

チタン酸化物ベース触媒への鉄、亜鉛添加による 酸性電解質中における酸素還元活性の向上

Improvement of Oxygen Reduction Reaction Activity by Addition of Fe and Zn to Titanium Oxide-based Catalysts in Acid Electrolytes

小幡 もも^{*1}、松澤 幸一^{*2}、竹内 悠^{*3}、商 磊^{*4}、原 賢二^{*5}

Momo Obata^{*1}, Koichi Matsuzawa^{*2}, Yuu Takeuchi^{*3}, Lei Shang^{*4}, Kenji Hara^{*5}

石原 晋次^{*6}、伊澤 和祥^{*6}、永井 崇昭^{*3}、門田 隆二^{*3}、石原 顕光^{*3}

Shinji Ishihara^{*6}, Kazuyoshi Izawa^{*6}, Takaaki Nagai^{*3}, Ryuji Monden^{*3}, Akimitsu Ishihara^{*3}

^{*1}横浜国立大学 大学院理工学府

Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University

^{*2}横浜国立大学 大学院工学研究院

Graduate School of Engineering, Yokohama National University

^{*3}横浜国立大学 先端科学高等研究院

Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University

^{*4}東京工科大学 大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Tokyo University of Technology

^{*5}東京工科大学 工学部

School of Engineering, Tokyo University of Technology

^{*6}横浜国立大学 研究推進機構 機器分析評価センター

Instrumental Analysis Center, Yokohama National University

概要：固体高分子形燃料電池のカソード極に用いる酸素還元反応（ORR：Oxygen Reduction Reaction）触媒として、現在主に白金担持カーボンが用いられている。我々は、白金代替触媒として、白金に比べて安価で埋蔵量が多く、安定性に優れる4、5族の酸化物に着目してきた。これまで、炭素と窒素を含む有機Ti錯体を低酸素分圧下で熱処理して得られたTi酸化物ベース触媒に、Fe、Znを同時添加することによってORR活性向上効果をもたらすことを見出してきた。本研究では、Tiに対するFe、及びZnの添加比率をそれぞれ変えることで、ORR活性に及ぼすFeとZnの添加効果を調べた。Feの添加はTi炭窒化物さらにルチル型TiO₂の生成を促進し、ORR活性向上に寄与するが、過剰に添加するとORR活性向上を阻害することがわかった。一方で、Znは熱処理により気化し、触媒中に残存しないが、触媒に隙間構造を形成し、有効表面積を増大することで、FeのORR活性向上効果をより促進する役割を持つ可能性が示唆された。

Abstract： We have focused on group 4 and 5 oxides, which are cheaper, more abundant, and more stable than platinum, as alternative catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in the cathodes of Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs). We have found that the co-addition of Fe and Zn in Ti oxide-based catalysts obtained by heat-treatment of nitrogen-containing organic Ti-complexes under low-oxygen-partial pressure leads to an improvement in ORR activity. In this study, the effects of Fe and Zn additions on ORR activity were investigated. The addition of Fe promoted the formation of titanium carbonitride and rutile TiO₂ to improve the ORR activity. However, excessive addition of Fe might inhibit the ORR activity because of the formation of Fe and FeC₃. On the other hand, Zn evaporated during heat-treatment and did not remain in the catalyst. Zn might form a crevice structure in the catalyst and increase the effective surface area, thereby further promoting the ORR activity enhancing effect of Fe.

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

1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) は、比較的低温での作動、小型化が可能といった利点から、家庭用コジェネレーションシステムや燃料電池自動車の電源として使用されている。現在のPEFCでは、酸素還元反応 (ORR: Oxygen Reduction Reaction) が進行するカソード極に触媒として白金担持カーボンを使用している。しかし、白金は資源量が希少で高価であり、白金担持カーボン触媒はPEFCの作動条件下で安定性が低いことが課題である。PEFCの本格普及のために、白金代替触媒として、貴金属材料に比べて安価で埋藏量の多い4、5族酸化物が注目されている^{1)~5)}。

これまでの研究で、含窒素ポルフィリン環状Ti錯体 (TiOTPyzPz: オキシチタニウムテトラピラジノポルフィラジン) を出発物質として用いて、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を担体としてボールミルにより混合し得られた前駆体を、低酸素分圧下で焼成することにより作製された触媒が、優れたORR活性を有することを見出した^{6), 7)}。一方で、異元素ドーブTi酸化物触媒が理論計算にて従来の触媒の活性を超える可能性が報告されている⁸⁾。そこで、我々は、TiOTPyzPzにFe、Ni、Znなどを混合し、異元素添加TiOTPyzPz前駆体を合成し、低酸素分圧下で焼成して得られた異元素添加Tiベース酸化物触媒を作製した。そして、Fe、Ni、Znの添加によりORR活性が向上することを見出してきた^{9), 10)}。また、炭素、及び窒素を含有する前駆体を低酸素分圧下で焼成すると、得られるTi酸化物の表面に析出カーボンが生成される。この析出カーボンは絶縁性の酸化物表面に導電パスを形成するので重要である¹¹⁾。従来、析出カーボンの凝集を抑制する目的でMWCNTを添加してきたが、Fe、Ni、Znを添加した場合には、MWCNTを添加しなくとも、析出カーボンの凝集が抑制できることがわかった⁹⁾。そして異元素添加の中でも、特にFe及びZnを同時添加した場合に、効果的なORR活性の向上が観察された^{9), 10)}。しかし、FeやZnのTiに対する添加比率を変化させたときのORR活性への影響の検討は不十分である。そして更なる活性向上のためには、FeやZnの添加がORR活性向上をもたらした要因を解析し、触媒合成にフィードバックすることが重要である。

本研究では、添加効果の高かったFe、Znに注目し、Tiに対する添加比率をそれぞれ変化させて触媒を作製し、ORR活性の変化を調べた。さらに、触媒の物理化学的性質を調べ、ORR活性との相関を検討することにより、Fe、Znの添加効果の解明を試みた。

2. 実験方法

2.1 触媒作製方法

2,3-ジシアノピラジン、尿素、チタンイソプロポキsidを、キノリンに加えて、240℃で、還流を行いながら8時間保持し、前駆体としてTiOTPyzPz (図1) の合成を行った。異元素添加のため、合成時に酢酸鉄、酢酸亜鉛から、一方、または双方の元素を混合し、Tiに加えてFeやZnを含んだTiOTPyzPzを合成した。この前駆体を、2% H_2 +0.05% O_2 /Arの低酸素分圧下、900℃で3h熱処理し、Fe、Zn添加Ti酸化物ベース触媒を得た。金属元素の添加原子比率は、Feの場合、Fe/Ti = 0、0.05、0.1、0.2、0.3、Znの場合、Zn/Ti = 0、0.1、0.2、0.3、0.5とした25の組み合わせとした。比較のため、金属元素を添加していない触媒も合成した。各触媒は、添加元素とTiに対する添加比を用いて表記し、例えば、Fe/Ti = 0.2、Zn/Ti = 0.3のとき、Fe_{0.2}-Zn_{0.3}とする。

2.2 キャラクターリゼーション

試料に含まれる酸化物を調べるため、電気マッフル炉 (FUW220PA) を用いて、試料を大気中1000℃で1h熱処理し、完全酸化させ、処理前後の質量より、試料中の酸化物含有率 (Oxide Ratio [wt%]) を算出した。BET比表面積は、窒素吸脱着装置 (BELSORPmini II, MicrotracBEL Corp.) により測定した。Ti酸化物の表面積の測定は、Ti酸化物に選択的に吸着する5-スルホイソフタル酸ナトリウム (Monosodium 5-Sulfoisophthalate: SIS) の0.2mM *N,N*-ジメチルホルムアミド溶液5.0cm³に、触媒10.0mgを浸漬し、110℃で1h震盪した後、UV-vis測定により得られるSIS吸着量から、Ti酸化物表面積 S_{oxide} を算出した¹²⁾。触媒粉末試料の形態は電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM: 日立ハイテクノロジーズ、SU8000) を用いて観察した。試料中の金属元素Ti、Fe、Znの定量は、ICP

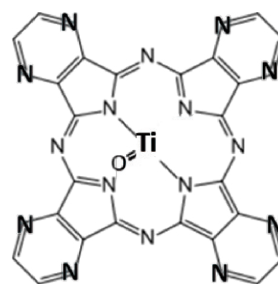


図1 TiOTPyzPz (オキシチタニウムテトラピラジノポルフィラジン) の分子構造

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

発光分光分析装置（島津製作所・ICPE-9000）を用いて行った。ICPの前処理は、粉末試料2mgに濃硫酸2cm³を入れ、250℃に加熱し、(1)途中加熱をやめ濃硝酸約0.5cm³を添加し、(2)再度250℃で加熱した。褐色ガスが抜けたら(1)(2)を繰り返し行い、溶液が白煙硫酸になり、溶液の色が抜けてカーボンの分解が確認できるまで行い、試料を溶解させた。粉末試料の結晶構造をX線回折(XRD; Rigaku Ultima IV, X線源: Cu-K X線源: Cu-K α)により測定した。

2.3 電極作製法

1-ヘキサノール200mm³を分散媒として、0.5wt% ナフイオン[®]溶液2mm³と触媒粉末2mgを混合し、触媒インクを調製した。試料を十分に分散させるために、超音波処理15分を2回行い、インク中で粉末が沈殿等せず、均一な状態であることを確認した。この粉末インクを、表面を研磨したグラッシーカーボンロッド($\phi = 5.2\text{mm}$)上に10mm³滴下し、60℃で約1h乾燥させ、電極を作製し、作用極とした。作用極は、目視及び光学顕微鏡にて、触媒の担持状態に極端な偏りがないことを確認した。試料は約0.1mg担持されるようにし、正確な担持量は、マイクロ天秤で秤量した。

2.4 電気化学測定法

全ての電気化学測定は、三電極式セルを用いて、0.5M H₂SO₄、30 ± 0.5℃の条件で行った。参照極は可逆水素電極(RHE)、対極にはグラッシーカーボン(GC)電極を用いた。まず、前処理として、酸素雰囲気下で500mV s⁻¹、0.05~1.2Vでのサイクリックボルタンメトリーを1200サイクル行い、十分に安定化させた。窒素雰囲気下及び酸素雰囲気下での5mV s⁻¹、0.05~1.1Vでのサイクリック

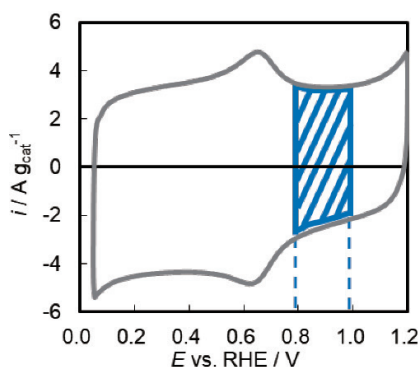


図2 Fe_{0.2}-Zn_{0.5}の窒素雰囲気下におけるサイクリックボルタモグラム
Fig. 2 Cyclic voltammogram under nitrogen atmosphere of Fe_{0.2}-Zn_{0.5}.

ボルタンメトリーを行い、カソード掃引方向の*I-V*曲線より酸素中の電流から窒素中の電流を差し引くことにより、酸素還元電流を算出した。酸素還元電流密度*i*_{ORR}は、触媒の担持質量で規格化した。ORR活性の指標として、0.8Vにおける*i*_{ORR}を用い、ORR活性の比較を行った。電気二重層容量*C*_{dl}は、窒素雰囲気下でのサイクリックボルタモグラムの0.8から1.0Vの範囲(図2の斜線領域)で①式より算出した。

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

*C*_{dl}: 二重層容量 [F g_{cat}⁻¹] *i*: 電流密度 [A g_{cat}⁻¹]
 ν : 走査速度 [V s⁻¹] *E*: 電位 [V]

3. 結果及び考察

3.1 触媒の物理化学的性質

まず、各触媒について、空気中での完全酸化によって、酸化物含有率(Oxide Ratio [wt%])を測定した結果を図3に示した。図3では、Fe/Ti及びZn/Tiを独立変数として、縦軸にOxide Ratioを取った棒グラフで表した。以降、添加比率の影響を調べる場合は、この独立変数を用いる。Oxide Ratioは、Fe₀-Zn₀では12wt%と最も少なく、それ以外のFe添加-Zn添加では5wt%以上多い17~24wt%で分布していた。Tiのみに比べてFeやZnを添加することでOxide Ratioが増加した。Fe及びZnの添加量がともに大きくなるにつれて、Oxide Ratioも増加する傾向がみられるが明確ではない。熱処理を低酸素分圧下で行っているため、熱処理時に析出カーボンの酸化が徐々に進行する。

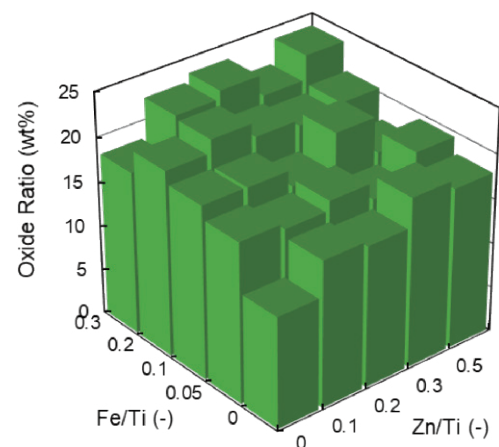


図3 Fe/Ti=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, Zn/Ti=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5と変化したときの酸化物含有比率
Fig. 3 Oxide content ratio of catalysts (Oxide Ratio) with Fe/Ti = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, and Zn/Ti = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5.

その酸化は、昇温時に熱分解した形態に依存すると考えられるので、いくつかの触媒のSEM観察を行った。

SEM観察する触媒としては、Fe、Znの添加の有無、及びFe、Zn同時添加時の比率の違いによる形態を比較するため、a) Fe0-Zn0、b) Fe0.1-Zn0、c) Fe0-Zn0.3、d) Fe0.1-Zn0.3、e) Fe0.2-Zn0.3、及びf) Fe0.1-Zn0.5の6触媒を対象とした。それら6触媒のSEM像を図4に示す。各々の触媒に関して、低倍率での二次粒子の様子と、比較的高倍率での画像を示した。すべての画像において、析出カーボンが観察された。析出カーボン上に見られるナノサイズの白い粒子が酸化物粒子であると考えられる。

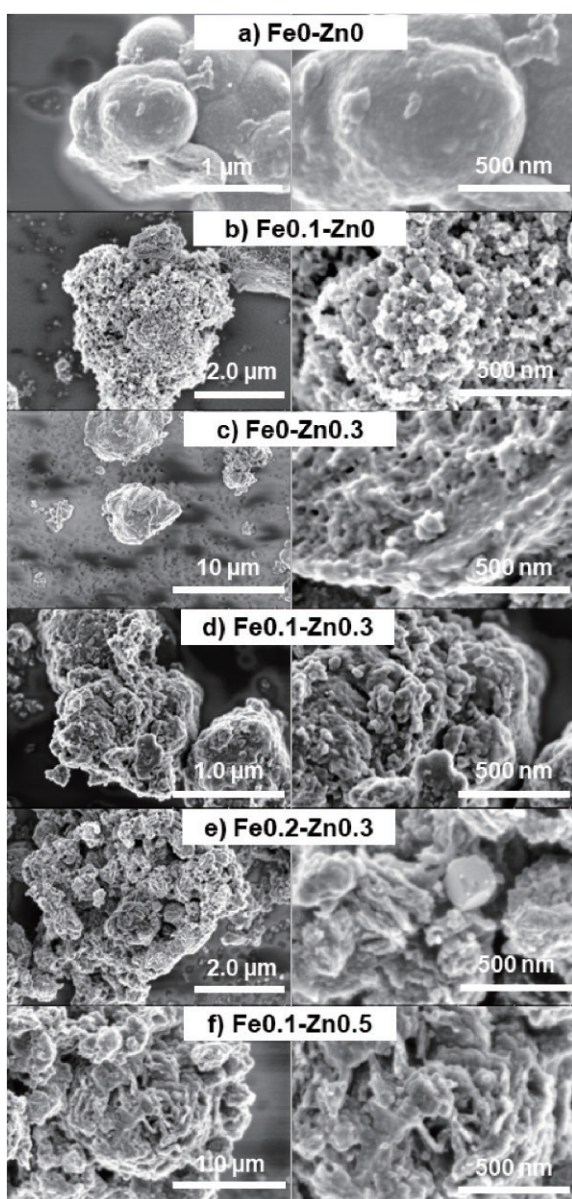


図4 a) Fe0-Zn0、b) Fe0.1-Zn0、c) Fe0-Zn0.3、d) Fe0.1-Zn0.3、e) Fe0.2-Zn0.3及びf) Fe0.1-Zn0.5のSEM画像
Fig. 4 SEM images of a) Fe0-Zn0, b) Fe0.1-Zn0, c) Fe0-Zn0.3, d) Fe0.1-Zn0.3, e) Fe0.2-Zn0.3, and f) Fe0.1-Zn0.5.

まず、a) Fe0-Zn0では析出カーボンが凝集しており、全体的に隙間のない構造となっている。単一のTiOTPyzPzのみの場合、熱処理前の状態において、TiOTPyzPzがスタックしやすい。そのため熱分解時に配位子がグラファイト構造となって炭化しやすく、それが析出カーボンの凝集を引き起こしていると考えられる。

一方、FeやZnを添加したb)~f)の触媒では、穴や隙間が数多く存在する構造であった。b)~f)では、SEM像で確認できる表面形状に大きな差はなかった。FeやZnを添加した場合、FeやZnの添加によって、中心元素をFeやZnとするテトラピラジノボルフィラジン錯体とTiOTPyzPzの混合物となり、TiOTPyzPzのスタックが妨げられる。そのため、熱分解時の析出カーボンのグラファイト化が抑制され、析出カーボンの凝集が起こりにくくなり、穴や隙間が数多く存在する構造になったと考えられる。この構造のために、低酸素分圧下での熱処理において、析出カーボンが気相に露出する面積が多くなり、カーボンの酸化が進行することにより、相対的に酸化物含有量が多くなったと考えられ、これは図2の傾向と一致する。

また、e) Fe0.2-Zn0.3では、高分解率のSEM画像の中央右上に数百nmの立方体の結晶が確認できた。これは、熱処理の雰囲気及びその形状からTi炭窒化物の可能性が考えられる¹³⁾。これはXRDを用いた結晶構造解析のときに言及する。

各触媒のBET比表面積(S_{BET})を図5に示した。 S_{BET} は、Fe、Znの各添加比率によって系統的な変化は見られなかった。ただし、Fe0-Zn0では $86\text{ m}^2\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ であり、FeやZnを添加した触媒に比べて小さかった。これはすでに述べたように、単一のTiOTPyzPzのみの場合、熱分解時

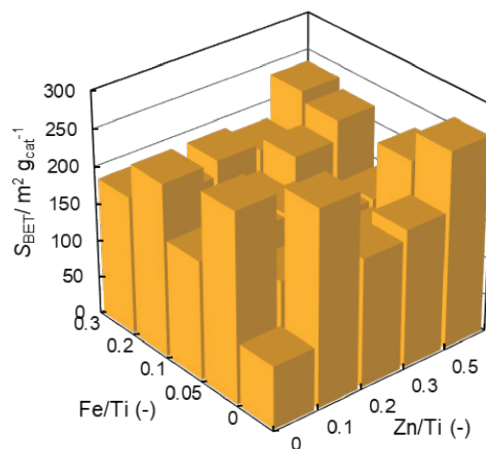


図5 Fe/Ti=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, Zn/Ti=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5と変化させたときのBET比表面積(S_{BET})
Fig. 5 BET specific surface area of catalysts with Fe/Ti=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, and Zn/Ti=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5.

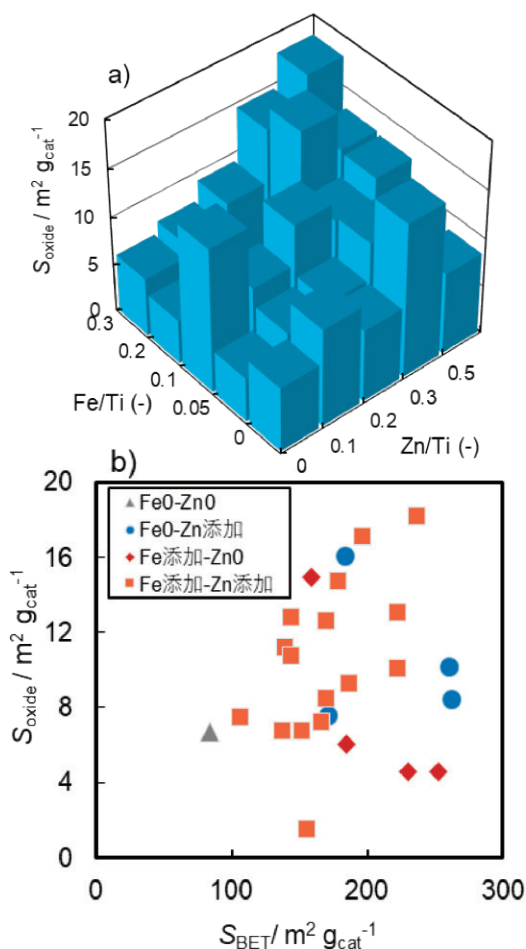


図6 a) Fe/Ti=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, Zn/Ti=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5と変化させたときのTiO₂表面積 S_{oxide} b) S_{BET} と S_{oxide} の関係
Fig. 6 a) Oxide surface area of catalysts with Fe/Ti=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, and Zn/Ti=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, b) Relationship between S_{BET} and S_{oxide} .

に配位子がグラファイト構造となって炭化しやすく、それは析出カーボンの凝集を引き起こし、BET比表面積の低下をもたらしたと考えられる。一方、FeやZnを添加した場合には、TiOTPyzPzのスタックが妨げられ、析出カーボンの凝集が起りにくくなり、 S_{BET} が増大したと考えられる。

また、われわれは本触媒の活性サイトはTi酸化物上に形成されると考えている¹⁴⁾。そこで、各触媒のTiO₂表面積(S_{oxide})の測定を行い、図6a)に示した。また、 S_{BET} と S_{oxide} の関係を図6b)に示した。図6b)では添加元素(Fe, Zn)の有無でプロットを分け、灰色三角(▲)でFe0-Zn0、青丸(●)でFe0-Zn添加、赤茶ひし形(◆)でFe添加-Zn0、橙四角(■)でFe添加-Zn添加を表した。

図6a)より、 S_{oxide} は、Fe0.2-Zn0.2の場合の $1.5 \text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ からFe0.3-Zn0.5の場合の $18 \text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ まで幅広く分布しており、 S_{BET} 同様にFe/Ti及びZn/Tiとの明確な相関は

表1 ICP定量結果より算出したFe0.1-Zn0.3、Fe0.2-Zn0.3及びFe0.1-Zn0.5のTiに対するFe、Zn比率

Table 1 Atomic ratios of Fe and Zn to Ti of Fe0.1-Zn0.3, Fe0.2-Zn0.3, and Fe0.1-Zn0.5 calculated from ICP results.

Sample	Tiに対する原子比率		
	Ti	Fe	Zn
Fe0.1-Zn0.3	1	0.12	<0.01
Fe0.2-Zn0.3	1	0.23	<0.01
Fe0.1-Zn0.5	1	0.11	<0.01

見られなかった。Fe0-Zn0は、析出カーボンの凝集が激しく、Oxide Ratio及びBET比表面積いずれも最も小さかったので、 S_{oxide} も最も小さいと予想していたが、予想に反して、大きくはないが、最小ではなかった。Fe0-Zn0は、酸化物が比較的カーボン表面に露出していると推定される。また、Zn/Ti = 0.3以上ではFe0-Zn0.5を除いて $10 \text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 以上の比較的大きな S_{oxide} を得られた(図6a)では隠れているFe0.05-Zn0.5は $10.1 \text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ である)。したがって、ZnのZn/Ti = 0.3以上の添加は、 S_{oxide} を増加させる効果がある。

また、図6b)より、 S_{BET} と S_{oxide} においても明確な相関は見られなかった。したがって、物理的な比表面積 S_{BET} が大きいかほどTiO₂表面積 S_{oxide} が大きいかわけではないことがわかった。図2で示したように、触媒はいずれもOxide Ratioが25wt%以下であり、カーボン含有率が高い。 S_{BET} と S_{oxide} に相関がみられないのは、Ti酸化物の形態や粒子径が異なることに加えて、Ti酸化物の一部がカーボンに埋もれて、含有TiO₂がすべて表面に露出していないことも要因であると考えられる。

次に、触媒中のTiに対するFe、Znが、仕込み通りに添加できているかを調べるため、Fe0.1-Zn0.3、Fe0.2-Zn0.3、及びFe0.1-Zn0.5の3触媒について、ICPによる測定を行い、Tiに対する原子比を算出した。結果を表1に示す。熱処理後の触媒中の金属原子比は、Fe0.1-Zn0.3ではTi:Fe:Zn = 1:0.12:0.01以下、Fe0.2-Zn0.3ではTi:Fe:Zn = 1:0.23:0.01以下、Fe0.1-Zn0.3ではTi:Fe:Zn = 1:0.11:0.01以下であった。Tiに対するFe含有比率は、ほぼ仕込みFe添加比率(Fe/Ti)通りに触媒中に含有されていることが分かった。一方で、Tiに対するZn含有比率は、仕込みZn添加比率(Zn/Ti)によらず0.01以下であり、Znはほぼ含有されていなかった。金属Znの沸点は907℃である。Znは炭素と共に高温で処理されたために還元され、触媒作製過程の900℃、3hの熱処理時に気化して消失した可能性が高い^{15), 16)}。そのため、触媒中に残らなかったと考えられる。Znは焼成時に気化す

るが、900℃までの昇温時には残存するため、析出カーボン形成時には析出カーボンに埋蔵されているが、その後、熱処理時に酸化することで、SEMで観察されたような触媒の細孔形成に寄与したと考えられる。また、細孔形成により、析出カーボンに埋蔵していた酸化物が露出することも考えられるので、 S_{oxide} 増大にも寄与した可能性がある。

3.2 Fe、Znの添加比率と電気化学特性

3.1にてSEM観察を行った6触媒のORR分極曲線を図7a)に示す。また、Fe/Ti、Zn/Tiを変化させたすべての触媒の、0.8Vにおける電流密度 ($i_{\text{ORR}@0.8V}$)を用い

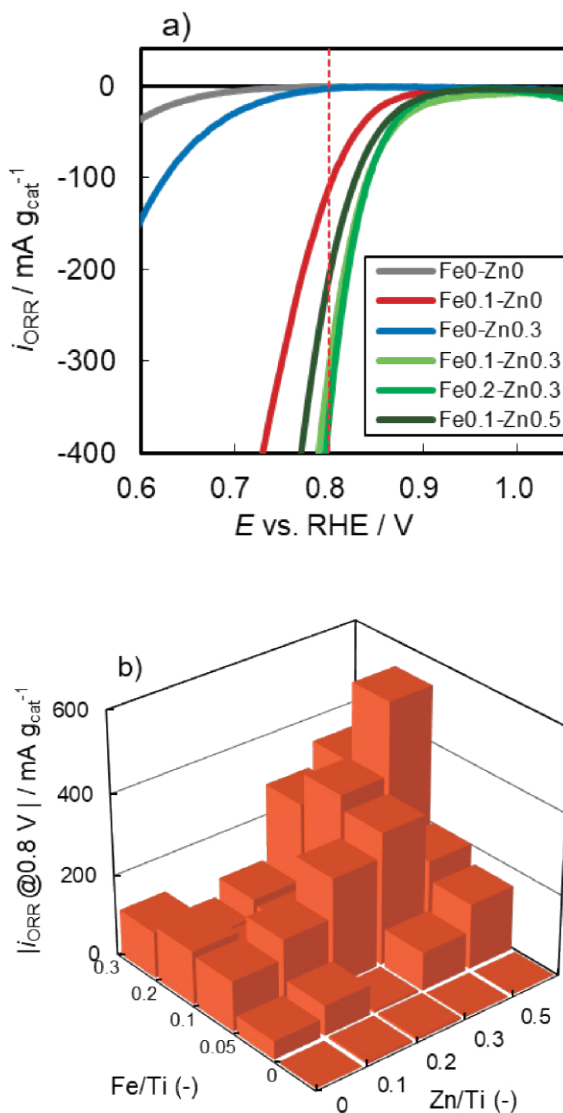


図7 a) Fe0-Zn0、Fe0.1-Zn0、Fe0-Zn0.3、Fe0.1-Zn0.3、Fe0.2-Zn0.3、Fe0.1-Zn0.5のORR分極曲線、b) Fe/Ti=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3、Zn/Ti=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5と変化させたときの $i_{\text{ORR}@0.8V}$

Fig. 7 a) ORR polarization curves of Fe0-Zn0, Fe0.1-Zn0, Fe0-Zn0.3, Fe0.1-Zn0.3, Fe0.2-Zn0.3, Fe0.1-Zn0.5, b) $i_{\text{ORR}@0.8V}$ of catalysts with Fe/Ti=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, and Zn/Ti=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5.

てORR活性を比較した結果を図7b)に示す。図7a)より、ORR活性は、Fe0-Zn0に比べて、Fe0-Zn0.3ではわずかに向上し、Fe0.1-Zn0で明らかに向上、Fe、Zn同時添加の触媒 (Fe0.1-Zn0.3、Fe0.2-Zn0.3、Fe0.1-Zn0.5)ではさらに向上した。図7b)より、Fe/Ti = 0の条件では、Zn/TiによらずFe0-Zn0に比べてORR活性は向上しなかった。一方で、Zn/Ti = 0の条件では、Fe添加によるORR活性向上効果が見られた。よってFeの添加がORR活性向上に不可欠であると考えられる。また、今回の添加率の検討範囲では、Fe/Ti = 0.2かつZn/Ti = 0.5が最も高活性であった。

電気化学的に有効な表面積として、0.8から1.0Vの範囲で算出した二重層容量 (C_{dl}) を図8a)に、 C_{dl} の S_{BET} 依存性を図8b)に示す。図8a)より、 C_{dl} には系統的な変化は観察されなかった。しかし、Fe0-Zn0と比較して、FeやZnを添加した触媒では C_{dl} が大きくなる傾向が見られた。

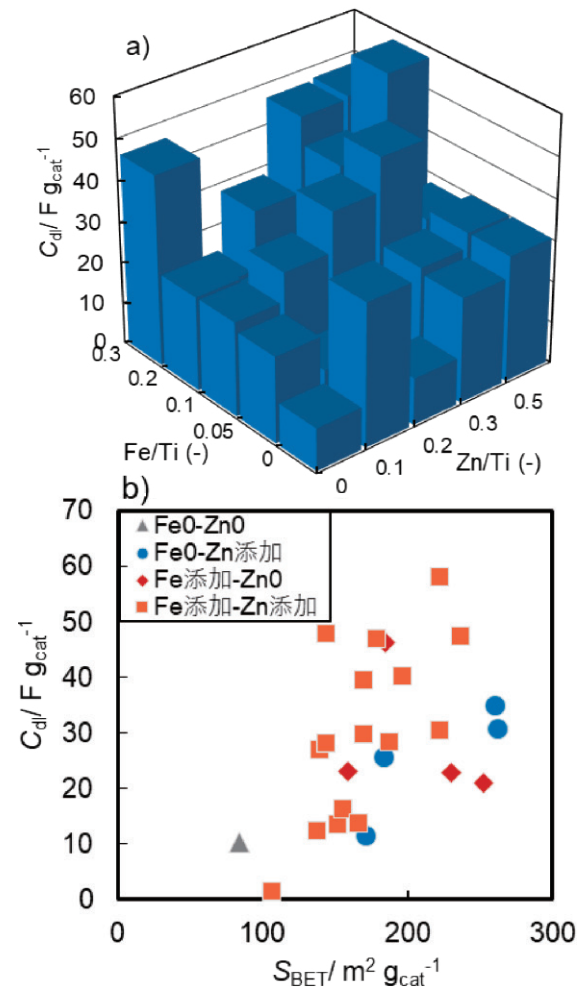


図8 a) Fe/Ti=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3、Zn/Ti=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5と変化させたときの二重層容量、b) S_{BET} と C_{dl} の関係

Fig. 8 a) Double-layer capacitance of catalysts with Fe/Ti=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, and Zn/Ti=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, b) Relationship between S_{BET} and C_{dl} .

これは、Oxide Ratio や BET 比表面積の傾向と類似している。また、図 8b) より、 S_{BET} と C_{dl} に明確な相関は見られなかった。チタン化合物は電子伝導性が乏しいため、表面に露出している場合に、 S_{BET} には寄与しても、 C_{dl} には反映しない場合が考えられるので、明確な相関がみられないことは予想される結果である。すなわち、本触媒系においても、必ずしも物理的な比表面積 S_{BET} が大きいほど電気化学的に有効な表面積 C_{dl} が大きくなるとは限らないことがわかった。電気化学的な有効表面積の影響因子に関してはさらに検討が必要である。

3.3 二重層容量と ORR 活性の関係

ORR は、電気化学的に有効な表面上で進行するはずなので、 C_{dl} と ORR 活性の相関を検討した。図 9 に、 C_{dl} に対して $|i_{\text{ORR}}@0.8\text{V}|$ をプロットした結果を示す。Fe、Zn 同時添加の橙四角 (■) プロットに注目すると、 C_{dl} 増加に伴って $|i_{\text{ORR}}@0.8\text{V}|$ も増大することがわかった。一方、Fe0-Zn 添加の青丸 (●) 及び、Fe 添加-Zn0 の赤茶ひし形 (◆) プロットより、Fe または Zn 一方のみの添加の場合、Fe、Zn 同時添加のような C_{dl} と $|i_{\text{ORR}}@0.8\text{V}|$ の正の相関関係は見られなかった。特に Fe0-Zn 添加の場合は C_{dl} が変化しても $|i_{\text{ORR}}@0.8\text{V}|$ は変化しなかった。つまり、Fe を添加しない場合、活性サイト形成が不十分で、電気化学的有效表面積が増大しても活性サイトが増加せず、活性向上が見られなかったと考えられる。以上より、Fe と Zn の同時添加によって、活性サイト形成と電気化学的有效表面積の増大を共に促進させることができ、活性向上に寄与したと考えられる。

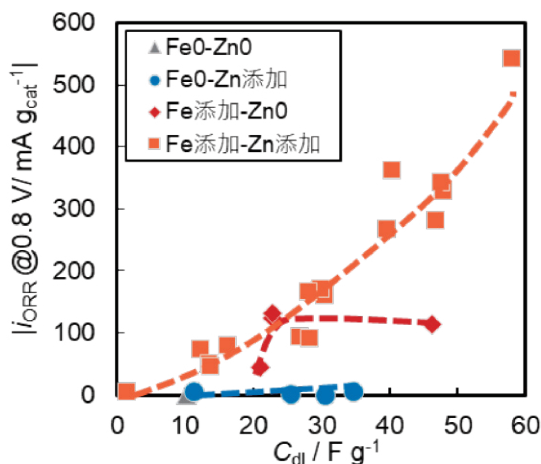


図 9 二重層容量 C_{dl} と $|i_{\text{ORR}}@0.8\text{V}|$ の関係
Fig. 9 Relationship between C_{dl} and $|i_{\text{ORR}}@0.8\text{V}|$.

3.4 Fe 及び Zn 添加効果と ORR 活性影響因子

ORR 活性影響因子を検討するにあたり、まず活性サイトの形成を促進していると考えられる Fe の添加に注目した。そのため、ORR 活性の Fe/Ti 依存性が明確になるように、図 10 に Zn/Ti = 0 (水色丸●)、0.1 (青ひし形◆)、0.2 (中抜き青ひし形◇)、0.3 (紺三角▲)、0.5 (中抜き紺三角△) に固定したときの Fe/Ti の変化に対する $|i_{\text{ORR}}@0.8\text{V}|$ を示した。いずれの場合も、Fe 添加により ORR 活性は向上し、添加量が多くなると活性が低下する傾向があることがわかる。さらに Zn の添加量が多いほど、 $|i_{\text{ORR}}@0.8\text{V}|$ の極大値は大きくなり、極大値を取る Fe/Ti も大きくなることがわかる。

次に、触媒の結晶構造の解析を行った。各触媒について、Fe の添加に注目して XRD パターンを検討した。図 11 に、Zn/Ti を a) 0、b) 0.1、c) 0.2、d) 0.3、e) 0.5 に固定したときの Fe の添加率の違い (Fe/Ti) が、電気化学測定前の触媒の XRD パターンに与える影響を示した。比較のため、いずれも金属元素を用いずに合成した粉末試料の XRD も示した。まず、 26° 、 42° 付近に見られるブロードなピークは、金属元素の入っていない前駆体を焼成した触媒にも存在することから、これらはテトラピラジノポルフィライジンの熱分解に伴って析出したカーボンに由来すると考えられる。次に図 11a) から e) を概観すると、Zn/Ti の違いによらず、ピークの出現と変化に類似の傾向が存在することがわかる。

Fe の添加がない、すなわち、Fe/Ti = 0 の場合には b)、d) のようにピークが観察されない、あるいは、a)、c)、e) のように 36° 、 42° 、 62° 付近にピークが出現する。b)、d) の場合も Fe の添加量が少し増えると (Fe/Ti = 0.05)、

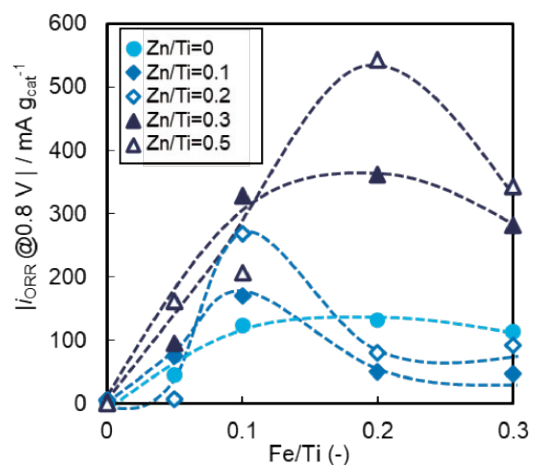


図 10 Zn/Ti=0、0.1、0.2、0.3、及び0.5に固定したときの $|i_{\text{ORR}}@0.8\text{V}|$ の Fe/Ti 依存性
Fig. 10 Fe/Ti vs. $|i_{\text{ORR}}@0.8\text{V}|$ when Zn/Ti=fixed at 0, 0.1, 0.2, 0.3, and 0.5.

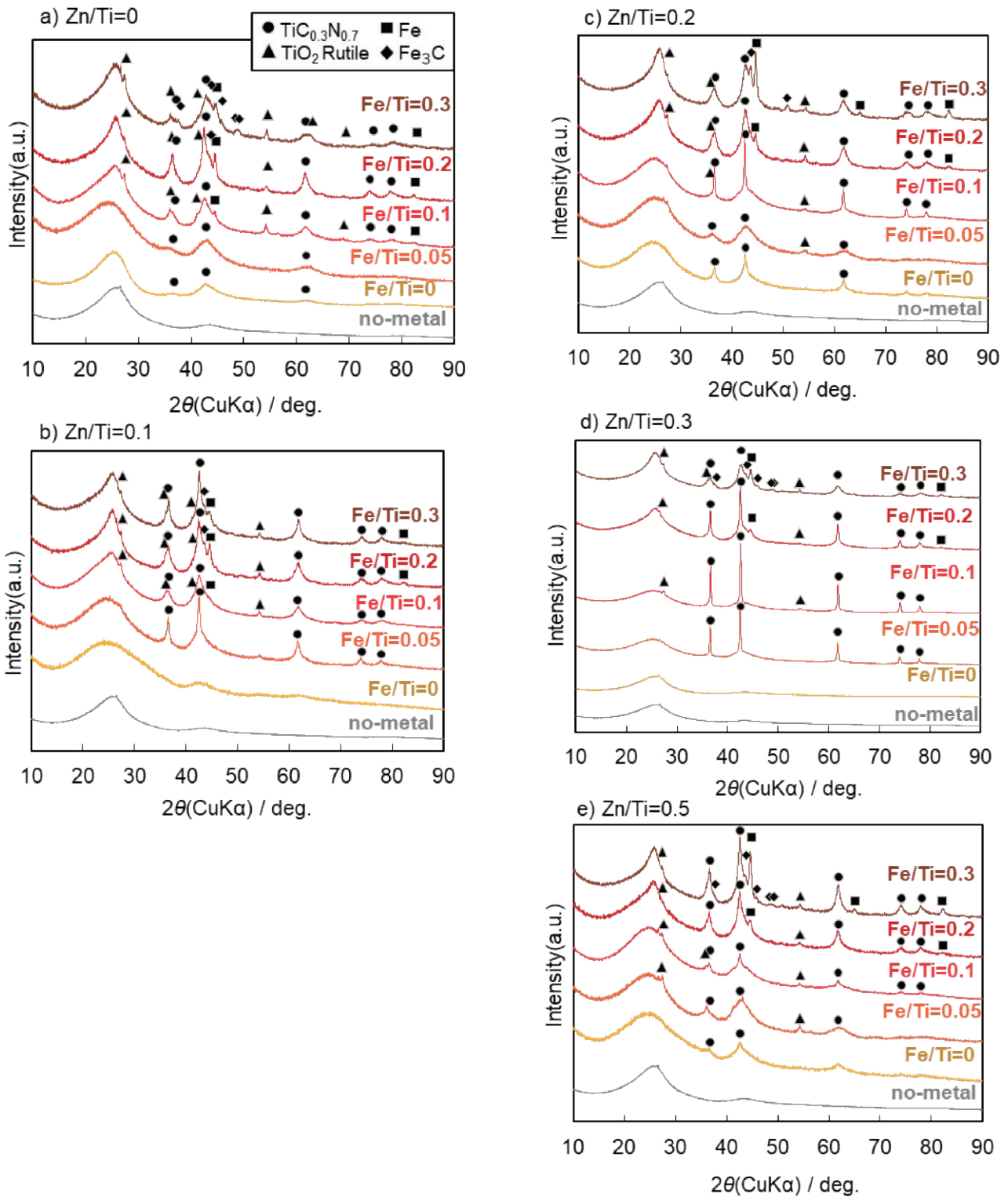


図11 a) Zn/Ti=0、b) Zn/Ti=0.1、c) Zn/Ti=0.2、d) Zn/Ti=0.3、e) Zn/Ti=0.5に固定したときのFe/Ti=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3に変化させた触媒の電気化学測定前のXRDパターン
 Fig. 11 XRD patterns of catalysts before electrochemical measurements with Fe/Ti=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 when Zn/Ti = fixed at a) 0, b) 0.1, c) 0.2, d) 0.3, e) 0.5. $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$: ICDD No. 042-1488, TiO_2 : ICDD No. 021-1276, Fe: ICDD No. 006-0696, Fe_3C : ICDS No. 074-3844.

36°、42°、62°付近のピークが急激に成長する。これらのピークは $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ の回折パターンに同定される。つまり、Fe/Ti が小さい場合は、熱処理時の Ar 雰囲気中 900℃ま

での昇温による熱分解によって Ti 炭窒化物が生成され、それが低酸素分圧下での熱処理においても酸化は進まず、Ti 炭窒化物の状態が保持されたと考えられる。さらに、い

ずれの場合も、Fe/Ti = 0.1 程度までは Fe/Ti の増加とともに、TiC_{0.3}N_{0.7} に基づくピークの成長が観察され、Ti 炭窒化物の結晶成長が進んだ可能性が示唆された。図 3e) Fe_{0.2}-Zn_{0.3} の SEM 画像において、高分解率の SEM 画像の中心部分に数百 nm の立方体の結晶が確認できた。これは、図 11d) の Fe/Ti = 0.2 に対応するが、TiC_{0.3}N_{0.7} に起因する鋭いピークが観察されている。このことから、SEM 画像で観察された数百 nm の立方体は Ti 炭窒化物であると考えられる。このように、少量の Fe 添加は、Ti 炭窒化物の形成及び結晶成長を促進すると考えられる。

Fe の添加量を増やした場合、a)、b)、d) では Fe/Ti = 0.1 以上で、c)、e) では Fe/Ti = 0.05 以上で、27°、36°、54°に見られるような、ルチル型 TiO₂ の回折パターンが確認された。このことは、さらなる Fe の添加により、Ti 炭窒化物の酸化が促進される可能性を示唆している¹⁷⁾。また、ルチル型 TiO₂ の骨格に Fe が取り込まれると、TiO₂ の格子定数を増加させ、XRD において低角側へのピークシフトが見られる報告がある¹⁸⁾。しかし本研究の触媒においてはそのような明確なピークシフトは見られなかった。触媒中における添加した Fe の状態解析は、活性サイトの解明のために重要な今後の検討課題である。一方、本研究の触媒には、Ti アナターゼ型 TiO₂ に帰属できる回折パターンは確認できず、ルチル型 TiO₂ のみであった。Fe の 10% 程度の添加は、TiO₂ のアナターゼからルチル型への相転移を引き起こすことが報告されている^{19)、20)}。つまり、本触媒では、アナターゼ型 TiO₂ が生成してもすぐにルチル型への相転移が起こりやすい条件であったために、アナターゼ型 TiO₂ が観察されなかった可能性がある。

さらに Fe 添加量を増加させた場合、a)、b) では Fe/Ti = 0.1 以上で、c)、d)、e) では Fe/Ti = 0.2 以上で 45°、82°に見られるような金属 Fe の回折パターンが出現し、さらにすべての場合において Fe/Ti = 0.3 では 38°、43°、45°、49°付近の Fe₃C の回折パターンが確認された。このように、Fe 添加量が多くなると、Fe や Fe₃C が単独で析出したと考えられる。

本触媒では、上述のように、Zn/Ti の違いによらず、ピークの出現と変化に類似の傾向が存在する。その傾向と図 10 に示した ORR 活性変化との対応を検討する。以前、われわれはタンタルやジルコニウム炭窒化物粒子を前駆体として、それらを低酸素分圧酸化することにより、ORR 活性を持つタンタルやジルコニウム酸化物触媒を作製していた^{11)、21)}。その際の活性サイトは、表面の酸素空孔や結晶構造の歪みと推定していた。炭窒化物粒子はその合成過程で高温を要するために粒成長が著しく、粒子サイズは数 μm になり、表面積の増大が困難であった。本研究のように、

C と N を骨格に持つ配位子を用いたチタン錯体の熱分解では、Fe の添加により、比較的粒子サイズの小さな炭窒化物の形成が促進されることがわかった。

さらに Fe を添加することにより、炭窒化物の酸化が促進され、ルチル型 TiO₂ の生成が起こり、それが活性サイトとして機能したと考えられる^{22)、23)}。これが図 10 の Fe/Ti の増加とともに |i_{ORR}@0.8V| が増加することに対応する。この TiOTPyzPz を前駆体として用いる触媒合成法は、より粒子サイズの小さな Ti 炭窒化物を形成でき、低酸素雰囲気での持つ処理により、その酸化を制御し、さらに異元素添加も可能であるため、活性サイトを形成しうる方法として優れていると考えられる。

一方で、Fe の添加量を多くすれば活性が上がるわけではなく、極大をとったのち低下する。その低下は XRD パターンでは、金属 Fe や Fe₃C の回折パターンの出現に対応する。Fe 添加量が多くなると、Fe や Fe 化合物が析出する。Fe や Fe 化合物は 0.5 M 硫酸中では溶解し、ORR 活性を低下させることが報告されている^{24)、25)}。そのため、Fe/Ti が大きい場合、ORR 活性の低下が引き起こされたと考えられる。

このように |i_{ORR}@0.8V| が極大をとる傾向は、Zn/Ti に依らず、結晶構造の変化とよく一致する。その一方で、|i_{ORR}@0.8V| の極大値は、Zn/Ti の増加とともに増加する。図 12a) に、図 11 における |i_{ORR}@0.8V| の極大値 (|i_{ORR, Max}@0.8V|) とそのときの Zn/Ti の関係、図 12b) にそれら 5 つの触媒について、二重層容量 (C_{dl})、及び酸化物表面積 (S_{oxide}) と Zn/Ti の関係を示した。図 7b) では |i_{ORR}@0.8V| と Zn/Ti に明確な相関を見出すことは困難であったが、|i_{ORR, Max}@0.8V| に注目すると、図 12a) のように Zn/Ti の増加に伴って |i_{ORR, Max}@0.8V| が増加することがわかった。さらに図 12b) より、Zn/Ti の増加に伴って C_{dl} が増加していることがわかった。一方で、S_{oxide} は Zn/Ti = 0.3 まで増加し、これ以降減少に転じ、Zn/Ti = 0.5 のとき、C_{dl} と異なる挙動を示した。

前駆体のオキシ金属テトラピラジノポルフィラジンは中心金属元素同士が酸素を共有して二量体を形成しやすい。一方、Zn は低酸素分圧酸化時に気化するため、析出カーボンの凝集を抑制し、近接する Ti の酸化物表面の露出を増やすと考えられる。Zn/Ti = 0.5 のとき、S_{oxide} は減少するが、C_{dl} 及び |i_{ORR, Max}@0.8V| は増加する。S_{oxide} の減少は、Zn を多く添加したために、触媒の隙間構造がより発達し、低酸素分圧下での熱処理時に、酸化物の結晶成長が促進されたためと考えられる。一方で、隙間構造がより発達したために、酸化物表面の露出が多くなり、電気化学的に有効に機能する酸化物表面積が増加した結果、|i_{ORR, Max}@0.8V|

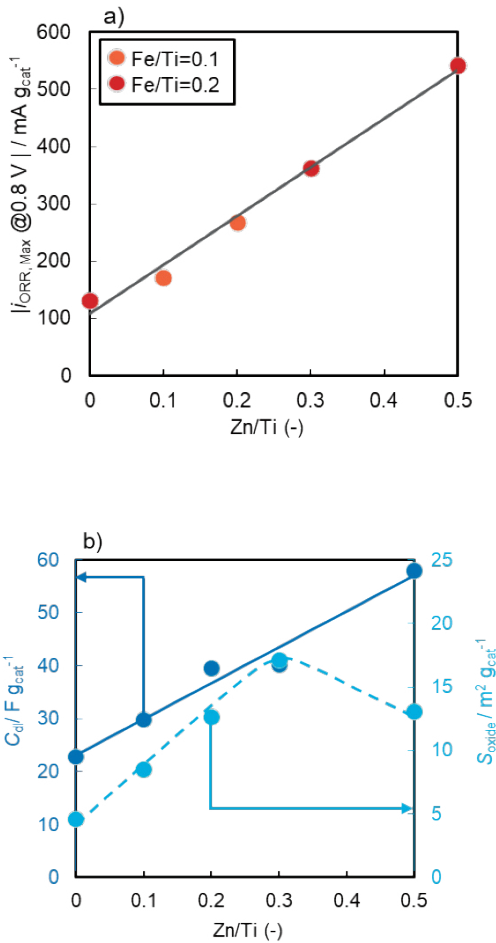


図12 a) $i_{ORR,MAX} @ 0.8V$ の Zn/Ti 依存性、b) C_{dl} 及び S_{oxide} の Zn/Ti 依存性
 Fig. 12 a) Dependence of $i_{ORR,MAX} @ 0.8V$ on Zn/Ti, b) Dependence of C_{dl} and S_{oxide} on Zn/Ti.

が増加したと考えられる。このように、Fe 添加により、Ti 酸化が促進され活性サイトの形成が促進されたところに、Zn 添加効果が作用し、有効に働く表面積を増大させたと考えられる。

今回、カーボンと共存する状態でも酸化物表面積を評価することが可能となったが、さらに電気化学的に有効に機能する酸化物表面積を評価することは、活性向上の重要な因子となるので、今後新たな定量法を検討する必要がある。

また、 TiO_2 への Zn 添加では、Zn 置換による酸素空孔形成の報告もある²⁶⁾。しかし、本研究の触媒では、Zn は気化して触媒中に残存していないため、酸素空孔の形成を促進した可能性は低いと考えている。

4. 結言

Fe、Zn 同時添加 Ti 酸化物触媒の酸素還元能に対する Fe 及び Zn の添加効果について調べるために、各添加元

素の Ti に対する添加比率を変化させて電気化学的評価、BET 比表面積、酸化物表面積、XRD の測定を行った。本研究の検討範囲では Fe0.2-Zn0.5 が最も高活性であった。まず、Fe も Zn も、前駆体の金属錯体の構造を不均一化し、TiOTPyzPz のスタック化を防ぐことで析出カーボンの凝集を抑制することが分かった。そして、Fe は、熱処理時に、Ti 炭窒化物、及びルチル型 TiO_2 の生成を促進する効果を示し、酸化物表面の活性サイト数を増加させることが分かった。しかし、Fe 添加比率が増加すると固溶限界を超えて Fe や Fe_3C として析出し、ORR 活性を阻害すると示唆された。Zn は、熱処理時に気化して、触媒に隙間構造を形成し、比表面積増大に寄与したと考えられる。一方で、Zn のみの添加では活性向上効果は非常に小さく、Fe との同時添加によって、ORR 活性向上効果を発揮した。すなわち、Zn の添加は、Fe の ORR 活性向上効果をより促進する役割を持つことが示された。以上より、Fe 及び Zn の同時添加によって、ORR 活性向上がもたらされたと考えられる。

謝辞

本研究は (国研) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の援助のもとに行われた。また、JSPS 科研費 JP18K05291 の助成も受けて行われた。関係各位に感謝いたします。

参考文献

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

- nitride with Boosted Activity in Acidic Media, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 211-219 (2018)
- 5) A. Ishihara, S. Tominaka, S. Mitsushima, H. Imai, O. Sugino, and K. Ota : Challenge of advanced low temperature fuel cells based on high degree of freedom of group 4 and 5 metal oxides, *Curr Opin Electrochem.*, **21**, 234-241 (2020)
- 6) T. Hayashi, A. Ishihara, N. Uehara, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota : Kinetic Study of Oxygen Reduction Reaction in Acid Solution Using Titanium Oxide-based Catalysts Prepared from Oxy-titanium Tetra-pyrazino-porphyrine, *Electrochemistry*, **83**, 807-809 (2015)
- 7) T. Hayashi, A. Ishihara, T. Nagai, M. Arao, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota : Temperature dependence of oxygen reduction mechanism on titanium oxide-based catalyst made from oxy-titanium tetra-pyrazino-porphyrine using carbon nano-tubes as support in acidic solution., *Electrochim. Acta*, **209**, 1-6 (2016)
- 8) Y. Yamamoto, S. Kasamatsu, and O. Sugino : Scaling Relation of Oxygen Reduction Reaction Intermediates at Defective TiO₂ Surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 19486-19492, (2019)
- 9) M. Obata, K. Matsuzawa, Y. Takeuchi, K. Ikegami, Y. Ohgi, T. Nagai, R. Monden, A. Ishihara : Improvement of oxygen reduction activity by addition of iron to group 4 oxide-based catalysts in acid electrolytes, *The 29th FCDIC Fuel Cell Symposium Proceedings*, 310-312 (2022)
- 10) M. Obata, K. Matsuzawa, Y. Takeuchi, T. Nagai, R. Monden, A. Ishihara : Electrochemical properties of titanium oxide-based catalysts for cathode of low-temperature fuel cells, *The 30th FCDIC Fuel Cell Symposium Proceedings*, 342-344 (2023)
- 11) A. Ishihara, M. Tamura, Y. Ohgi, M. Matsumoto, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, H. Imai, and K. Ota : Emergence of Oxygen Reduction Activity in Partially Oxidized Tantalum Carbonitrides : Roles of Deposited Carbon for Oxygen-Reduction-Reaction-Site Creation and Surface Electron Conduction, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18837-18844 (2013)
- 12) L. Shang, A. Ishihara, K. Hara : Adsorption of Organic Compounds on Titanium Oxide in Solution for Quantitative Measurement of Surface Area, 第132回触媒討論会 A1, 1J19 (2023)
- 13) G. Levi, W. D. Kaplan, M. Bamberger : Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN), *Mater. Lett.*, **35**, 344-350 (1998)
- 14) 小幡もも、松澤幸一、竹内悠、永井崇昭、門田隆二、石原顕光 : PEFCカソードのためのTi酸化物ベース触媒の酸素還元活性向上の試み、第14回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー講演要旨集、101 (2023)
- 15) M. Thomas R. Illathvalappil, S. Kurungot, B. N. Nair, A. A. P. Mohamed, G. M. Anilkumar, T. Yamaguchi, and U. S. Hareesh : Graphene Oxide Sheathed ZIF-8 Microcrystals : Engineered Precursors of Nitrogen-Doped Porous Carbon for Efficient Oxygen Reduction Reaction (ORR) Electrocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 29373-29382 (2016)
- 16) Z. Meng, S. Cai, R. Wang, H. Tang, S. Song, and P. Tsiakaras : Bimetallic-organic framework-derived hierarchically porous Co-Zn-N-C as efficient catalyst for acidic oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. B*, **244**, 120-127 (2019)
- 17) 陶山容子、加藤昭夫 : TiO₂の相転移に対する添加物の作用機構、材料、**27**、632-637 (1978)
- 18) L. Tseng, X. Luo, N. Bao, J. Ding, S. Li, and J. Yi : Structures and properties of transition-metal-doped TiO₂ nanorods, *Mater. Lett.*, **170**, 142-146 (2016)
- 19) S. Larumbe, M. Monge, C. Gómez-Polo : Comparative study of (N, Fe) doped TiO₂ photocatalysts, *Appl. Surf. Sci.*, **327**, 490-497 (2015)
- 20) M. A. Ismail, M. N. Hedhili, D. H. Anjum, V. S. and S. Chung : Synthesis and Characterization of Iron-Doped TiO₂ Nanoparticles Using Ferrocene from Flame Spray Pyrolysis, *Catalysts*, **11**, 438-454 (2021)
- 21) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota : Zirconium Oxide-Based Compound as New Cathode Without Platinum Group Metals for PEFC, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B885-B891 (2010)
- 22) A. Tominaka, A. Ishihara, Takaaki T. Nagai, and K. Ota : Noncrystalline Titanium Oxide Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction Reactions, *ACS Omega*, **2**, 5209-5214 (2017)
- 23) J. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and

- K. Ota : Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEFC, *Electrochim. Acta*, **52**, 2492-2497 (2007)
- 24) Y. Nabae, S. Nagata, K. Kusaba, T. Aoki, T. Hayakawa, H. Tanida, H. Imai, K. Hori, Y. Yamamoto, S. Araida and J. Ohyama : Magnetic purification of non-precious metal fuel cell catalysts for obtaining atomically dispersed Fe centers, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 493-501 (2020)
- 25) Y. Nabae, Q. Yuan, S. Nagata, K. Kusaba, T. Aoki, N. Takao, T. Itoh, M. Arao, H. Imai, K. Higashi, T. Sakata, T. Uruga, and Y. Iwasawa : In Situ X-ray Absorption Spectroscopy to Monitor the Degradation of Fe/N/C Cathode Catalyst in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 014513 (2021)
- 26) R. G. Nair, S. Mazumdar, B. Modak, R. Bapat, P. Ayyu, and K. Bhattacharyya : The role of surface O-vacancies in the photocatalytic oxidation of Methylene Blue by Zn-doped TiO₂ : A Mechanistic approach, *J. Photochem. Photobiol. A*, **345**, 36-53 (2017)