxides in the catalysts) and (B) Cyclic voltammograms of (a) Oxa-SrTiO₃, (b) Pyc-SrTiO₃, and (c) Pyc-Fe-SrTiO₃.

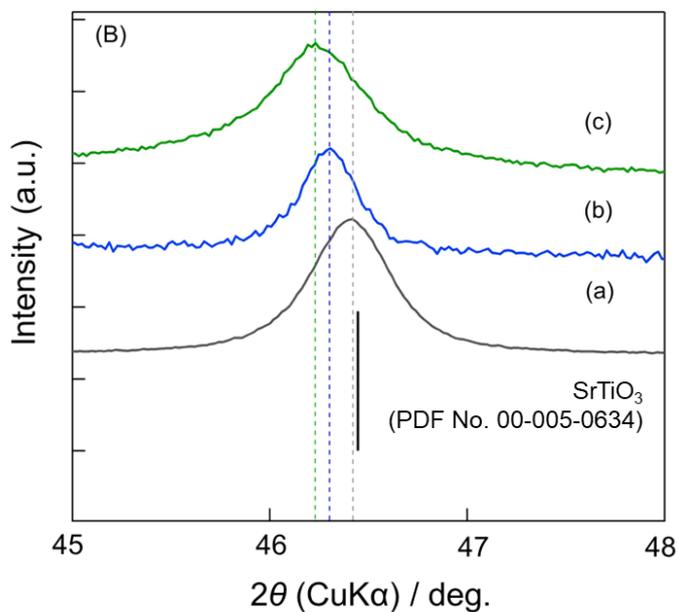
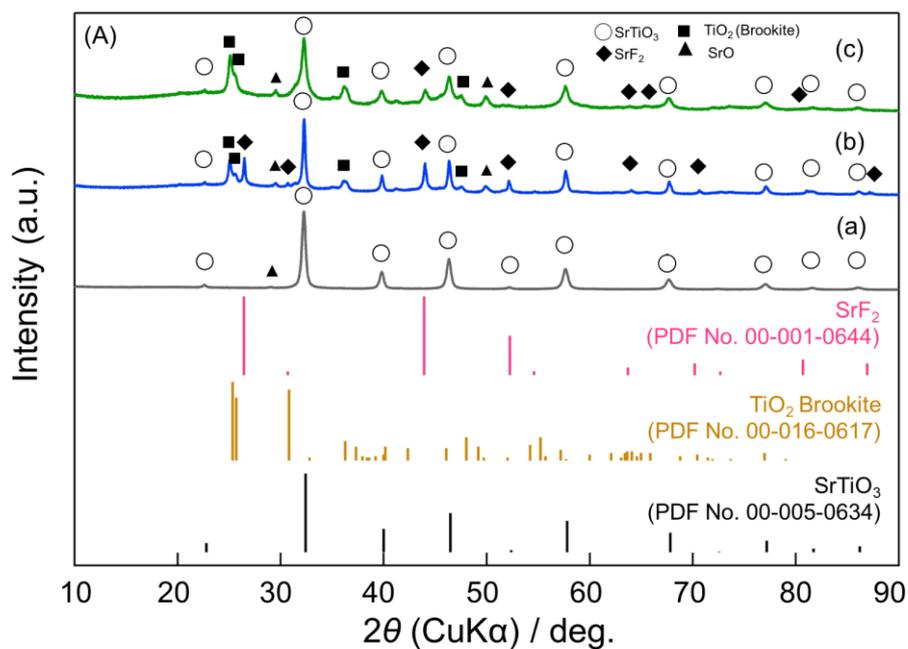
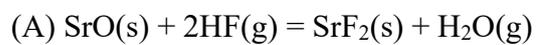


Fig. 2-11. (A) XRD patterns of (a) Oxa-SrTiO₃, (b) Pyc-SrTiO₃, and (c) Pyc-Fe-SrTiO₃; the XRD patterns of SrTiO₃ (PDF No. 00-005-0634), TiO₂ brookite (PDF No. 00-016-0617), and SrF₂ (PDF No. 00-001-0644) are provided as references. (B) XRD peaks of (a) Oxa-SrTiO₃, (b) Pyc-SrTiO₃, and (c) Pyc-Fe-SrTiO₃ at 200 of SrTiO₃ (PDF No. 00-005-0634).

Table 2-1. Standard Gibbs energy changes of the following reactions at different temperatures.



Temperature, $\theta / ^\circ\text{C}$	Standard Gibbs energy, $\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
0	-285.248
100	-272.039
200	-258.887
300	-245.819
400	-232.841
500	-219.960
600	-207.186
700	-194.535
800	-182.023
900	-169.669



Temperature, $\theta / ^\circ\text{C}$	Standard Gibbs energy, $\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
0	147.806
100	134.311
200	120.879
300	107.511
400	94.212
500	80.990
600	67.859
700	54.833
800	41.929
900	29.168

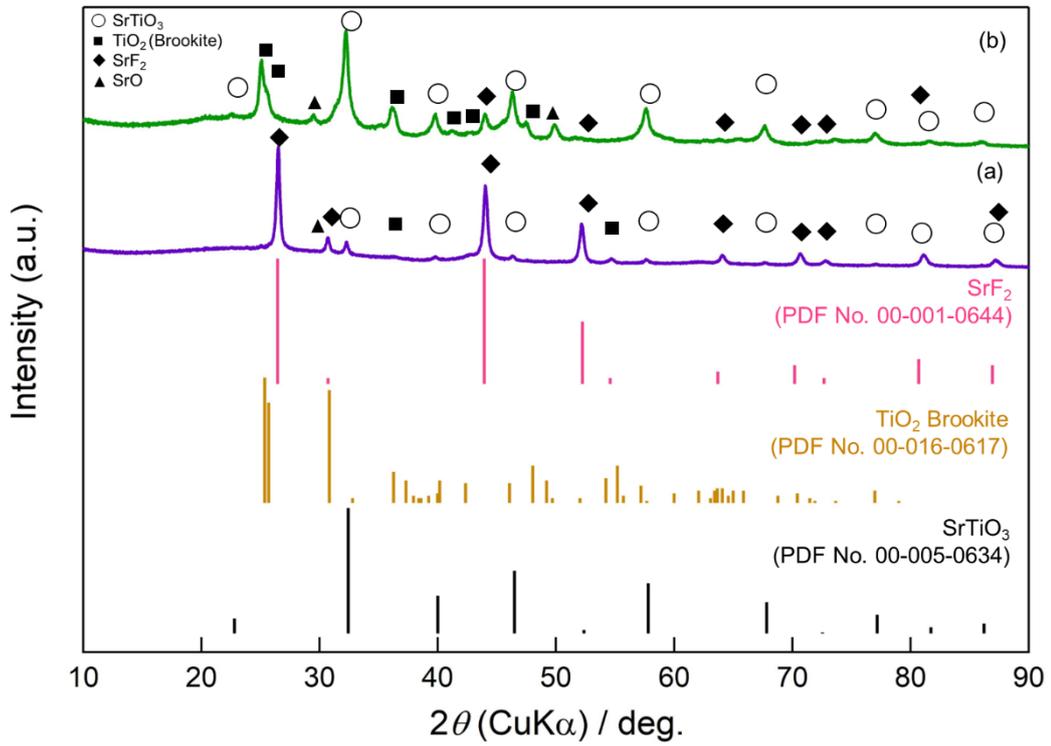


Fig. 2-12. XRD patterns of (a) Pyc-Fe-SrTiO₃ (0.5) and (b) Pyc-Fe-SrTiO₃. The SrTiO₃ (PDF No. 00-005-0634), TiO₂ brookite (PDF No. 00-016-0617), and SrF₂ (PDF No. 00-001-0644) peaks are provided as references.

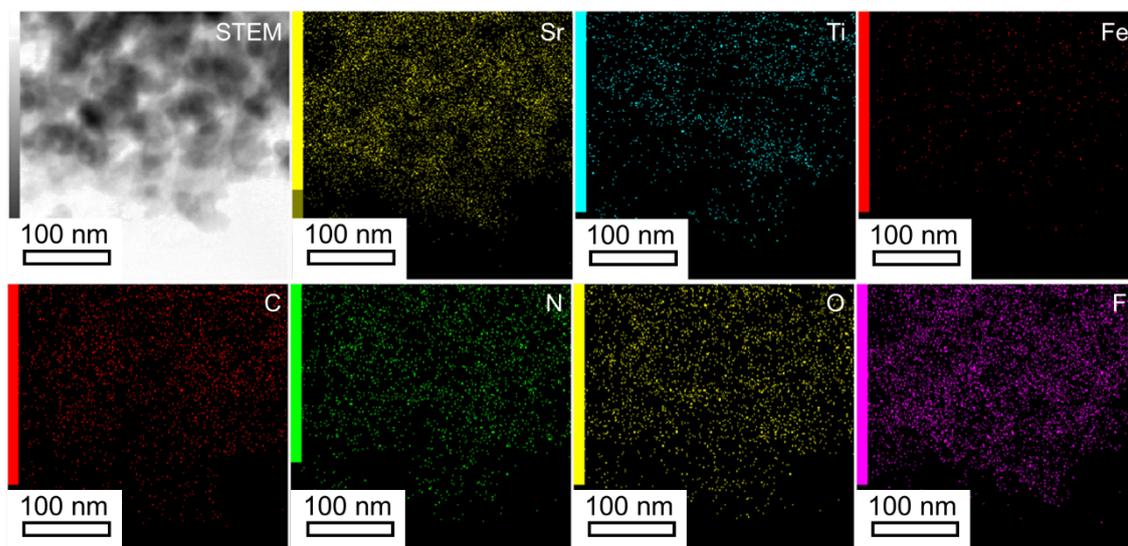


Fig. 2-13. STEM-EDX images of Pyc-Fe-SrTiO₃ (0.5).

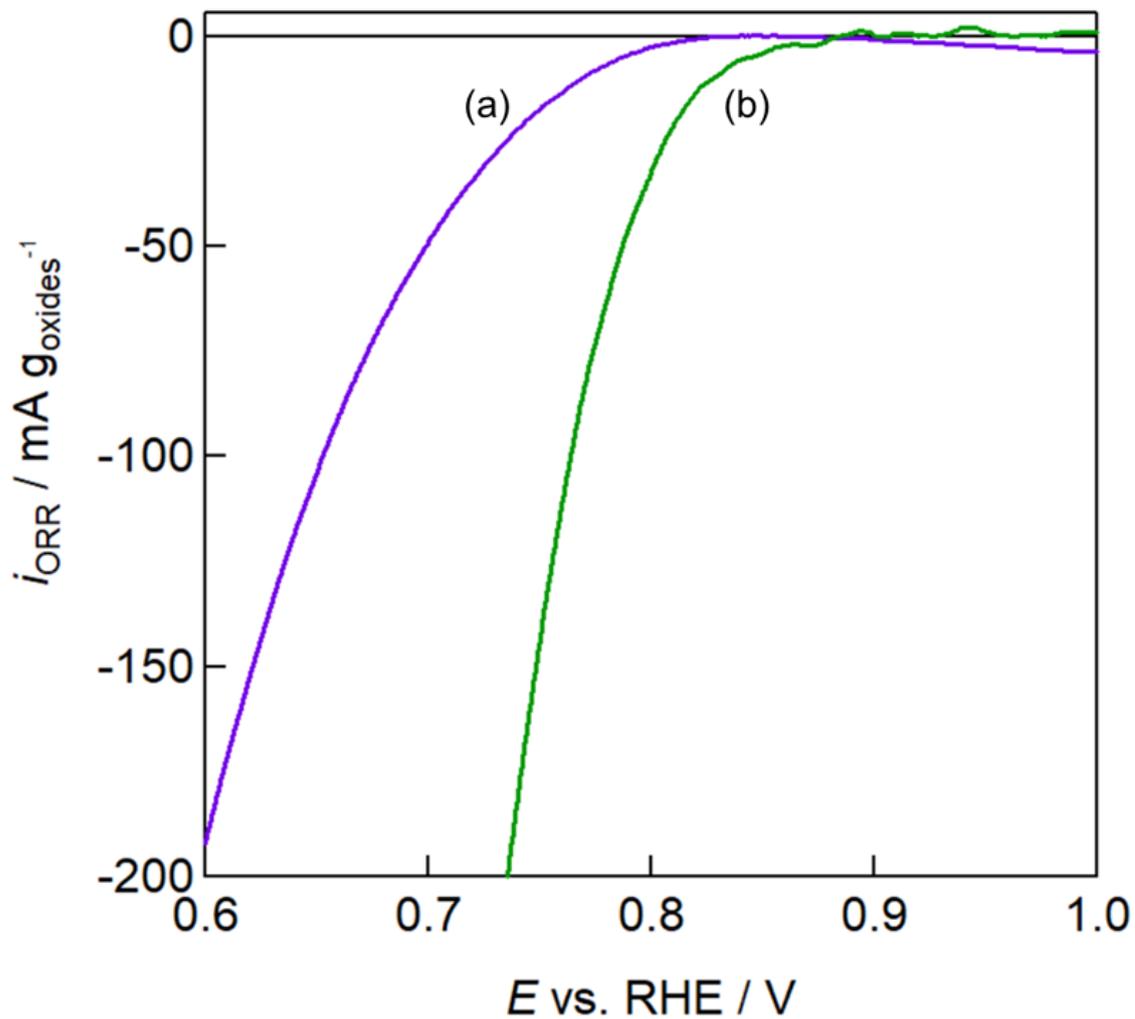


Fig. 2-14. ORR polarization curves of (a) Pyc-Fe-SrTiO₃ (0.5) and (b) Pyc-Fe-SrTiO₃. E_{ORR} currents were determined based on the mass of oxides in the catalysts.

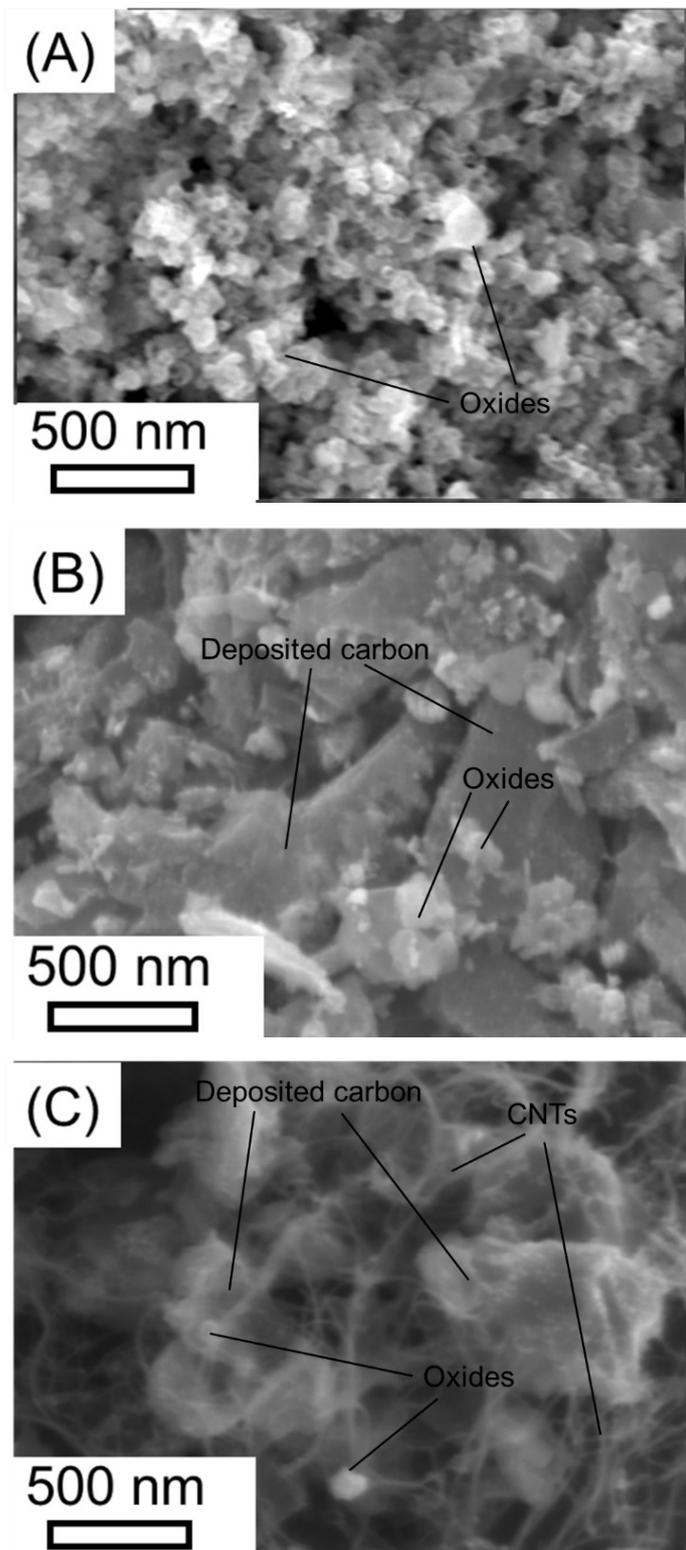


Fig. 2-15. Expansion SEM images of the catalysts: (a)Oxa-SrTiO₃, (b)Pyc-SrTiO₃, (c) Pyc-Fe-SrTiO₃.

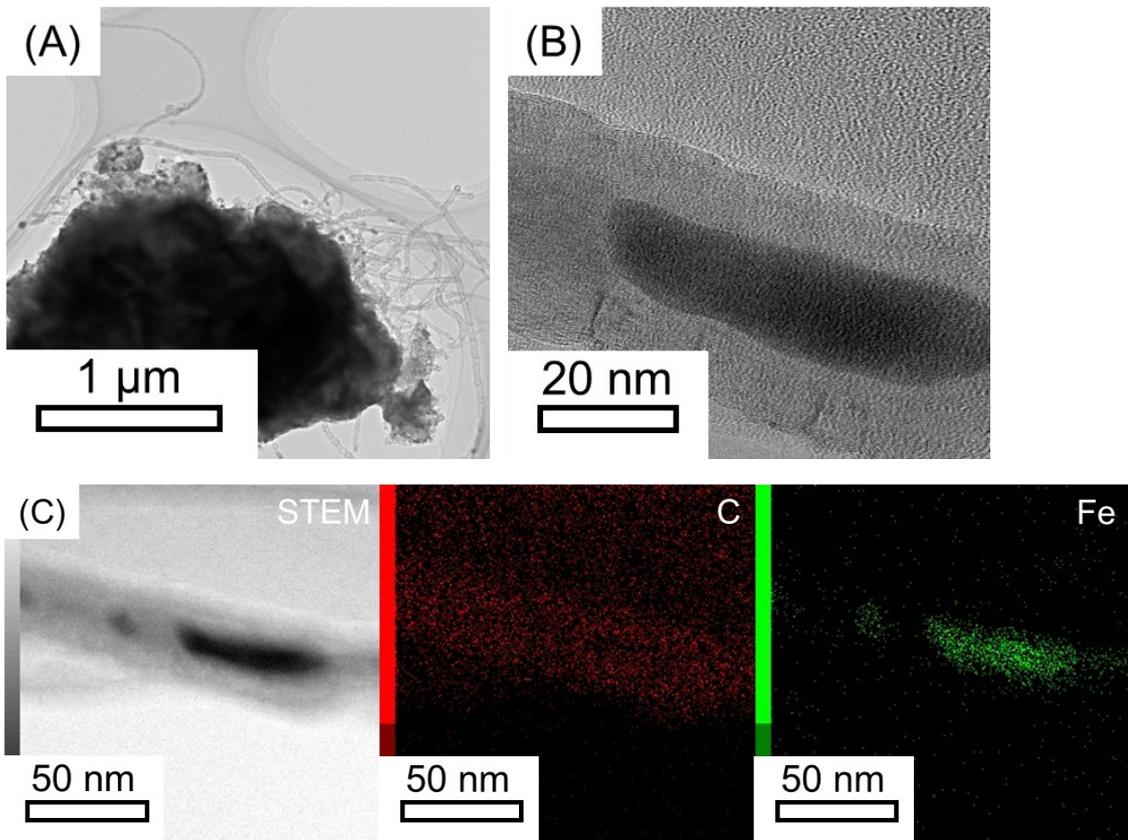


Fig. 2-16. TEM images of the CNTs in Pyc-Fe-SrTiO₃. (A) low-magnification, (B) high-resolution, and (C) STEM-EDX mapping images.

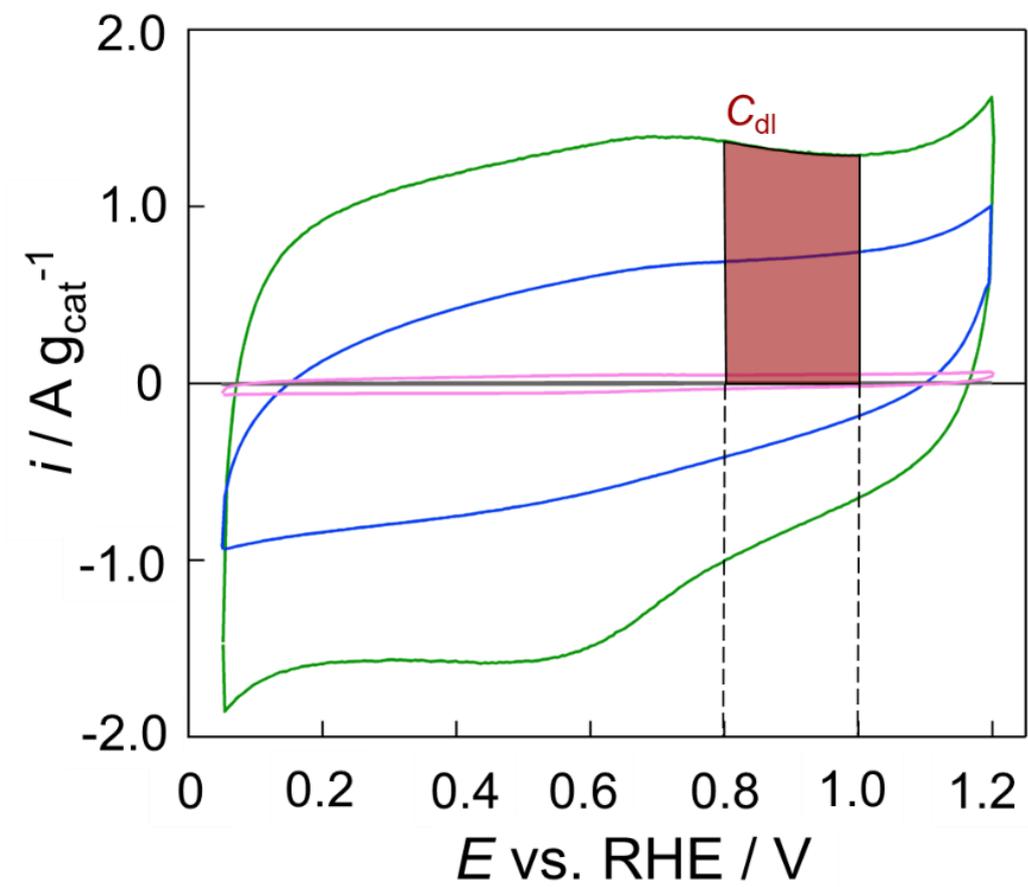


Fig. 2-17. Cyclic voltammograms of the catalysts for calculation of C_{dl} in Fig.2-10 (B).

Table 2-2. Conductivity and capacitance of electric double layers of the catalysts.

	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	$C_{\text{dl}} / \text{F g}^{-1}$
Oxa-SrTiO ₃	1.8×10^{-8}	0.1
Pyc-SrTiO ₃	2.1×10^{-2}	14
Pyc-Fe-SrTiO ₃	7.7×10^{-2}	26

Table 2-3. Contents of N in the catalysts from CHN analysis.

Sample	N contents (wt%)
BA-SrTiO ₃	-
Oxa-SrTiO ₃	-
Pyc-SrTiO ₃	5.6
Pyc-Fe-SrTiO ₃	2.0

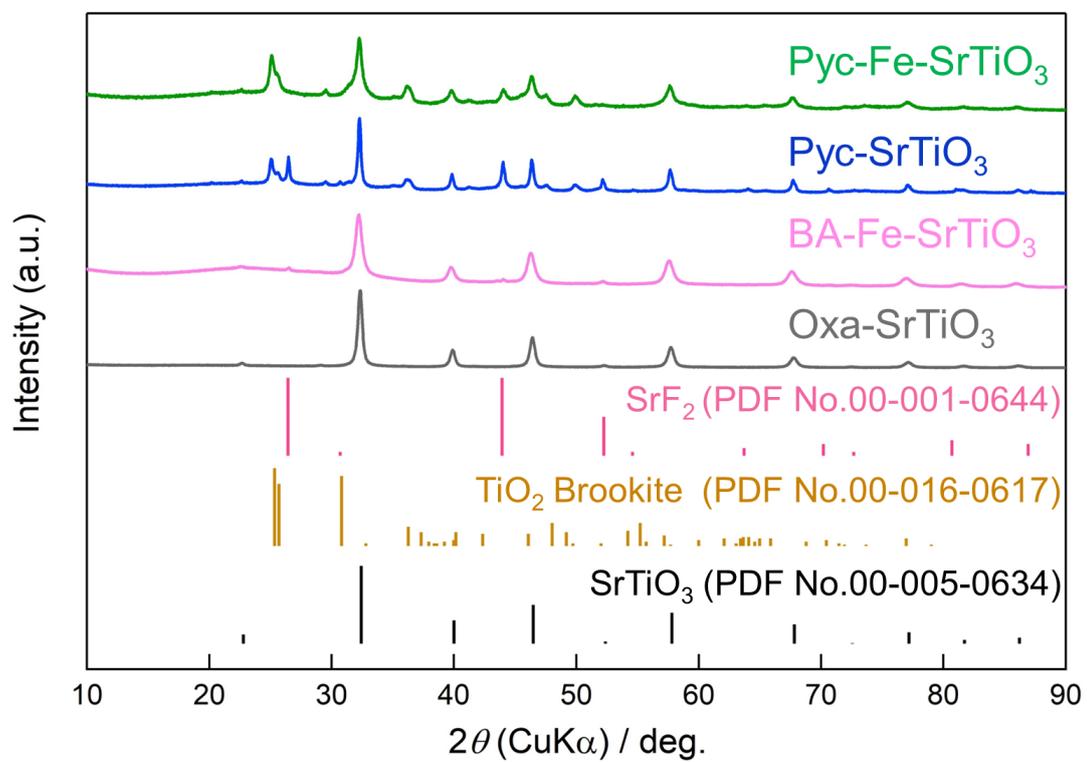


Fig. 2-18. XRD patterns of Oxa-SrTiO₃, BA-Fe-SrTiO₃, Pyc-SrTiO₃, and Pyc-Fe-SrTiO₃.

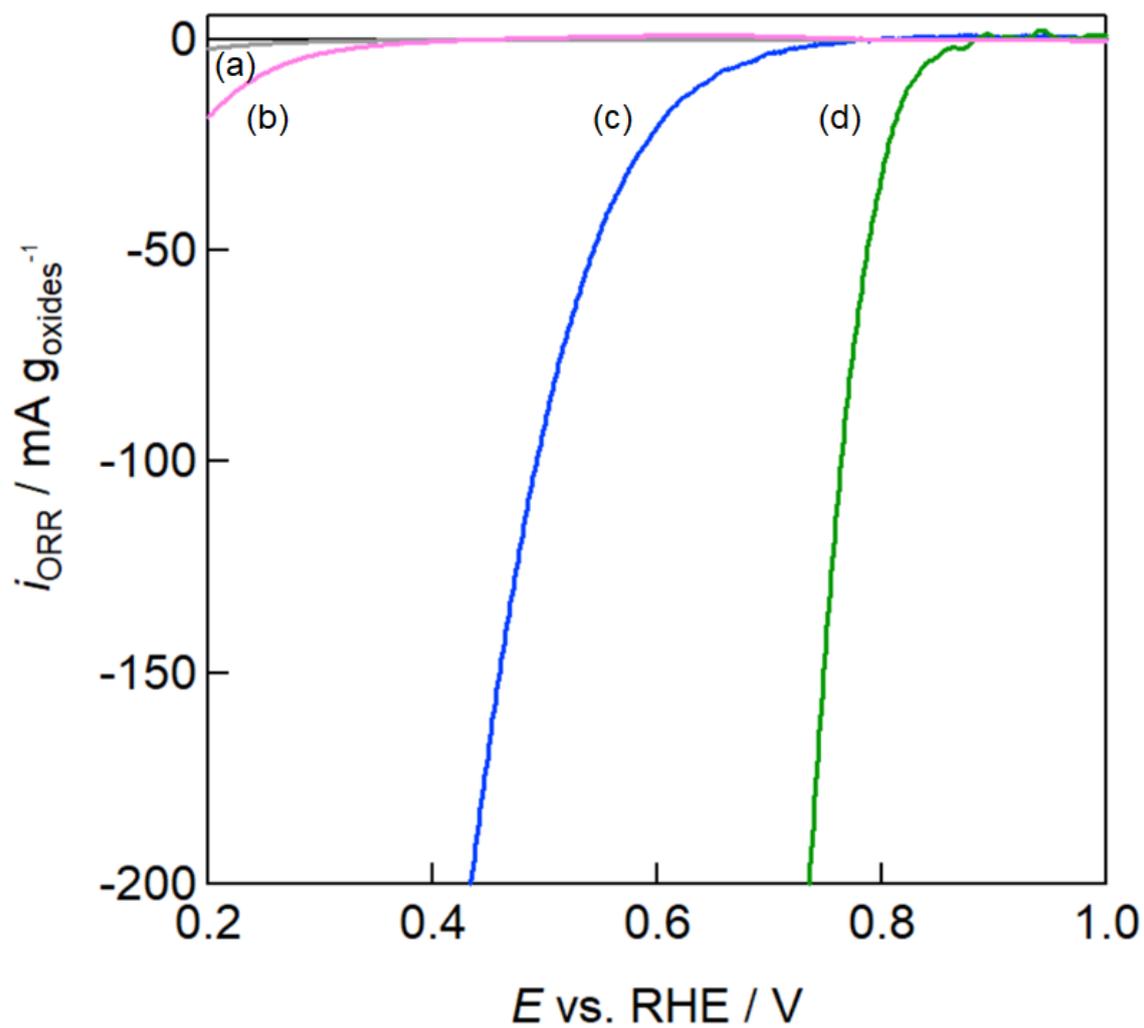


Fig. 2-19. ORR polarization curves in the catalysts: (a) Oxa-SrTiO₃ (Air), (b) BA-Fe-SrTiO₃, (c) Pyc-SrTiO₃ and (d) Pyc-Fe-SrTiO₃.

Table 2-4. Lattice spacings of the catalysts.

	SrTiO ₃ (PDF No. 00-005-0634)	Oxa-SrTiO ₃	Pyc-SrTiO ₃	Pyc-Fe-SrTiO ₃
d ₁₁₁ / nm	0.2256	0.2259	0.2267	0.2270
d ₂₀₀ / nm	0.1954	0.1955	0.1960	0.1962
d ₂₂₀ / nm	0.1384	0.1382	0.1384	0.1386

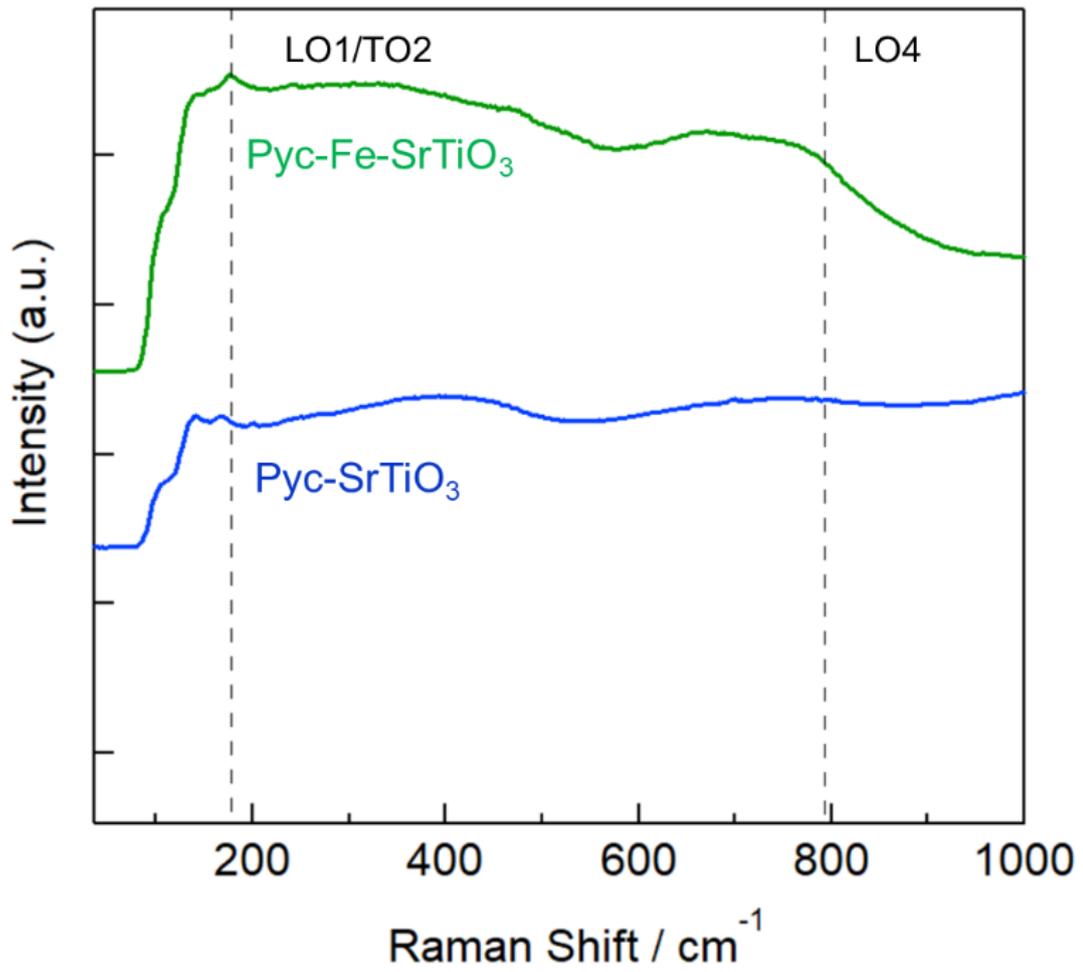


Fig. 2-20. Raman spectra of Pyc-SrTiO₃ and Pyc-Fe-SrTiO₃.

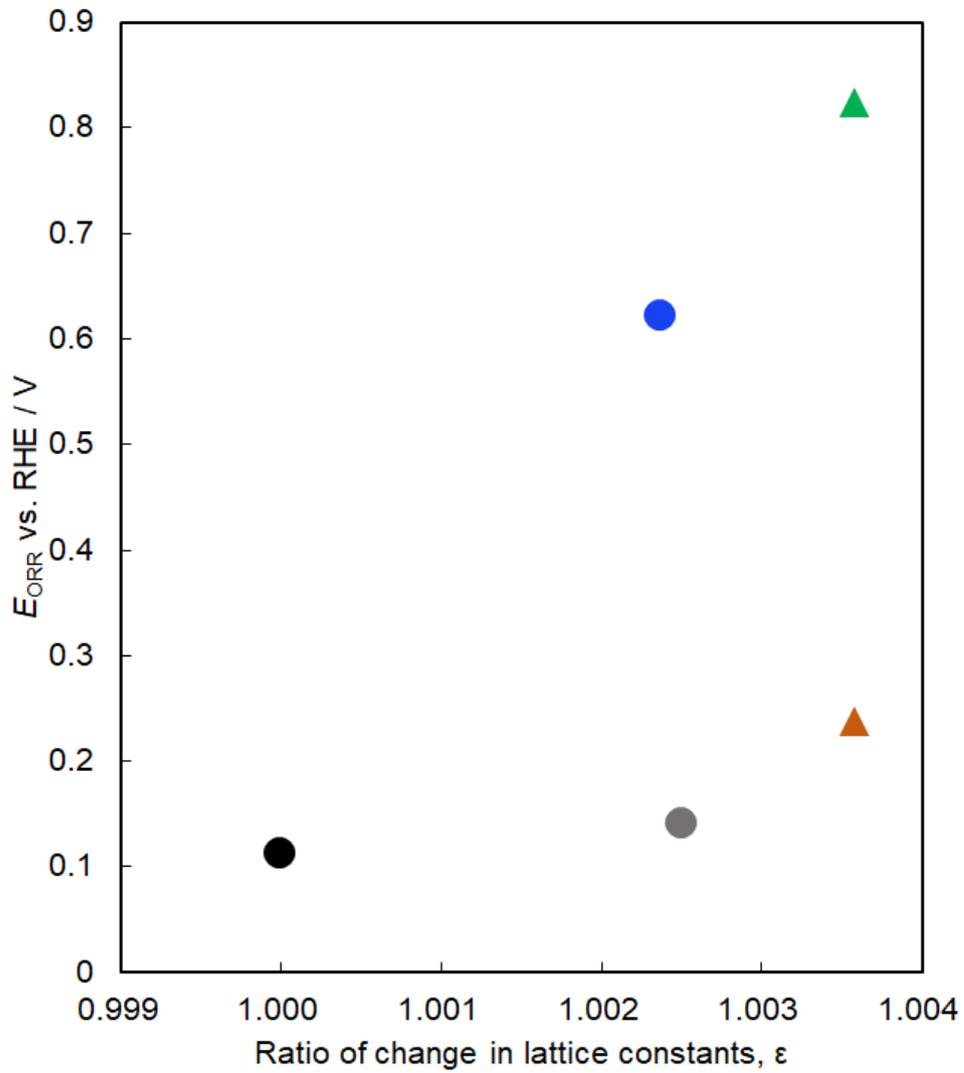


Fig. 2-22 Relationship between ration of change in lattice constants and E_{ORR} (black: Oxa-SrTiO₃ (Air), gray:Oxa-SrTiO₃, brown:Oxa-Fe-SrTiO₃, blue:Pyc-SrTiO₃, and green:Pyc-Fe-SrTiO₃).

第 3 章 Zr 酸化物への触媒合成法の応用と ORR 活性

3.1. Fe 添加が結晶相および ORR 活性に与える影響

3.1.1. 緒言

これまで、我々のグループでは Ti と同族元素である Zr を用いた酸化カソード触媒の研究も精力的に行われてきた[102-104]。その中でも、Zr 原子が中心に配位したオキシジルコニウムフタロシアニン(ZrOPc, Fig. 3-1(a))を出発物質とすることで、高い ORR 活性を有する Zr 酸化物触媒の合成に成功してきた。特に、この触媒の単セル発電性能では、0.9 V において -10 mA cm^{-2} という高い発電性能を示し、Zr 酸化物触媒も Pt 代替カソード触媒としては非常に有望である [105]。さらなる触媒能の向上には、活性点の形成と電子伝導パスの両方の視点からの触媒設計が重要である。

これまでの Zr 酸化物触媒で出発物質に用いられてきた ZrOPc は N を含み、熱処理時にこの N が ZrO_2 格子から脱離して酸素空孔を形成し、活性点として機能する[66]と考えられている。さらに、 Zr^{4+} に対して価数の異なる Fe^{3+} が導入されて生じた酸素空孔も活性点として働く [106] と報告されている。つまり、 ZrO_2 に対して酸素空孔を形成しうる元素の添加が、活性向上には有効なアプローチと考えられる。酸素空孔を形成する元素の候補としては、Fe[68,106], N[64], F[107]が考えられる。しかし、複数の元素を同時に添加した際の ORR 活性に与える影響については検討されておらず、また、そのような触媒合成手法も確立されていない。一方、第 2 章までで見出したピラジンカルボン酸を出発物質とした合成法は、Fe, N が共ドーブされた SrTiO_3 の合成と、その酸素還元活性の向上に成功している。この手法を Zr 酸化物に対しても適用できれば、N, Fe また F を同時に添加した Zr 酸化物の合成が可能となり、一層の酸素還元活性の向上が期待できる。

さらに、酸化物触媒の活性向上を図るうえでは、電子伝導パスの設計も欠かせない重要な因子の 1 つである。既報の ZrOPc を出発物質とした合成法では、フタロシアニン骨格が多数の芳香環を持つ配位子であるため、Pc 由来の析出カーボンの粒成長の進行が避けられず、直径数百 μm 程度の大きなカーボン粒子が成長していた。そのため、析出カーボンの粒成長を抑制し、かつ酸化物粒子の高分散化を目的とした導電担体の添加は必須であった。その一方で、導電担体の表面に担持される酸化物の量にも限度があり、最大でも触媒全体に対して 20 wt%程度しか酸化物を含有できないという問題点を抱えていた。つまり、出発物質に由来する析出カーボンの粒成長を抑制しつつ、触媒全体に対する酸化物含有量の増大を可能にする触媒合成法の開発が強く望まれていた。

そこで我々は、フタロシアニンに代わる出発物質として、2-ピラジンカルボン酸を用いることで、析出カーボンの粒成長の抑制と酸化物含有量の増大を同時に実現可能と考えた。Fig.3-1 には、ZrOPc および Pc の基本構造と、本研究で得られると仮定した Zr-ピラジンカルボン酸からなる錯体の構造を示した。ピラジンカルボン酸を配位子とした Zr 有機錯体 (ZrPyc と表記)の組成式は $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6\text{Zr}$ 、ZrOPc の組成式は $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{OZr}$ と記述できる。ZrPyc と ZrOPc の C と Zr の原子比(C/Zr)は、それぞれ 10 と 32 であり、この数字が小さいほど、析出カーボンの粒成長の抑制が期待できる。第 2 章までで、ピラジンカルボン酸を出発物質とした触媒合成法は、(1) 配位子由来の析出カーボンを電子パスとして利用でき、(2) 導電担体の添加を必要とせず、(3) 酸化物含有量の増大(~ 60 wt%)が可能であることが明らかにしてきた。Zr 酸化物触媒の合成時にも、同様の手法が適用できれば、さらなる ORR 活性の向上が見込まれる。

したがって本研究では、複数元素の同時添加が可能であり、かつ導電担体を添加することなく触媒合成が可能な、ピラジンカルボン酸を出発物質とした Zr

酸化物触媒の合成法の適用を検討した。本節では、Zr 酸化物触媒の合成への適用可能性と、Fe の添加が ORR 活性に与える影響を調べた。

3.1.2. 実験方法

触媒作製法

85% Zr(IV)ブトキシド(1-ブタノール溶液) (0.96 cm³:4.0 mmol,富士フィルム和光純薬株式会社)と酢酸(3.64 cm³, 富士フィルム和光純薬株式会社)をアセチルアセトン(3.0 cm³, 富士フィルム和光純薬株式会社)に添加し、溶液 A を調製した。次いで、溶液 B として、2-ピラジンカルボン酸(1.988 g, 東京化成工業株式会社)と酢酸鉄(II)(東京化成工業株式会社)を混合溶媒(H₂O:46 cm³, エタノール:54 cm³, 酢酸:64 cm³(以上 富士フィルム和光純薬株式会社), 5 wt% Nafion[®]:0.2 cm³,シグマアルドリッチジャパン株式会社)に溶解した。酢酸鉄の量は Fe の添加比で調製した。Fe/Zr の原子比は、0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 (それぞれ 0, 6.6, 13.2, 33, 49.5, 66, 132 mg)であった。溶液 A および B を調製した後、これらの溶液を混合・攪拌して、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除いたのち、60 °C で真空乾燥させることで前駆体粉末を得た。

各組成の前駆体粉末は、ロータリーキルン炉を用いて Fig.3-2 の熱処理条件に従って熱処理を実施した。Ar 雰囲気室温から 900 °C まで 20 °C min⁻¹ で昇温し、900 °C で Ar ベース 2%H₂+ 0.05%O₂ 雰囲気に切り替えて 3 時間保持した後、再び Ar 雰囲気に切り替えて、室温まで冷却した。触媒の表記は、Fe/Zr の比率で示した (例えば、Fe 添加比 0.01 の場合は Fe/Zr=0.01)のように表記した。

電気化学測定法

2.1 および 2.2 節と同様の手順で電気化学測定を行い、ORR 活性評価を実施した。

キャラクタリゼーション

2.1 および 2.2 節と同様に、結晶相評価には XRD 測定、触媒の形態観察には FE-SEM (Hitachi, SU8010)および TEM(JEOL, JEM-2100F)を用いた。

3.1.3. 結果および考察

3.1.3.1. Fe 添加量に対する ORR 活性の影響

Fig. 3-3 には、本研究において合成した Fe/Zr = 0~0.2 の触媒の ORR 分極曲線を示した。Fe の添加量の増大とともに ORR 活性は向上する傾向を示し、Fe/Zr=0.1 の場合に最も高い開始電位 0.92 V vs. RHE を示した。この結果を基に、Fig.3-4 に Fe 添加量に対する ORR 開始電位 (E_{ORR})の変化の傾向をプロットした。Fe/Zr=0~0.1 の組成範囲で、 E_{ORR} の変化の傾向はおおむね上昇傾向であったものの、Fe/Zr=0.05 において E_{ORR} が減少したのち、再び Fe/Zr=0.1 まで上昇し、Fe/Zr=0.2 で再度減少する複雑な挙動を示した。これらの結果から、Zr 酸化物への Fe 添加は、ORR 活性の向上に有効であり、ORR 開始電位は Fe/Zr に対する依存性を持つことが明らかとなった。

3.1.3.2. 先行研究との ORR 活性の比較

Fig. 3-4 に、我々が合成した Fe/Zr=0.01, 0.1 の触媒および、既報[66, 105, 106] の Zr 酸化物触媒の ORR 分極曲線を示した。Fe/Zr=0.1 (Fig. 2(e)) は、これら比較した触媒の中でも最も高い ORR 活性を示した。我々が合成した Fe/Zr=0.01 と Madkikar らによる Fe_{0.07}Zr_{0.93}O_{1.97}/KB_{graph} [106]は同様の ORR 活性を示した。

ORR 開始電位 E_{ORR} で比較すると、先行研究の ZrO_x/MWCNT[66]が 0.89 V, ZrO_xN_y/MWCNT[105]が 0.91 V であるのに対し、本研究において合成した Fe/Zr=0.1 の触媒は 0.92 V vs. RHE を示し、Zr 酸化物触媒で最も高い開始電位を示した。本研究で合成した Fe 添加 ZrO_x の ORR 活性は、Fe/Zr = 0.1 まで上昇した一方で、Madkikar らによる触媒は、Fe 添加量の増加とともに低下していく傾向が見られた[7]。

本研究の触媒が先行研究に比べて高活性であった理由を、出発物質と添加元素の観点から検討した。先行研究[66, 105, 106]の触媒の合成時に用いた出発物質は、オキシジルコニウムフタロシアニン(ZrOPc)である一方、本研究はピラジンカルボン酸による Zr 錯体(Zr-Pyc)を用いた。既に述べたように、ZrOPc と Zr-Pyc は Zr 原子に対するカーボンの原子数が異なっており、Zr-Pyc を用いた合成時には導電担体を添加する必要がない。そのため、Zr-Pyc を出発物質とした場合、酸化物粒子の成長が進んで酸化物の表面積は減少すると考えられる一方、Fe ドープした Madkikar らの触媒に比べて高活性であり、かつ ZrO_x/MWCNT の触媒と同程度の活性を示していた。この結果は、触媒活性が酸化物の表面積だけに依らず、表面に形成した活性点の質を反映していると考えられる。

また、先行研究では N および Fe を添加して触媒を合成した一方、本研究では、N, Feに加えて F を添加した触媒合成を行った。先行研究と本研究では結晶相が明らかに異なっており、先行研究は Tetragonal 相、本研究は Monoclinic 相

が優位に成長していた。これは、F の添加により Monoclinic 相の成長が進んだ効果と考えている。また、添加した Fe および N は、Monoclinic 相の表面に酸素空孔を形成すると推定しており、この酸素空孔が活性点として機能した結果、先行研究に比べて優れた活性を示したと考えている。Zr 酸化物の ORR 活性や結晶相に対して F の添加が与える影響については、続く 3.2 節でさらに検討する。

3.1.3.3. 結晶相と ORR 活性の関係

Fig. 3-5 に、(a)Fe/Zr=0.01, (b)ZrO_x/MWCNT, (c)Fe/Zr=0.1 の XRD パターンをそれぞれ示した。ZrO_x/MWCNT の XRD パターンは、主に Tetragonal 相(*t*-ZrO₂, PDF No. 00-050-1089) として帰属された。しかし、Fe/Zr=0.01 と 0.1 は、結晶相やピーク幅が既報の結晶相と異なっており、特に、Fe/Zr=0.1 は、主相が Monoclinic 相 (*m*-ZrO₂, PDF No. 00-037-1484) として帰属された。Fe/Zr=0.01 は、Tetragonal, Cubic および Monoclinic 相による混相となっていた。さらに、ピーク幅は非常に鋭くなっていたことから、粒子の成長が進行していることが推測された。

その一方で、Fe_{0.07}Zr_{0.93}O_{1.97}/KB_{graph} [106]や ZrO_xN_y/MWCNT[105]など既報の触媒の XRD パターンは、主に Tetragonal 相として帰属された。これらの結果では、先行研究で作製した触媒の主相は Tetragonal 相であり、この表面に酸素空孔が存在し、活性点が形成されている可能性がある。しかし、本研究の合成法を用いて作製した Fe/Zr=0.01, 0.1 の主相は *m*-ZrO₂ であった。

Fig. 3-6 に、本研究で合成した Fe/Zr=0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.075, 0.1 および 0.2 の各触媒の XRD パターンを示した。いずれの触媒も *m*-ZrO₂ の生成が見られる一方で、Fe 添加比が低い場合には Tetragonal 相のピークが見られている。ま

た、Fe/Zr=0.1の主相は Monoclinic 相であり、Tetragonal 相がごくわずかしか存在しないにも関わらず、Fe 添加量が多い Fe/Zr = 0.2 では Tetragonal 相に帰属されるピークが見られた。この結晶相の変化は、Fe 添加による Monoclinic-Tetragonal 相転移の進行を示唆するものである。一般的に、ZrO₂ 多形の Monoclinic-Tetragonal 相転移は、酸素空孔量の増大によって生じる[108]と報告されており、Fe/Zr=0.2 で Tetragonal 相の成長に十分な量の酸素空孔が導入されたことに起因すると考えられる。

Fe 添加量に伴う結晶相変化の詳細は今後の検討の余地があるものの、Fe 添加量の増大に伴って *m*-ZrO₂ が成長し、かつ Monoclinic 相の表面に良質な活性点を形成したと推測される。

3.1.3.4. 触媒形態と ORR 活性の関係

Fig. 3-7 には、(a)Fe_{0.07}Zr_{0.93}O_{1.97}/KB_{graph}[106]、(b)ZrO_x/MWCNT[66] (c) ZrO_xN_y/MWCNT [105]、(d)Fe/Zr=0.1 の TEM 像を示した。画像のうち、濃い灰色の領域が酸化物に対応し、薄い灰色の領域は析出カーボンおよびカーボン担体を示している。これらの TEM 像は、各試料で酸化物の粒径と分布が異なることをはっきりと示しており、それぞれの酸化物の粒子径は、(a)約 24 nm、(b)約 5 nm、(c)約 20 nm と推定される。その一方で、(d)Fe/Zr=0.1 の粒子径は、数十～200 nm 程度であった。Fe/Zr=0.1 は炭素担体を含んでおらず、ピラジンカルボン酸は、Pc に比べて小さいため、熱処理によって酸化物粒子の成長が進む可能性がある。

さらに、Fig. 3-8 (d)と Fig. 3-9(a)には Fe/Zr=0.1 の低倍率の TEM 像、Fig. 3-9(b)は析出カーボンの TEM 像を示した。このとき、酸化物と析出カーボンが共存した状態にあり、酸化物粒子の一部が析出カーボンに接触していることから、

析出カーボンが $m\text{-ZrO}_2$ の表面に存在する活性点への電子供給パスとして機能している可能性が示唆された。Fig. 3-8(d)の画像からは、析出カーボンがアモルファス状態にあると考えられる。Fig. 3-10 には、 $\text{Fe}_{0.1}\text{-ZrO}_x$ における析出カーボンのラマンスペクトルを示した。このスペクトルからは、グラファイトなカーボンに由来する G バンドと、欠陥の多いカーボンに由来する D バンドがどちらも同程度のピーク強度で確認された。TEM 観察結果と併せると、析出カーボンはアモルファス構造を取りつつもグラファイト化することで電気伝導性を有していると考えられる。

3.1.3.5. 酸化物含有量と ORR 活性

Table 3-1 に、本研究で合成した触媒($\text{F/Zr}=0.17$ かつ $\text{Fe/Zr}=0\sim 0.2$)と、既報の触媒の酸化物および炭素の含有量を示した。酸化物の含有量は、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ において大気下で析出カーボンを燃焼させることによって求めた。既報の触媒の酸化物含有量は、触媒の全質量に対し最大で 25 wt%未満であったが、 $\text{Fe/Zr}=0.1$ の酸化物の含有量は、約 60 wt%であった。この原因として、既報の触媒では導電担体を用いていたが、本研究では導電担体を添加することなく触媒合成を行った効果であると考えられる。つまり、本研究で適用した手法により、触媒全体質量に占める酸化物の含有量を約 3 倍程度に増加させることに成功した。この結果は、これまでの Zr 酸化物触媒の合成において画期的な成果である。

また、興味深いことに、Fe の添加量が異なる $\text{Fe/Zr}=0\sim 0.2$ のいずれの触媒も、酸化物の含有量はおおむね 60 wt%程度であったことから、Fig.3-3 に見られた添加量に応じた触媒活性の変化は、酸化物の表面に形成した活性点の差に起因すると考えられる。

Fig. 3-11 に、触媒中の酸化物の重量で規格化した ORR 分極曲線を示した (単位は "mA g_{oxide}⁻¹" と表記した)。酸化物の質量に基づく ORR 活性は、Fe/Zr=0.01, Fe_{0.07}Zr_{0.93}O_{1.97}/KB_{graph}, ZrO_x/MWCNT, Fe/Zr=0.1, ZrO_xN_y/MWCNT の順に向上した。この原因は、粒子径の違いに起因する酸化物の表面積の影響によるものと考えられる。特に、ZrO_xN_y/MWCNT の酸化物質量に基づく ORR 電流は、粒子径が小さいため、Fe/Zr=0.1 よりも大きく、酸化物含有量で規格化した場合にはほぼ同程度の活性を示していた。配位子としてピラジンカルボン酸を用いることは、大幅な酸化物含有量の増大に効果的である一方で、酸化物の粒成長を抑制することはできなかった。

一般に、活性点を有する酸化物粒子は、有効に機能する活性点の量を増やすために、導電担体を用いて微細な酸化物粒子をかつ高分散させる必要がある。しかし、Fe/Zr=0.1 は数十~200 nm の大きな酸化物粒子であり、かつ導電担体を添加していないにもかかわらず、既報の Zr 酸化物触媒と比較しても非常に優れた活性を示した。この理由として、(1)*m*-ZrO₂ 相に Fe を添加することで良質な活性点の形成が進み、かつ(2)酸化物表面の活性点と析出カーボンが接触することで適切な電子伝導パスの形成が進行したことによるものと考えられる。

3.1.4. 結言

本節では、2章で得られた触媒合成手法を Zr に適用し、Fe 添加 Zr 酸化物の合成と ORR 活性の評価を行った。特に、Fe 添加が Zr 酸化物の結晶相と ORR 活性点の形成に与える効果を検討した。この触媒では、Fe 添加量と ORR 開始電位の間には相関関係が見られ、特に Fe/Zr=0.1 の組成において、既報の Zr 酸化物触媒系を上回る、0.92 V vs. RHE の ORR 開始電位を示すことを新たに見出した。この触媒の主な結晶相は Monoclinic 相であり、その粒子径は約 100 nm 程度と大きいにも関わらず、高い ORR 活性を示した。この原因として、Fe を添加した Monoclinic 相の表面に良質な活性点が形成したことが推定される。さらに特徴的な点として、本章で合成した Zr 酸化物触媒は、先行研究に比べ、約 3 倍の酸化物含有量の増加に成功した。また、本手法により、導電担体を添加することなく、配位子の熱分解で生成した析出カーボンが、電子伝導パスとして有効に機能することを実証した。Fig. 3-12 には本節で得られた知見と、既報の研究で得られている Pt 系の触媒活性を比較した分極曲線を示した。本研究で得られた触媒は、既に Fig.3-4 で示した通り、既報の Zr 酸化物触媒に対して高活性である一方で、Pt 系触媒に対して、 $E_{\text{ORR}}=0.92$ V vs. RHE においては 1 万倍以下の ORR 電流値しか取り出せておらず、まだ Pt 系触媒には遠く及んでいない。

しかしながら、本研究で見出した Zr 酸化物触媒は、出発物質にピラジンカルボン酸を用いたことで、Fe や N, F といった複数の元素を同時に添加することが可能となり、良質な活性点を形成しうる結晶相を見出すことができた点で価値があると考えられる。

参考文献

102. K. Suito, A. Ishihara, M. Arao, M. Matsumoto, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *ECS Trans.*, **50(2)**, 1777 (2012).
103. S. Yin, A. Ishihara, M. Arao, M. Matsumoto, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *ECS Trans.*, **58(1)**, 1489 (2013).
104. Y. Okada, A. Ishihara, M. Arao, M. Matsumoto, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F959 (2015).
105. M. Chisaka, A. Ishihara, H. Morioka, T. Nagai, S. Yin, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *ACS Omega*, **2**, 678 (2017).
106. P. Madkikar, T. Mittermeier, H. A. Gasteiger, and M. Piana, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F831 (2017).
107. Q. Chen, W. Yang, J. Zhu, L. Fu, Deyi Li, and L. Zhou, *J. Mat. Sci.*, **30**, 701 (2019).
108. S. Shukla and S. Seal, *Int. Mat. Rev.*, **50**, 1 (2005)

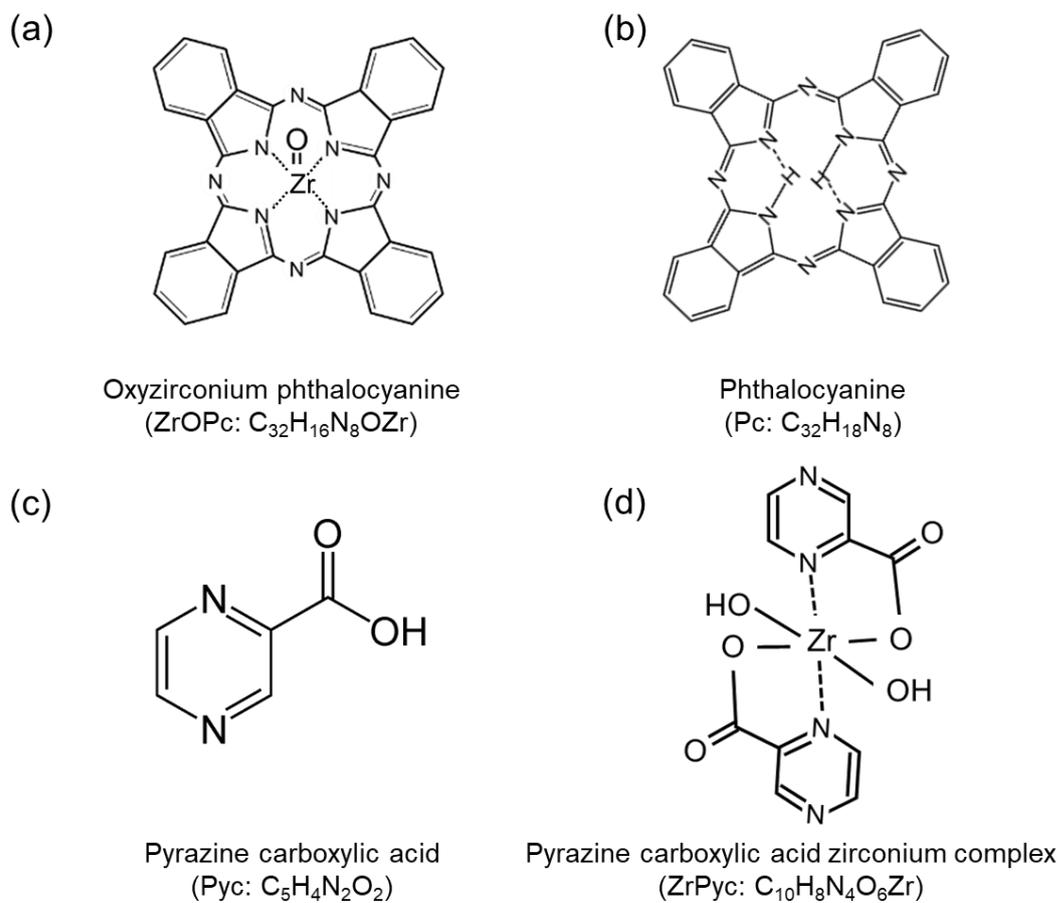


Fig. 3-1. Structural formula of ligands and organometallic complexes, (a) Oxyzirconium phthalocyanine (ZrOPc), (b) Phthalocyanine (Pc), (c) Pyrazine carboxylic acid-Zirconium complex (ZrPyc), (d) Pyrazine carboxylic acid (Pyc).

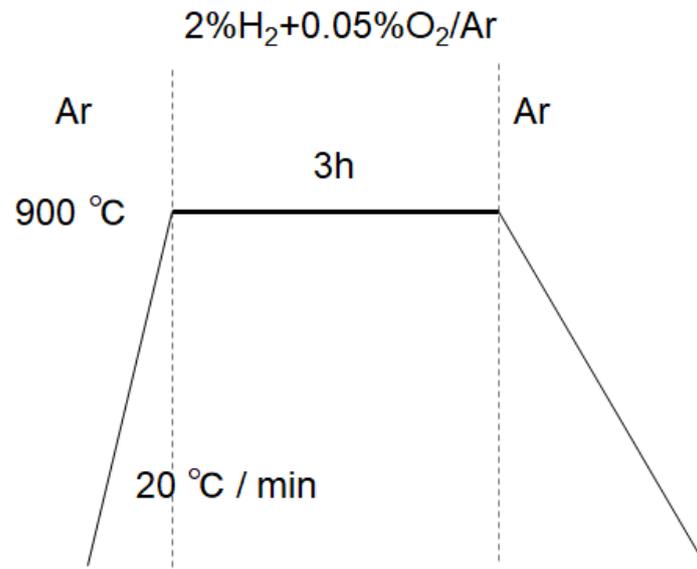


Fig. 3-2. Heat-treatment profile of zirconium oxides prepared from Fe/Zr=0 to 0.2 and F/Zr=0.17.

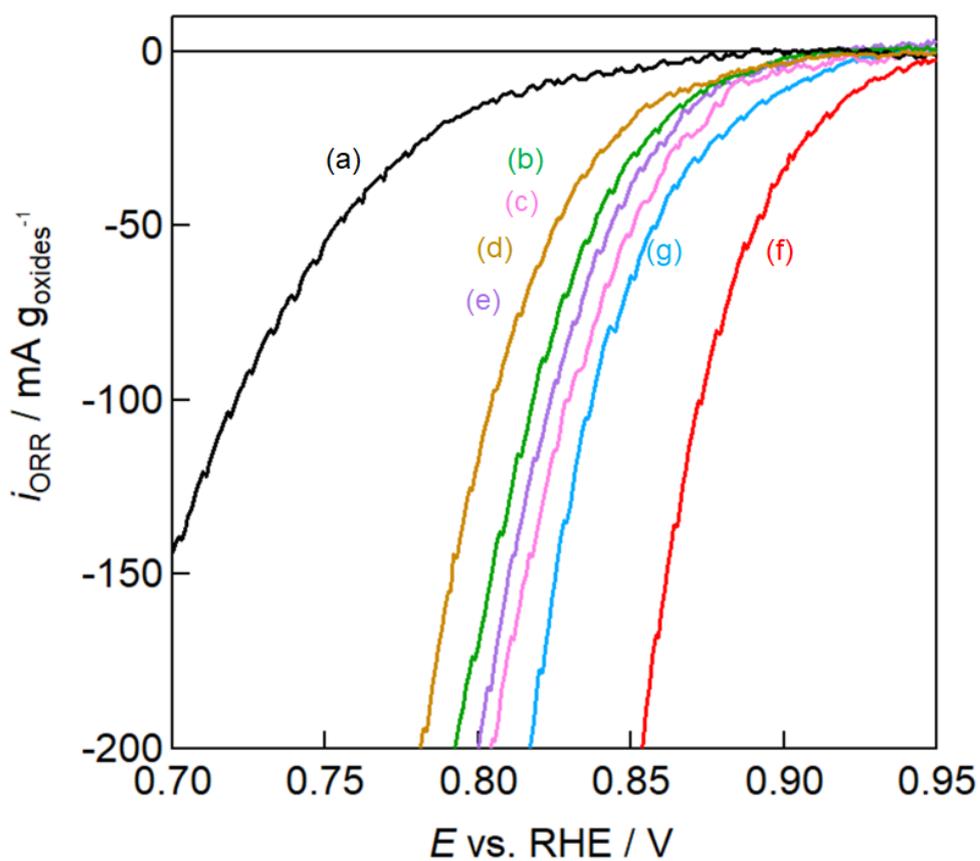


Fig. 3-3. ORR polarization curves of the catalysts prepared from Fe/Zr = 0 to 0.2 ((a) Fe/Zr = 0, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.05, (e) 0.075, (f) 0.1, and (g) 0.2).

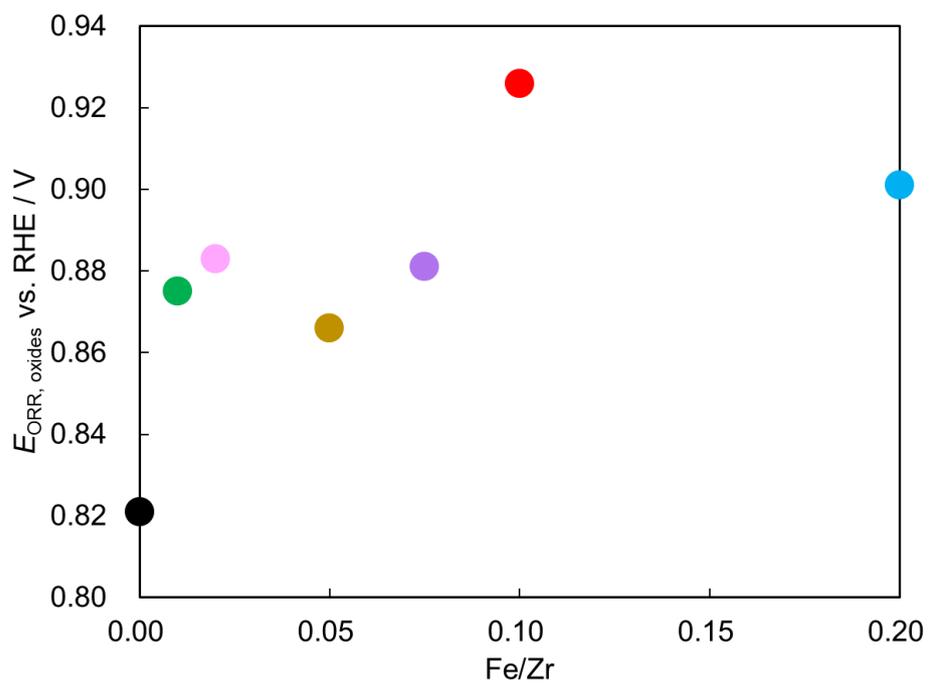


Fig. 3-4. Relationships between the Fe-additive rate and E_{ORR} (black; Fe/Zr = 0, light blue; 0.01, pink:0.02, gold:0.05, purple:0.075, red:0.1, and green:0.2).

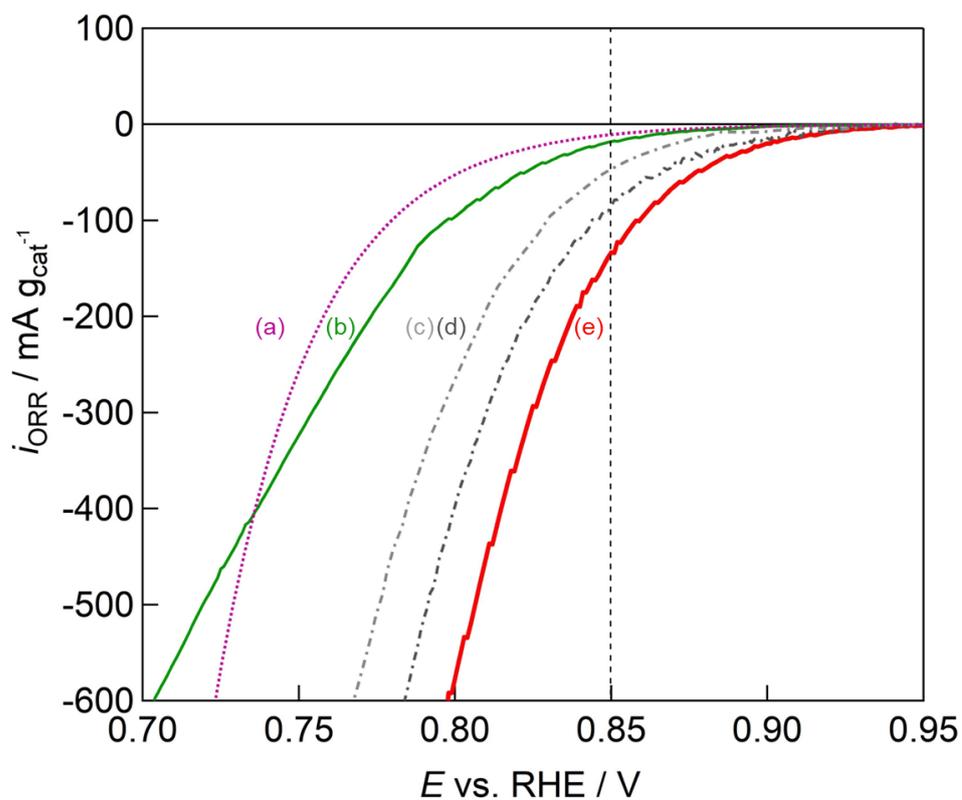


Fig. 3-5. ORR polarization curves of zirconium oxide-based catalysts based on the total mass of the catalysts. The dashed lines are reproduced from references and bold lines are obtained in this study, (a) $\text{Fe}_{0.07}\text{Zr}_{0.93}\text{O}_{1.97}/\text{KB}_{\text{graph}}$ from ref.7 (In the region above 0.75 V, the dotted line corresponds to the extrapolation of the Tafel plot.), (b) $\text{Fe}/\text{Zr}=0.01$, (c) $\text{ZrO}_x/\text{MWCNT}$ from ref.66, (d) $\text{ZrO}_x\text{N}_y/\text{MWCNT}$ from ref.5 and (e) $\text{Fe}/\text{Zr}=0.1$.

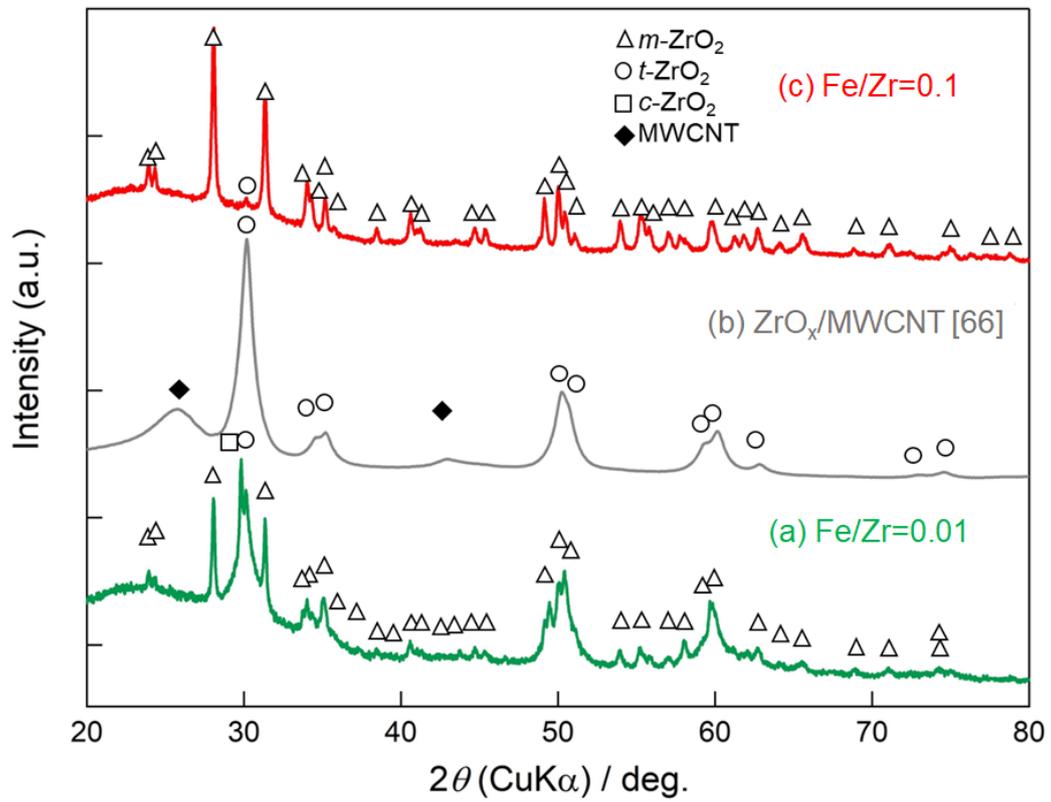


Fig. 3-6. XRD Patterns of zirconium oxide-based catalysts: (a) Fe/Zr=0.01, (b) ZrO_x/MWCNT[66], and (c) Fe/Zr=0.1.

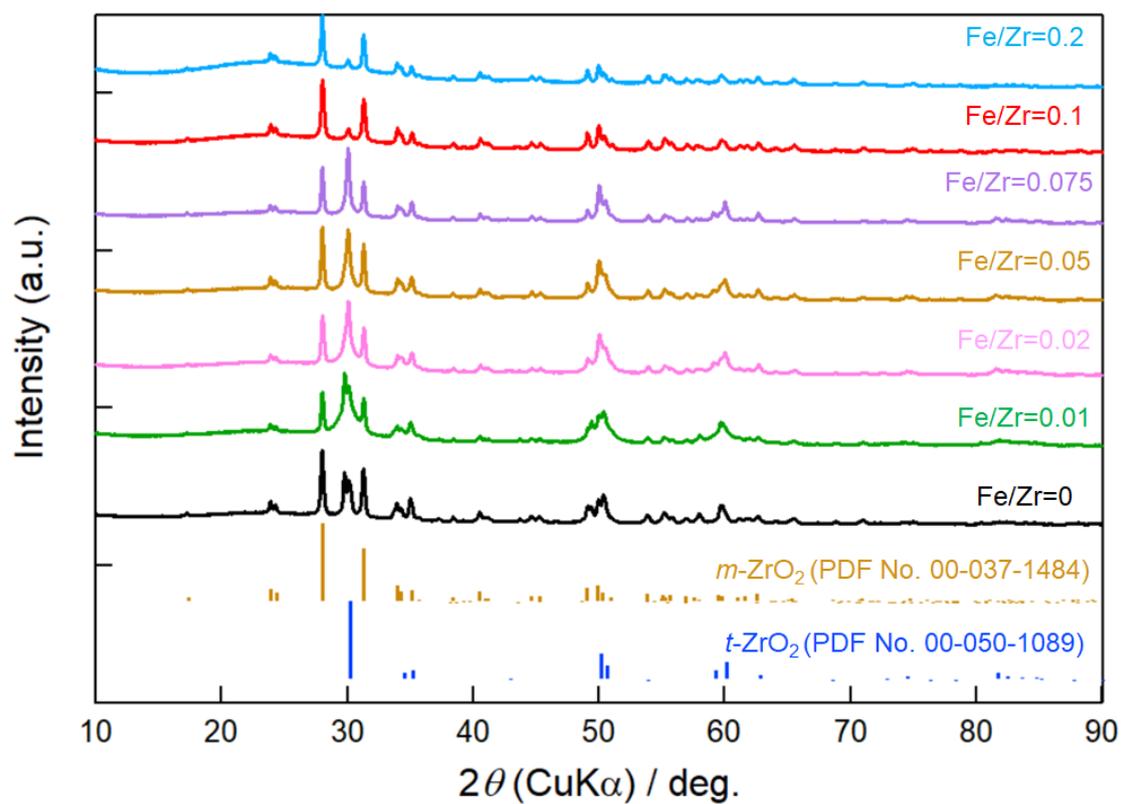


Fig. 3-7. XRD patterns of Fe-added zirconium oxides between Fe/Zr = 0 to 0.2 and references (Tetragonal ZrO_2 ; $t\text{-ZrO}_2$, PDF No. 00-050-1089, and Monoclinic ZrO_2 ; $m\text{-ZrO}_2$, PDF No. 00-037-1484).

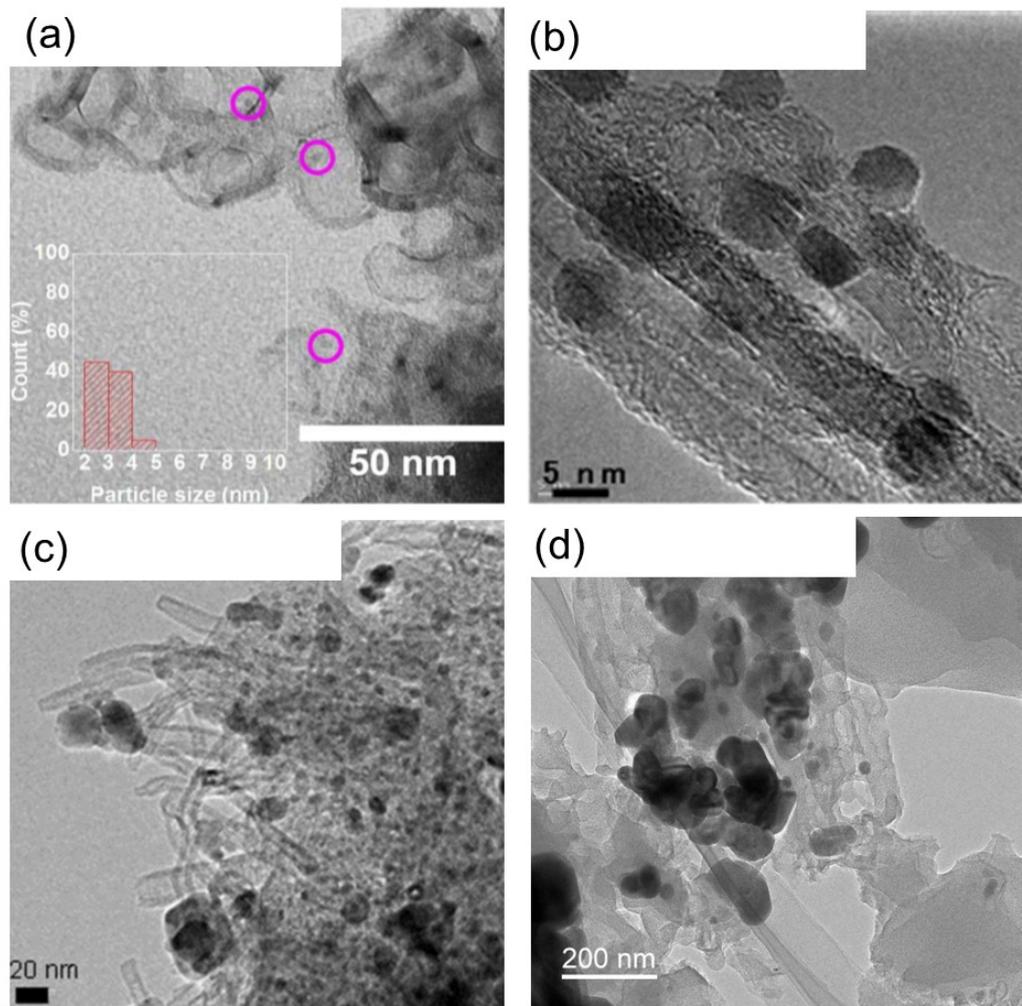


Fig. 3-8. TEM images of (a) Fe_{0.07}Zr_{0.93}O_{1.97}/KB_{graph}, (b) ZrO_x/MWCNT, (c) ZrO_xN_y/MWCNT and (d) Fe/Zr=0.1. Images of (a), (b), and (c) are reproduced from ref. 7, 4 and 5, respectively.

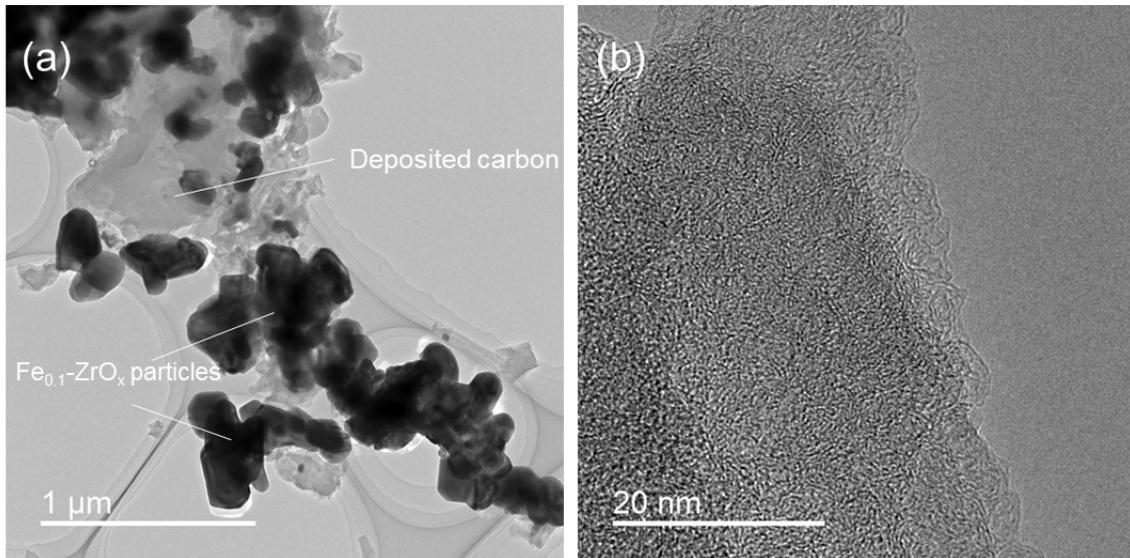


Fig. 3-9. TEM images of Fe/Zr=0.1, (a) low magnification image and (b) high resolution image of deposited carbon.

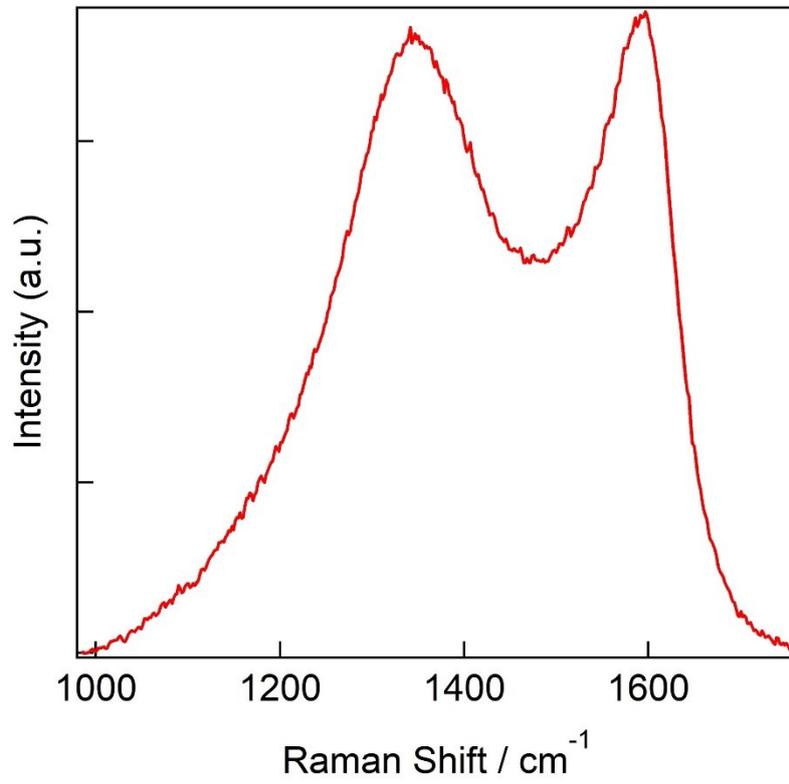


Fig. 3-10. Raman spectrum of deposited carbon in Fe/Zr=0.1.

Table 3-1. Contents of the oxide and carbon in the catalysts shown in Fig. 4-3 and ref [66], [105] and [106].

Sample	Oxide (wt%)	Carbon (wt%)
Fe/Zr=0	57	43
Fe/Zr=0.01	56	44
Fe/Zr=0.02	60	40
Fe/Zr=0.05	56	44
Fe/Zr=0.075	56	44
Fe/Zr=0.1	60	40
Fe/Zr=0.2	59	41
ZrO _x N _y / MWCNT [5]	24	76
ZrO _x / MWCNT [4]	20	80
Fe _{0.07} Zr _{0.93} O _{1.97} [7]	12	88

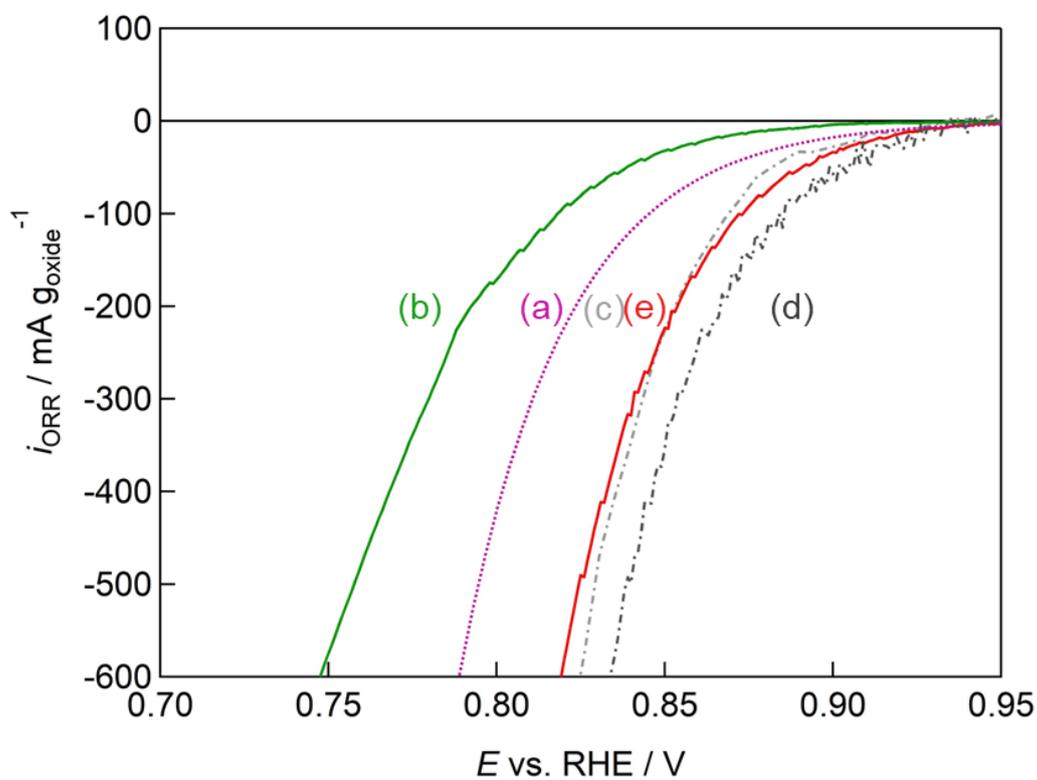


Fig. 3-11. ORR polarization curves of zirconium oxide-based catalysts based on the mass of the oxide in the catalysts: the dashed lines are reproduced from references and bold lines are obtained in this study, (a) $\text{Fe}_{0.07}\text{Zr}_{0.93}\text{O}_{1.97}/\text{KB}_{\text{graph}}$ from ref.106 (In the region above 0.75 V, the dotted line corresponds to the extrapolation of the Tafel plot.), (b) $\text{Fe}/\text{Zr}=0.01$, (c) $\text{ZrO}_x/\text{MWCNT}$ from ref.66, (d) $\text{ZrO}_x\text{N}_y/\text{MWCNT}$ from ref.105 and (e) $\text{Fe}/\text{Zr}=0.1$.

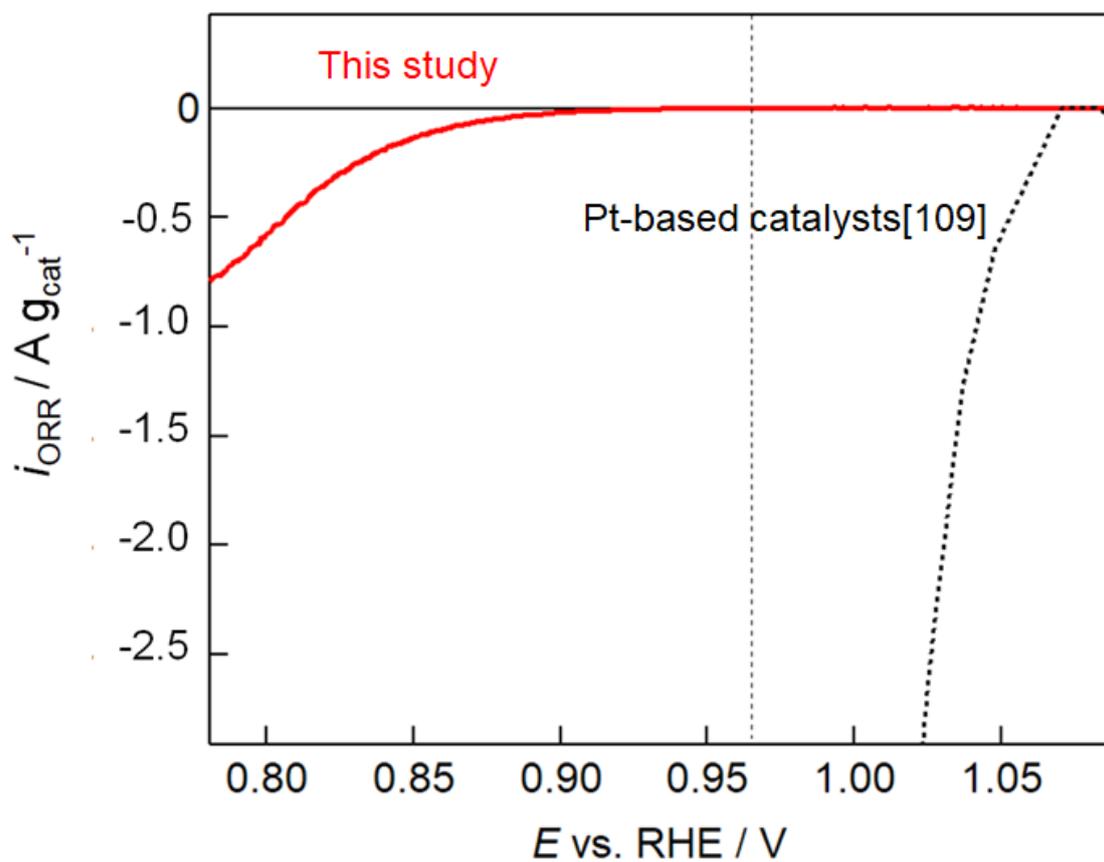


Fig. 3-12 ORR polarization curve of catalysts prepared in this study($\text{Fe}/\text{Zr}=0.1$) and Pt-based catalysts[109].

3.2. F 添加が結晶相および ORR 活性に与える影響

3.2.1. 緒言

これまでに、4,5 族の金属(Ti, Zr, Nb, Ta)酸化物は、資源量が豊富かつ酸性溶液中での安定性が高いため、Pt 代替カソード触媒として研究されてきた[109-116]。これらの金属酸化物は大きなバンドギャップを持つ絶縁体であるが、以下のようなアプローチを取ることで ORR 活性の向上が可能となる [91, 117]。例えば、(1) ORR 活性点形成のために異元素のドーピングや酸素空孔の導入などによる酸化物表面を修飾する、(2) ORR 活性点への電子伝導パスを構築する、という方法である。

4,5 族の酸化物材料における良質な ORR 活性点の形成を目指し、カチオンやアニオンを異元素として酸化物にドーピングする方法が報告されている。Madkikar らは、酸化ジルコニウム (ZrO_2) に対する Fe ドーピングの効果について検討しており[68,106]、ORR 活性点は Zr 部位の Fe ドーピングに由来する酸素空孔であると推定している。Chisaka らは、 TiO_2 に P および N を共ドーピングすると、酸性溶液中での ORR 活性が向上することを報告している[110]。したがって、酸化物へのカチオンおよびアニオンのドーピングは、酸化物および電子状態の調整に有効な表面改質法といえる。

しかしながら、酸化物上に活性点が形成されても、スムーズな ORR の進行には活性点への電子供給が必要である。そこで、有機金属化合物を出発物質とし、配位子の熱分解により生成した炭素(析出カーボン)を電子伝導パスとして利用することを試みた[91, 117]。その結果、有機ジルコニウム化合物を前駆体として低酸素分圧下で熱処理することにより、高活性な ZrO_2 の合成に成功した [13]。最近、我々は Fe を添加したピラジンカルボン酸-Zr 錯体を前駆体として合成した、Fe 添加 Zr 酸化物触媒は、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中において、これまでの Zr 酸化物系カソード触媒で世界最高となる 0.92 V (可逆水素電極基準)の ORR 開始電位を示した[118]。以前の我々の報告では、 $\text{Fe/Zr} = 0.1$ の添加が Monoclinic ZrO_2 の形成に関与し、活性点を形成すると考えていた[118]。しかし、一般的には Zr に対して 10 at%の Fe を ZrO_2 に添加すると、Monoclinic 相ではな

く Tetragonal 相が安定化すると報告されている[119,120]。一方で、F の添加は Monoclinic ZrO₂ の成長を促進し、添加量の増大にしたがって Monoclinic 相の成長が促進されるとの報告がある[121-123]。3.1 節において、Monoclinic 相が優位に成長した Zr 酸化物の表面に Fe や N のドーピングによって形成した酸素空孔が活性点と推定しているものの、F の添加効果は未だ十分に解明されていない。

そこで本研究では、Nafion[®]を F 添加剤として捉え、触媒前駆体への Nafion[®] の添加 (F 添加)が触媒の ORR 活性や物性に及ぼす影響を調べ、F の添加が結晶相及び ORR 活性への影響因子を明らかにすることを目的とした。

3.2.2. 実験方法

触媒作製法

まず、Fe と F を共添加した場合の効果を比較するために、Fe と F を共に含まない前駆体、Fe または F のみを含む前駆体、Fe と F の両方を含む前駆体を合成した。Fe および F の添加量は、Zr に対する原子比でそれぞれ 0.1 および 1.7 とした (Fe/Zr = 0.1 および F/Zr = 1.7 と表記)。一例として、Fe/Zr = 0.1 かつ F/Zr = 1.7 の前駆体は次のように合成した。85% Zr(IV)ブトキシド(1-ブタノール)溶液 (0.96 cm³:4.0 mmol, 富士フィルム和光純薬株式会社)と酢酸 (3.64 cm³, 富士フィルム和光純薬株式会社)をアセチルアセトン(3.0 cm³, 富士フィルム和光純薬株式会社)に溶解して溶液 A を調製した。2-ピラジンカルボン酸(1.988g, 東京化成工業株式会社)と酢酸鉄(66 mg:0.4 mmol, 東京化成工業株式会社)を混合溶媒 (H₂O:46 cm³, エタノール: (54 cm³, 富士フィルム和光純薬株式会社), 酢酸:64 cm³, 5 wt% Nafion[®]溶液(4.0 cm³, シグマアルドリッチジャパン株式会社))に溶解し、溶液 B を調製した。F の添加量は、Nafion[®]の構造を Fig. 3-13 のように仮定し、等価質量を 1100 g mol⁻¹として計算した [124, 125]。続いて、F の添加効果を調べるために、Fe の添加量を Fe/Zr = 0.1 に固定し、上記と同様の方法により Nafion[®]の添加量の異なる溶液 B を調製して F 添加量の異なる前駆体を合成した。前駆体の F/Zr を 0, 0.17, 0.34, 0.84, 1.7, 3.4 と変化させて合成した。Nafion[®]

の添加量は, Fig. 3-13 の化学構造を仮定して, 1100 g mol^{-1} の等価質量を用いて計算した。

溶液 A および B を調製した後, それらを混合・攪拌して, Fe および F 添加 Zr ピラジニカルボン酸錯体を形成し, これをロータリーエバポレータで溶媒を除去して, 真空乾燥させたのち, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ で一晩乾燥させ, 前駆体粉末を得た。その後, 前駆体粉末をロータリーキルン炉で, $2\% \text{ H}_2 + 0.05\% \text{ O}_2$ を含む Ar 中で $900 \text{ }^\circ\text{C}$ で 3 時間熱処理し, Fe と F の添加効果を比較し, F を添加した場合の効果を調べた(熱処理条件 A)。

また, F の添加量を $\text{F/Zr}=1.7$ に固定した条件下において, Fe 添加量が ORR 活性と結晶相に及ぼす影響を詳細に調べるため, $\text{F/Zr}=1.7$ かつ $\text{Fe/Zr}=0\sim 1$ の組成範囲で前駆体を調製し, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ で 3 時間熱処理した(熱処理条件 A)。

次いで, 熱処理温度の影響を調べるために, $\text{Fe/Zr}=0.1$ かつ $\text{F/Zr}=1.7$ に調製した前駆体を用いて, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ から $900 \text{ }^\circ\text{C}$ まで温度を変化させて, 3 時間で熱処理することで触媒粉末を得た(熱処理条件 B)。

さらに, 熱処理時間の影響を調べるために, 熱処理温度を $800 \text{ }^\circ\text{C}$ に固定し, 時間を 3 時間から 24 時間に変更して, 同じ前駆体($\text{Fe/Zr} = 0.1$, $\text{F/Zr} = 1.7$)を用いて触媒を合成した(熱処理条件 C)。以上のプロセスにしたがって合成した触媒の組成, および熱処理条件 A~C を Table3-2, Fig. 3-14 に記した。

電気化学測定法

2.1, 2.2, 3.1 節と同様に電気化学測定を行い, 触媒活性を評価した。

キャラクタリゼーション

3.1 節と同様の手法を用いて各種キャラクタリゼーションを実施した。加えて, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で 3~12h の熱処理を行った触媒について, XPS 測定(Quantera-SXM, Ulvac PHI, $\text{Al K}\alpha$)を行った。

3.2.3. 結果および考察

3.2.3.1. Fe および F の添加が ORR 活性に与える効果

Fig. 3-15 に、Fe と F を添加して合成した触媒の ORR 分極曲線を示した。Fe0_F0 は、Fe と F をどちらも含まない触媒を表し、Fe0.1_F0 および Fe0_F1.7 は、それぞれ Fe および F のみを含む触媒を表す。Fe0.1_F1.7 は Fe と F の両方を含む触媒を表す。Fe と F の後の数字は、それぞれ前駆体の Zr に添加された Fe と F のモル比を示す。Fig. 3-15(a)に示すように、Fe と F を含まない Fe0_F0 の ORR 活性は低く、ORR 開始電位(E_{ORR})は 0.67 V vs. RHE であった。Fe0_F0 および Fe0.1_F0 の比較と、Fe0_F0 と Fe0_F1.7 の比較は、それぞれ Fe と F を添加した効果を示している。Fe0.1_F0 と Fe0_F1.7 の E_{ORR} はそれぞれ 0.77 V と 0.81 V であり、F の添加が ORR 活性の上昇に寄与していることが示された。Fe に Fe0.1_F1.7 を添加すると、 E_{ORR} はさらに上昇して 0.84 V となったが、F を添加しない場合よりも上昇は小さかった。これは、Fe を添加すると E_{ORR} がある程度増加することと、Fe と F の共添加が ORR 活性の向上に有効であることを示唆している。酸化物含有量については、触媒粉末を空气中で 1000 °C で 1 時間熱処理し、析出カーボンを燃焼させた残渣から求めた。すべての触媒は、約 60 wt%の酸化物と 40 wt%の析出カーボンを含んでおり、触媒の酸化物含有量はほぼ同じであった。

触媒の FE-SEM 観察による形態観察結果を、Fig. 3-16 に示した。灰色の領域と薄い灰色の領域は、それぞれ析出カーボンと酸化物に対応している。Fe0_F0 の場合、Fig. 3-16(a)に示すように、Fe0_F0 の触媒は、析出カーボン上に数十 nm 程度の酸化物微粒子が高分散していた。Fe0.1_F0 の場合、Fig. 3-16(b)に示すように、Fe0_F0 に比べて酸化物粒子の凝集がわずかに見られたが、数百 nm 程度の酸化物の凝集は観察されなかった。対照的に、Fe0_F1.7 と Fe0.1_F1.7 の触媒形態は、F を加えたもので、Fe0_F0 と Fe0.1_F0 とは異なっていた。Fe0_F1.7 と Fe0.1_F1.7 の形態は似ており、いずれも酸化物が凝集して数百 nm 程度の粒子と数十 nm 程度の微細な酸化物粒子も観察された。これらの SEM 画像は、F

の添加が触媒酸化物の形態に強く影響し、酸化物の凝集を促進することを示している。

Fig. 3-17 に、(a)Fe0_F0、(b)Fe0.1_F0、(c)Fe0_F1.7、(d)Fe0.1_F1.7 の XRD パターンを示した。すべての触媒の結晶構造は、Monoclinic 相($m\text{-ZrO}_2$, PDF No. 00-037-1484)と Tetragonal 相($t\text{-ZrO}_2$, PDF No. 00-050-1089)の混合物として同定され、他の Zr または Fe 化合物に帰属されるピークは見られなかった。最も低い ORR 活性を示した Fe0_F0 は、回折ピークがブロードな Tetragonal 相として同定された。Fig. 3-16(a)の SEM 像と合わせると、Fe0_F0 では析出カーボン上に数十 nm の Tetragonal 相のナノ粒子が微細に分散した状態にある。Fe のみが添加された Fe0.1_F0 は、Tetragonal 相として同定されたが、Fe0_F0 に比べてピークが鋭くなると同時に、Monoclinic 相に帰属されるピークが出現した。Fe の添加によって Tetragonal 相のピークが鋭くなっていることから、これまでの研究と同様に、 ZrO_2 への Fe 添加が Tetragonal 相の形成を促進する報告と一致していた [15, 16]。

Fig. 3-16(b)に示されている微細な Tetragonal 相の粒子の成長が進んだ結果、Monoclinic 相の成長につながると考えられる。F を添加した場合の効果を、Fe0_F0 と Fe0_F1.7 を比較することで議論した。Fe0_F1.7 は Tetragonal 相と Monoclinic 相の混相であったが、Tetragonal 相のピーク強度は Fe0_F0 に比べて急激に増大し、 $m\text{-ZrO}_2$ に起因するピークが観測された。このことは、F の添加が Monoclinic 相を促進することを示しており、これまでの報告と一致していた [17-20]。Fig.3-16(c)に示すように、Monoclinic 相では数百 nm の酸化物粒子が凝集している状態が観察された。このことは、以下の現象が起こったことを示唆している。まず、Fe0_F0 で観察されたものと同様の Tetragonal 相を持つ ZrO_2 微粒子が形成され、熱処理中に微細な Tetragonal 相 ZrO_2 が凝集することで、Tetragonal 相のピークが鋭くなる。同時に、F を添加すると Monoclinic 相が促進された。熱処理下では、正方晶系から単斜晶系への凝集はまだ進行中であると考えられる。そのため、Fig. 3-16(d)に示したように、両方のピークが観測された。

続いて、Fe と F を添加した場合の効果を比較した。Fe を添加すると、Fig. 3-16(b)のように Tetragonal 相が成長し。そのため、Fig. 3-16(b)に示すように、同量の F を添加した場合と比較して、*t*-ZrO₂の成長を示す XRD パターンが得られると考えられたが、Fe を含まない Fe0.1_F1.7 は、Fe0_F1.7 と似た XRD パターンを示した。このことは、F の添加が Fe/Zr = 0.1 の添加でも *m*-ZrO₂の成長を促進したことを示唆している。Fig. 3-16(d)では Fig. 3-16(c)と同様に、酸化物が数百 nm の粒子として凝集している状態が、観察された。Fe0_F1.7 と Fe0.1_F1.7 の XRD パターンは、*m*-ZrO₂ と *t*-ZrO₂ の存在を示しているが、Fe0.1_F1.7 の *t*-ZrO₂ のピーク強度は Fe0_F1.7 よりも大きかった。これは、Fe の添加が Tetragonal 相 ZrO₂の形成を促進することを示しており、Fe0_F0 と Fe0.1_F0 の比較の結果とよく一致していた。したがって、F の添加による Monoclinic 相形成の促進は、Fe の添加による Tetragonal 相形成の促進よりも支配的な効果があると結論した。

本節で合成した触媒も、2 章と同様に N 含有化合物である 2-ピラジンカルボン酸を前駆体として合成したため、ZrO₂格子に N と C がドーピングされると考えられる。さらに、前駆体に Fe と F を添加することで、これらも ZrO₂へドーピングされる可能性がある。これらの元素をドーピングすると、Fe, N, C, F が Zr⁴⁺または O²⁻に置き換わるため、酸素欠損の形成を促進すると推測される。本章では、すべての触媒が N と C を含んでいるため、特に ZrO₂中の Fe と F の影響に着目した。また、F 添加の効果が優位に働くことが分かったため、F 添加量を Zr に対する原子比で 0 から 3.4 まで変化させ、F 添加の効果を調べた。

3.2.3.2. F の添加量変化が ORR 活性に与える効果

Fig.3-18 は、Fe の添加量を 0.1 に固定し、F 添加量を変化して作製した触媒の ORR 分極曲線を示した。F/Zr = 0.17 と非常に少量の F の添加を行った場合、 E_{ORR} は F/Zr = 0 とほぼ同じであった。その一方で、F の添加量が 0.34 を超えると、 E_{ORR} が単調に上昇する傾向がみられた。この結果は、F の添加が ORR 活性の向上に有効であることを示しており、結果的には Fe0.1_F3.4 では 0.84 V とい

う本系では高い E_{ORR} を示す触媒を得ることができた。「F3.4」は、前駆体中の Zr に対する F の添加量を表しており、添加された F の大部分は熱処理中に蒸発すると予想されるため、触媒中の実際の F 量は低くなっていると予測される。そこで、SEM-EDX を用いて、熱処理による F 含有量の減少量の推定を試みた。Fig. 3-18 に示す Fe0_F1.7 触媒では、熱処理により F/Zr 比が 77%減少していた。つまり、この触媒では、前駆体に添加された F の 23%が熱処理後に触媒中に残存していたことを示している。触媒中の F の定量化は、今後の本系の研究にとって極めて重要な課題であるため、検討を進めている。

Fig. 3-19 に、(a)0, (b)0.17, (c)0.34, (d)0.84, (e)1.7, (f)3.4 の F/Zr で合成した触媒の XRD パターンを示した。すべての触媒の結晶構造は $m\text{-ZrO}_2$ と $t\text{-ZrO}_2$ に帰属され、他の Zr または Fe 化合物に由来するピークは確認されなかった。Fig. 3-19(B)には、 $26\sim 33^\circ$ の範囲における XRD パターンの拡大図を示した。 $m\text{-ZrO}_2$ と $t\text{-ZrO}_2$ の相分率は、Toraya らが提唱した以下の式を用いて計算した[126]。Fig. 3-19(A)と(B)は、F の添加量が増えるにつれて $m\text{-ZrO}_2$ ピークの強度が増大することを示している。Fig. 3-19(B)では、 $F/Zr = 0\sim 0.34$ の組成範囲で F を添加すると Tetragonal 相のピークが増大を示している。特に、 F/Zr が 0.34 以下の組成では、 $m\text{-ZrO}_2$ のピークも確認されたが、 X_m は高くても 20 %程度であった。これは、Tetragonal 相の結晶成長が、主に $F/Zr = 0.34$ などの少量の F 添加によって影響を受けることを示している。特に、 F/Zr の添加比率を 1.7 から 3.4 へ増大させた場合、 $m\text{-ZrO}_2$ に由来するピーク強度が急激に増大し、 X_m が 47%から 88%へ大幅に増加した。これらの結果から、F を添加すると、 $F/Zr = 0.34$ では Tetragonal 相、 $F/Zr = 1.7$ 以上では Monoclinic 相の形成に有効であることが示唆された。

Fig. 3-20 は、F の添加量に対する E_{ORR} と X_m の変化の依存性を示した。F の添加量の増大に伴って、 E_{ORR} と X_m の両方が増大することを示した。

Fig. 3-21 は、 E_{ORR} に対する X_m の依存性を示すプロットを示した。 E_{ORR} と X_m には良好な線形関係が成り立っていた。これは、Monoclinic 相が ORR 活性点の形成に寄与することを示唆している。この関係は Fe 添加の場合にも確認され

ていたが[127], F 添加によっても同様の関係が成り立つことが, 本研究により初めて見出された。Fe の添加は Tetragonal 相の成長を促進し, Monoclinic 相の成長を抑制したが, Fe/Zr が 0.1, F/Zr = 1.7~3.4 のとき, F の添加効果は大きく, Tetragonal 相よりも Monoclinic 相の形成が進行していた。Fe と F の共添加と ZrO₂ の結晶相への影響については, これまで研究されておらず, 新たな結晶相制御の手法として有用である可能性を示している。ただし, X_m が 10%以下の領域では, この線形関係から外れたプロットとなっている。これは, Tetragonal 相の表面の酸素空孔も ORR 活性点として機能するため, F/Zr = 0.17~0.34 の組成領域では Monoclinic 相よりも Tetragonal 相表面の酸素空孔が ORR 活性を支配したことが原因と考えている。つまり, Tetragonal 相に起因する酸素空孔の影響が支配的となる X_m が低い領域(10~20 wt%程度)では, ORR 活性を Monoclinic 相の影響だけで議論することはできない。よって, 以下の部分では, X_m < 20 wt%の場合は ORR 活性に関する議論の対象から除くこととした。Fig. 3-21 において良好な線形関係が得られ, かつ Monoclinic 相の成長が進んでいる F/Zr = 1.7 の組成について, 熱処理条件(温度や時間, 組成)を詳細に検討した。

3.2.3.3. 熱処理温度が ORR 活性および物性に与える効果

まず, 熱処理温度の影響を調べるために, Fe/Zr = 0.1 かつ F/Zr = 1.7 の前駆体を合成した。その後, 前駆体を 700 °C, 800 °C, 900 °C で 3 時間熱処理を行うことで触媒を合成した。Fig. 3-22 に, (a)700 °C, (b)800 °C, (c)900 °C の温度で 3 時間熱処理した触媒の ORR 分極曲線を示した。800 °C と 900 °C で熱処理された触媒はいずれも 0.8 V 以上の E_{ORR} を有する高い ORR 活性を示し, 700 °C で熱処理された触媒は, これらに比べて E_{ORR} は低くなっていた。

Fig. 3-23(A)と(B)には, (a)700 °C, (b)800 °C, (c)900 °C で 3 時間熱処理した触媒の XRD パターンを示した。Fig. 3-23(A)は 10~90°までの XRD パターンを示し, (B)は X_m の計算に用いた領域のみを示した。触媒の結晶相は, いずれも *m*-ZrO₂ および *t*-ZrO₂ の混相として帰属された。700 °C, 800 °C, 900 °C で熱処理して得られた触媒の X_m は, それぞれ 95%, 53%, 47%であった。700 °C で熱処

理した触媒は、95%と最も高い X_m を示していたが、800 °C および 900 °C で熱処理した触媒よりも ORR 活性が低かった。この結果は、Fig. 3-21 に示す関係と矛盾しており、電子伝導パスの形成に関係すると推測している。

粉末触媒において、電子伝導パスの形成を正確に評価する方法はまだ開発されていない。そのため、本研究では、粉末触媒の導電率を 1~ 60 MPa の高圧下での粉末抵抗として測定し、触媒中の電子伝導パスの形成度合いを定性的に推定した。

Fig. 3-24 は、表 1 に示す 700 ~ 900 °C で 3 時間熱処理した粉末触媒の導電率に対しての圧力依存性を示した。導電率は、1 MPa から 60 MPa までの圧力を印加して触媒の粉末抵抗として測定し、得られた抵抗値の逆数を取ることで、導電率として求めた。圧力を 1 MPa から 60 MPa まで徐々に上昇させると、粉末触媒粒子間の接触抵抗の改善により導電性が大幅に増加した。その後、いずれの触媒についても、導電率は 60 MPa でほぼ飽和する挙動を示した。Table 3-4 に、700 °C、800 °C、900 °C で 3 時間熱処理した触媒の導電率を示した。

700 °C で熱処理した触媒の導電率は 0.167 mS cm^{-1} と著しく低く、800 °C と 900 °C で熱処理した触媒の導電率(それぞれ 100 mS cm^{-1} と 175 mS cm^{-1})よりも 3 桁小さくなっていた。粉末触媒に 1 MPa から徐々に圧力を加えていくと、60 MPa で導電性がほぼ飽和する挙動を示した。60 MPa での導電率は、触媒粒子の接触抵抗の影響を除いた導電率の推定に有用と考えられる。特に、有機錯体を出発物質として合成した触媒の場合、析出カーボンによる触媒粉末の導電性が反映されると考えられる。700 °C で熱処理した触媒の導電率が非常に低いことは、析出カーボンの導電率が非常に低いことを示している。そのため、700 °C での導電率が極端に低いため、電子伝導パスの形成が不十分となり ORR 活性が低くなったと推定している。導電率が極めて低いことから、700 °C の熱処理では前駆体配位子の熱分解が不十分であることが示唆された。すなわち、ピラジンカルボン酸を配位子として含む前駆体においても、電子伝導パスの形成が ORR 活性に有意な影響を与えることが実験的に示された。

3.2.3.4. 800 °C における熱処理が ORR 活性と結晶相に与える影響

以上のことから、800 °C 以上の温度で熱処理した触媒は、本研究の電気化学的評価に十分な電子伝導パスを形成していると推測できる。そこで、800 °C での熱処理時間が ORR 活性に及ぼす影響と結晶相に与える影響を調べた。具体的には、Fe/Zr = 0.1, F/Zr = 1.7 の組成の前駆体を使用して、800 °C で 3~24h の熱処理を行った。Fig. 3-25 には、(a)3, (b)6, (c)12, (d)24 時間で熱処理した触媒の ORR 分極曲線を示した。 E_{ORR} は 3h よりも 6~12h の方が高く、24h 後には著しい減少が見られた。6h および 12h の熱処理時間では、 E_{ORR} が 0.88 V を示しており、非貴金属酸化物カソード触媒としては高い ORR 活性を有していた。

Fig. 3-26(A)と(B)には、800 °C で (a)3, (b)6, (c)12, (d)24 時間の熱処理を行った触媒の XRD パターンを示した。すべての触媒は Monoclinic 相と Tetragonal 相の混相として帰属された。Toraya の式[126]を用いて、各触媒の X_m を算出したところ、3h 熱処理した触媒の X_m は 53%であったが、 X_m は熱処理時間とともに増加し、6~12h で最大の約 95%に達した一方で、24h 熱処理した触媒は、 $X_m=21\%$ を有していた。この結果は、12h 以上の熱処理によって Monoclinic 相から Tetragonal 相への相転移が進行したことを示している。この相転移の詳細について検討するため、3~24h の熱処理を行った触媒の SEM 観察結果と、SEM 像から求めた粒子径分布をそれぞれ Fig.3-27 および 3-28 に示した。SEM 像において特徴的な点として、3~12h の触媒はいずれも 50~60 nm 程度の酸化物粒子が成長していた一方で、24h の熱処理を行った触媒は、20 nm 程度の微細な酸化物粒子が観察された。一般に、 ZrO_2 の結晶相は結晶粒子径と対応関係にあることが知られており、粒子径が 10~25 nm 程度の場合は Tetragonal 相、25 nm 以上の粒子は Monoclinic 相として存在するとされている[128]。Fig.3-26 に示した XRD パターンと SEM 像から見積もった粒子径は、この報告を支持する結果であり、粒子径が小さい 24h の触媒は Tetragonal 相で、成長した大きな粒子径をもつ 3~12h の触媒は Monoclinic 相が主相であった。

Table 3-5 には、3~24h で熱処理した触媒の酸化物およびカーボンの含有量と、SEM 像から求めた粒子径、 X_m 、析出カーボンのラマンスペクトルから求めた

I_D/I_G と、 X_m を示した。3~12h の熱処理によって得られた触媒は、酸化物含有量が約 60 wt%，カーボンの含有量も約 40 wt% で揃っていた。また、平均粒子径は 50~60 nm、 I_D/I_G も約 1 程度であり、酸化物・カーボンの状態はほぼ同じ状態であるが、3~12h の触媒は結晶相の影響を反映した X_m のみが異なっていた。一方、24h の熱処理を行った触媒は、 X_m だけではなく酸化物の粒子径やカーボンの状態を示す I_D/I_G も異なっていたため、結晶相以外の因子が活性に影響をした可能性を排除できないため、以下の部分では、3~12h の熱処理によって得られた触媒のデータを用いて、 X_m が ORR 活性に与える影響を議論した。

次いで、Fig. 3-29 には 800 °C での熱処理時間に対する X_m と E_{ORR} の関係を示した。Fig. 3-29 に示すように、 X_m と E_{ORR} はどちらも熱処理時間に対する同様の依存性が確認された。800 °C で 6 および 12h 熱処理した触媒は、約 0.88 V の高い E_{ORR} を示し、 X_m は約 95% であった。熱処理時間の増加とともに Monoclinic 相が成長し、かつ活性が向上した理由を、触媒表面の XPS 測定を行った結果から検討する。Fig.3-30 には、800 °C で 3~12h の熱処理を行った触媒の F 1s スペクトルと Zr 3d スペクトルを示した。特徴的な点として、3h の熱処理では F 1s スペクトルが明確に確認された一方で、6h 以降の熱処理では F 1s に起因するピークは確認されなかった。この結果は、3~6h の熱処理の過程で、ZrO₂ 表面に存在していた F の脱離を示し、6h 以降の熱処理を行った酸化物には F がドーピングされていないことを示している。Fig.3-26 に示した XRD パターンとこのスペクトルを比較すると、6h 以降の熱処理で Monoclinic 相が急激に成長し X_m が上昇していることから、3h の熱処理時に表面に存在していた F が熱処理の過程で脱離し、その際に Monoclinic 相の成長を促進したと考えられる。また、Zr 3d スペクトルは、3~6h の熱処理において低エネルギー側へのピークシフトが認められたが、このピークシフトは Monoclinic-Tetragonal の相転移の影響も含む[129]ため、XPS スペクトル単独での酸素空孔の影響を精密に議論することは困難である。そこで、2.2 節で用いた、XRD パターンから求めた格子の歪み ϵ を導入し、酸素空孔や異元素ドーピングによって生じた歪みの定量化を試みた。ここで議論する歪みは、Monoclinic 相として帰属した場合の歪みを指し、a, b, c

の各格子定数に対して計算することができる。Fig.3-31 には熱処理時間に対する a 軸方向の ε の変化 ε_a と、熱処理時間の関係を示した。特に熱処理時間が 3~6h において、 ε_a は急激に減少したものの、6~12h の熱処理で大きな変化は認められず、格子の歪みの程度は 6h 以降でほぼ一定であった。しかしながら、これらの触媒は、歪みが全くない理想的な Monoclinic 相の結晶格子と比べて明らかに歪んでいる。そのため、これら 3~12h の熱処理によって得られた触媒は、異元素がドーピングされた状態、もしくは酸素空孔が形成した Monoclinic 相であると推定される。つまり、3~6h での熱処理により F が脱離して Monoclinic 相の成長が促進された一方で、この Monoclinic 相は表面に酸素空孔を導入していると考えられる。なお、現在までに、ZrO₂ の Monoclinic 相の成長に対する F の関与は報告されている[68]が、F が Monoclinic 相の成長に作用する機構は明らかではない。F が関与する Monoclinic 相の成長メカニズムの検討は非常に興味深い点であるが、本研究の目的を超える部分もあるため、今後の検討課題とする。

以上の点を踏まえ、800 °C で 3~12h の熱処理を行った触媒に関して X_m と E_{ORR} を Fig. 3-32 にプロットすると、Fig.3-21 と同様の線形関係がみられたことから、Monoclinic 相の表面に形成する活性点が、ORR 活性の向上には有効であることを示した。

以上の議論では、表面積の影響は考慮されておらず、触媒の表面積が大きいことが E_{ORR} に寄与している可能性がある場合、 E_{ORR} と結晶構造の関係の議論は成り立たない。しかし、現在のところ、析出カーボンと共存する ZrO₂ の表面積を求めることは困難である。そこで、触媒の電気化学的有効表面積を、CV から得られた擬似電気二重層容量(C_{dl})を用いて見積もった。この方法を用いることで、電子伝導性の析出カーボンの表面積や、電気化学的に有効な ZrO₂ 粒子との界面を評価できると考えた。Fig. 3-33 は、F/Zr = 1.7 の触媒を 800 °C で作製し、(a)3, (b)6, (c)12, (d)24 時間、走査速度 50 mV s⁻¹ で作製したサイクリックボルタモグラムである。さらに、Fig. 3-34 に、熱処理時間に対する C_{dl} の依存性を示した。 C_{dl} の変化の傾向は、Fig. 3-35 に示すように、 X_m および E_{ORR} と同様であった。これは、電気化学的に活性な表面積も E_{ORR} に影響を与える可能性

があることを示唆している。800 °C での熱処理時間を変化させて E_{ORR} と X_{m} の関係を示した結果を Fig. 3-36 に示す。これは、F の導入によって成長した Monoclinic 相の表面に、Fe や N の導入によって形成した酸素空孔あるいは異元素ドーパの箇所が活性点として機能し、 E_{ORR} を支配しうることを示している。

3.2.3.5. ZrO_2 における格子歪みが ORR 活性に与える影響

前節までの検討によって、Fe と N, F を共添加した状態の ZrO_2 について、F の添加が Monoclinic 相の形成に有効であり、かつ Fe の添加量を制御することによって、Zr 酸化物系では非常に高い 0.92 V vs. RHE の活性を示すことが明らかになった。また、熱処理条件の検討によって、F は 800 °C で 3~6h の熱処理の間に ZrO_2 表面から脱離して Monoclinic 相の形成に消費されることも新たに見出された。これらの触媒は、いずれも 3.1 節で見出した通り、Monoclinic 相の表面の活性点がすぐれた ORR 活性を示すことを支持する結果といえる。

Zr 酸化物の ORR 活性や結晶相は、Fe, N や F といった元素の影響を大きく受けることが分かってきたため、結晶格子に対する歪みの量を見積もることができれば、酸素空孔や元素ドーパが ORR 活性に与える影響をある程度定量化できると考えた。

そこで、2.2.3.6 や 3.2.3.4 節で導入した「格子定数の変化率(Ratio of change in lattice constant) ϵ 」を用いた ORR 活性の議論を行うこととした。Fig.3-37(A)~(C)には、3.2 節で合成した触媒を Monoclinic 相として帰属した場合の格子定数の変化率 ϵ を求め、a, b, c の各軸に対する変化量 ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c を横軸に、 E_{ORR} を縦軸にプロットした結果を示した。 ϵ は、格子定数の軸方向に対しての変化率を示しており、実質的には、酸素空孔や異元素ドーパによって格子が歪んだ量を表すパラメーターと考えることができる。その結果、 ϵ の格子の軸に対する E_{ORR} の変化の傾向は、a 軸方向の ϵ_a ではほとんど傾向がみられない一方で、b 軸方向の ϵ_b は E_{ORR} に対して $\epsilon = 1.00 \sim 1.01$ の間で極大値を取るような火山型のプロットを描くことができた。この結果は、触媒の合成条件を変えても同様の傾向を示しており、ある一定の歪みの導入が E_{ORR} のパラメータとなり得

ることを示唆している。さらに、この ϵ - E_{ORR} のプロットは、添加元素の影響に依らず Fe や F のいずれの添加条件をプロットしても成立することは、重要な知見の 1 つである。この ϵ は、Monoclinic 相に導入された歪みの程度を示すパラメーターとして考えることができる。特に、 ZrO_2 に対して Fe, N がドーピングされた場合、同時に酸素空孔も形成されるはずである。さらに、F は Monoclinic 相の成長に主に消費されると考えられるため、つまり、格子の歪みを示す ϵ は、Fe や N のドーピングによって生じた Monoclinic 相に形成した酸素空孔の情報も含むと考えられる。現時点では、Fe や N のドーピングによって生じた歪みと、酸素空孔に起因した歪みの両方が ϵ には含まれている。そのため、正確な酸素空孔濃度を見積ることは困難であるが、Zr 酸化物の格子の歪みの程度が、活性点を表すパラメーターとなることを、本研究によって初めて明らかにした。そして、Zr 酸化物触媒の活性点として Monoclinic 相の表面に形成した酸素空孔が高い ORR 活性を示す活性点となり得ることを、本研究において見出した。

3.2.4. 結言

ピラジニカルボン酸を出発物質として用いて、Fe, N および F を添加し合成した Zr 酸化物触媒について、触媒合成条件の検討により、バルクの結晶相として Monoclinic 相の表面に形成する酸素空孔が高い ORR 活性を示すことを明らかにした。特に、F の添加量が多いほど Monoclinic 相の形成を促進しており、熱処理の過程で ZrO_2 表面に存在した F が脱離する過程で Monoclinic 相の成長に寄与することを初めて明らかにした。さらに、F の添加量が多い条件下で Zr に対する Fe 添加量を検討したところ、これまでに最も高い ORR 活性を見出した触媒と同程度の活性を示すことに成功した。

さらに、本節で合成した Monoclinic 相を持つ触媒の格子定数の変化率を ϵ と定義して、Fe や N といった元素のドーピングや酸素空孔によって生じた歪みの量を定量化し、 E_{ORR} に対してプロットしたところ、b 軸方向の歪みの量 ϵ_b と E_{ORR} が火山型のプロットを示した。 ϵ は、Monoclinic 相の表面の酸素空孔の量をある程度反映した量と考えられるため、Fe や N のドーピングによって生じた

Monoclinic 相の表面の酸素空孔が高い ORR 活性を示す活性点として機能することを初めて明らかにした。

参考文献

109. X. Tian, J. Luo, H. Nan, Z. Fu, J. Zeng, and S. Liao, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 16801 (2015).
110. M. Chisaka and H. Morioka, *Catal. Sci. Technol.*, **9**, 611 (2019).
111. M. Chisaka, R. Xiang, S. Maruyama, and H. Daiguji, *Energy Fuels*, **36**, 539 (2022).
112. M. Chisaka, T. Abe, R. Xiang, S. Maruyama, and H. Daiguji, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 29328 (2022).
113. M. Chisaka, W. Nagano, S. Takahashi, B. Delgertsetseg, H. Wakita, and T. Takeguchi, *J. Electroanal. Chem.*, **934**, 117308 (2023).
114. N. Shinyoshi, S. Seino, Y. Uetake, T. Nagai, R. Monden, A. Ishihara, and T. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **131**, 575 (2023).
115. G. Zhang, D. Sebastian, X. Zhang, Q. Wei, C. L. Vecchio, J. Zhang, V. Baglio, W. Wang, S. Sun, A. S. Arico, and A. C. Tavares, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2000075 (2020).
116. G. Zhang, D. Sebastian, V. Baglio, S. Sun, A. C. Tavares, and A. S. Arico, *ChemCatChem*, **7**, 911 (2015).
117. Y. Takeuchi, K. Matsuzawa, T. Nagai, K. Ikegami, Y. Kuroda, R. Monden, and A. Ishihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **96**, 175 (2023).
118. Y. Takeuchi, K. Matsuzawa, K. Watanabe, T. Nagai, K. Ikegami, R. Monden and A. Ishihara, *Chem. Lett.*, **51**, 927 (2022).
119. Q. Cheng, W. Yang, Q. Chen, J. Zhu, D. Li, L. Fu, and L. Zhou, *Appl. Surf. Sci.*, **530**, 147291 (2020).
120. N. Doufar, M. Benamira, H. Lahmar, M. Trari, I. Avramova, and M. T. Caldes, *J. Photochem. Photobiol. A*, **386**, 112105 (2020).
121. T. Tanuma, H. Okamoto, K. Ohnishi, S. Morikawa, and T. Suzuki, *Appl. Catal. A*, **359**, 158 (2009).
122. D. J. Taylor and H. M. Meyer, III, *J. Mater. Sci.*, **40**, 2655 (2005).
123. H. Yan, J. Di, J. Li, Z. Liu, and X. ding, *Crystals*, **11**, 871 (2021).
124. S. Sengupta and A. V. Lyulin, *J. Phys. Chem. B*, **123**, 6882 (2019).
125. K. A. Mauritz and R. B. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).

126. H. Toraya, M. Yoshimura, and S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C-119 (1984).
127. K. Watanabe, K. Matsuzawa, Y. Takeuchi, K. Ikegami, Y. Ohgi, T. Nagai, R. Monden, and A. Ishihara, *ECS Trans.*, **109**, 389 (2022).
128. S. Tsunekawa, S. Ito, J. T. Wang, and Y. Kawazoe, *Nano Lett.*, **3**, 871 (2003).
129. P. Lackner, Z. Zou, S. Mayr, U. Diebold, and M. Schmid, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 17613 (2019).
130. O. Fabrichnaya, and D. Pavlyuchkov, *Metall. Mater. Trans. A*, **47**, 152 (2016).

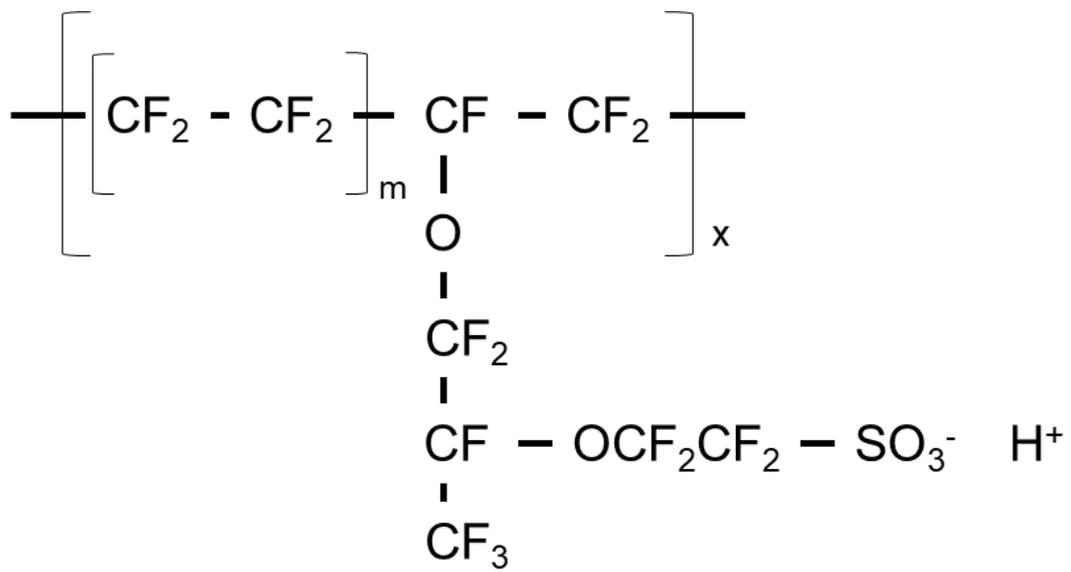


Fig. 3-13. Chemical structure of Nafion® [21,22].

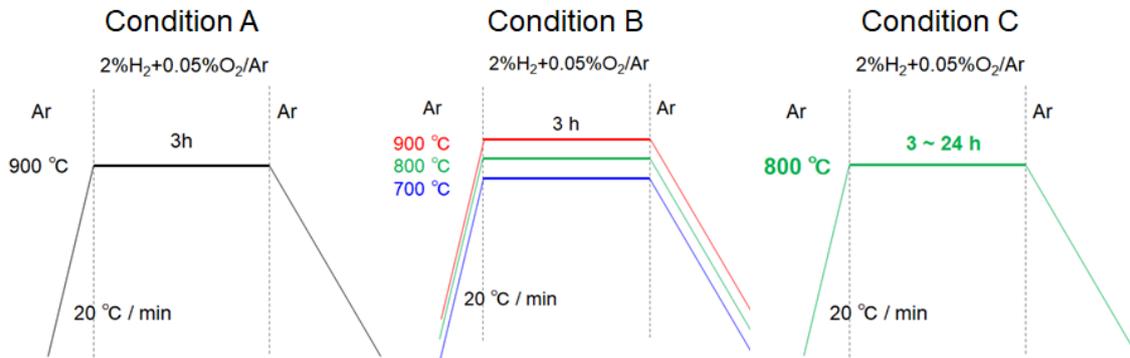


Fig. 3-14 Heat-treatment conditions in this study.

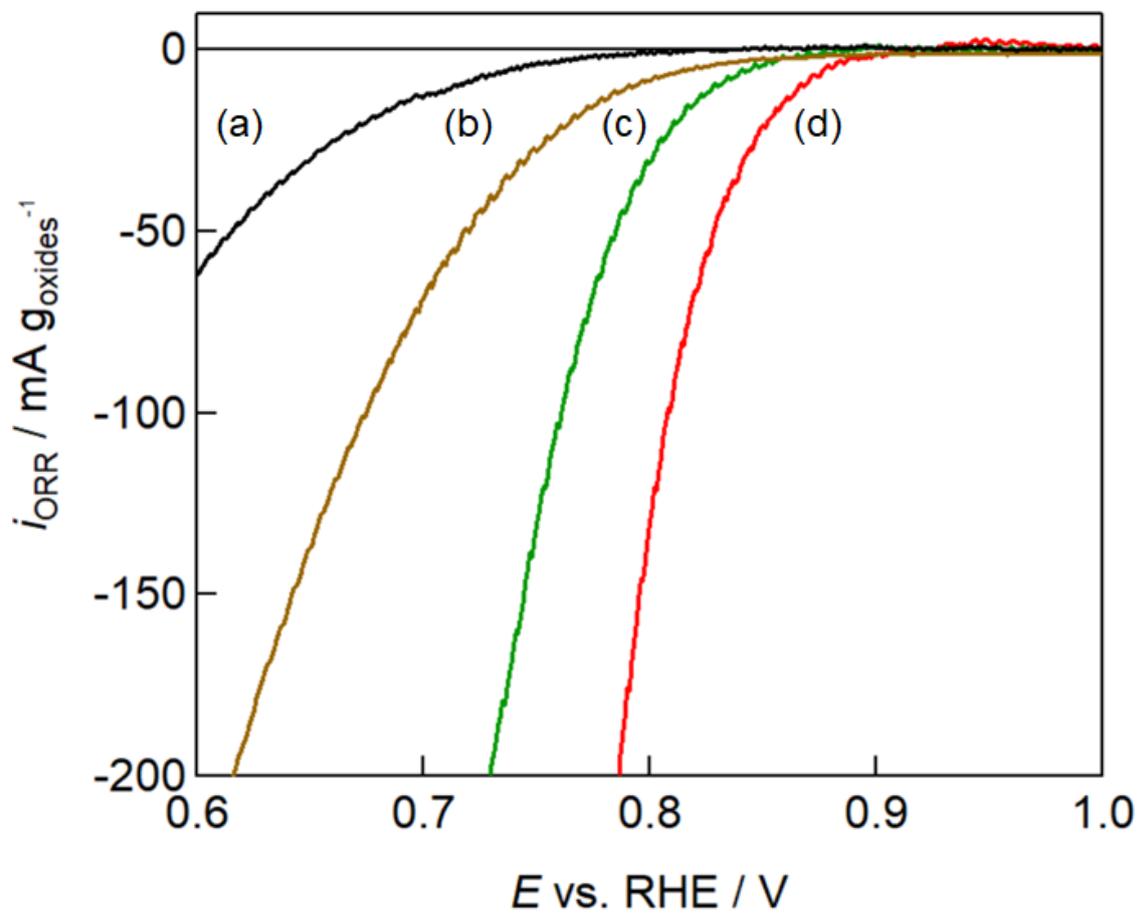


Fig. 3-15. ORR polarization curves of (a) Fe0_F0, (b) Fe0.1_F0, (c) Fe0_F1.7, and (d) Fe0.1_F1.7.

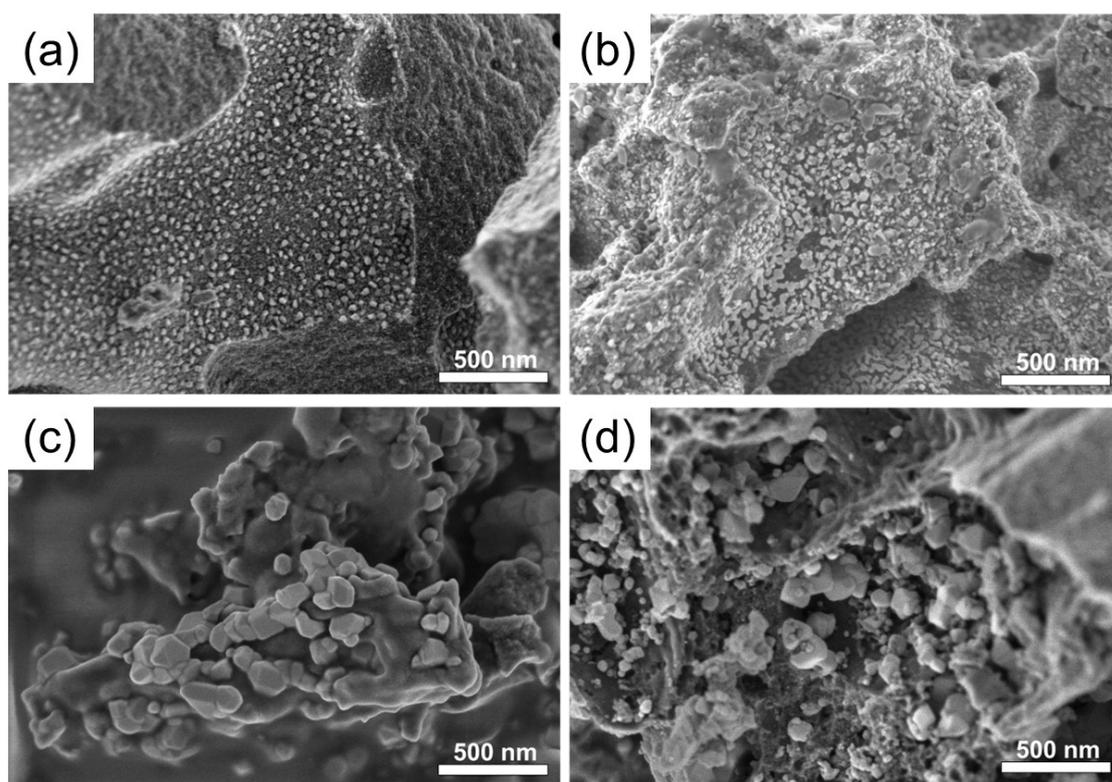


Fig. 3-16. SEM images of catalysts shown in Fig. 3-15; (a) Fe0_F0, (b) Fe0.1_F0, (c) Fe0_F1.7, and (d) Fe0.1_F1.7.

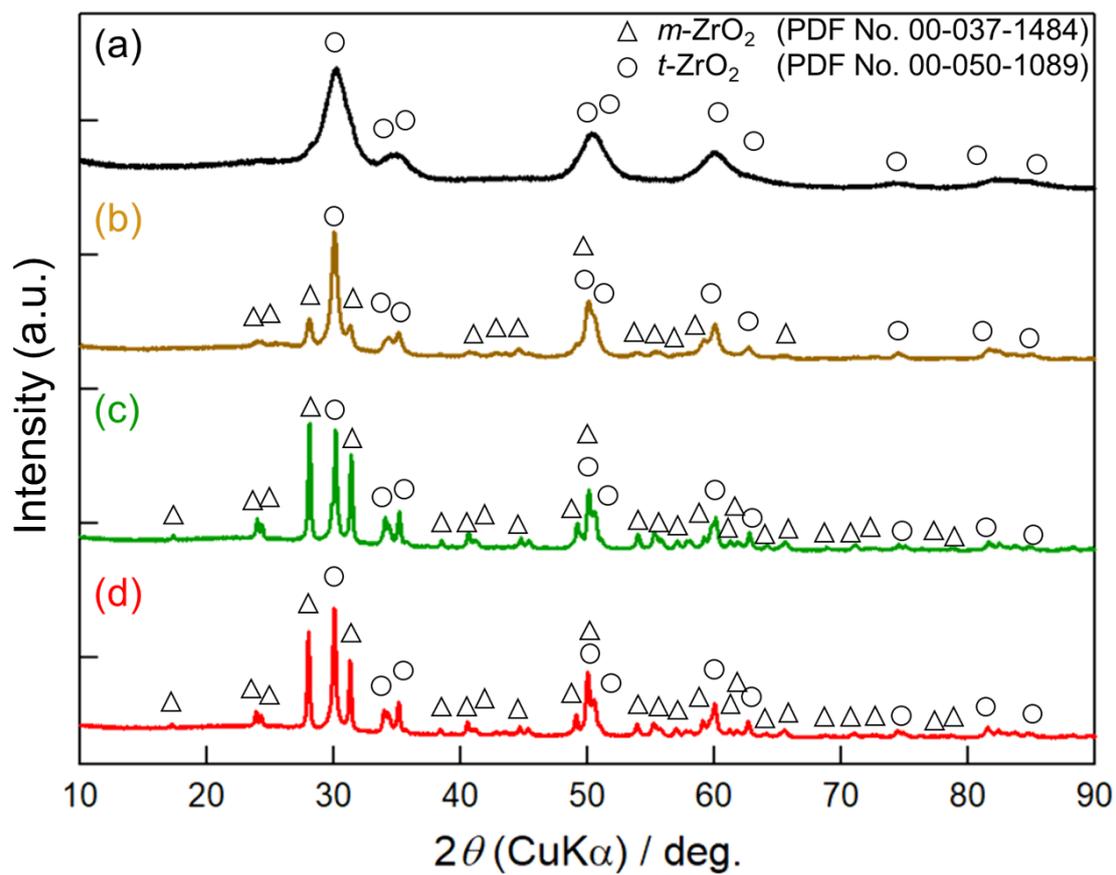


Fig. 3-17. XRD patterns of (a) Fe0_F0, (b) Fe0.1_F0, (c) Fe0_F1.7, and (d) Fe0.1_F1.7.

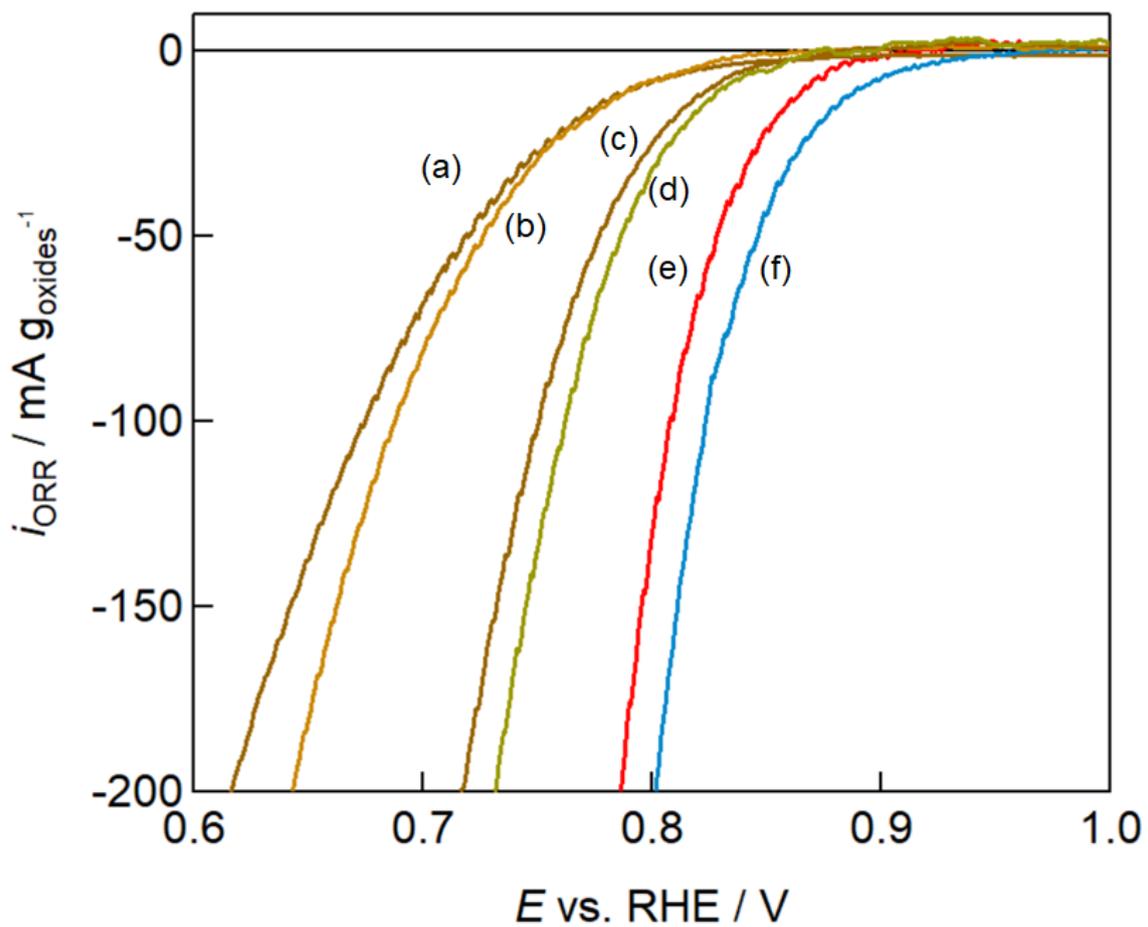


Fig. 3-18. ORR polarization curves of catalysts prepared with F/Zr of (a) 0, (b) 0.17, (c) 0.34, (d) 0.84, (e) 1.7, and (f) 3.4.

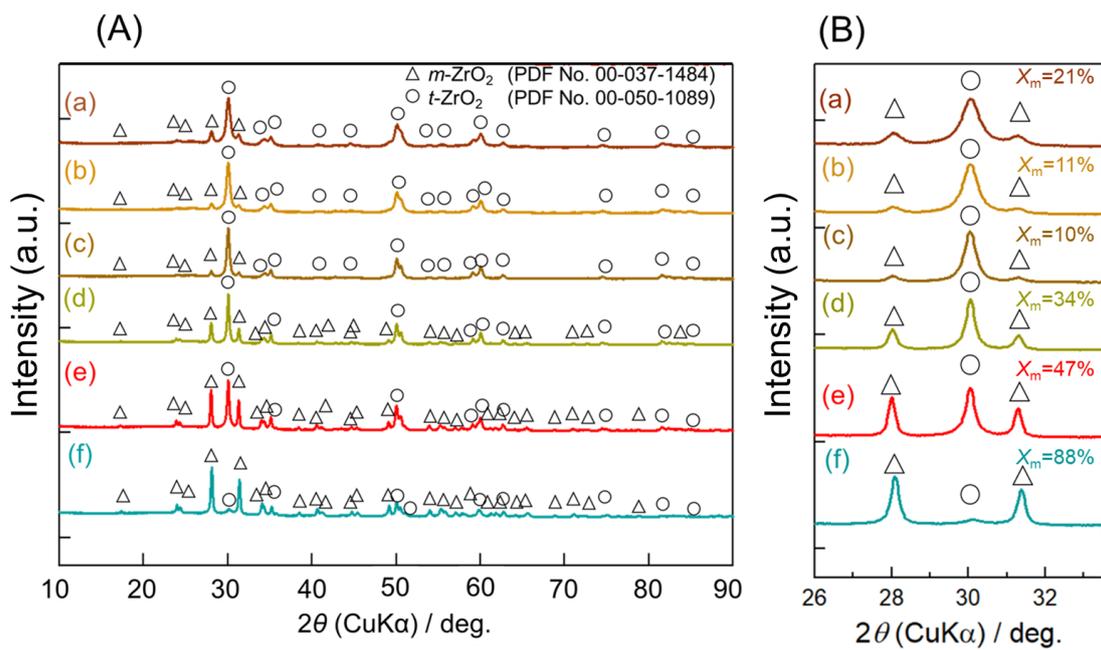


Fig. 3-19. XRD patterns of catalysts prepared with F/Zr of (a) 0, (b) 0.17, (c) 0.34, (d) 0.84, (e) 1.7, and (f) 3.4. (A) wide diffraction pattern and (B) expanded area used to calculate X_m .

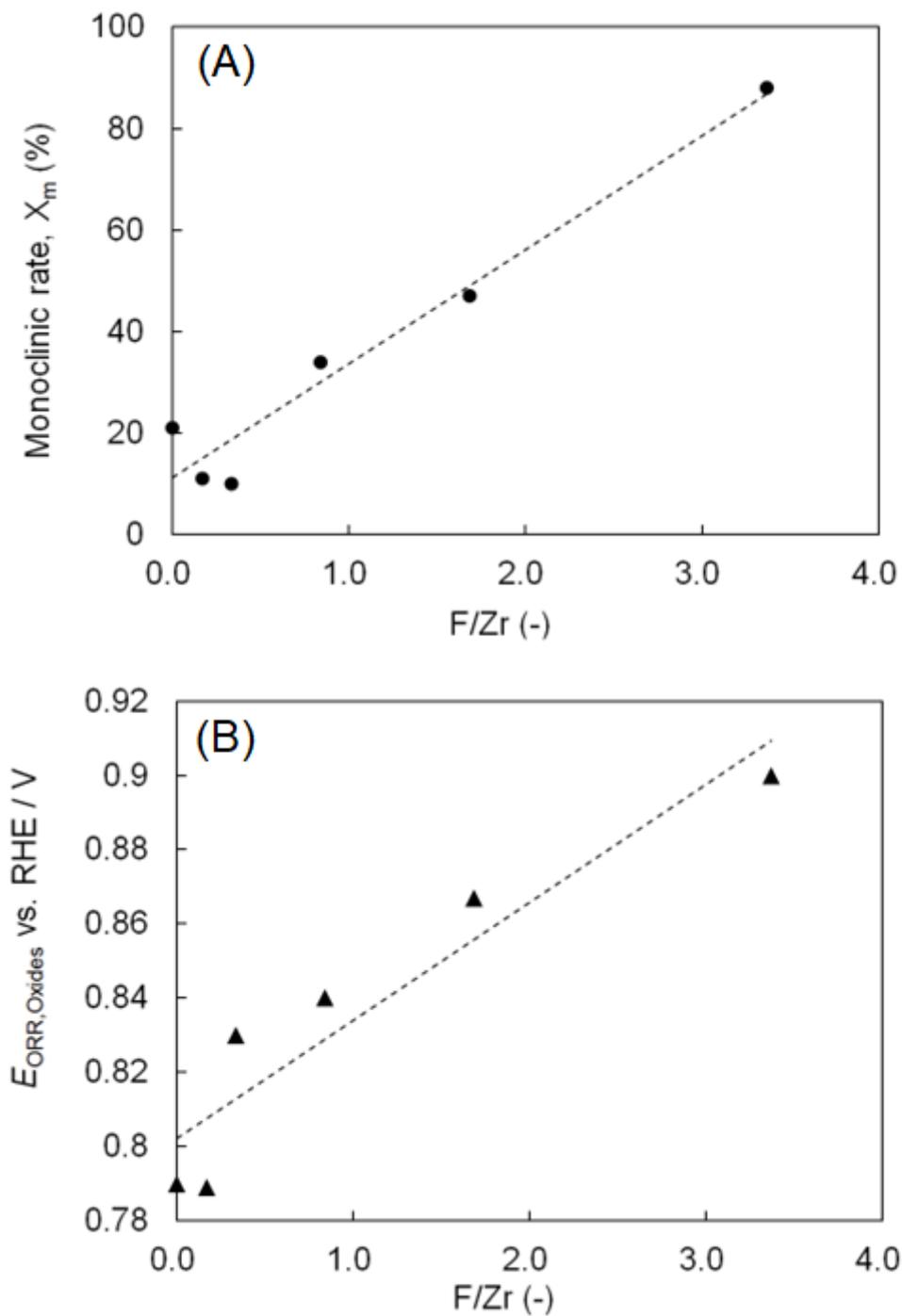


Fig. 3-20. Relationships between amount of F added (F/Zr) and (A) Monoclinic rate (X_m) or (B) E_{ORR} of catalysts prepared at 900 °C for 3 h.

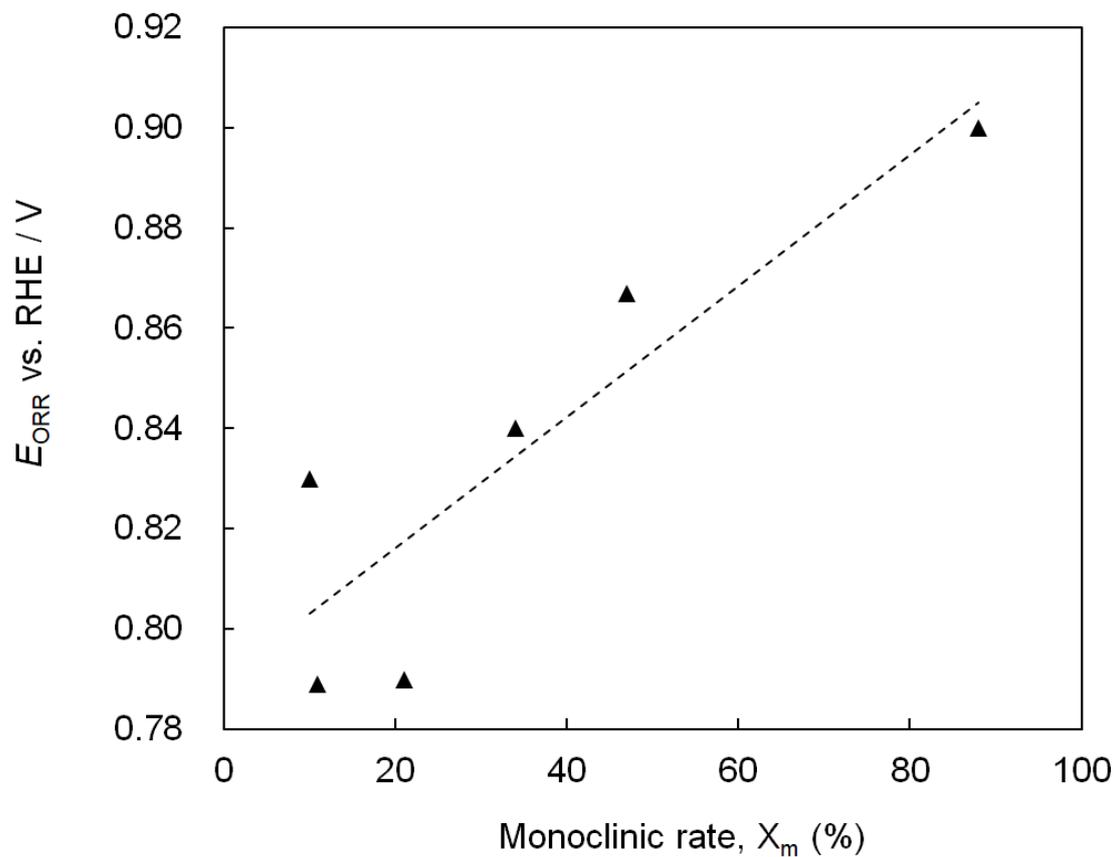


Fig. 3-21. Relationship between X_m and E_{ORR} of catalysts shown in Fig. 3-18.

Table 3-3. Oxide and carbon contents, and Monoclinic rate of catalysts prepared at 900 °C and F/Zr = 0 to 3.4.

F/Zr	0	0.17	0.34	0.84	1.7	3.4
Oxides (wt%)	58	56	61	57	55	57
Carbon (wt%)	42	44	39	43	45	43
Monoclinic rate (%)	21	11	10	34	47	88

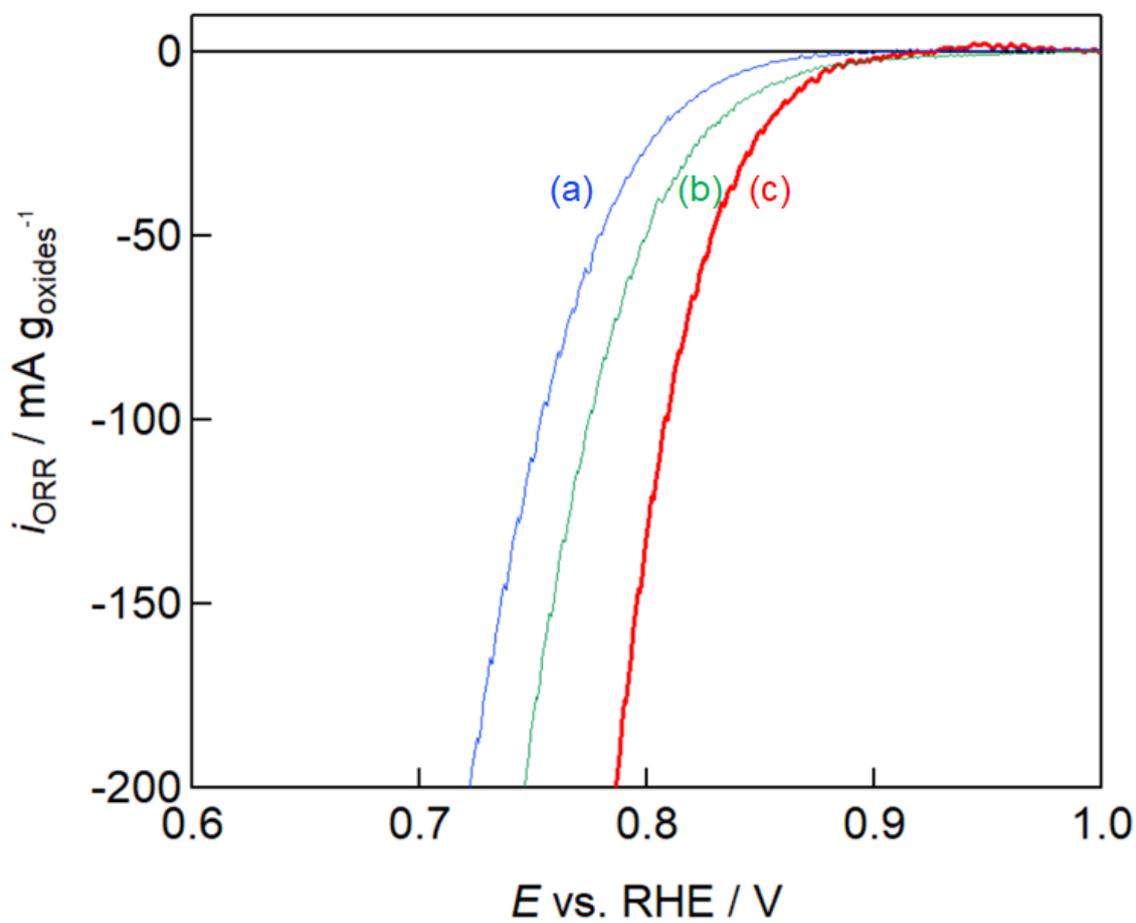


Fig. 3-22. ORR polarization curves of catalysts prepared with heat-treatment temperature at (a) 700 °C, (b) 800 °C, and (c) 900 °C for 3 h. Precursor: Fe/Zr = 0.1 and F/Zr = 1.7.

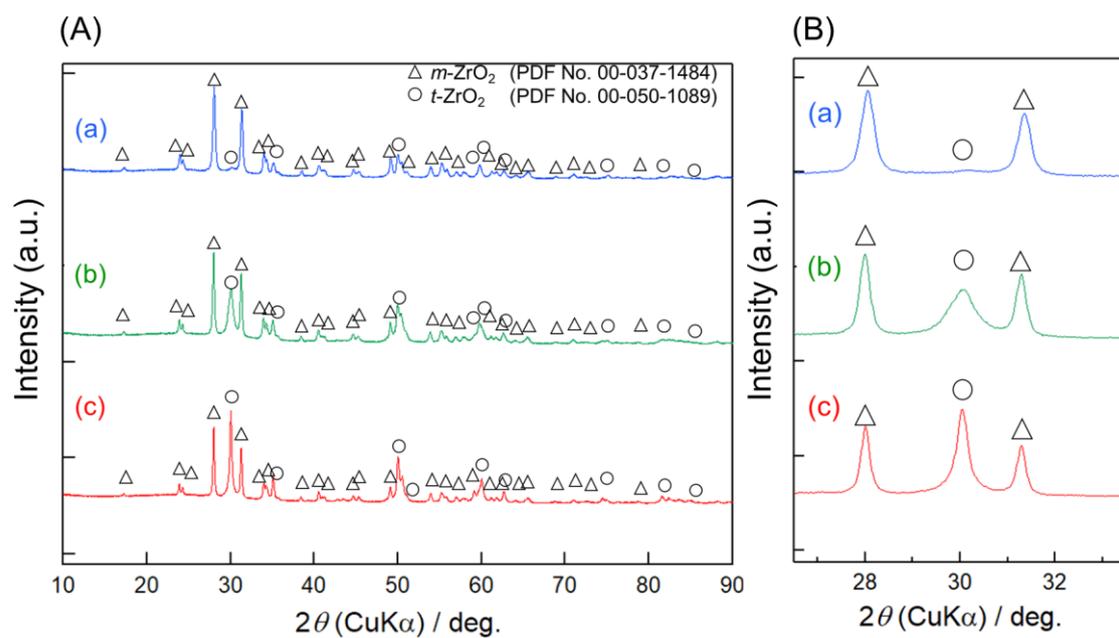


Fig. 3-23. XRD patterns of catalysts prepared at (a) 700 °C, (b) 800 °C, and (c) 900 °C for 3 h; (A) wide diffraction pattern and (B) expanded area used to calculate X_m .

Precursor: Fe/Zr = 0.1 and F/Zr = 1.7.

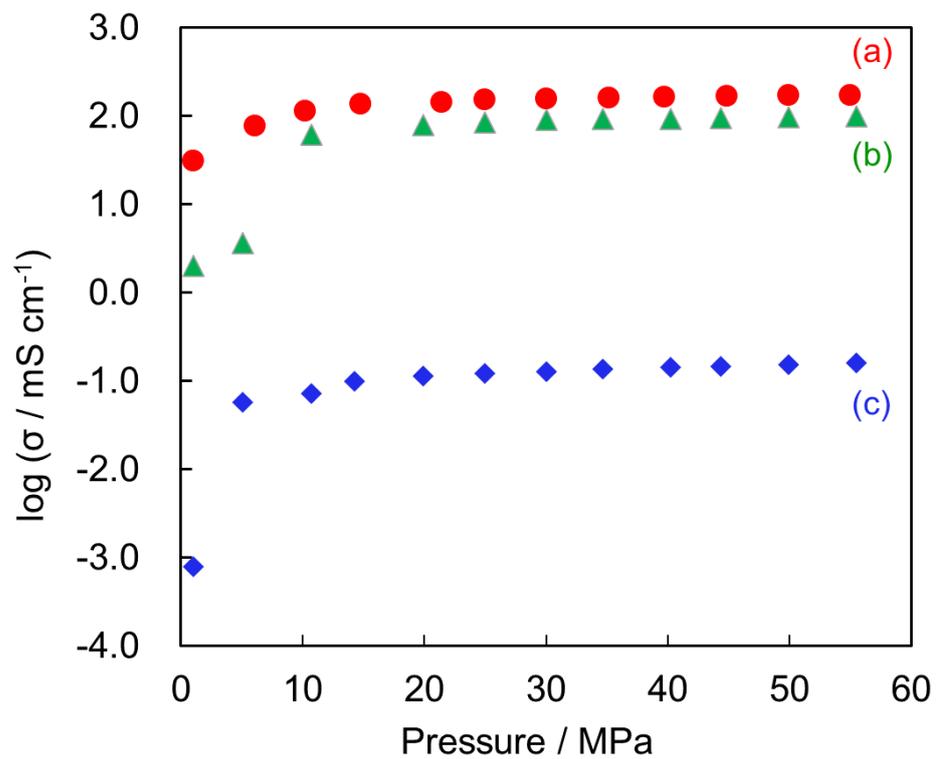


Fig. 3-24. Dependence of applied pressure on conductivity of powder catalysts shown in Table 1; (a) 900, (b) 800, (c) 700 °C.

Table 3-4. Conductivity of catalysts prepared at 700 °C, 800 °C, and 900 °C for 3 h.

	700 °C	800 °C	900 °C
$\sigma / \text{mS cm}^{-1}$	0.167	100	175

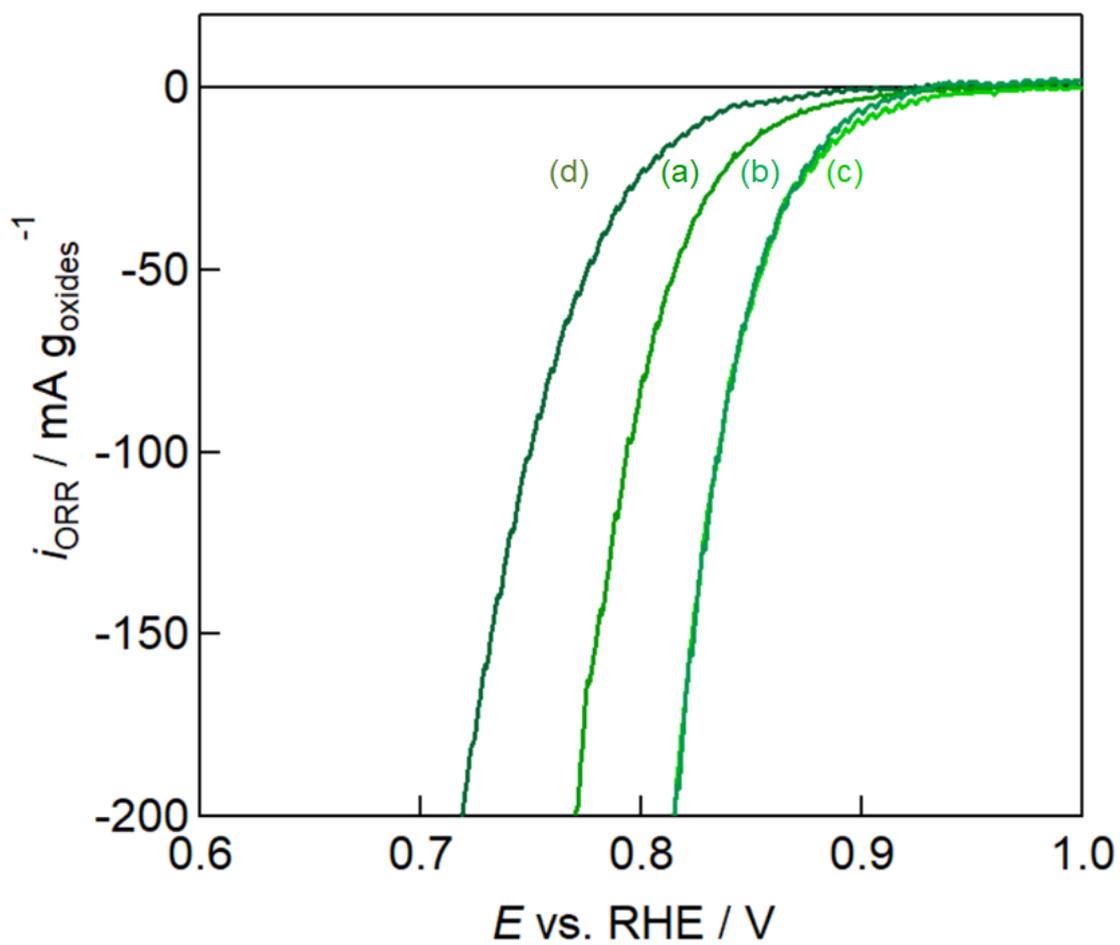


Fig. 3-25. ORR polarization curves of catalysts prepared at 800 °C for (a) 3, (b) 6, (c) 12, and (d) 24 h. Precursor: Fe/Zr = 0.1 and F/Zr = 1.7.

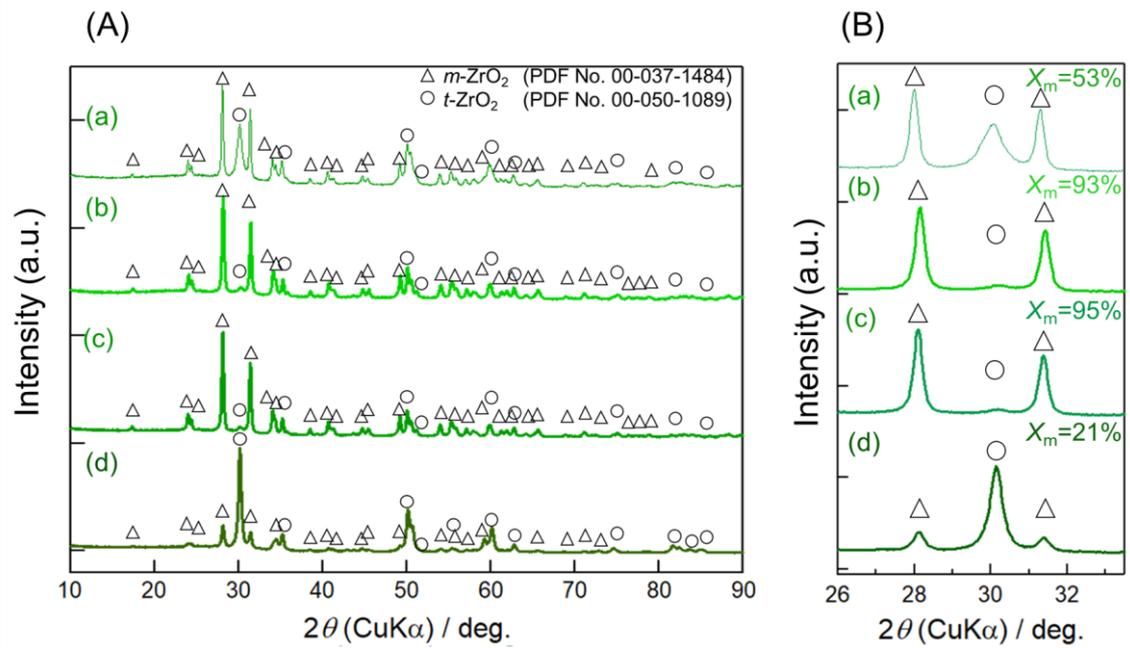


Fig. 3-26. XRD patterns of catalysts prepared at 800 °C for (a) 3, (b) 6, (c) 12, and (d) 24 h. (A) wide diffraction pattern and (B) expanded area used to calculate X_m .

Precursor: Fe/Zr = 0.1 and F/Zr = 1.7.

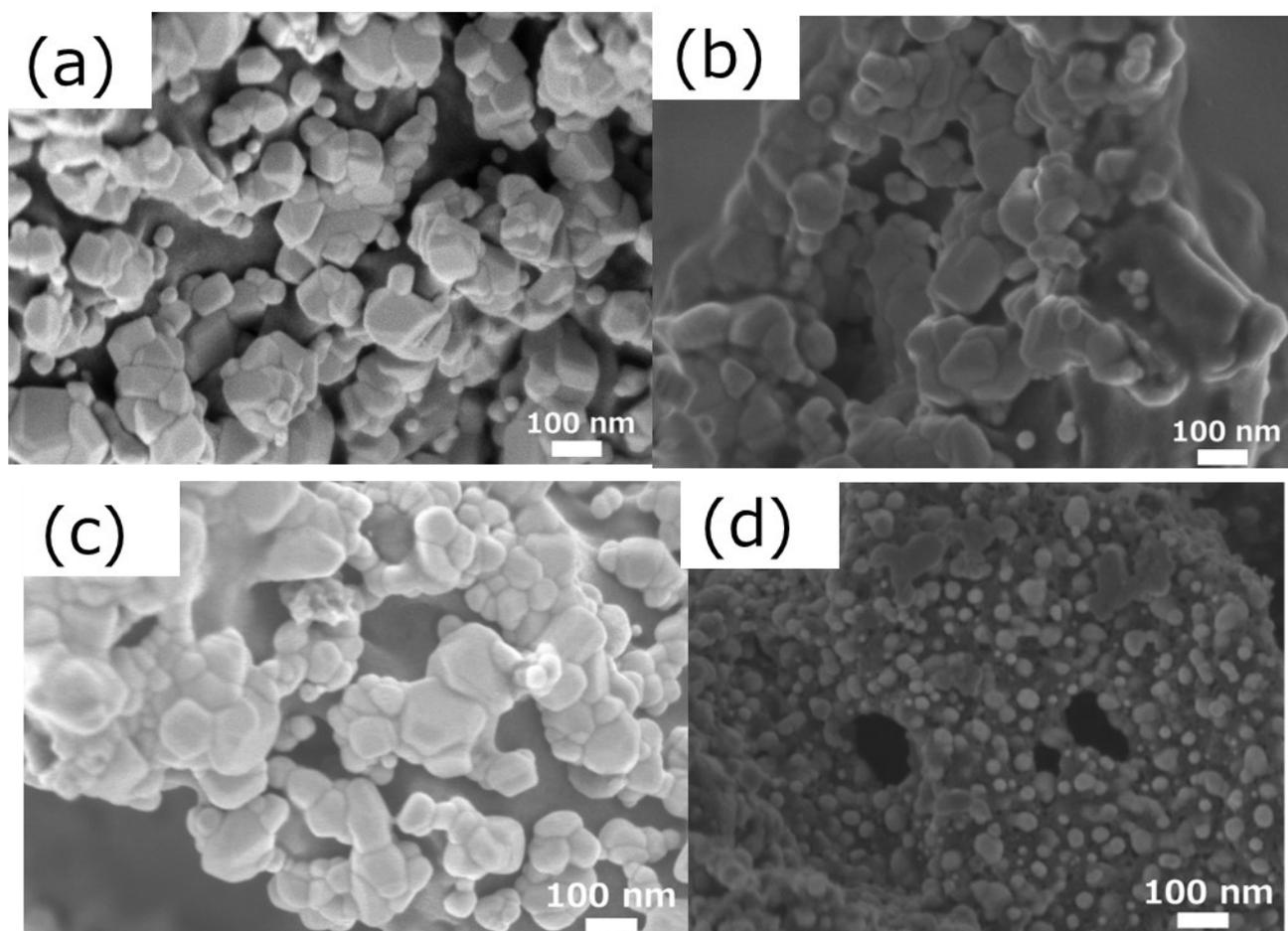


Fig. 3-27. SEM images of catalysts prepared at 800 °C for (a) 3, (b) 6, (c) 12, and (d) 24 h.

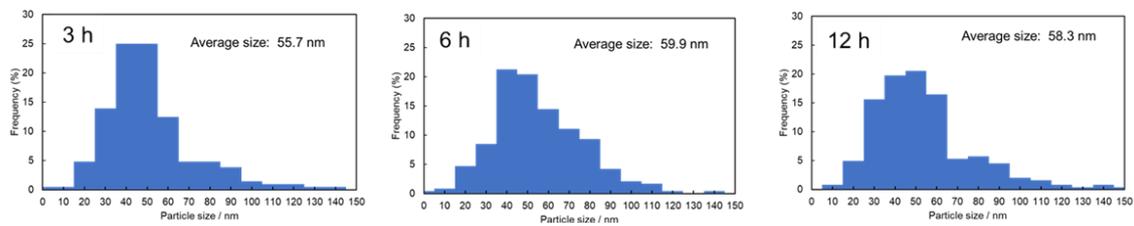


Fig. 3-28 particle size distributions of catalysts prepared at 800 °C for (a) 3, (b) 6, (c) 12, and (d) 24 h.

Table 3-5. Oxide and carbon contents, I_D/I_G , particle size and Monoclinic rate of catalysts prepared at 800 °C for 3 to 24 h.

Heat-treatment time (h)	3	6	12	24
Oxides (wt%)	60	62	64	64
Carbon (wt%)	40	38	36	36
Paricle size / nm	55.7	59.9	58.3	31.7
I_D/I_G	0.97	0.93	0.93	1.37
Monoclinic rate (%)	53	93	95	21

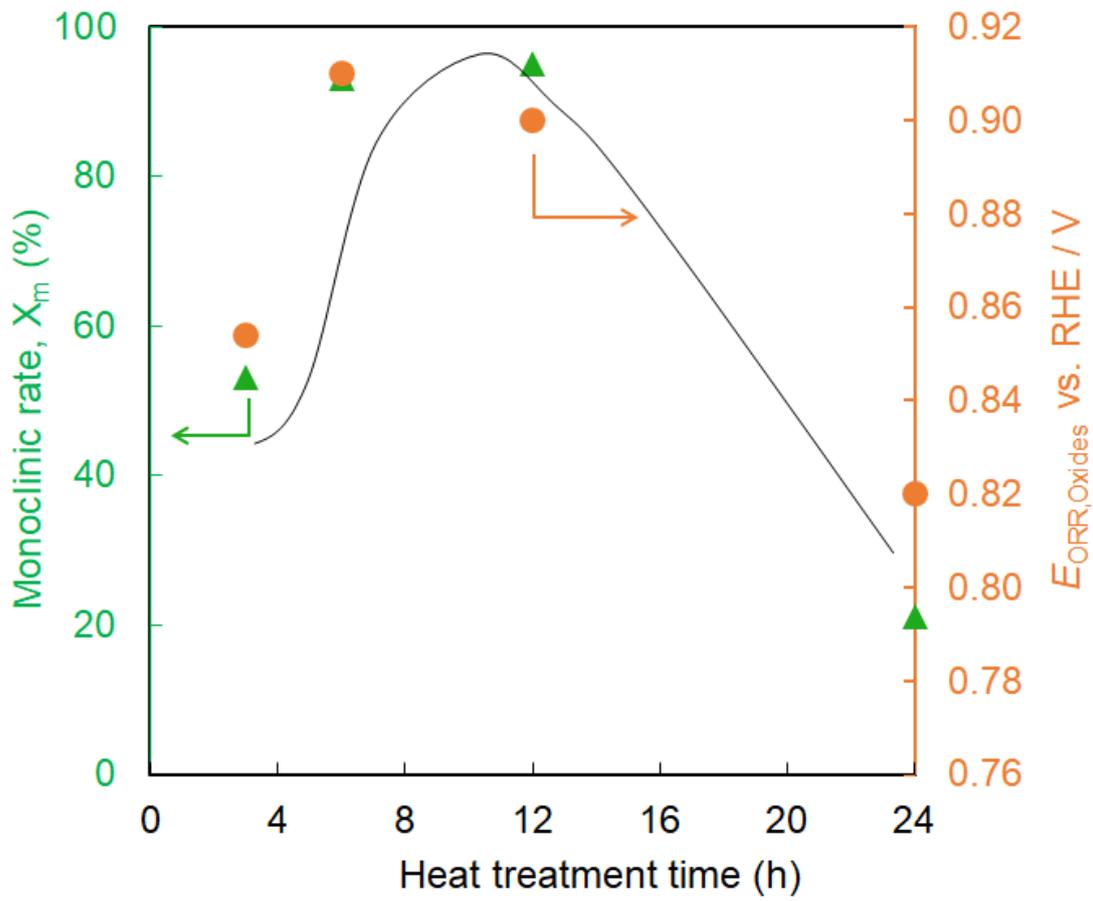


Fig. 3-29. Relationship between heat-treatment time and Monoclinic rate, X_m or E_{ORR} of catalysts prepared at 800 °C for 3 to 24 h. Precursor: Fe/Zr = 0.1 and F/Zr = 1.7.

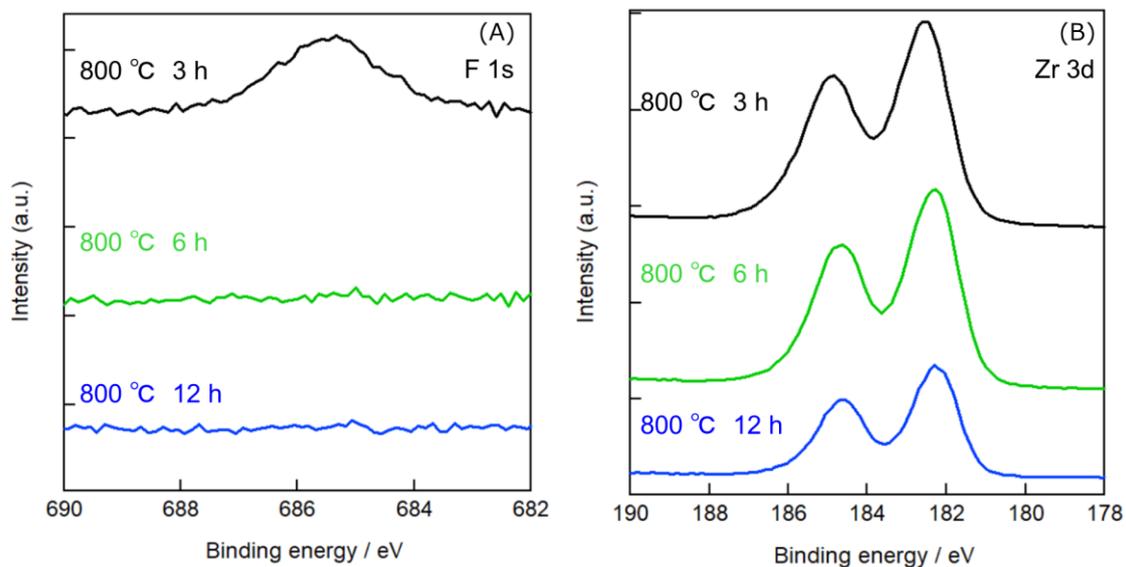


Fig. 3-30 XPS spectra of catalysts prepared at 800 °C for 3 to 12 h. Precursor: Fe/Zr = 0.1 and F/Zr = 1.7.

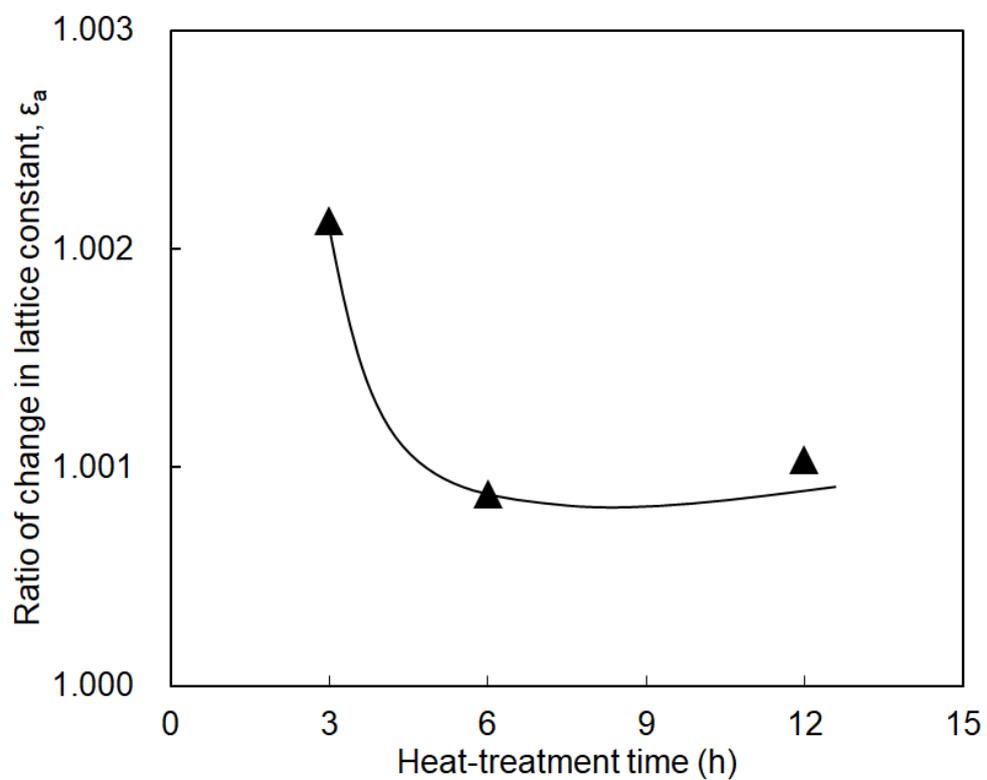


Fig.3-31. Relationship between heat-treatment time and ratio of change in lattice constant a-axis of *m*-ZrO₂ prepared at 800 °C for 3 to 12 h.

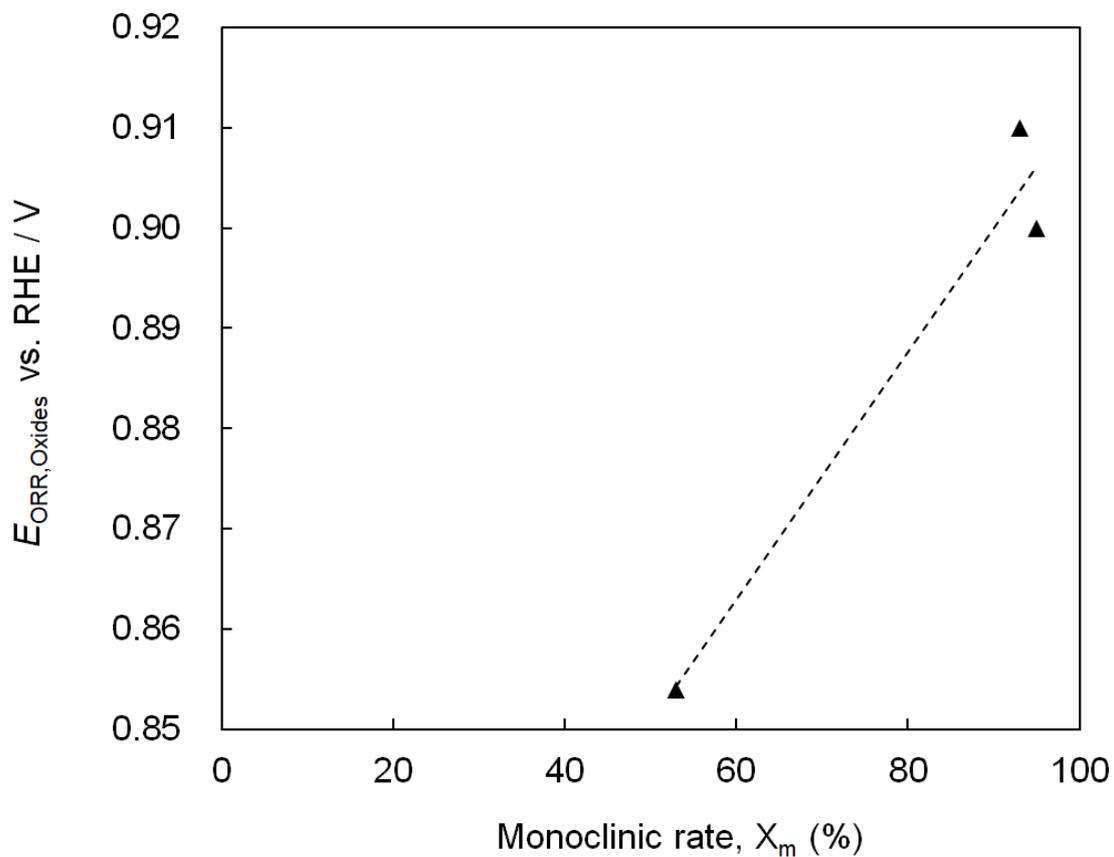


Fig. 3-32. Relationship between heat-treatment time and Monoclinic rate, X_m or E_{ORR} of catalysts prepared at 800 °C for 3 to 12 h. Precursor: Fe/Zr = 0.1 and F/Zr = 1.7.

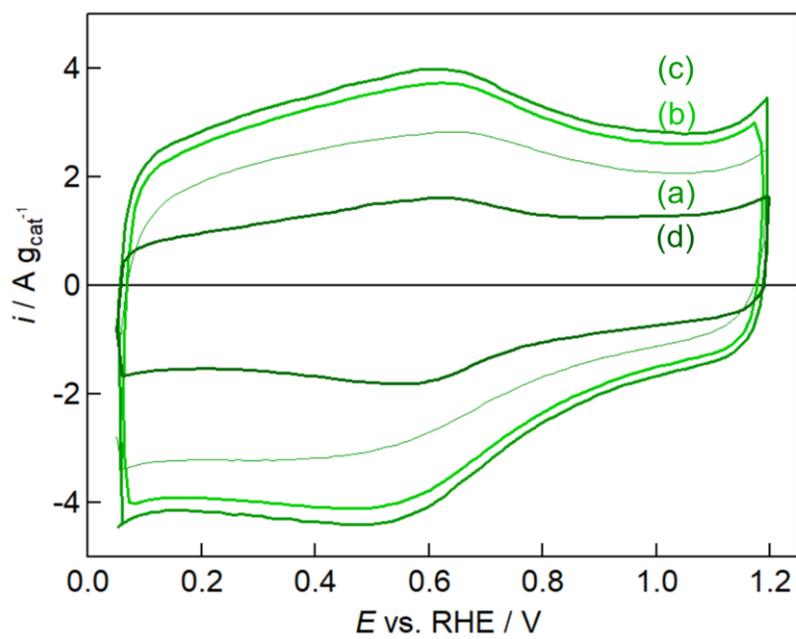


Fig. 3-33. Cyclic voltammograms of catalysts prepared at 800 °C for (a) 3, (b) 6, (c) 12, and (d) 24 h with a scan rate of 50 mV s⁻¹. Precursor: Fe/Zr = 0.1 and F/Zr = 1.7.

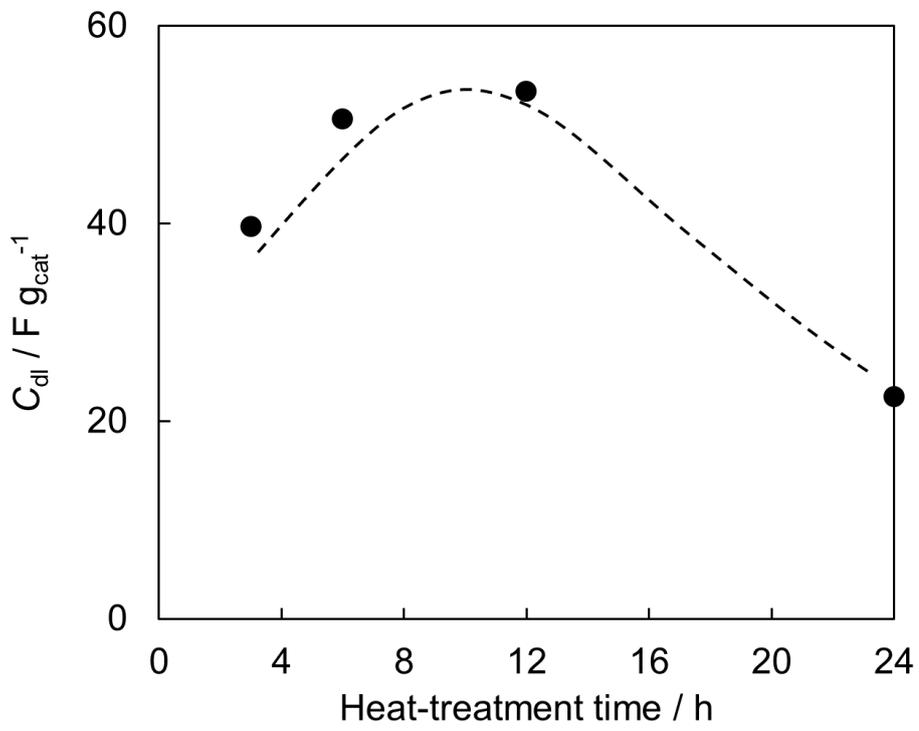


Fig. 3-34. Dependence of C_{dl} on heat-treatment time.

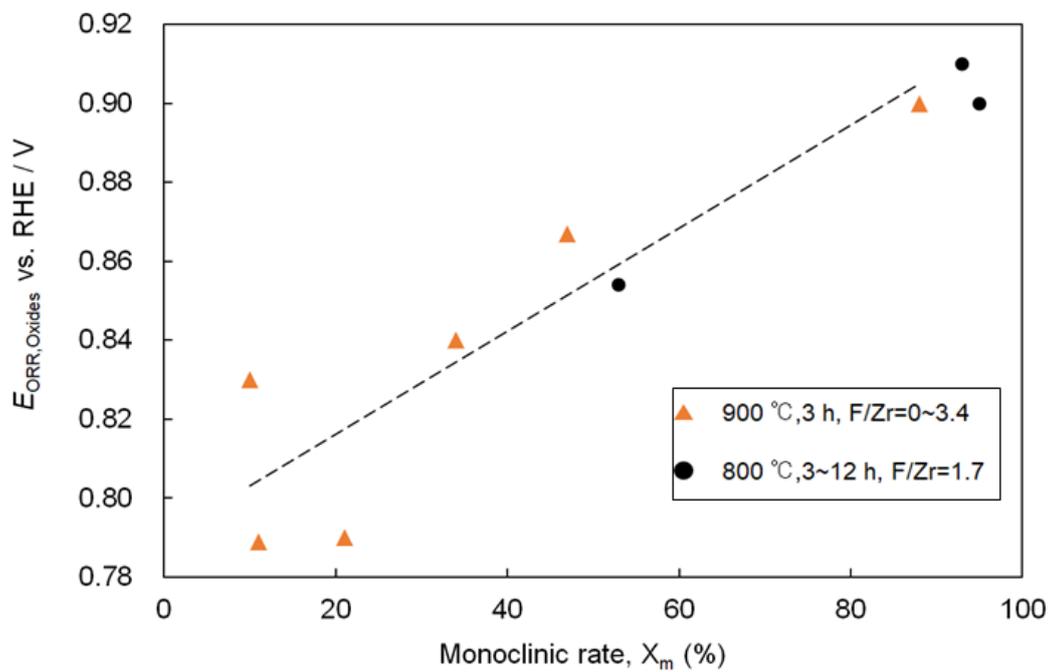
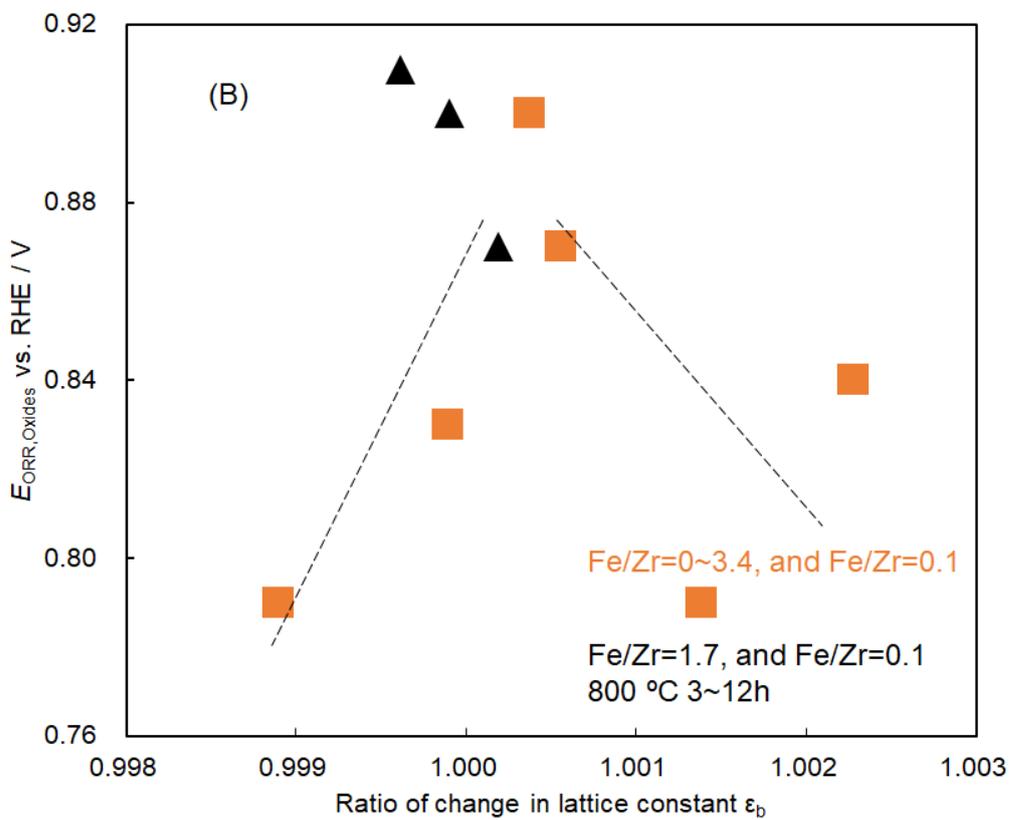
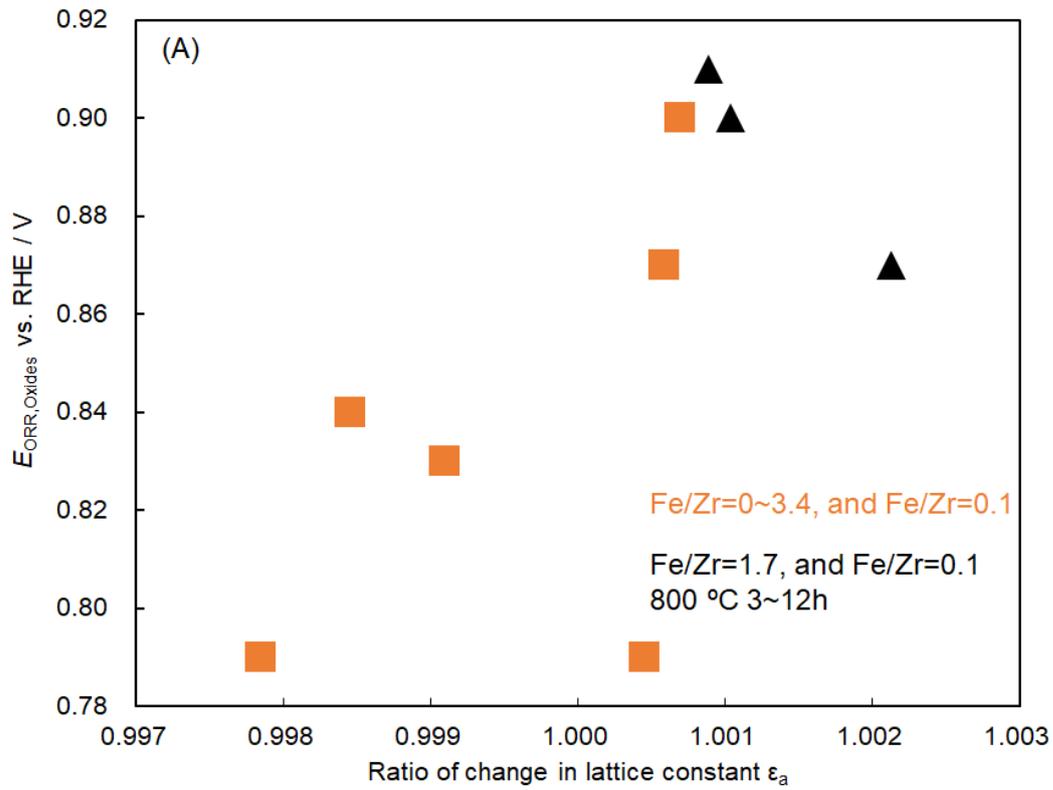


Fig. 3-35. Relationship between X_m and E_{ORR} for catalysts prepared at 800 °C, with heat-treatment time varied from 3 to 24 h (black) and at 900 °C for 3 h with F/Zr varied from 0 to 3.4 (orange).



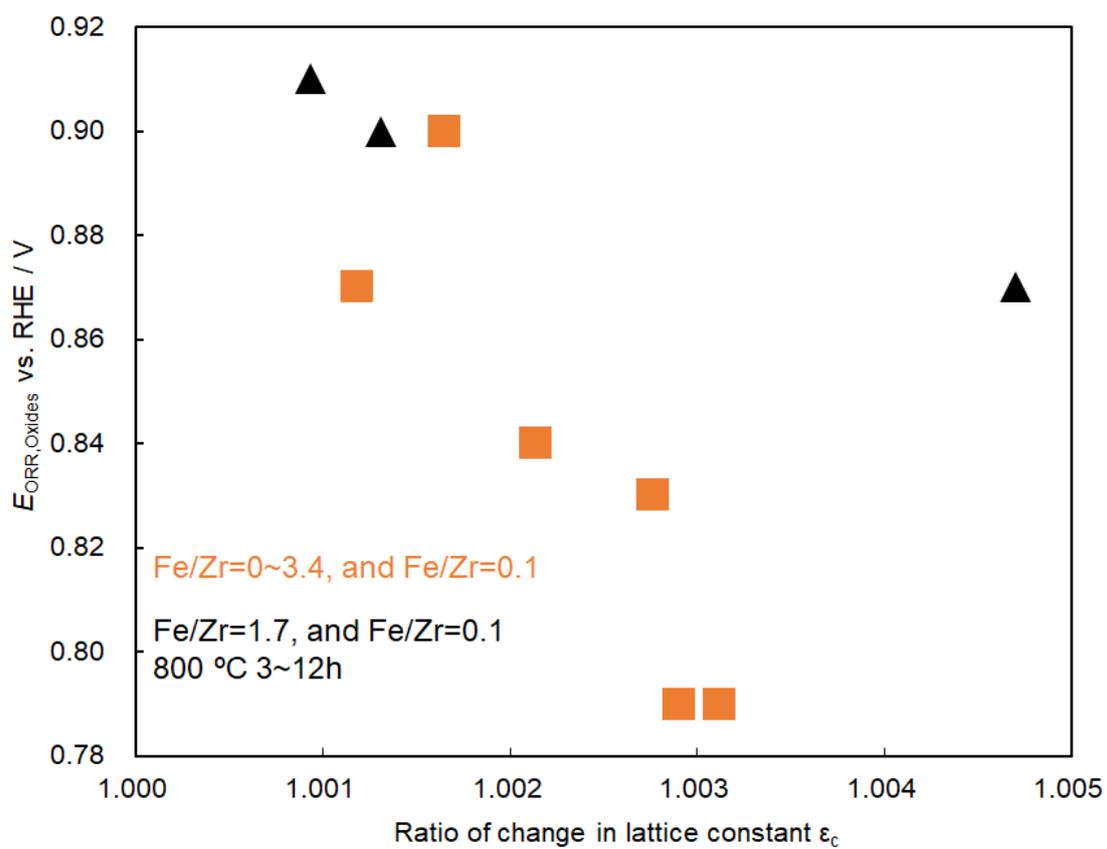


Fig.3-36 Relationship between (A) ϵ_a and E_{ORR} , (B) ϵ_b and E_{ORR} , and (C) ϵ_c and E_{ORR} .

第 4 章 総括

来るべき水素社会の実現に向けたキーデバイスとして、低温作動かつ小型・軽量化が容易な固体高分子形燃料電池(PEFC)は、燃料電池自動車や家庭用電源として普及が進んでいる。その一方で、今後の PEFC の普及を見据えると、酸素還元反応(ORR)に寄与するカソード触媒の飛躍的な活性向上は必須である。

本研究では、Pt 系を凌駕しうる可能性を持つ材料系として、4 族のチタンおよびジルコニウム酸化物に注目し、Fe や N,F といった異元素を同時に添加することが可能な触媒合成法の開発を試み、その ORR 活性の向上を目的として研究を実施した。

第 2 章では、有機金属錯体を用いた Ti 酸化物の合成法の開発に取り組み、低分子で N を含有する 2-ピラジンカルボン酸を用いた触媒合成法が、最も優れた ORR 活性を示すことを見出した。具体的には、①導電担体を添加することなく、配位子由来の析出カーボンのみで酸化物触媒への電子伝導性を確保し、②N を含有した酸化物の活性点の形成と、③酸化物含有量の増加を同時に行うことに成功した。特に、N の含有量と ORR 活性の指標である ORR 開始電位は正の相関を持つことから、触媒粉末中における N の存在が活性点の形成に寄与していると考えられた。配位子の熱分解によって生成した析出カーボンが、触媒粉末の活性点に対しての電子伝導パスとして機能することも明らかにした。

次いで、2-ピラジンカルボン酸による Ti 酸化物触媒の合成法を応用し、Ti 複合酸化物である SrTiO_3 の合成を試み、その ORR 活性の評価を行った。2-ピラジンカルボン酸を用いたことと、異元素として Fe を添加したことにより、Fe, N 添加した SrTiO_3 の合成に成功し、かつ異元素の添加によって ORR 活性が向上することを見出した。これは、Fe と N が SrTiO_3 格子内にドーピングされ活性点を形成し、かつ配位子に由来した析出カーボンと Fe 添加によって副生した CNT が電子伝導パスとなり、良好な ORR 活性を得ることができたと考えられ

た。さらに、本研究で合成した SrTiO_3 に関して、結晶格子の歪みの程度を示す ε を定義したところ、 ε の増加に伴って ORR 活性が上昇する傾向が見出された。Fe や N のドーピングによる格子の歪みは、活性点として機能し得る酸素空孔の形成の効果も含んでいる。つまり、 SrTiO_3 に対する格子の歪みの程度をパラメーターとし、Fe や N のドーピングによって生じた酸素空孔が活性点となり、優れた ORR 活性を示す SrTiO_3 の合成に成功した。

第 3 章では、第 2 章において得られた 2-ピラジンカルボン酸を用いた触媒合成法を Zr 酸化物に適用し、異元素としての Fe, F の添加が ORR 活性および結晶相に与える影響について検討した。Ti 酸化物と同様に、Zr 酸化物の合成においても、配位子に由来する析出カーボンが活性点への電子伝導パスを担い、Fe や N のドーピングによって **Monoclinic** 相の表面に酸素空孔が形成することで、高い ORR 活性の発現に至ったと考えられる。特に、Fe の添加量を最適化することにより、これまでの Zr 酸化物カソード材料での ORR 開始電位を上回る、0.92V vs. RHE の世界最高活性を得ることに成功した。また、**Monoclinic** 相を成長させる要因として、触媒合成時に含まれる F の寄与も明らかとなった。さらに、格子の歪みの程度をパラメーターとして ORR 活性を整理することで、F の添加によって **Monoclinic** 相の成長が促進され、かつこの **Monoclinic** 相の表面に形成した Fe や N のドーピングによって生じた酸素空孔が活性点として働くことで、非常に優れた ORR 活性を示すことが明らかとなった。

これらの研究結果を総合すると、窒素含有配位子の 1 つである 2-ピラジンカルボン酸を用いた酸化物合成法は、Ti および Zr 酸化物における ORR 活性点・電子伝導パス形成に有効に働くことを明らかにした。特に、本手法の大きな特徴として、導電担体を添加することなく、配位子由来の析出カーボンが電子伝導パスとして機能し、活性点の形成も同時に行うことができるため、活性点を

担う酸化物の含有量を下げることなく、ORR 触媒の合成が可能となった。これは、Ti と Zr 酸化物のいずれにおいても共通する利点である。これに加えて、Zr 酸化物は Fe および F といった異元素の添加が、Monoclinic 相の成長を制御し ORR 活性点として機能することを明らかにした。その一方で、本研究において Ti 酸化物の ORR 活性点形成にかかわる結晶相と、その成長状態の制御を行うためのパラメータを明確に見出すことはできなかった。しかし、Ti 酸化物の合成時に用いた配位子ごとに、結晶性また結晶相の状態に変化が見られていたことや、N 含有量と ORR 開始電位に正の相関がみられたため、Ti 酸化物の ORR 活性影響因子として N の含有が活性点の形成に関係すると推定している。本研究における知見を基に、さらなる触媒合成法の最適化を行うことで、Ti 酸化物の ORR 活性向上に関わる影響因子の抽出が可能になると考えられる。

また、Fig.4-1 には、本研究においてピラジニカルボン酸を用いて合成した Ti および Zr 酸化物触媒の ORR 分極曲線を示した。その結果として、最も高い ORR 活性が得られたのは、3.1 節で合成した Zr 酸化物触媒($Fe/Zr=0.1$ かつ $F/Zr=0.17$)であった。2.1 および 2.2 節で合成した Ti 酸化物触媒の ORR 活性は Zr 酸化物系には及ばなかったものの、出発物質としてピラジニカルボン酸を用い、かつ Fe および F の添加が ORR 活性の向上には効果的であることを明らかにした。

本研究は、異元素として Fe および N, F の添加が Ti および Zr 酸化物の ORR 活性に与える影響を調べ、PEFC カソード触媒としての適用を目指したものである。出発物質や添加元素の制御を行うことで、Ti や Zr 酸化物の結晶構造制御が可能となることはよく知られている。本研究で見出した点として、カチオンである Fe のみならず、F や N といったアニオンも併せて利用した酸化物の合成が可能となった。さらに、Fe や N, F といった複数の元素を同時に利用することで、活性点となり得る酸素空孔の形成に寄与することができた。また、結

晶格子の歪み ε を定義することによって、Fe や N, F といった元素の異元素ドーピングによって生じた酸素空孔が活性点として機能し得ることを明らかにし、かつ特定の結晶相の表面に形成する酸素空孔がすぐれた活性点となることを初めて明らかにした。本研究のようなカチオン単独やアニオン単独での元素ドーピングだけではない酸化物の合成プロセスを利用することで、非貴金属材料としての酸化物カソード触媒が、貴金属を超え得る触媒の開発につながることを期待する。

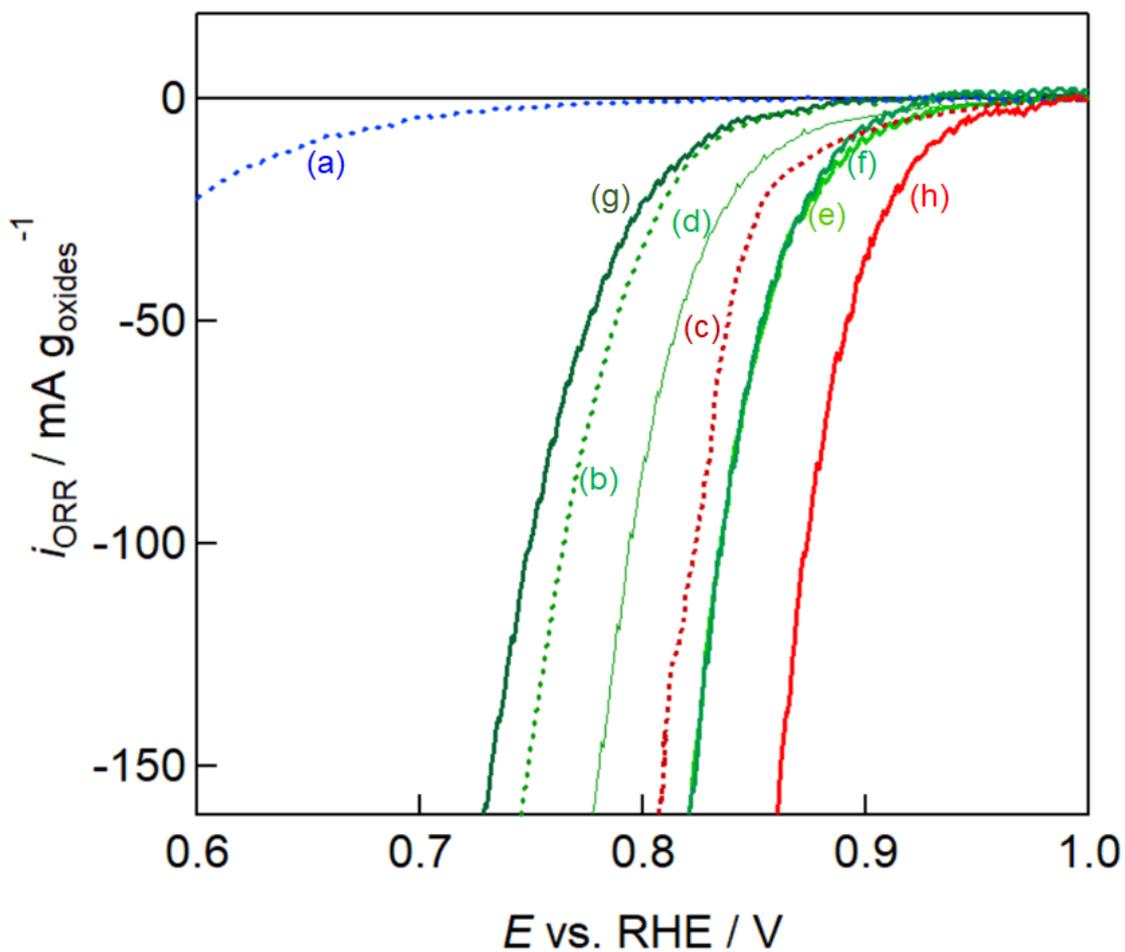


Fig. 4-1. ORR polarization curves of catalysts prepared in this study; dot line as (a) Pyc-SrTiO₃, (b)Pyc-Fe-SrTiO₃, (c)Pyc-TiO₂, solid line as Zirconium oxides; prepared at (d) 800°C 3h, (e) 6h, (f)12h, (g) 24h with F/Zr = 1.7 and Fe/Zr=0.1; and (g) 900°C 3h with F/Zr=0.17 and Fe/Zr=0.1.

謝辞

本研究の実施にあたり、横浜国立大学 大学院工学研究院 松澤幸一准教授には、多大なご指導またご支援を賜りました。また、本論文の審査員として、ご多忙のところ審査の労を取ってくださった岡崎慎司教授、高橋宏治教授、光島重徳教授、吉武英昭教授ならびに石原顕光特任教員(教授)には厚く御礼申し上げます。

本研究は、著者が本学大学院理工学府 化学・生命系理工学専攻ならびに、同大学院工学研究院、先端科学高等研究院 先進化学エネルギー研究センターに在籍中に行われたものです。博士課程満期退学後も、引き続き研究を継続できる環境づくりに大変なご尽力をしてくださった、松澤准教授、石原教授、光島教授に深く感謝いたします。

日頃の研究遂行にあたっては、本学先端科学高等研究院 石原顕光特任教員(教授)、門田隆二客員准教授、永井崇昭特任教員(助教)に多大なるご協力を賜りました。毎週のディスカッションや、それ以外の時間にも、多くの貴重なお時間と労力を割いて、研究の進め方についての具体的なコメントや、種々の叱咤激励をもって支えてくださいました。心より感謝いたします。

また、本研究の核となる実験データの取得やディスカッションには、渡辺啓太君(現レゾナック株式会社)、松岡弥祐君、小幡ももさんの助けなくしては、なしえませんでした。厚く御礼申し上げます。そして、松澤研究室で共に学び、励ましてくれた学生の皆さんにも心より御礼申し上げます。

さらには、本学工学研究院 黒田義之准教授、先端科学高等研究院 池上芳特任教員(助教)には、実際の研究や実験、また無機材料や結晶学に関する様々

なご知見から多くを学ばせていただきました。沢山の個人的な相談事にも、快く応じてくださり、感謝いたします。

加えて、著者の大学院進学に際して、松澤研究室へと紹介してくれた、鈴木隆氏（2021年3月 修士修了，現 三菱ケミカル株式会社）には、この場を借りて心より、感謝を申し上げます。

最後に、学業に専念し、継続できるように日々の生活を支えてくれた家族に心より感謝いたします。

2024年3月

横浜国立大学 先端科学高等研究院
先進化学エネルギー研究センター

竹内 悠

発表論文目録

学位論文を構成する査読付き論文

- 1) **Y. Takeuchi**, K. Matsuzawa, K. Watanabe, T. Nagai, K. Ikegami, R. Monden and A. Ishihara, “Enhancement of Oxygen Reduction Activity of Fe-added Zirconium Oxide Electrocatalysts without Conductive Supports in Sulfuric Acid”, *Chemistry Letters*, **51**, 927 (2022). DOI:10.1246/cl.220283 (第3章1節)
- 2) **竹内悠**, 松澤幸一, 渡辺啓太, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, “固体高分子形燃料電池用非白金カソード触媒としてのチタン系酸化物触媒の酸素還元活性に前駆体有機配位子が与える影響”, *燃料電池*, **22**, 80 (2023). (第2章1節)
- 3) **Y. Takeuchi**, K. Matsuzawa, T. Nagai, K. Ikegami, Y. Kuroda, R. Monden and A. Ishihara, “Fe, N-Doped SrTiO₃ Synthesized Using Pyrazine Carboxylic Acid-Metal Complexes: Application as an Oxygen Reduction Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes in Acidic Media”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **96**, 175 (2023). DOI:10.1246/bcsj.20220312 (第2章2節)
- 4) **Y. Takeuchi**, K. Matsuzawa, Y. Matsuoka, K. Watanabe, T. Nagai, R. Monden and A. Ishihara, “Improvement of ORR Activity of Monoclinic Zirconium Oxides by Fe and F Co-addition for PEFC Cathodes”, *Electrochemistry*, **91**, 127001 (2023). DOI: 10.5796/electrochemistry.23-00103 (第3章2節)

国際会議発表論文

- 1) **Y. Takeuchi**, K. Matsuzawa, T. Nagai, K. Ikegami, Y. Kuroda, R. Monden and A. Ishihara, “Noble Metal-added Titanate Nanosheets for PEFC Cathode”, *ECS Trans.*, **104**(8), 337 (2021). DOI: 10.1149/10408.0337ecst
- 2) K. Matsuzawa, M. Obata, **Y. Takeuchi**, Y. Ohgi, K. Ikegami, T. Nagai, R. Monden and A. Ishihara, “(Digital Presentation) Effects of Foreign Elements Added Oxide-Based Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction as Non-Precious Metal Cathodes”, *ECS Trans.*, **108**(7), 189 (2022). DOI: 10.1149/10807.0189ecst
- 3) K. Watanabe, K. Matsuzawa, **Y. Takeuchi**, K. Ikegami, Y. Ohgi, T. Nagai, R. Monden and A. Ishihara, “(Digital Presentation) Effect of Iron Doping on Oxygen Reduction Activity of Zirconium Oxides Containing Carbon and Nitrogen Using Pyrazine Carboxylic Acid As Platinum Alternative Cathodes for PEFC”, *ECS Trans.*, **109** (9), 389 (2022). DOI: 10.1149/10909.0389ecst
- 4) K. Matsuzawa, M. Obata, **Y. Takeuchi**, Y. Ohgi, T. Nagai, R. Monden and A. Ishihara, “Fe and Zn Addition Effects of Ti Oxide-Based Electrocatalyst on Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction”, *ECS Trans.*, **111**(5), 29 (2023). DOI: 10.1149/11105.0029ecst

国内講演発表論文

- 1) **竹内悠**, 松澤幸一, 永井崇昭, 池上芳, 黒田義之, 門田隆二, 石原顕光, “PEFC用カソード触媒への適用を目指した酸性溶液中におけるTi系ペロブスカイト化合物の酸素還元活性”, 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム, 2021年9月2-4日, (オンライン, 口頭発表).

- 2) 竹内悠, 松澤幸一, 永井崇昭, 池上芳, 黒田義之, 門田隆二, 石原顕光, “有機錯体を出発原料とした窒素・炭素含有酸化チタン触媒の酸素還元活性”, 2021年電気化学秋季大会, 2021年9月8-9日(オンライン, 口頭発表).
- 3) 竹内悠, 松澤幸一, 渡辺啓太, 永井崇昭, 黒田義之, 門田隆二, 石原顕光, “固体高分子形燃料電池用非白金酸素還元触媒としてのピラジンカルボン酸—Zr 錯体から調製した Zr 酸化物系触媒の高活性化”, 第 90 回電気化学学会大会, 2023年3月27-29日, 東北工業大学(ハイブリッド).
- 4) 竹内悠, 松澤幸一, 渡辺啓太, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, “PEFC 非白金カソード材料としての Fe 添加 Zr 酸化物触媒の酸素還元活性の向上”, 電気化学学会 90 周年記念ポスターセッション, 2023年6月28日, 東京理科大学.
- 5) 竹内悠, 松澤幸一, 松岡弥佑, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ” PEFC 用非白金カソード触媒としての Fe ドープ Zr 酸化物の酸素還元活性の高活性化”, 2023年電気化学秋季大会, 2023年9月11-12日, 九州大学(ハイブリッド).
- 6) 竹内悠, 松澤幸一, 永井崇昭, 池上芳, 黒田義之, 門田隆二, 石原顕光, ”PEFC 用カソード触媒としての貴金属添加チタン酸ナノシート”, 1K09, 電気化学学会第 88 回大会, オンライン, 2021年3月22日.
- 7) 竹内悠, 松澤幸一, 永井崇昭, 池上芳, 黒田義之, 門田隆二, 石原顕光, ” 貴金属添加チタン酸ナノシートを用いた PEFC カソード極における酸素還元触媒の開発”, 第 28 回燃料電池シンポジウム, オンライン, 2021年5月27-28日.
- 8) 渡辺啓太, 松澤幸一, 竹内悠, 池上芳, 大城善郎, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”酸性溶液中での 4,5 族酸化物系触媒への異元素添加が酸素還元

- 触媒能に及ぼす影響”, 1, 第 30 回電極材料研究会, オンライン, 2021 年 8 月 6 日.
- 9) 渡辺啓太, 松澤幸一, 竹内悠, 池上芳, 大城善郎, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”PEFC カソード用 4,5 族遷移金属酸化物触媒の異元素添加による高活性化の検討”, 1H02, 2021 年電気化学秋季大会, オンライン, 2021 年 9 月 8-9 日.
- 10) 渡辺啓太, 松澤幸一, 竹内悠, 池上芳, 大城善郎, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”固体高分子形燃料電池の非白金カソード触媒のための炭窒素含有 4,5 族酸化物の異元素添加による酸素還元触媒能の向上”, 1A13, 第 41 回水素エネルギー協会大会, タワーホール船堀(東京)(ハイブリッド), 2021 年 11 月 29-30 日.
- 11) 小幡もも, 松澤幸一, 竹内悠, 大城善郎, 池上芳, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”固体高分子形燃料電池の非白金カソードとしての Fe, Ni, Zn 添加酸化チタン酸素還元触媒の開発”(ポスター), E-P14-041, 第 31 回日本 MRS 年次大会, オンライン, 2021 年 12 月 13-15 日.
- 12) 小幡もも, 松澤幸一, 竹内悠, 大城善郎, 池上芳, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”PEFC 非白金カソード触媒としての CNT 担持炭窒素含有 4 族酸化物の酸素還元活性の向上”, 1H27, 電気化学会第 89 回大会, オンライン, 2022 年 3 月 15-17 日.
- 13) 渡辺啓太, 松澤幸一, 竹内悠, 池上芳, 大城善郎, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”PEFC 白金代替カソード触媒のためのピラジニカルボン酸を用いた炭窒素含有 4 族酸化物への異元素添加が酸素還元触媒能に及ぼす影響”, 1H26, 電気化学会第 89 回大会, オンライン, 2022 年 3 月 15-17 日.

- 14)小幡もも, 松澤幸一, 竹内悠, 池上芳, 大城善郎, 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”(ポスター), P14, 第 29 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀(東京)(ハイブリッド), 2022 年 5 月 26-27 日.
- 15)渡辺啓太, 松澤幸一, 竹内悠, 池上芳, 大城善郎, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”PEFC 白金代替カソードのためのピラジニカルボン酸を用いた炭窒素含有 4 族酸化物への異元素添加が酸素還元活性能に及ぼす影響”(ポスター), P10, 第 29 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀(東京)(ハイブリッド), 2022 年 5 月 26-27 日.
- 16)小幡もも, 松澤幸一, 竹内悠, 池上芳, 大城善郎, 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の酸素還元能に影響する因子の検討”, 2, 第 31 回電極材料研究会, 横浜国立大学(横浜)(ハイブリッド), 2022 年 8 月 9 日.
- 17)小幡もも, 松澤幸一, 竹内悠, 大城善郎, 石原晋次, 池上芳, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”固体高分子形燃料電池用カソード触媒としての Ti 酸化物ベース触媒の酸素還元活性に対する影響因子の検討”, 2P05, 2022 年電気化学秋季大会, 神奈川大学みなとみらいキャンパス(横浜)(ハイブリッド), 2022 年 9 月 8-9 日.
- 18)小幡もも, 松澤幸一, 竹内悠, 大城善郎, 池上芳, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”硫酸溶液中における Ti 酸化物ベース触媒の酸素還元活性に対する Fe, Zn 添加の効果”(ポスター), 第 13 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 東レ総合研修センター (静岡), 2022 年 11 月 25-26 日.
- 19)渡辺啓太, 松澤幸一, 竹内悠, 池上芳, 大城善郎, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”PEFC の非白金カソード触媒としての炭窒素含有ジルコニウム

- 酸化物への Fe 添加による酸素還元能向上の検討”(ポスター), 第 13 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 東レ総合研修センター (静岡), 2022 年 11 月 25-26 日.
- 20) 渡辺啓太, 松澤幸一, 竹内悠, 池上芳, 大城善郎, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”固体高分子形燃料電池の非白金カソード触媒としての炭窒素含有ジルコニウム酸化物への Fe 添加による酸素還元活性の向上”, 12H04, 第 42 回水素エネルギー協会大会, タワーホール船堀(東京)(ハイブリッド), 2022 年 11 月 28-29 日.
- 21) 小幡もも, 松澤幸一, 竹内悠, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”酸素還元触媒としての Ti 酸化物ベース触媒の電気化学的特性”, 2W06, 電気化学会第 90 回大会, 東北工業大学(仙台)(ハイブリッド), 2023 年 3 月 27-29 日.
- 22) 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”(ポスター), P12, 第 30 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀(東京)(ハイブリッド), 2023 年 5 月 25-26 日.
- 23) 小幡もも, 松澤幸一, 竹内悠, 玉置友史, 植竹裕太, 清野智史, 商磊, 原賢二, 永井崇昭, 門田隆二, 石原顕光, ”酸素還元触媒としての Ti 酸化物ベース触媒に対する活性影響因子の検討”, G3_1_02, 2023 年電気化学秋季大会, 九州大学伊都キャンパス(福岡)(ハイブリッド), 2023 年 9 月 11-12 日.