



Title	金属錯体前駆体のアンモニア窒化によるチタン酸窒化物触媒の調製
Author(s)	玉置, 友史
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105486
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

金属錯体前駆体のアンモニア窒化による
チタン酸窒化物触媒の調製

玉置 友史

2026 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 水素エネルギー社会の実現に向けた取り組み	1
1.1.2 遷移金属酸窒化物触媒の既往研究	2
1.2 本研究の着想	3
1.3 研究目的	3
1.4 本学位論文の構成	4
参考文献	4
第2章 チタン錯体前駆体のアンモニア窒化によるチタン酸化物中への窒素導入と導電性 カーボン残渣形成の両立	7
2.1 緒言	7
2.2 実験内容	7
2.2.1 ポリアクリル酸チタン錯体の合成	7
2.2.2 アンモニア窒化条件	7
2.2.3 材料評価	7
2.2.4 電気化学特性評価	7
2.3 結果と考察	7
2.3.1 材料評価結果	7
2.3.2 ORR 活性評価結果	12
2.3.3 熱処理温度と触媒構造の関係	12
2.4 小括	14
参考文献	15
第3章 アンモニア雰囲気中への共存酸素添加によるチタン酸窒化物の窒化度の選択的制 御	16
3.1 緒言	16
3.2 実験内容	16
3.2.1 ポリアクリル酸チタン錯体の合成	16
3.2.2 アンモニア窒化条件	16
3.2.3 材料評価	16
3.2.4 電気化学特性評価	17
3.3 結果と考察	17
3.3.1 材料評価結果	17
3.3.2 アンモニア雰囲気中共存酸素分圧と触媒構造の関係	20

3.3.3	ORR 活性評価結果	21
3.4	小括	22
	参考文献	22
第 4 章	様々な金属種への本手法の展開.....	24
4.1	緒言	24
4.2	実験内容	24
4.2.1	各ポリアクリル酸金属錯体前駆体の合成.....	24
4.2.2	アンモニア窒化条件.....	24
4.2.3	材料評価	24
4.2.4	電気化学特性評価.....	25
4.3	結果と考察	25
4.3.1	材料評価結果.....	25
4.3.2	触媒調製条件と触媒構造の関係.....	30
4.3.3	触媒構造と触媒活性の関係.....	33
4.4	小括	34
	参考文献	34
第 5 章	触媒調製条件と触媒構造および触媒構造と触媒活性の関係.....	35
5.1	緒言	35
5.2	前駆体中の Fe と触媒構造・ORR 活性の関係.....	37
5.3	アンモニア窒化時の炉の種類と触媒構造・ORR 活性の関係.....	40
5.4	本研究で調製したチタン酸化物触媒の触媒構造と ORR 活性の関係.....	45
5.5	今後の触媒調製指針の提案.....	48
5.6	小括	49
	参考文献	49
第 6 章	総括	50
	謝辞	51
	研究業績	52
	査読論文	52
	国内学会における発表.....	52
	国際学会における発表.....	53
	受賞歴	53
	その他	53
付録 A1	実験手法.....	54
A1.1	金属錯体の合成方法.....	54
A1.1.1	ポリアクリル酸チタン錯体の合成手法.....	54
A1.1.2	ポリアクリル酸ニオブ錯体の合成手法.....	55

A1.1.3	ポリアクリル酸ジルコニウム錯体の合成手法	55
A1.2	材料評価手法	56
A1.2.1	TEM 観察手法	56
A1.2.2	SEM 観察手法	56
A1.2.3	粉末 XRD 測定手法	56
A1.2.4	Ti K 端 XAS 測定手法	56
A1.2.5	粉末比抵抗測定手法	57
A1.2.6	熱重量測定手法	58
A1.2.7	ラマン分光測定手法	58
A1.2.8	比表面積測定手法	58
A1.3	電気化学特性評価手法	58
付録 A2	第 2 章の補足データ	60
A2.1	各試料の Ti K 端 XANES スペクトル	60
A2.2	各試料の $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$ 組成と熱処理温度の関係	61
A2.3	各試料の CV	61
A2.4	各試料の TEM 像	62
A2.5	各試料の ORR 分極曲線の測定結果	64
A2.6	XANES 吸収端位置と E_{rest} の関係	64
A2.7	前駆体への Fe 添加が触媒活性に及ぼす影響	65
付録 A3	第 3 章の補足データ	67
A3.1	各試料の TEM 像	67
A3.2	各試料の SEM 像	68
A3.3	各試料の CV	69
A3.4	各試料の Ti K 端 XANES スペクトル	70
A3.5	各試料のラマンスペクトル	71
A3.6	チタン酸窒化物/カーボン残渣複合体の形成機構	72
付録 A4	第 4 章の補足データ	74
A4.1	ポリアクリル酸ニオブ錯体を長時間熱処理した際の XRD パターンの変化	74
A4.2	各試料の EDX 測定結果	75
A4.3	Nb 系試料および Zr 系試料の SEM 観察結果	77
A4.4	Ar 雰囲気下における各金属錯体の TG/DTA 測定結果	78
A4.5	熱処理後試料の TGA カーブおよびカーボン残渣量	79
A4.6	各熱処理後試料の CV	82
付録 A5	第 5 章の補足データ	84
A5.1	触媒#4-1 の調製手順	84
A5.1.1	触媒前駆体合成手順	84

A5.1.2 アンモニア窒化条件.....	84
A5.2 触媒#4-2 の調製手順.....	84
A5.2.1 触媒前駆体合成手順.....	84
A5.2.2 アンモニア窒化条件.....	84
A5.3 触媒#4-3 の調製手順.....	84
A5.3.1 触媒前駆体合成手順.....	84
A5.3.2 アンモニア窒化条件.....	84
A5.4 触媒#4-4 の調製手順.....	85
A5.4.1 触媒前駆体合成手順.....	85
A5.4.2 アンモニア窒化条件.....	85
A5.5 触媒#4-5 の調製手順.....	85
A5.5.1 触媒前駆体合成手順.....	85
A5.5.2 アンモニア窒化条件.....	85
A5.6 触媒#4-6 の調製手順.....	85
A5.6.1 触媒前駆体合成手順.....	85
A5.6.2 アンモニア窒化条件.....	86
A5.7 触媒#4-7 の調製手順.....	86
A5.7.1 触媒前駆体合成手順.....	86
A5.7.2 アンモニア窒化条件.....	86
A5.8 炉芯管材料およびガス流量が材料構造に及ぼす影響.....	86
A5.9 電気二重層容量 C_{dl} とカーボン残渣量の関係.....	87
A5.10 ORR 電流密度 $i_{ORR@0.50V}$ と電気二重層容量 C_{dl} および開回路電位 E_{rest} の関係.....	87
参考文献.....	88

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 水素エネルギー社会の実現に向けた取り組み

社会の産業・経済的活動のためのエネルギー需要の大部分は石炭・石油などの化石燃料に依る部分が多い[1]。しかし近年、それら化石燃料は限りある資源であること、燃焼時の排出ガスが地球温暖化や気候変動に対して影響を与えていることなどに懸念が深まっている[2]。そのため現在、化石燃料に頼らない持続可能な社会の実現に向けた取り組みの重要性が世界的に認知されている[2]。その取り組みの中で、水素エネルギーを活用する水素エネルギー社会の実現に向けた取り組みが続けられている[3,4]。水素エネルギー社会の実現に向けた取り組みの一つとして、水素と酸素を化学反応させることで電気を得る燃料電池の研究開発が行われてきた[5-7]。なかでも、固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell、以下 PEFC と表記)は現在燃料電池車や家庭用発電機として既に実用化されている。PEFC は式(1.1)および式(1.2)に示すように、アノードで水素酸化反応、カソードで酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction、以下 ORR と表記)を行う。PEFC の構造は図 1.1 に示すように、アノードとカソードが固体高分子膜を介して接続されている。発電時は、プロトンが固体高分子膜を介してアノードからカソードへ移動し、また、電子が外部回路を通じてカソードへ移動することで電気を取り出す。PEFC は、燃料電池に共通する特徴である、発電時に CO_2 を排出しないことや発電効率が高いといった利点を有する[7]。更に、PEFC は他の燃料電池形式と比較して、小型であり起動性に優れるという利点を持つ[7]。PEFC はこれらの利点から、化石燃料を代替するクリーンエネルギーの一つとして有望視されている。

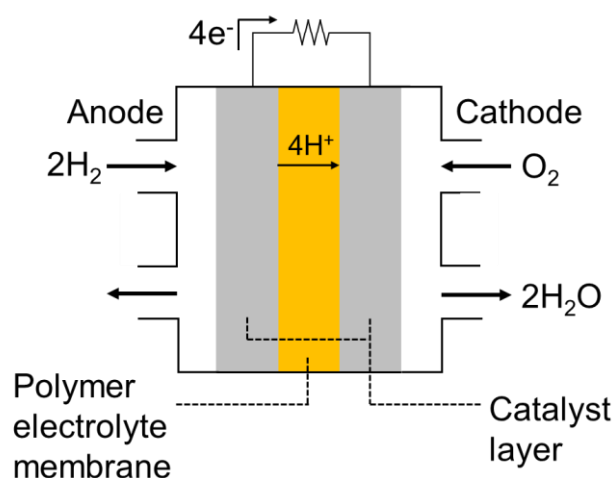


図 1.1 固体高分子形燃料電池の模式図



PEFC は上記で述べたような利点を持つものの、社会への普及を目指す上でいくつか課題が存在する。主な課題の一つとして ORR 触媒の改良がある。現状の PEFC は ORR 触媒として主に白金を用いているが、白金は高価かつ希少な資源である。また、現状の白金触媒の ORR 活性や耐久性に代表される性能は、PEFC が社会に広く普及するには不十分である[8,9]。これらの課題から、白金触媒の改良を目的とした研究[9–11]や、白金を用いずに ORR を触媒する白金代替触媒の研究が行われてきた[12–14]。

1.1.2 遷移金属酸窒化物触媒の既往研究

白金代替触媒の研究として、金属カルコゲナイド触媒や Fe/N/C 触媒など様々な系が検討されてきた[12,15,16]。その中で、第 4 族・5 族遷移金属酸窒化物触媒は、比較的安価かつ資源量が豊富であるという観点から注目されている[17–19]。金属酸窒化物触媒は触媒表面に強固な不動態を形成するため PEFC の作動環境下における触媒粒子の安定性が高いという利点を持っている[17,18]。一方で、現状の金属酸窒化物触媒の ORR 活性は白金触媒と比較して低い。ORR 電流密度で比較すると、白金触媒は $400 \text{ Ag}^{-1} @ 0.9 \text{ V}$ 程度だが[20]、金属酸窒化物触媒は $10 \text{ mAg}^{-1} @ 0.9 \text{ V}$ 程度である[21]。したがって、金属酸窒化物触媒は更なる ORR 活性向上が求められる。金属酸窒化物触媒の ORR 活性が低い要因は、活性点性能および電子伝導性の低さにある[18]。金属酸窒化物触媒の活性点性能を向上させるためには金属酸化物中への窒素導入が効果的であると報告されているが、金属酸窒化物触媒の触媒構造と活性点性能の関係は未解明な部分が依然存在する[18]。また、金属酸窒化物は本質的に電子伝導性が低いため電気化学的に有効な表面積が小さい。そのため、質の良い活性点形成および活性点と電極基板間をつなぐ電子伝導パス形成を両立できる触媒調製手法の確立が重要である。

既往研究として、Takeuchi らは、含窒素金属錯体の一つであるオキシジルコニウムフタロシアニンを不活性雰囲気下で熱処理する手法を報告した[22]。Takeuchi らは錯体を熱処理して得られるカーボン残渣がミクロ電子伝導パスを形成し、ジルコニウム酸化物触媒の ORR 活性を向上させることを報告した。酸化物表面近傍に存在するカーボン残渣は、局所的な電子伝導性を高めるとともに、酸化物粒子の表面利用効率を向上させることで ORR の促進において極めて重要な役割を果たしている。さらに Takeuchi らは、カーボン担体を用いることなく、錯体を熱処理して得られるカーボン残渣のみを利用して電極基板と酸化物表面上の活性点を直接接続する手法を開発した[22]。この手法は、電子伝導パスを効率的に形成するのみならず、触媒中の金属酸化物の質量割合を増大させることにより ORR 質量活性を向上させた。したがって、錯体を熱処理して得られるカーボン残渣を活用して

電極基板と金属酸化物表面上の活性点の間に電子伝導パスを形成することは、有望なアプローチだと考えられる。

1.2 本研究の着想

本研究では、活性点形成と電子伝導パス形成を両立する触媒調製手法として、金属錯体前駆体の直接アンモニア窒化を着想した。(図 1.2)。金属錯体を前駆体として用いる意図は、電子伝導パスの形成にある。先行研究で Takeuchi らが報告しているように、金属錯体を熱処理した際、金属酸化物粒子とカーボン残渣の析出が同時に起こり、カーボンマトリックス中に金属酸化物粒子が分散した構造が得られる。そのため、金属酸化物上に存在する活性点と電極間を効果的に接続できる。アンモニア窒化法を用いる意図は、活性点の形成にある。先行研究より、金属酸化物中にある程度の窒素を導入すると活性が向上することが報告されている[18]。また、アンモニア窒化法はその条件を調整することで、金属酸窒化物の窒化度をごく僅かな窒素ドーパからほぼ完全な窒化物の生成まで幅広く制御できる[23]。触媒調製にあたり、一般に、適切なカーボン残渣の生成条件と適切な窒化条件は異なると考えられるが、触媒調製条件を精密に制御することで活性点形成と電子伝導パス形成を両立できる可能性があると考えた。

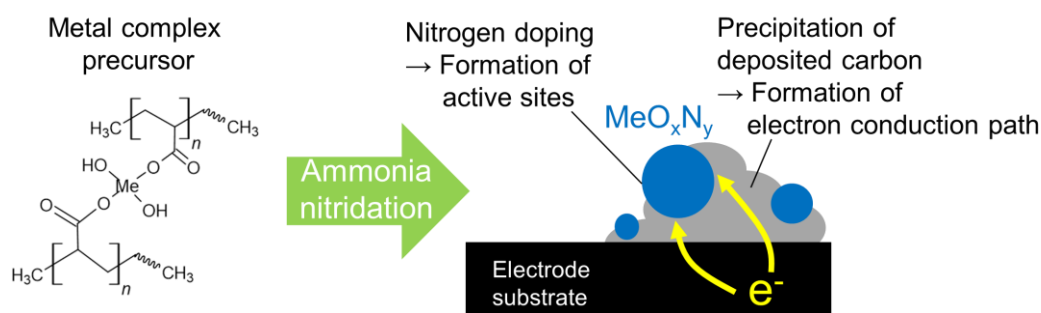


図 1.2 本研究における触媒調整法

1.3 研究目的

本研究の目的は、活性点形成と電子伝導パス形成を両立する、金属錯体前駆体の直接アンモニア窒化手法の確立である。さらに、触媒形成過程についても議論し、有望な触媒構造とその調製方法の指針を示す。

本研究においては、主に Ti 系金属錯体の一種であるポリアクリル酸チタン錯体を対象に研究を行った。金属系として Ti を選択した理由は、現状の金属酸化物触媒の中でも特に高い活性を示すことが予測されており[24]、かつ、チタン酸窒化物は ORR 触媒に限らず応用範囲が広く、その物性・調製方法について多数の参考文献が存在するためである。配位子

としてポリアクリル酸を選択した理由は、配位子中に窒素を含まないため、配位子由来の窒化を無視できること、また、大気雰囲気安定な粉末であり取り扱いが容易なためである。

1.4 本学位論文の構成

本研究では、第2章において、ポリアクリル酸チタン錯体をアンモニア窒化して触媒調製を試行し、チタン中への窒素導入と電子伝導性カーボン残渣析出が両立可能であることを検証した。第3章において、チタン酸化物中への窒素導入量を制御する手法を検討するとともに、窒素導入量と ORR 活性の関係を調査した。第4章において、対象金属系を Ti 以外に拡大して触媒調製を行い、金属系によって触媒構造および適した触媒調製条件がどのように変化するかを調査した。最後に、第5章において、炉の種類や触媒前駆体中の添加物が触媒構造にどのような影響を及ぼすかを調査した。更に、本研究を通じて得られた触媒全体を俯瞰して、望ましい触媒構造およびその調製方法の指針を議論した。第6章において本研究を総括した。

参考文献

- [1] D. Welsby, J. Price, S. Pye, P. Ekins, Unextractable fossil fuels in a 1.5 °C world, *Nature* 597 (2021) 230–234. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03821-8>.
- [2] A.I. Osman, L. Chen, M. Yang, G. Msigwa, M. Farghali, S. Fawzy, D.W. Rooney, P.-S. Yap, Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review, *Environmental Chemistry Letters* 21 (2023) 741–764. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01532-8>.
- [3] D. Guan, B. Wang, J. Zhang, R. Shi, K. Jiao, L. Li, Y. Wang, B. Xie, Q. Zhang, J. Yu, Y. Zhu, Z. Shao, M. Ni, Hydrogen society: from present to future, *Energy Environ. Sci.* 16 (2023) 4926–4943. <https://doi.org/10.1039/D3EE02695G>.
- [4] A.M. Oliveira, R.R. Beswick, Y. Yan, A green hydrogen economy for a renewable energy society, *Current Opinion in Chemical Engineering* 33 (2021) 100701. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100701>.
- [5] L. Fan, Z. Tu, S.H. Chan, Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review, *Energy Reports* 7 (2021) 8421–8446. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.08.003>.
- [6] T. Jamal, G.M. Shafiullah, F. Dawood, A. Kaur, M.T. Arif, R. Pugazhendhi, R.M. Elavarasan, S.F. Ahmed, Fuelling the future: An in-depth review of recent trends, challenges and opportunities of hydrogen fuel cell for a sustainable hydrogen economy, *Energy Reports* 10 (2023) 2103–2127. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.09.011>.
- [7] N.A.A. Qasem, G.A.Q. Abdulrahman, A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications, *International Journal of Energy Research* 2024 (2024) 7271748. <https://doi.org/10.1155/2024/7271748>.

- [8] R.L. Borup, A. Kusoglu, K.C. Neyerlin, R. Mukundan, R.K. Ahluwalia, D.A. Cullen, K.L. More, A.Z. Weber, D.J. Myers, Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability, *Current Opinion in Electrochemistry* 21 (2020) 192–200.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.007>.
- [9] X. Zhang, H. Li, J. Yang, Y. Lei, C. Wang, J. Wang, Y. Tang, Z. Mao, Recent advances in Pt-based electrocatalysts for PEMFCs, *RSC Adv.* 11 (2021) 13316–13328.
<https://doi.org/10.1039/D0RA05468B>.
- [10] N. Bhuvanendran, S. Ravichandran, S. Lee, F.D. Sanij, S. Kandasamy, P. Pandey, H. Su, S.Y. Lee, Recent progress in Pt-based electrocatalysts: A comprehensive review of supported and support-free systems for oxygen reduction, *Coordination Chemistry Reviews* 521 (2024) 216191. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216191>.
- [11] C. Zhang, X. Shen, Y. Pan, Z. Peng, A review of Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Frontiers in Energy* 11 (2017) 268–285. <https://doi.org/10.1007/s11708-017-0466-6>.
- [12] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3167–3192.
<https://doi.org/10.1039/C0EE00558D>.
- [13] A. Morozan, B. Josselme, S. Palacin, Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1238–1254.
<https://doi.org/10.1039/C0EE00601G>.
- [14] Y. He, G. Wu, PGM-Free Oxygen-Reduction Catalyst Development for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Challenges, Solutions, and Promises, *Acc. Mater. Res.* 3 (2022) 224–236.
<https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00226>.
- [15] Y. Feng, A. Gago, L. Timperman, N. Alonso-Vante, Chalcogenide metal centers for oxygen reduction reaction: Activity and tolerance, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1009–1022.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.085>.
- [16] X. Qu, Y. Yan, Z. Zhang, B. Tian, S. Yin, X. Cheng, R. Huang, Y. Jiang, S. Sun, Regulation Strategies for Fe–N–C and Co–N–C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Chemistry – A European Journal* 30 (2024) e202304003. <https://doi.org/10.1002/chem.202304003>.
- [17] A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, Progress in non-precious metal oxide-based cathode for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8005–8012. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.002>.
- [18] A. Ishihara, S. Tominaka, S. Mitsushima, H. Imai, O. Sugino, K. Ota, Challenge of advanced low temperature fuel cells based on high degree of freedom of group 4 and 5 metal oxides, *Current Opinion in Electrochemistry* 21 (2020) 234–241.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.005>.

- [19] M. Chisaka, Review of carbon-support-free platinum and non-platinum catalysts for polymer electrolyte fuel cells: will they feature in future vehicles?, *J. Mater. Chem. A* 12 (2024) 18636–18673. <https://doi.org/10.1039/D4TA02664K>.
- [20] W. Chen, Q. Xiang, T. Peng, C. Song, W. Shang, T. Deng, J. Wu, Reconsidering the Benchmarking Evaluation of Catalytic Activity in Oxygen Reduction Reaction, *iScience* 23 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101532>.
- [21] 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, K. Ota, Emergence of Oxygen Reduction Activity in Zirconium Oxide-Based Compounds in Acidic Media: Creation of Active Sites for the Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 18150–18159. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02393>.
- [22] Y. Takeuchi, K. Watanabe, K. Matsuzawa, T. Nagai, K. Ikegami, R. Monden, A. Ishihara, Enhancement of Oxygen Reduction Activity of Fe-added Zirconium Oxide Electrocatalysts without Conductive Supports in Sulfuric Acid, *Chemistry Letters* 51 (2022) 927–931. <https://doi.org/10.1246/cl.220283>.
- [23] Y. Liu, Y. Wang, Y. Zhang, Z. You, X. Lv, Mechanism on reduction and nitridation of micrometer-sized titania with ammonia gas, *Journal of the American Ceramic Society* 103 (2020) 3905–3916. <https://doi.org/10.1111/jace.17067>.
- [24] Y. Yamamoto, S. Kasamatsu, O. Sugino, Scaling Relation of Oxygen Reduction Reaction Intermediates at Defective TiO₂ Surfaces, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 19486–19492. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03398>.

第2章 チタン錯体前駆体のアンモニア窒化によるチタン酸化物中への窒素導入と導電性カーボン残渣形成の両立

2.1 緒言

本章では、ポリアクリル酸チタン錯体をアンモニア窒化する手法を通じて、チタン酸窒化物触媒を調製した結果を報告する。本手法がチタン酸化物への窒素導入と導電性カーボン残渣形成の両立が可能かを検証することを目的とした。また、熱処理温度をパラメータとして、熱処理温度が触媒構造に与える影響を調査すると共に、ORR 活性を評価した。

2.2 実験内容

2.2.1 ポリアクリル酸チタン錯体の合成

ポリアクリル酸の分子量を $MW_{PAA}=25000$ 、組成を $PAA : Ti : AcFe : Nafion=7:1:0.1:0.01$ とし、ポリアクリル酸チタン錯体を合成した。詳細な合成手順は付録 A1.1.1 に示す。

2.2.2 アンモニア窒化条件

ポリアクリル酸チタン錯体 (300 mg) をアルミナボート (SSA-H#5, ニッカト株式会社) 上に載せ、これを管状炉内に静置した。その後、管状炉内を窒素ガスでパージした。炉の温度を $200\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ の昇温速度で上昇させ、目標温度 (600、700、800、900、および $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) に達するまでアンモニアガス (350 mL min^{-1}) を流通させながら加熱した。目標温度到達後は、同温度で3時間熱処理を継続した。その後加熱を停止し、試料を室温まで炉冷した。冷却開始から1時間後、管状炉内を窒素ガスで置換した。冷却完了後、得られた試料を乳鉢で粉碎し、粉末状試料を得た。

2.2.3 材料評価

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、SPRing-8 の BL14B2 ビームラインにおける Ti K 吸収端 X 線吸収分光 (XAS) 測定、粉末比抵抗測定を行った。詳細な手順は付録 A1.2 に示す。

2.2.4 電気化学特性評価

電気化学特性評価を行い、開回路電位 E_{rest} 、ORR 電流密度 i_{ORR} 、そしてサイクリックボルタモグラムの測定した。詳細な測定手順は付録 A1.3 に示す。

2.3 結果と考察

2.3.1 材料評価結果

試料の結晶構造は XRD により評価した。図 2.1(a)および図 2.1(b)に、600～1000 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理した試料の XRD パターンを示す。1000 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理した試料では、回折ピークが

Cubic TiN (JCPDS 38-1420) および Cubic TiO (JCPDS 8-117) の中間に位置しており、本試料中に Cubic TiO_xN_y が形成されたことが示唆された。熱処理温度の低下に伴い、Cubic TiO_xN_y に対応するピークはブロード化するとともに低角側へシフトした。600 °C および 700 °C で熱処理した試料では、 $2\theta = 25.7^\circ$ 付近にブロードなピークが出現したが、これは前駆体由来のアモルファスカーボンに帰属すると考えられる。

図 2.1(c)に、Cubic TiO_xN_y の格子定数の変化を示す。1000~800 °C の範囲では格子定数はおよそ 0.422 nm であったが、700 °C では明確に減少し 0.418 nm となった。ここで、Cubic TiO および Cubic TiN の格子定数はそれぞれ 0.417 nm および 0.424 nm である。したがって、熱処理温度の低下に伴い Cubic TiO_xN_y 中の窒化度が減少していることが示唆された。試料中の結晶相組成は、Cubic TiO および Cubic TiN に対して Vegard の法則を適用することにより $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$ として算出した (図 A2.2 参照)。

図 2.1(d)に、約 42.8° 付近に位置する Cubic TiO_xN_y (200) 面の最強回折ピークを用いて、Scherrer の式により算出した結晶子径の変化を示す。600 °C で熱処理した試料については、明確なピークが観測されなかったため計算を実施しなかった。結晶子径は熱処理温度の低下に伴って減少した。1000 °C で熱処理した試料の結晶子径は 77 nm であり、700 °C で熱処理した試料では 1.9 nm だった。

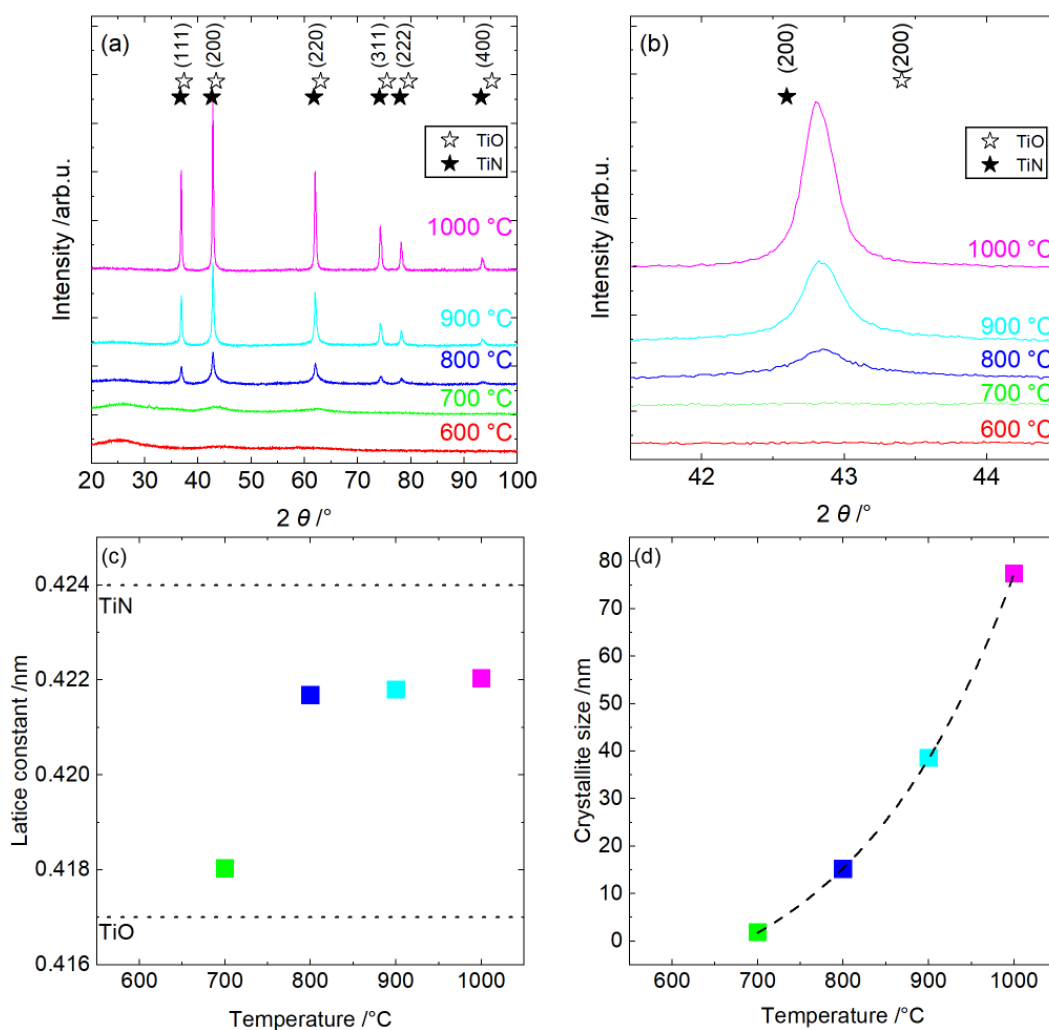


図 2.1 (a)粉末 XRD パターン、(b)XRD パターンの約 42.8°付近の拡大図、(c)格子定数、(d)Scherrer の式により算出した結晶子径。(c)中の 2 本の点線は、それぞれ Cubic TiN (JCPDS 38-1420) および Cubic TiO (JCPDS 8-117) の格子定数を示す。(d)中の黒い破線は、得られたデータに対してフィッティングした曲線を示す。結晶子径および格子定数は、Cubic TiO_xN_y の(200)面に対応する約 42.8°付近の最強回折ピークを用いて算出した。

調製した試料の局所構造および電子状態を解析するため、XAS 測定を行った。各試料および標準試料の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを図 2.2(a)および図 A2.1 に示す。1000 °C で熱処理した試料のスペクトルは TiN のスペクトルと類似していた。一方、600~900 °C で熱処理した試料の XANES スペクトルは、いずれの標準試料とも一致せず、図 2.2(b)に示すように 4966 eV 付近に顕著なプレエッジピークが観測された。このピーク

は、ポリアクリル酸チタン錯体前駆体の XANES スペクトルにも確認された。Farges らは、チタン化合物の配位数が減少するにつれて、プレエッジピークの強度が増大し、かつ低エネルギー側にシフトすることを報告している[1]。低温熱処理試料でのプレエッジピーク変化の要因としては、錯体前駆体の不完全な熱分解により生成した低配位状態の中間体の存在、ならびにチタン酸窒化物中への酸素または窒素空孔の導入が考えられる。また、図 2.1(a)の XRD パターンに対応する回折ピークが観測されなかったことから、低温熱処理試料中のチタン相は非晶質であると推察される。

図 2.2(c)に、試料の XANES エッジ位置の変化を示す。熱処理温度の低下に伴い、吸収端位置は約 4972 eV から 4976 eV へと高エネルギー側へシフトした。このシフトは、試料の局所構造が変化したことを示唆している[2]。標準試料との比較から、試料の局所構造は TiN とは異なり、熱処理温度の低下に伴って酸化物に近い構造へと変化していること示唆された。

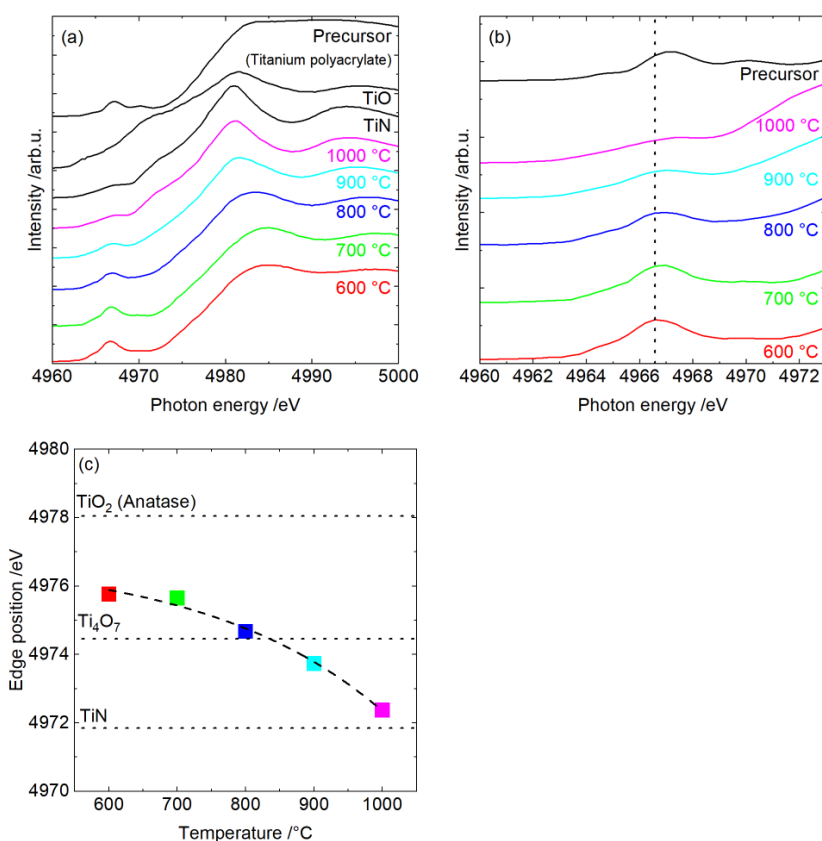


図 2.2 (a)調製試料および標準試料の XANES スペクトル、(b)XANES スペクトル中のプレエッジ領域の拡大図、(c)熱処理温度に対するエッジ位置の変化。すべての XANES スペクトルは正規化処理を行った。(b)中の黒色点線は 600 °C でのプレエッジピーク位置を示す。(c)中の 3 本の点線は、それぞれアナターゼ型 TiO_2 、 Ti_4O_7 、および TiN の吸収端位置を示す。

カーボン残渣の電気伝導性について、図 2.3 に熱処理温度に対する比抵抗の変化を示す。熱処理温度が高い条件で調製した試料は相対的に比抵抗が低く、600 °C から 1000 °C の間で 5 桁の差があった。特に 800 °C で比抵抗は急激に減少し、これに対応して CV 電流が急増した（図 A2.3 参照）。Barbera らは有機化合物からカーボン残渣を形成する際、750 °C 以上でグラファイト化が進行することを報告している[3]。800 °C での比抵抗低下は、カーボン残渣のグラファイト化が促進されたことに起因すると考えられる。これらの電気伝導性および CV 測定の結果から、ポリアクリル酸チタン錯体の 800 °C 以上での熱処理を通じて、カーボン残渣による電子伝導パスが形成されていることが示唆された。

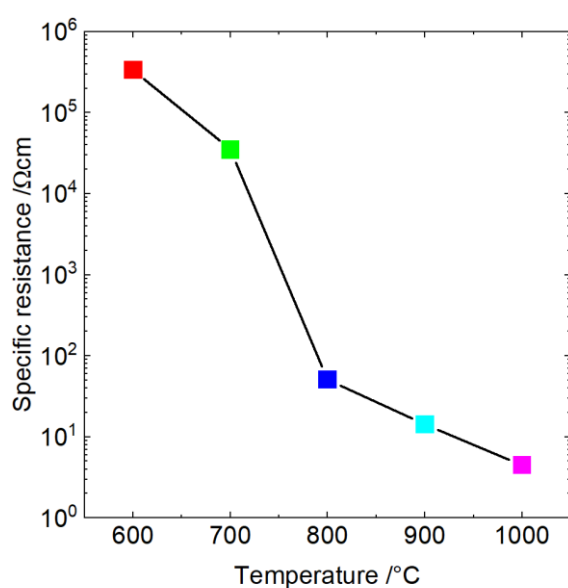


図 2.3 各試料の粉末比抵抗測定結果

触媒の形態変化を評価するため、TEM 観察を行った。図 2.4 および図 A2.4 に各試料の TEM 像を示す。いずれの熱処理条件下においても、チタン酸窒化物粒子およびカーボン残渣が観察された。熱処理温度の上昇に伴い、粒子径は数十ナノメートル程度まで増大し、触媒粒子表面を覆うカーボン残渣の量は減少した。

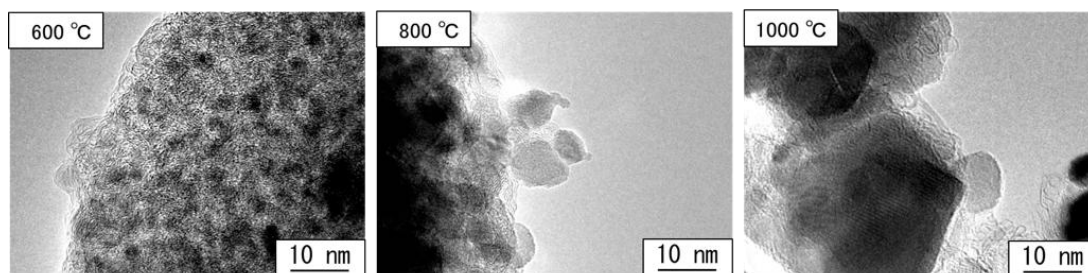


図 2.4 各試料の TEM 像。全ての TEM 像は図 A2.4 に示す。

2.3.2 ORR 活性評価結果

各試料の E_{rest} および i_{ORR} を図 2.5 に示す。 i_{ORR} を算出する際に用いた ORR 分極曲線は図 A2.5 に示す。熱処理温度を 1000 °C から 800 °C へ低下させると、 E_{rest} は上昇した。 i_{ORR} も E_{rest} と同様の傾向を示したが、700 °C より低温では挙動が異なった。すなわち、 i_{ORR} は急激に低下したが、 E_{rest} は比較的一定の値を維持した。

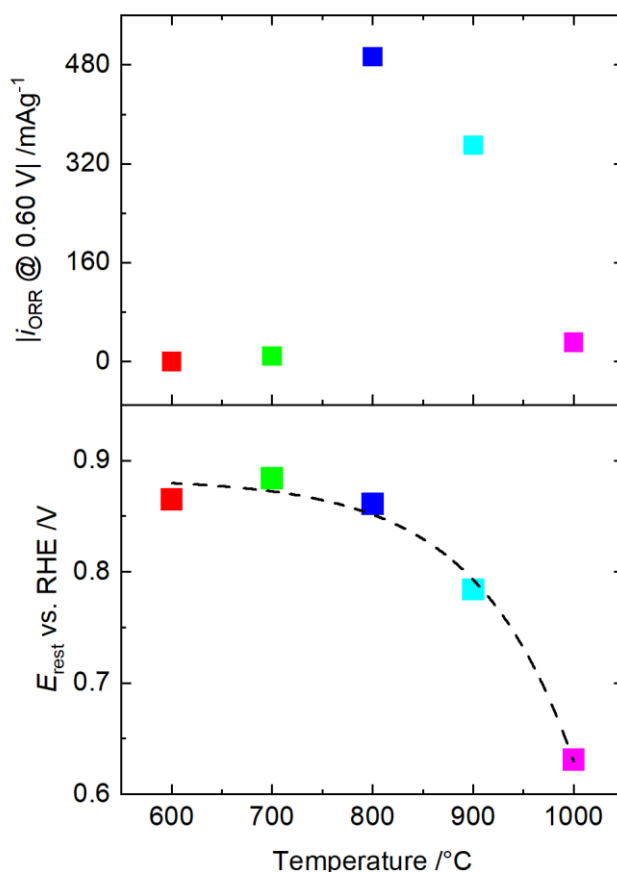


図 2.5 各試料における E_{rest} および $|i_{\text{ORR}} @ 0.60 \text{ V}|$ 。黒い破線はデータに対するフィッティング曲線を示す。本研究では、 E_{rest} を活性点性能の指標として、また i_{ORR} を活性点性能と電子伝導パスの両方を反映する触媒性能の指標として用いた。

2.3.3 熱処理温度と触媒構造の関係

各熱処理温度における触媒構造の詳細を表 2.1 および図 2.6 に示す。1000 °C では、触媒粒子の大部分が結晶化したチタン酸窒化物相で構成されており、その化学状態は TiN に近かった。カーボン残渣の比抵抗は全試料中で最も低かったものの、CV 電流は低く、電子伝導パス形成は十分ではなかったと示唆される。900 °C および 800 °C では、チタン酸窒化物結晶相の化学状態は 1000 °C の場合とほとんど差がなかったが、XANES スペクトルの結

果から、触媒粒子中に非晶質なチタン酸化物ライクな相の割合が増加していることが示唆された。カーボン残渣の比抵抗は $10\text{--}100\ \Omega\text{cm}$ のオーダーであり、かつ、CV 電流は比較的高かったことから、十分な電子伝導パスが形成されたと考える。一方、 $700\ ^\circ\text{C}$ および $600\ ^\circ\text{C}$ では、触媒粒子の大部分が非晶質のチタン酸窒化物ライクな相から構成されていた。カーボン残渣の比抵抗は $10^4\text{--}10^5\ \Omega\text{cm}$ のオーダーであり、かつ、CV 電流が低かったことから、電子伝導パス形成は不十分だったと考える。

Chisaka らは、過剰な窒素ドーピングにより結晶構造が Cubic TiN を形成すると ORR 活性が低下することを報告しているが[4]、本研究においても同様の傾向が確認された。 $900\ ^\circ\text{C}$ および $1000\ ^\circ\text{C}$ で熱処理した試料では、結晶構造がほぼ Cubic TiN であり、 E_{rest} は低い値を示した。一方、 $600\text{--}800\ ^\circ\text{C}$ の範囲では結晶相の窒化が抑制されており、 E_{rest} は高い値を示した。さらに、 E_{rest} は XANES スペクトルの吸収端位置と相関を示した (図 A2.6 参照)。 $600\text{--}800\ ^\circ\text{C}$ の条件下で観察された吸収端位置の高エネルギー側へのシフトは、 $600\ ^\circ\text{C}\text{--}800\ ^\circ\text{C}$ においてチタン酸化物ライクな局所構造が形成されていることを意味し、同時に窒素導入量が比較的少ないことが示唆された。これらの結果から、チタン酸窒化物触媒においては、過剰ではない適切な窒素導入が高性能な活性点の形成に有利であると示唆された。 $600\ ^\circ\text{C}$ および $700\ ^\circ\text{C}$ で熱処理した試料は高い E_{rest} 値を示したものの、 i_{ORR} は低かった。これは、電子伝導パスの形成が不十分であったことに起因すると考えられる。すなわち、高性能な活性点を持つ触媒粒子は存在するものの、電気化学的に有効な表面積が小さいために i_{ORR} が低下したと推察される。本章の結果から、高い E_{rest} および i_{ORR} を達成するためには、十分な電子伝導性を有するカーボン残渣を形成すると共に、酸窒化チタン中の窒素導入量を適切に制御することが重要であると明らかになった。また、熱処理温度を変化させて触媒構造を制御する上では、チタン酸窒化物の窒化度とカーボン残渣の電子伝導性はトレードオフの関係にあることがわかった。

なお、本研究で使用した前駆体には AcFe が含まれているため、副生成物として金属酸窒化物触媒とは別種の Fe/N/C 触媒が形成され、ORR 活性に寄与した可能性がある。しかし、AcFe を含まない前駆体錯体を用いて調製した触媒においても ORR 活性が観察されており、チタン酸窒化物が本質的に ORR 活性を有することを確認している (図 A2.7)。触媒中に存在する Fe の影響については、第 5 章において検討する。

表 2.1 各試料の材料評価結果および電気化学特性評価結果

Calcination temperature /°C	Crystallite size /nm	Crystalline $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$ phase composition determined based on Vegard's law /-	Specific resistance / Ωcm	E_{rest} /V	i_{ORR} at 0.60 V vs. RHE / mA g^{-1}
600	n/a	n/a	3.4×10^5	0.865	0.091
700	1.9	$\text{TiO}_{0.85}\text{N}_{0.15}$	3.5×10^4	0.884	8.9
800	15	$\text{TiO}_{0.35}\text{N}_{0.65}$	51	0.861	4.9×10^2
900	39	$\text{TiO}_{0.33}\text{N}_{0.67}$	14	0.784	3.5×10^2
1000	77	$\text{TiO}_{0.29}\text{N}_{0.71}$	4.5	0.631	31

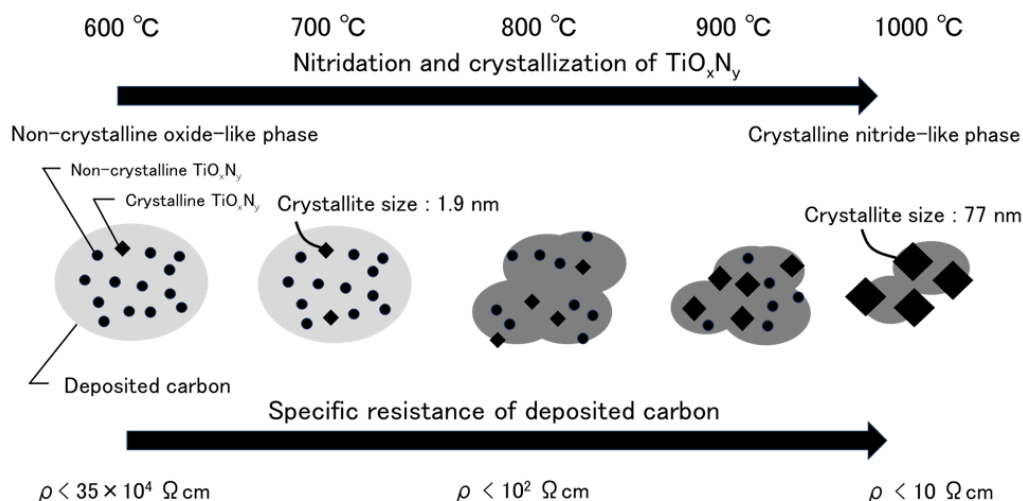


図 2.6 熱処理温度と触媒構造の関係

2.4 小括

本章では、ポリアクリル酸チタン錯体のアンモニア窒化を通じてチタン酸窒化物触媒を調製した。熱処理温度を調整することで、チタン酸窒化物の窒化度および電子伝導パスとして機能するカーボン残渣の物性を制御した。熱処理温度の上昇に伴い、チタン酸窒化物相の窒化度およびカーボン残渣の電子伝導性が向上した。結果として、800 °C では適度な窒素ドーピング量と十分なカーボン残渣の電子伝導性が両立し、高い E_{rest} および i_{ORR} が得られた。以上の結果から、金属錯体をアンモニア窒化する手法は、金属酸窒化物触媒の活性点形成と電子伝導パス形成を同時に実現する有効な手法であることが示された。また、熱処理温度を通じて触媒構造を制御する場合は、チタン酸窒化物の窒化度とカーボン残渣の電子伝導性はトレードオフの関係にあることが分かった。

参考文献

- [1] F. Farges, G.E. Brown, J.J. Rehr, Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 1809–1819. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.1809>.
- [2] P. Simon, K. March, O. Stéphan, Y. Leconte, C. Reynaud, N. Herlin-Boime, A.-M. Flank, X-ray absorption investigation of titanium oxynitride nanoparticles obtained from laser pyrolysis, *Chemical Physics* 418 (2013) 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.04.008>.
- [3] K. Barbera, L. Frusteri, G. Italiano, L. Spadaro, F. Frusteri, S. Perathoner, G. Centi, Low-temperature graphitization of amorphous carbon nanospheres, *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 869–876. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60098-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60098-X).
- [4] M. Chisaka, A. Ishihara, K. Suito, K. Ota, H. Muramoto, Oxygen reduction reaction activity of nitrogen-doped titanium oxide in acid media, *Electrochimica Acta* 88 (2013) 697–707. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.137>.

第3章 アンモニア雰囲気中への共存酸素添加によるチタン酸窒化

物の窒化度の選択的制御

3.1 緒言

ポリアクリル酸チタン錯体前駆体のアンモニア窒化は、チタン酸化物への窒素ドーピングによる活性点形成と錯体由来の導電性カーボン残渣の析出による電子伝導パス形成を両立できる有望な手法であることを前章で報告した。しかしながら、熱処理温度条件は酸窒化チタン相のみならずカーボン残渣の比抵抗値に代表される物性にも影響し、チタン酸窒化物の窒化度のみを独立して制御することは難しいとわかった。ここで、本研究はカーボン残渣への悪影響を少なくチタン酸窒化物の窒化度を制御する方法として、アンモニア雰囲気中へ微量の共存酸素を添加するアプローチに注目した。アンモニア雰囲気中に酸素を添加することで材料の窒化度の制御を試みた研究は Hojamberdiev らから報告されている [1]。本研究では、添加する共存酸素量を微量に設定することで、触媒材料中のチタン酸窒化物の窒化度のみを選択的に制御することを着想した。窒化度の選択的な制御手法として、 NH_3 雰囲気中への微量の共存酸素添加を検証することを目的とした。全圧 0.1 MPa 中に共存酸素分圧を 0 Pa～500 Pa の範囲で添加した際のチタン酸窒化物およびカーボン残渣への影響を調査した。また、得られた触媒の ORR 活性を評価した。

3.2 実験内容

3.2.1 ポリアクリル酸チタン錯体の合成

ポリアクリル酸の分子量を $\text{MW}_{\text{PAA}}=25000$ 、組成を $\text{PAA} : \text{Ti} : \text{AcFe} : \text{Nafion}=7:1:0.1:0.01$ としてポリアクリル酸チタン錯体を合成した。詳細な合成手順は付録 A1.1.1 に示す。

3.2.2 アンモニア窒化条件

ポリアクリル酸チタン錯体 (300 mg) をアルミナボート (SSA-H#5, ニッカト株式会社) 上に載せ、これを管状炉内に静置した。その後、管状炉内を窒素ガスでパージした。窒素パージ後、管状炉内を所定の雰囲気に置換した。本研究では全圧 0.1 MPa、全流量 350mL min^{-1} の下でアンモニア分圧を 0.05 MPa に固定し、パラメータとして酸素分圧を 0, 10, 50, 300, 500 Pa の範囲で変化させた。バランスガスは N_2 を用いた。管状炉内雰囲気を N_2 から実験雰囲気に置換した後 $200\text{ }^\circ\text{C/h}$ で $800\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間保持した後、炉冷を開始した。炉冷開始から 1 時間後に N_2 パージを行った。冷却完了後、得られた熱処理試料を乳鉢で粉砕し、粉末状試料を得た。

3.2.3 材料評価

TEM 観察、SEM 観察、粉末 XRD 測定、Photon Factory の BL9A ビームラインにおける Ti K 吸収端 XAS 測定、TG/DTA 測定、ラマン分光測定、粉末比抵抗測定を行った。本研究

ではラマン分光測定は RENISHAW 社製 inVia Reflex を用いた。詳細な手順は付録 A1.2 に示す。

3.2.4 電気化学特性評価

電気化学特性評価を行い、開回路電位 E_{rest} 、ORR 電流密度 i_{ORR} 、そしてサイクリックボルタモグラムを測定した。詳細な測定手順は付録 A1.3 に示す。

3.3 結果と考察

3.3.1 材料評価結果

熱処理後の試料について TEM 観察を行った。図 3.1 および図 A3.1 に示すように、すべての試料においてカーボン残渣中にチタン酸窒化物ナノ粒子が埋没した構造が観察された。ここで、コントラストが明るい領域はカーボン残渣に対応し、コントラストが低い領域はチタン酸窒化物粒子に対応する。粒径（表 3.1 参照）を含め、明確な形態の差は観察されなかった。さらに、SEM 観察の結果（図 A3.2）からも、カーボン残渣の巨視的な形態に顕著な差は見られなかった。すべての条件下でカーボン残渣は数 μm サイズの粒子を形成しており、表面形態に違いは認められなかった。TEM および SEM 観察の結果から、共存酸素分圧を $P_{\text{O}_2} = 500 \text{ Pa}$ まで増加させても、チタン酸窒化物の粒径、カーボン残渣の形態、およびチタン酸窒化物/カーボン残渣複合体全体の形態に差は生じないことが明らかとなった。

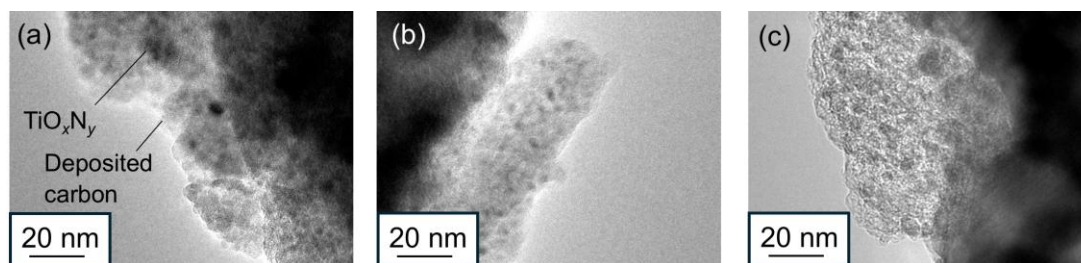


図 3.1 各試料の TEM 像。(a) $P_{\text{O}_2} = 0 \text{ Pa}$, (b) $P_{\text{O}_2} = 300 \text{ Pa}$, (c) $P_{\text{O}_2} = 500 \text{ Pa}$ 。

表 3.1 各試料の材料評価結果

P_{O_2} /Pa	TiO _x N _y particle size ¹ /nm	“x” in TiO _{1-x} N _x ² /-	Amount of deposited carbon ³ /wt. %	I_D/I_G ratio ⁴ /-		Specific electrical resistance ⁵ /Ω cm	Electrical double-layer capacitance C_{dl} ⁶ /F g ⁻¹	
0	4.5	0.65	49	Ave. ± SD	1.00	1.6×10 ²	19.4	Ave ± SD
10	n/a	0.52	n/a		1.05	5.1×10 ²	21.6	
50	n/a	0.47	n/a	46 ± 3.0	1.10	1.9×10 ³	16.1	20.1 ± 3.88
300	4.1	0.20	46		1.13	2.4×10 ²	25.9	
500	5.7	0.14	43		1.07	2.4×10 ²	17.3	

- 1 TEM で粒子径を測定し、その平均値として算出(n = 100)。
- 2 TiO および TiN 間に Vegard の法則を適用し、(200)回折ピークから推定。
- 3 熱重量分析曲線から算出。
- 4 D バンドおよび G バンドのピーク強度から算出。4 点の平均値を採用。
- 5 60 MPa の加圧条件下で測定。
- 6 0.8–1.0 V の電位範囲におけるサイクリックボルタンメトリー測定 (図 A3.3) より評価

図 3.2(a)に試料の XRD パターンを、図 3.2(b)に $2\theta = 38^\circ \sim 50^\circ$ 付近の拡大図を示す。すべての試料において回折ピークは Cubic TiO および Cubic TiN の中間に位置しており、Cubic TiO_xN_y 相の形成が示唆された。さらに図 3.2(b)に示すように、(200)回折ピークは P_{O_2} の増加に伴い高角側へシフトしており、TiO_xN_y の組成が P_{O_2} に依存して変化することが示された。Cubic TiO および Cubic TiN 間で Vegard の法則が成立すると仮定し、(200)回折ピーク位置に基づいて TiO_{1-x}N_x の組成を算出した。各試料の結果を表 1 に示す。窒化度 x は P_{O_2} の増加に伴って減少し、 P_{O_2} を制御することにより TiO_{1-x}N_x 組成を $x = 0.65 \sim 0.14$ の範囲で調整可能であることが明らかとなった。

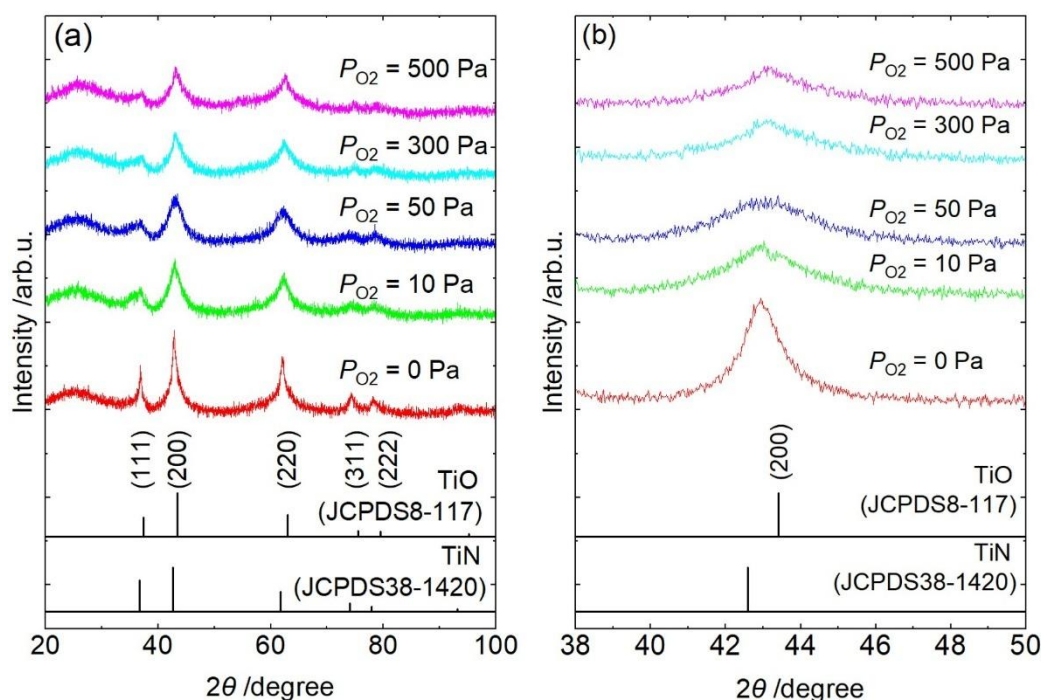


図 3.2 (a)各試料の XRD パターン。(b) $2\theta=38\sim50^\circ$ の範囲の拡大図。

チタン酸窒化物の局所構造を解析するため、XAS 測定を実施した (図 A3.4)。得られたスペクトルは、第 2 章で報告したものと類似した特徴を示した。すべての調製試料において、4963 eV 付近にプレッジピークが観測された。また、スペクトル形状は標準試料のいずれとも一致しなかった。第 2 章の研究と同様に、本研究においても試料中のチタン酸窒化物の大部分は低配位環境下で存在していると考えられる。配位数の定量的な解析は本研究では実施しなかった。これは、得られた XAS スペクトルがチタン酸窒化物のみならず錯体前駆体の分解過程にある中間生成物にも由来しており、信頼性ある構造推定が困難であるためである。詳細は付録 A3.4 に示す。

表 3.1 に示すように、共存酸素分圧条件はカーボン残渣の物性にほとんど影響を及ぼさなかった。カーボン残渣の平均重量割合は 46 wt.% であり、 P_{O_2} の増加に伴う明確な減少は認められなかった。最も高い酸素分圧 ($P_{O_2} = 500$ Pa) の条件においても、 $P_{O_2} = 0$ Pa の場合と比較してカーボン残渣量の差は 49 wt.% から 43 wt.% へとわずか 6 wt.% の減少にとどまった。

ラマンスペクトル (図 A3.5) から算出した I_D/I_G によって示されるグラファイト化度は、平均値 1.07 ± 0.05 付近で推移し、 P_{O_2} の変化に対する明確な差は観察されなかった。また、60 MPa で成形したペレット試料の比抵抗は、すべての条件下で $10^2 \sim 10^3 \Omega\text{cm}$ の範囲に収まり、ほぼ一定であった。TEM および SEM 観察の結果、すべての酸素分圧条件下

で、数ナノメートルサイズのチタン酸窒化物粒子がカーボン残渣マトリックス中に分散して埋没しており、粒子間のモルフォロジーの差はほとんど観察されなかった。したがって、粉末比抵抗の測定時における電流経路は主としてカーボン残渣のネットワークを介して形成されており、チタン酸窒化物自体の電子伝導性が試料全体の抵抗率に大きく影響する可能性は低いと考えられる。したがって、測定された粉末比抵抗は主にカーボン残渣のグラファイト化度およびカーボン残渣の接触に支配されていると考えられる。本研究では、すべての酸素分圧条件下で抵抗率が $10^2 \sim 10^3 \text{ } \Omega\text{cm}$ の狭い範囲に収まり、カーボン残渣の電気比抵抗がほぼ一定であることが確認された。また、電気化学的に有効な表面積の指標である C_{dl} は平均 $20.1 \pm 3.88 \text{ Fg}^{-1}$ を示し、酸素分圧との間に明確な相関関係は観察されなかった。

TEM および SEM 観察の結果、本研究で検討した酸素分圧の範囲において、チタン酸窒化物の粒子形態、カーボン残渣の形態、および試料全体の形態には顕著な差が認められなかった。さらに、ラマン分光、粉末比抵抗測定、熱重量分析、および電気二重層容量測定の結果から、酸素分圧の増加はカーボン残渣の電子伝導パスとしての機能を損なわないことが示された。一方、XRD 測定の結果、チタン酸窒化物の窒化度は酸素分圧に依存して変化する事が明らかとなった。これらの結果は、アンモニア雰囲気中に微量の共存酸素を導入することで、カーボン残渣の電子伝導パスとしての機能への悪影響を抑えつつ、チタン酸窒化物の窒化度を選択的に制御できる有望な手法であることを示している。

3.3.2 アンモニア雰囲気中共存酸素分圧と触媒構造の関係

ポリアクリル酸チタン錯体のアンモニア窒化を通じてチタン酸窒化物/カーボン残渣複合体が形成される機構を図 3.3 および付録 A3.6 に示す。主要なポイントを以下に要約する。初期の加熱過程 ($100 \sim 300 \text{ } ^\circ\text{C}$) では、前駆体が熱分解を受け[2]、 TiO_2 ナノ粒子および炭素質化合物が生成する。酸素を含まないアンモニア雰囲気下において目標温度に達すると、 TiO_2 はアンモニアによる窒化反応を経て $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$ へと変換され、同時に有機炭素はさらに分解してカーボン残渣を形成する。これらの反応により、図 3.3(a)に示すように、チタン酸窒化物/カーボン残渣複合体が生成する。一方、アンモニア雰囲気中に酸素が共存する条件下では、窒化反応に加えて酸化反応も進行する。酸素の一部はアンモニアと反応するが、本研究で用いた酸素分圧はアンモニア分圧に比べて十分に低いため、アンモニア分圧の低下は無視できる程度である。残存した酸素が、 $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$ の酸化およびカーボン残渣の燃焼を促進する。結果として、 P_{O_2} の増加に伴いカーボン残渣量の変化はわずかである一方で、チタン酸窒化物の窒化度は $\text{TiO}_{0.35}\text{N}_{0.65}$ から $\text{TiO}_{0.86}\text{N}_{0.14}$ へと大きく変化することが観察された (図 3.3b)。

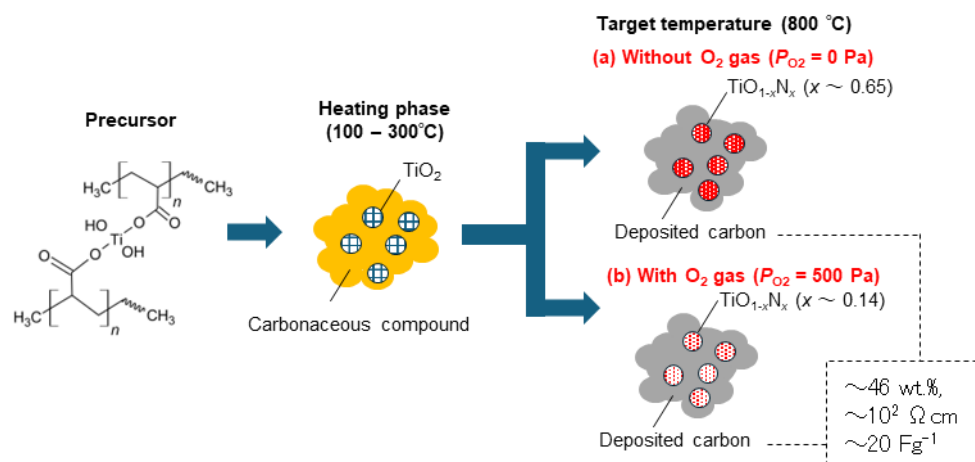


図 3.3 触媒形成過程の模式図

3.3.3 ORR 活性評価結果

本研究で調製した試料の ORR 活性を評価した。 E_{rest} と $i_{\text{ORR}@0.60\text{ V}}$ をチタン酸窒化物の窒化度に対してプロットした(図 3.4)。 E_{rest} は窒化度が小さい試料が相対的に高い値を示し、 E_{rest} と窒化度は直線的に相関した。 i_{ORR} も同様に、窒化度が小さい試料において相対的に高い i_{ORR} が観察された。したがって、アンモニア雰囲気中に共存酸素分圧を添加してチタン酸窒化物の窒化度を選択的に調整することで、活性を制御できることが示された。なお、窒化度が 0.2 の試料の i_{ORR} は他の試料の傾向から外れた高い値を示したが、これは当該試料が比較的高い C_{dl} を持つことが要因の一つとして考えられる。

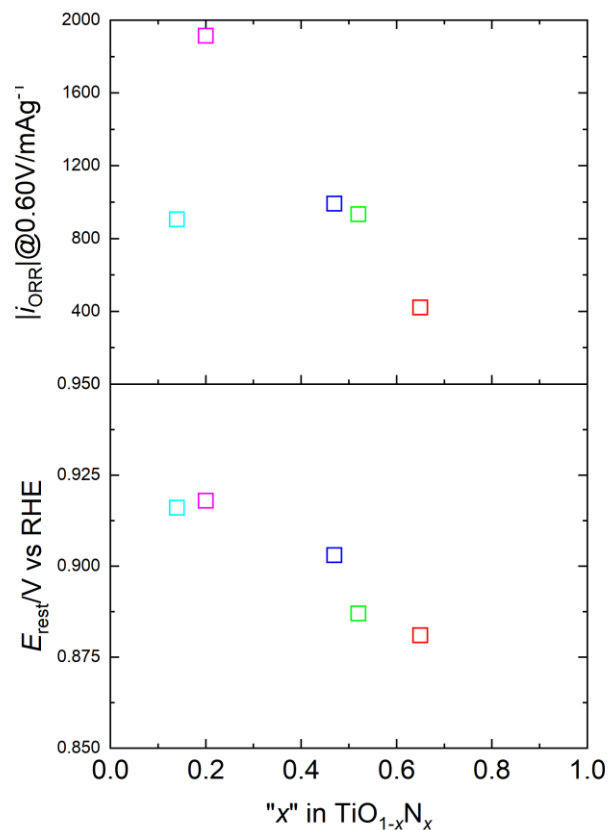


図 3.4 チタン酸窒化物の窒化度と触媒活性の関係

3.4 小括

本章では、微量の共存酸素を含むアンモニア雰囲気下でポリアクリル酸チタン錯体を熱処理することにより、チタン酸窒化物/カーボン残渣複合体を調製した。チタン酸窒化物の窒化度は、アンモニア雰囲気中の共存酸素分圧を調整することで制御できた。本研究で検討した酸素分圧の範囲内では、酸素の添加によってカーボン残渣の電子伝導パスとしての機能は劣化しなかった。これらの結果から、アンモニア雰囲気中の共存酸素分圧を制御する手法は、カーボン残渣への悪影響を抑えながらチタン酸窒化物の窒化度を選択的に制御できることが示された。

参考文献

[1]Hojamberdiev M, Vargas R, Madriz L, et al (2025) Selective synthesis of β -TaON: The critical influence of oxygen partial pressure in ammonolysis. Dalton Trans 54:11193–11206.
<https://doi.org/10.1039/D5DT01193K>

[2]S. Dubinsky, G.S. Grader, G.E. Shter, M.S. Silverstein, Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing copper nitrate, *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 171–178.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.009>.

第4章 様々な金属種への本手法の展開

4.1 緒言

前章までの研究で、金属錯体前駆体をアンモニア窒化する手法が活性点形成と電子伝導パス形成を両立するのみならず、活性点性能の選択的制御も可能であることがわかった。今後の展望として、本手法を Ti 以外の金属系に展開し、より網羅的に触媒構造を探索することが期待される。しかし、金属種が触媒構造形成に及ぼす影響について十分な理解には至っていない。前駆体の金属種が異なると、同一の熱処理条件下であっても形成される触媒構造が異なる可能性があり、それに応じて望ましい触媒調製条件も変化すると考えられる。したがって、触媒構造に対する金属種の影響を把握することは、さまざまな金属種へ本手法を展開するうえで重要である。以上の背景に基づき、本研究では、活性点形成および電子伝導パス形成に必要な触媒調製条件が金属種によってどのように変化するかを明らかにすることを目的とした。そのために、金属種が触媒構造に及ぼす影響を体系的に検討した。代表的な金属酸化物触媒前駆体として Ti、Zr、Nb の三種類の金属系を採用し、いずれも同一条件下でアンモニア窒化して触媒を調製した。得られた触媒構造および ORR 活性を評価し、金属種と触媒構造および触媒活性との関係を議論した。

4.2 実験内容

4.2.1 各ポリアクリル酸金属錯体前駆体の合成

ポリアクリル酸の分子量を $MW_{PAA}=25000$ 、錯体組成を $PAA : Me : Nafion=7:1:0.01$ として、ポリアクリル酸金属錯体を合成した。ここで、金属種 Me として Ti, Nb, Zr を採用した。詳細な合成手順は付録 A1.1.1 に示す。また、第2章および第3章の研究では Fe を前駆体中に添加していたが、本研究では触媒構造への影響を排除するため、Fe を前駆体から意図的に除外した。

4.2.2 アンモニア窒化条件

本研究では、熱処理炉にロータリーキルン炉を用いた。触媒前駆体 1.0 g を石英カートリッジに秤量し、ロータリーキルン炉に静置した。熱処理開始前に、炉内を N_2 で 15 分間パージした。その後、全流量 350 mLmin^{-1} で混合ガス ($NH_3/N_2 = 50\%/50\%$) または純 N_2 ガスを導入し、昇温速度 800°C h^{-1} で加熱を行った。処理中、炉芯管の回転速度は常に 10 rpm に維持した。800 $^\circ\text{C}$ 到達後、1 時間保持した。その後、ガス供給を停止し、 350 mLmin^{-1} の純 N_2 ガスを導入して炉冷した。室温まで冷却後、得られた生成物を乳鉢で粉砕して、材料評価および電気化学的特性評価を行った。

4.2.3 材料評価

粉末 XRD 測定、TEM 観察、SEM 観察、TG/DTA 測定、比表面積測定、ラマン分光測定を行った。試料の元素組成は、エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDX) を備えた

SEMにより確認した。各ポリアクリル酸金属錯体の熱分解挙動は、Ar 雰囲気下で TG/DTA 測定を行い評価した。Ar の流量および昇温速度は、それぞれ 200 mLmin^{-1} 、 $10 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ に設定した。各熱処理後の試料のカーボン残渣量は、大気雰囲気中で TG/DTA 測定を行い、全重量減少量から吸着水に起因する重量減少量を差し引くことで算出した。本研究ではラマン分光測定は JASCO 社製 NRS-4100-30 を用いた。詳細な手順は付録 A1.2 に示す。

4.2.4 電気化学特性評価

電気化学特性評価を行い、開回路電位 E_{rest} 、ORR 電流密度 i_{ORR} 、そしてサイクリックボルタモグラムを測定した。詳細な測定手順は付録 A1.3 に示す。

4.3 結果と考察

4.3.1 材料評価結果

各ポリアクリル酸金属錯体を NH_3/N_2 および N_2 雰囲気下で熱処理して得られた試料の XRD パターンを図 4.1 に示す。ポリアクリル酸チタン錯体の場合、両試料とも Cubic TiO および Cubic TiN に対応する回折ピークが観察された (図 4.1(a))。 N_2 雰囲気下で熱処理した試料は Cubic TiO のピークよりもわずかに高角側へシフトしており、Cubic TiO_x の形成が示唆された。一方、 NH_3/N_2 雰囲気下で熱処理した試料では、ピーク位置は Cubic TiO と Cubic TiN の間に現れ、Cubic TiO_xN_y の形成が示唆された。これらの結果から、 NH_3/N_2 雰囲気下での熱処理により、Ti 結晶格子へ窒素が導入されたことが示された。

ポリアクリル酸ニオブ錯体およびポリアクリル酸ジルコニウム錯体由来試料の XRD 測定結果を図 4.1(b)および図 4.1(c)に示す。ポリアクリル酸ニオブ錯体由来の試料では、いずれの雰囲気においてもブロードな回折ピークが観察された。熱処理時間を 3 h に延長した場合 (図 A4.1)、 NH_3/N_2 雰囲気下で処理した試料では NbO_xN_y 、 N_2 雰囲気下で処理した試料は Nb_2O_5 に帰属する回折ピークが確認された。 NH_3/N_2 雰囲気下で 1 h 熱処理した試料では明確な回折ピークは現れなかったものの、窒素が部分的に導入された NbO_xN_y ライクな相が形成していると考えられる。同様に、 N_2 処理試料では NbO_x ライクな相が形成していると推察される。これらの結果より、 NH_3/N_2 雰囲気での熱処理により、ニオブ酸化物へ窒素が導入されているものの、その程度はチタン系試料よりも穏やかであることが示唆された。ポリアクリル酸ジルコニウム錯体由来の試料では、 N_2 雰囲気下で熱処理した試料において t-ZrO_2 に帰属するブロードな回折ピークが観察された。 NH_3/N_2 雰囲気下で熱処理した試料は m-ZrO_2 に帰属するシャープな回折ピークが観察された。低角側へのピークシフトが認められないことから、これらの条件下ではジルコニウム酸化物への窒素導入は起こっていないと判断される。さらに、 NH_3/N_2 処理試料で観察されたシャープな回折ピークから、アンモニア雰囲気によって ZrO_2 粒子の粗大化が促進されたことが示唆された。

以上の XRD 解析結果から、ポリアクリル酸金属錯体をアンモニア窒化した際の金属酸化物の窒化の程度は金属種に強く依存することが示された。具体的には、Ti 系錯体は容易

に酸窒化物相を形成し、Nb 系錯体はわずかな窒化にとどまり、Zr 系錯体は窒素ドーピングがされず酸化物相のままであることが観察された。

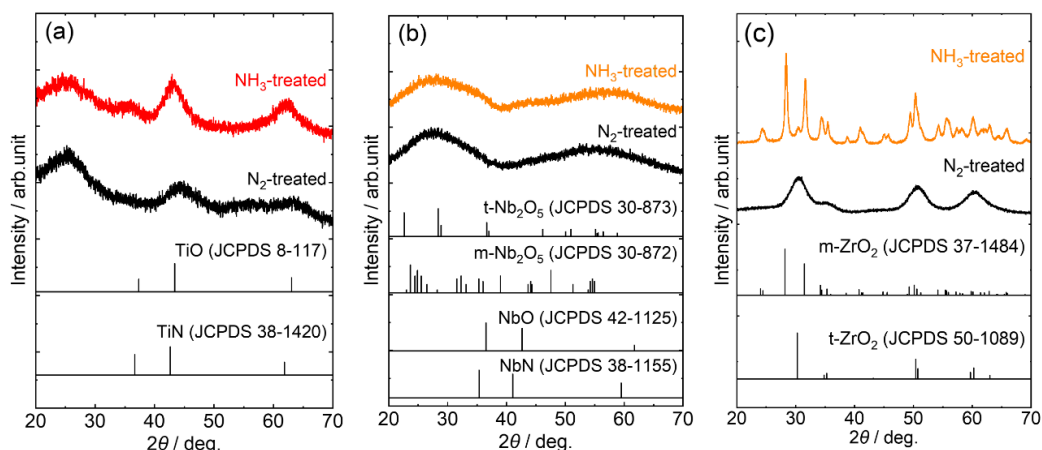


図 4.1 (a)Ti 系、(b)Nb 系、(c)Zr 系各試料の XRD パターン

ポリアクリル酸チタン錯体由来の試料について、カーボン残渣量、微視的形態、および比表面積を評価した結果を表 4.1 に示す。カーボン残渣量は、NH₃/N₂ 処理試料で 52.1 wt.%、N₂ 処理試料で 61.0 wt.% となり、NH₃/N₂ 処理試料の方が相対的にカーボン残渣量は少ないことが示された。形態の違いを調べるため、TEM 観察を行った (図 4.2)。暗いコントラストの領域は金属ナノ粒子に、明るいコントラストの領域は錯体配位子の熱分解により生成したカーボン残渣に対応する。N₂ 処理試料および NH₃/N₂ 処理試料ともに、チタンナノ粒子はカーボン残渣マトリックス中に埋め込まれており、NH₃/N₂ 処理試料と N₂ 処理試料の間で、チタンナノ粒子とカーボン残渣との空間的配置に顕著な差異は観察されなかった。続いて、カーボン残渣の表面形態を SEM により評価した (図 4.3)。NH₃/N₂ 処理試料と N₂ 処理試料の両試料において、数 μm スケールの凝集体が観察された。EDX 分析の結果、これらの凝集体は主に炭素とチタンから構成されていることが確認された (図 A4.2)。このことから、先ほど TEM により観察されたカーボン残渣およびチタン粒子の構造は、このカーボン残渣の凝集体内部に形成されたものと判断される。カーボン残渣の表面形態を比較すると、NH₃/N₂ 処理試料は N₂ 処理試料に比べてやや粗い表面を示した。BET 比表面積は、NH₃/N₂ 処理試料で $75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と、N₂ 処理試料 ($5.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) より大幅に大きかった。この顕著な差異は、アンモニア処理によってカーボン残渣の表面粗さが増大したことを示している。

表 4.1 各試料の材料評価結果および電気化学特性評価結果

	Crystal structure	Amount of deposited carbon /wt. %	C/Me calculated from TGA /-	I_D/I_G /-	BET specific surface area /m ² g ⁻¹	C_{dl} /Fg ⁻¹	E_{rest} /V	i_{ORR} @0.5 V /mA g ⁻¹
Ti_ NH ₃ /N ₂	TiO _x N _y	52.1	7.2	1.19	75	12	0.817	67
Ti_ N ₂	TiO _x	61.0	10	1.16	5	2.5	0.806	45
Nb_ NH ₃ /N ₂	NbO _x N _y - like	50.8	11	1.43	3.8	2.1	0.800	6.1
Nb_ N ₂	NbO _x - like	48.6	10	1.21	4.2	0.91	0.795	7.5
Zr_ NH ₃ /N ₂	m-ZrO ₂	18.2	2.3	1.42	16	0.49	0.790	2.7
Zr_ N ₂	t-ZrO ₂	48.6	9.7	1.18	39	1.8	0.838	22

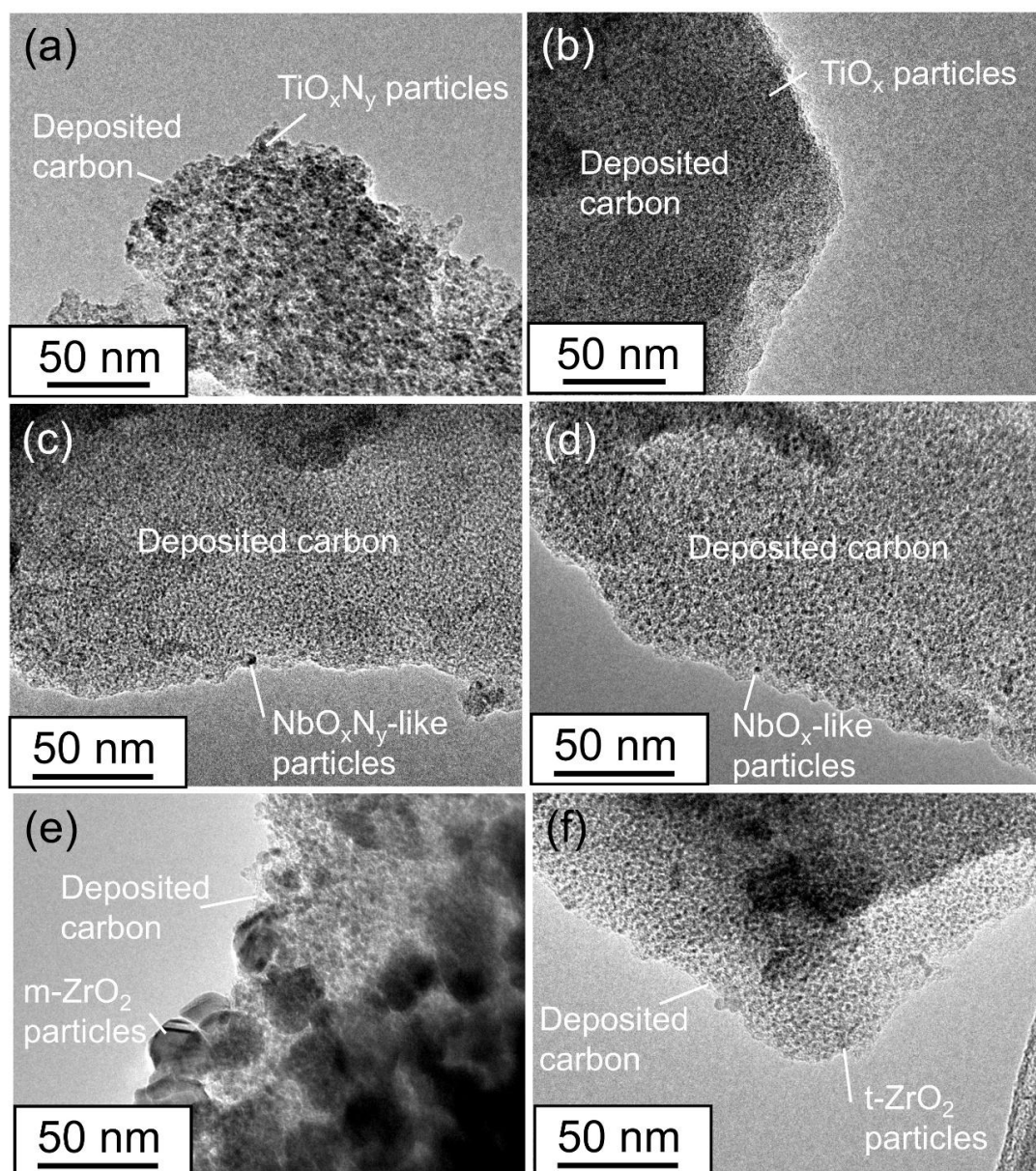


図 4.2 各試料の TEM 像。(a)ポリアクリル酸チタン錯体の N_2 処理試料、(b) ポリアクリル酸チタン錯体の NH_3 処理試料、(c)ポリアクリル酸ニオブ錯体の N_2 処理試料、(d) ポリアクリル酸ニオブ錯体の NH_3 処理試料、(e)ポリアクリル酸ジルコニウム錯体の N_2 処理試料、(f) ポリアクリル酸ジルコニウム錯体の NH_3 処理試料。

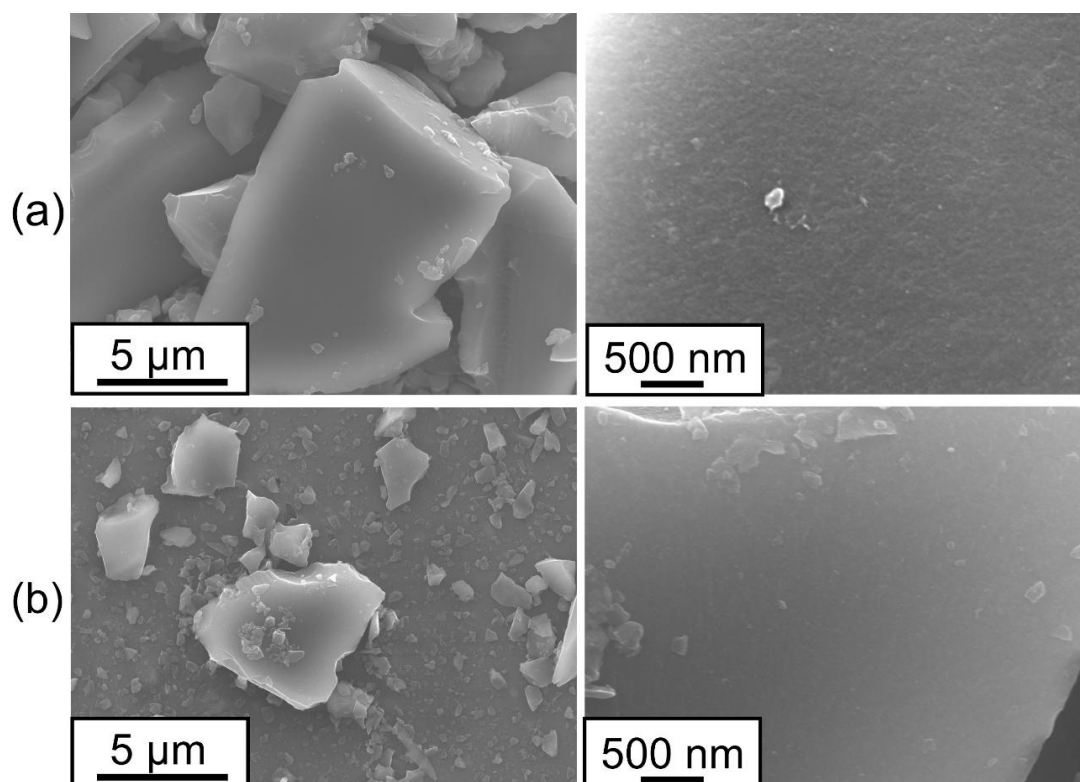


図 4.3 チタン系試料の(a)N₂ 処理試料および(b)NH₃ 処理試料の SEM 像。左側が低倍率像、右側が高倍率像を表す。

ポリアクリル酸ニオブ錯体由来の試料では、カーボン残渣量は NH₃/N₂ 処理試料で 50.8 wt.%、N₂ 処理試料で 48.6 wt.%と、両者で大きな差は観察されなかった。BET 比表面積も 3.8~4.2 m²g⁻¹ とほぼ同程度であった。TEM 観察の結果、両試料ともカーボン残渣マトリックス中にニオブ粒子が埋没している視野が確認された。同様に、SEM 画像においても、両試料には数マイクロメートルスケールの凝集体が存在していた (図 A4.3(a)(b))。TEM および SEM のいずれにおいても NH₃/N₂ 処理試料と N₂ 処理試料の間に顕著な差異は見られず、熱処理雰囲気 Nb 系試料の形態に及ぼす影響は小さいことが示された。一方、ポリアクリル酸ジルコニウム錯体由来の試料では、NH₃/N₂ 処理試料のカーボン残渣量は 18.2 wt.% と、N₂ 処理試料の 48.6 wt.%と比較して大幅に低かった。BET 比表面積も NH₃/N₂ 処理試料では 16 m²g⁻¹ と、N₂ 処理試料 (39 m²g⁻¹) の半分以下であった。TEM 観察では、両試料間で顕著な形態変化が確認された。NH₃/N₂ 処理試料では N₂ 処理試料よりもカーボン残渣が少なく、さらに m-ZrO₂ 粒子の著しい粒成長が観察された。粒成長は XRD パターンの傾向と対応しており、アンモニア窒化による粒成長の促進が裏付けられた。特筆すべき点として、SEM 観察時に NH₃/N₂ 処理試料ではチャージアップした視野が存在し、N₂ 処理試料と比べて導電性カーボン残渣の量が相対的に少ないことが示唆された (図 A4.3(d))。

4.3.2 触媒調製条件と触媒構造の関係

材料評価結果（表 4.1）に基づき、ポリアクリル酸チタン錯体からチタン酸窒化物触媒を調製する際に、熱処理雰囲気が触媒構造に及ぼす影響を考察する。ポリアクリル酸チタン錯体から触媒が形成される過程の模式図を図 4.4 に示す。まず、 N_2 雰囲気下での形成過程について述べる。 Ar 雰囲気下で測定した TG/DTA 結果（図 A4.4）および参考文献[1]によれば、ポリアクリル酸チタン錯体は約 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上で脱水および脱炭酸反応を起こす。その後、温度の上昇に伴い、チタン原子とポリアクリル酸配位子との結合が切れ、チタン酸化物粒子と有機カーボン残渣が生成する。熱処理を続けると、これらの有機カーボン残渣は更に熱分解し、チタン酸化物とアモルファスカーボン残渣が析出する。その後、チタン酸化物粒子が結晶化し、カーボン残渣はグラファイト化して電子伝導パスとして機能するようになる。また、チタン酸化物粒子はカーボン残渣マトリックス内部で形成されるため、カーボン残渣による遮蔽効果により粒成長が抑制される[2]。その結果、図 4.5(a)に示す触媒構造が得られる。

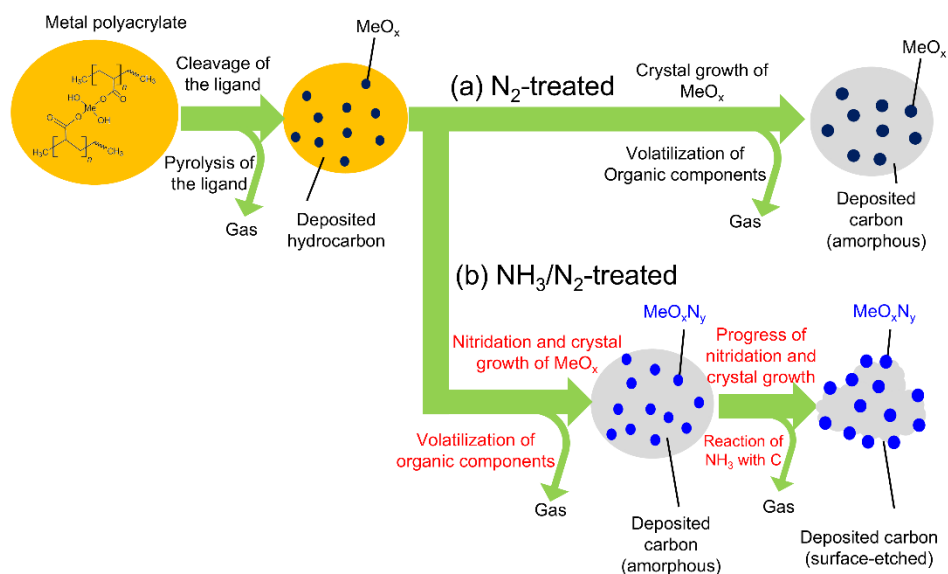


図 4.4 金属錯体をアンモニア窒化した際の触媒形成過程のモデル図

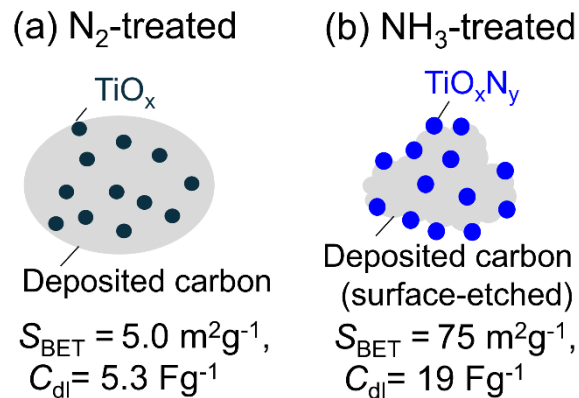


図 4.5 (a)N₂ 処理、(b)NH₃ 処理したチタン系試料の触媒構造モデル

次に、含アンモニア雰囲気下での触媒形成機構について考察する。NH₃/N₂ 雰囲気下では、ポリアクリル酸チタン錯体の分解は N₂ 雰囲気下よりも速く進行すると考えられる。しかしながら、分解により生成するチタン酸化物粒子やアモルファスカーボン残渣自体は、不活性雰囲気下で得られるものと本質的には同等であると推察される。主な違いは、その後起こる反応にある。アンモニアはチタン酸化物の窒化を促進し、TiO_xN_y 粒子を形成する。また、アモルファスカーボン残渣について、Dijen らは 700 °C 以上においてアンモニアが式(4.1)に示す反応によりアモルファスカーボンをエッチングすることを報告している[3]。



このアンモニアによるカーボン残渣表面のエッチングより、BET 比表面積の増大および表面粗さの向上が生じたと考えられる。したがってアンモニアの導入によって、チタン酸化物への窒素ドーピングとカーボン残渣の表面エッチングが同時に進行し、図 4.5(b)に示すような触媒構造が形成されたと考える。さらに、電気化学的に有効な表面積の指標である電気二重層容量 C_{dl} は、NH₃/N₂ 処理試料で 12 Fg⁻¹ となり、N₂ 処理試料の 2.5 Fg⁻¹ と比較して高い値を示した。この差異は、NH₃/N₂ 処理試料における物理的表面積の増大および表面粗さの向上に起因すると考えられる。以上の結果より、ポリアクリル酸チタン錯体を前駆体として用いた場合、アンモニア雰囲気はチタン酸化物への窒素導入と高比表面積のカーボン残渣形成の両者を達成できることが示された。

Nb 系試料について、ポリアクリル酸ニオブ錯体の TG/DTA カーブはポリアクリル酸チタン錯体のものと類似しており、両錯体の熱分解挙動が概ね同様であることが示唆された。

(図 A4.4)。しかし、原子比基準で比較すると、 N_2 雰囲気下で熱処理した Nb 系試料のカーボン残渣量は Ti 系試料よりも相対的に多く、さらにカーボン残渣のグラファイト化度も低かった。これは、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h の熱処理条件では、ポリアクリル酸ニオブ錯体の分解が十分に進行していないことを示している (図 4.6(a))。ポリアクリル酸ニオブ錯体の NH_3/N_2 処理試料では、 C_{dl} 値は N_2 処理試料よりわずかに高かったものの、BET 比表面積はほぼ同程度であった。したがって、Nb 系試料は Ti 系試料とは異なり表面積の増大は顕著ではなかった。 NbO_x 相への窒素導入自体は可能と考えられるものの、本研究で用いた熱処理条件では錯体の分解が不十分であり、アンモニアによるエッチングも限定的であった結果、十分に発達した表面構造は形成されなかったと推察される (図 4.6(b))。

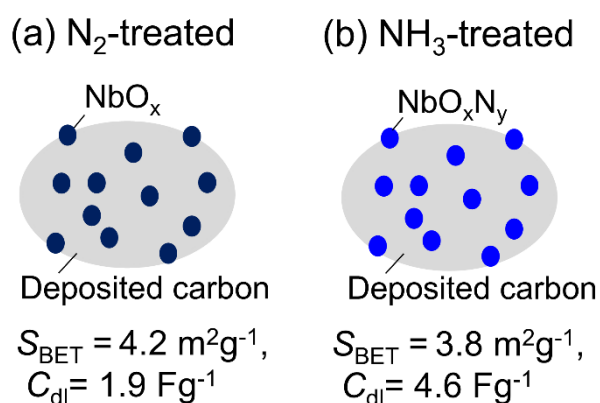


図 4.6 (a) N_2 処理、(b) NH_3 処理したニオブ系試料の触媒構造モデル

ポリアクリル酸ジルコニウム錯体の TG/DTA カーブは Ti 系錯体や Nb 系錯体と大きく異なっており、熱分解挙動が全く異なることが示された。 N_2 雰囲気下で熱処理した Zr 系試料のカーボン残渣量は、重量基準・モル基準のいずれにおいても Ti 系試料よりも相対的に少なかった。これは、Zr 系錯体の熱分解が Ti 系錯体よりも進行していることを示している。さらに、カーボン残渣量が少ないにもかかわらず、Zr 系試料は比較的高い BET 比表面積を示した。この理由として、試料表面に微細な ZrO_2 粒子が露出していることが寄与していると考えられる (図 4.7(a))。この解釈は、BET 比表面積に対して C_{dl} 値が相対的に低い結果から支持される。ポリアクリル酸ジルコニウム錯体由来の NH_3/N_2 処理試料では、カーボン残渣量、BET 比表面積、 C_{dl} のいずれも N_2 処理試料より低く、さらに ZrO_2 への窒素ドーピングも観察されなかった (図 4.1(c))。これらの結果は、アンモニア雰囲気下ではカーボン残渣量が少なく、その結果として ZrO_2 粒子が粗大化し、BET 比表面積および C_{dl} がともに低下したことを示している。カーボン残渣量が少なかった要因としては、Zr 系錯体をアンモニア窒化した条件において特異的にカーボン残渣量が少ない結果から、 ZrO_2 がアンモニアによる有機カーボンのガス化またはカーボン残渣のガス化を触媒している可能性が挙げられる。また ZrO_2 が窒化されなかった要因としては、今回の熱処理温度は ZrO_2

の窒化に必要とされる温度を下回っていたためと考えられる[4]したがって、Ti 系錯体とは対照的に、ポリアクリル酸ジルコニウム錯体は本研究で用いた条件下では、酸化物相への窒素ドーピングや高比表面積なカーボン残渣形成は行われなかった(図 4.7(b))。

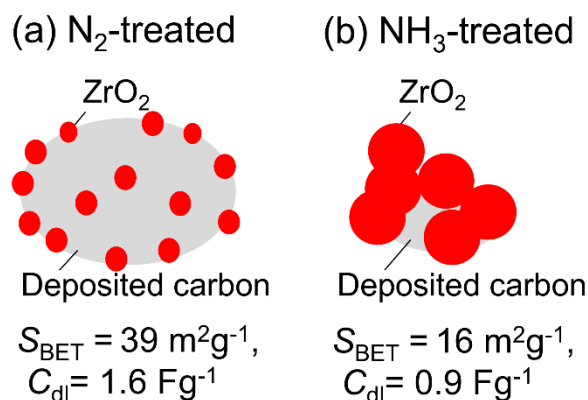


図 4.7 (a)N₂ 処理、(b)NH₃ 処理したジルコニウム系試料の触媒構造モデル

4.3.3 触媒構造と触媒活性の関係

触媒活性の指標として、開回路電位 E_{rest} および ORR 電流密度 i_{ORR} を用いた。各試料の E_{rest} 値および i_{ORR} を、それぞれ表 4.1 および図 4.8 に示す。 E_{rest} は活性点そのものの本質的な活性を反映する指標であり、一方で i_{ORR} は、活性点の性能に加えて電気化学的活性表面積(C_{dl})にも依存する、実際に出力できる活性を表す。ポリアクリル酸チタン錯体由来の触媒では、NH₃/N₂ 処理試料は N₂ 処理試料に比べて高い E_{rest} と i_{ORR} を示した。この ORR 活性の差は、アンモニア窒化によってチタン酸窒化物が形成されたとともに、活性点と電極基板を繋ぐ電子伝導パスが形成されたことに起因すると考えられる。一方、ポリアクリル酸ニオブ錯体由来の触媒では、NH₃/N₂ 処理試料と N₂ 処理試料の E_{rest} および i_{ORR} はほぼ同等であった。これは、今回の条件ではアンモニア窒化が十分な活性点や電子伝導パスの形成に寄与せず、両触媒間で構造的な差異がほとんど生じなかったためと考えられる。さらに、ポリアクリル酸ジルコニウム錯体由来の触媒では、NH₃/N₂ 処理試料の E_{rest} および i_{ORR} はいずれも N₂ 処理試料より低い値を示した。この結果は、NH₃/N₂ 処理試料では ZrO₂ 格子への窒素ドーピングが行われなかったこと、ZrO₂ 粒子の顕著な粒成長、およびカーボン残渣の消失に起因すると考えられる。

これらの結果は、金属酸化物への窒素ドーピングによる活性点形成と、電子伝導パス形成との両者を両立することの重要性を示している。本研究では、複数のポリアクリル酸金属錯体前駆体を用い、熱処理温度および保持時間をすべて同一条件に統一したうえで触媒を調製し、その触媒構造および電気化学的特性を体系的に比較した。その結果、活性点形成と電子伝導パス形成を両立するための触媒調製条件は、対象とする金属種によって大きく異なることが明らかとなった。

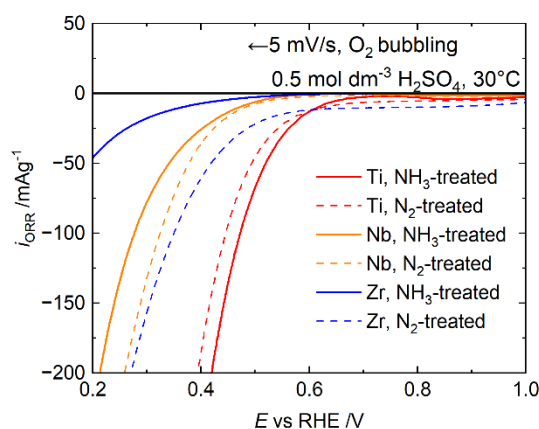


図 4.8 各触媒の ORR 分極曲線

4.4 小括

本章では、Ti、Nb、Zr の異なる金属種を持つポリアクリル酸金属錯体を前駆体として用い、金属酸窒化物触媒を調製した。各前駆体を N_2 および NH_3/N_2 雰囲気下で熱処理し、得られた触媒構造に対する金属種の影響を体系的に検討した。本研究で採用したアンモニア窒化条件下では、Ti 系錯体は活性点形成と電子伝導パス形成を両立できたが、Nb 系および Zr 系錯体では達成できなかった。Nb 系錯体では熱分解が不十分であり、また、Zr 系錯体では熱分解が過度に進行するとともに、 ZrO_2 格子への窒素導入が生じなかった。これらの結果は、活性点形成と電子伝導パス形成を両立するための触媒調製条件が、用いる金属種に強く依存することを示している。今後の研究では、各金属系に応じた配位子設計や熱処理条件の改良が重要である。

参考文献

- [1] H.-J. Chen, P.-C. Jian, J.-H. Chen, L. Wang, W.-Y. Chiu, Nanosized-hybrid colloids of poly(acrylic acid)/titania prepared via in situ sol–gel reaction, *Ceramics International* 33 (2007) 643–653. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.12.012>.
- [2] M.J. Hudson, J.W. Peckett, C.S. Sibley, P.J.F. Harris, Pyrolysis of Polymer-Derived Carbons in the Formation of Graphitizing Carbons and Nanoparticles of Zirconia, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2605–2611. <https://doi.org/10.1021/ie070149k>.
- [3] F.K. van Dijen, J. Pluijmakers, The removal of carbon or carbon residues from ceramic powders or greenware with ammonia, *Journal of the European Ceramic Society* 5 (1989) 385–390. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(89\)90043-5](https://doi.org/10.1016/0955-2219(89)90043-5).
- [4] R. Sharma, D. Naedele, E. Schweda, In Situ Studies of Nitridation of Zirconia (ZrO_2), *Chem. Mater.* 13 (2001) 4014–4018. <https://doi.org/10.1021/cm010438d>.

第 5 章 触媒調製条件と触媒構造および触媒構造と触媒活性の関係

5.1 緒言

これまでの各章において、種々の触媒調製条件から触媒構造を制御し、その ORR 活性を評価してきた。本章ではそれらを包括的に取り扱い、触媒構造と ORR 活性との相関について議論する。触媒調製条件として、熱処理条件のみならず前駆体中の Fe の有無や熱処理炉の種類も含めて議論する。

本研究の第 2 章および第 3 章では、チタン酸窒化物の活性向上を目的として錯体前駆体中に酢酸鉄 (AcFe) を添加していた。しかし、Fe を含む触媒前駆体をアンモニア窒化した場合、金属酸窒化物触媒とは別種の触媒である Fe/N/C 系触媒が意図せず生成する可能性がある。また、Fe/N/C 系触媒由来の活性が電気化学特性評価に影響する可能性がある。5.2 節で Fe が触媒構造・触媒活性に及ぼす影響を調査した結果を報告する。

本研究の第 2 章および第 3 章では熱処理炉に管状炉を用いたが、第 4 章ではロータリーキルン炉を用いた。両者の熱処理炉では昇降温時間、前駆体仕込み量、炉芯管の材質そして炉の形状が異なる。この違いに起因して、錯体前駆体が高温環境に置かれる実際の時間、アンモニアに暴露する表面積、または熱処理炉内のアンモニア分圧に差が生じ、触媒構造を変化させる可能性がある。5.3 節で管状炉とロータリーキルン炉を比較した際にどのような炉の因子が触媒構造に影響を与えうるかを議論する。

5.4 節において、これまでの本章全体の結果を通じて触媒構造と ORR 活性の関係を議論し、5.5 節において今後の触媒調製指針について議論する。

本章で対象にする触媒の詳細を表 5.1 に記す。

表 5.1 本章で対象にする触媒の詳細

Catalyst precursor	Furnace	Calcination Temperature	Calcination hour	Calcination atmosphere	remarks
PAA25000+Ti+Nafion +AcFe	Tube	600-1000 °C	3 h	NH ₃ 100%	#1
PAA25000+Ti+Nafion +AcFe	Tube	800 °C	1 h	NH ₃ 50% +O ₂ 0-0.5% +N ₂ balance	#2
PAA25000+Ti+Nafion	Rotary kiln	800 °C	1 h	NH ₃ 50% +N ₂ 50%	#3-1
PAA25000+Ti+Nafion	Rotary kiln	800 °C	1 h	N ₂ 100%	#3-2
PAA25000+Ti+Nafion	Tube	800 °C	3 h	NH ₃ 100%	#4-1
PAA5000+Ti+Nafion+AcFe	Rotary kiln	800 °C	1-6 h	NH ₃ 50% +O ₂ 0.3% +N ₂ 49.7%	#4-2
PAA5000+Ti+Nafion	Rotary kiln	800 °C	1, 3, 5 h	NH ₃ 50% +N ₂ 50%	#4-3
PAA5000+Ti+Nafion	Rotary kiln	900 °C	1, 3 h	NH ₃ 50% +N ₂ 50%	#4-4
PAA5000+Ti+Nafion	Rotary kiln	800 °C	3 h	NH ₃ 50% +O ₂ 1% +N ₂ 49%	#4-5
PAA5000+Ti+Nafion	Tube	800 °C	1 h	NH ₃ 50% +N ₂ 50%	#4-6
PAA25000+Ti+Nafion	Rotary kiln	800 °C	3 h	NH ₃ 50% +N ₂ 50%	#4-7

#1 第 2 章で調製した試料。

#2 第 3 章で調製した試料。

#3-1～#3-2 第 4 章で調製した試料。

#4-1～#4-7 第 5 章で新規に調整した試料。調製手順は A5.1～A5.7 にそれぞれ記す。

5.2 前駆体中の Fe と触媒構造・ORR 活性の関係

本節では、前駆体中の Fe と触媒構造・ORR 活性の関係を調査した。まず、前駆体中の Fe の有無がチタン酸窒化物の結晶相に与える影響を XRD で調査した(図 5.1)。Fe の有無にかかわらず熱処理後の試料は Cubic TiO と Cubic TiN の間に回折ピークを示した。Fe を含まない前駆体から調製した試料のピーク位置は、Fe を含む試料よりも相対的に高角度側に位置していた。また、Fe を含む試料において、Fe 化合物に由来するピークは観察されなかった。両試料は Cubic TiO と Cubic TiN 間に回折ピークを示したことから、Cubic TiO_xN_y が形成されていると示唆された。両試料のチタン酸窒化物の窒化度を Cubic TiO と Cubic TiN 間の Vegard 則を仮定して算出すると、Fe を含む試料は $\text{TiO}_{0.35}\text{N}_{0.65}$ 、Fe を含まない試料はほぼ TiO ($\text{TiO}_{0.99}\text{N}_{0.01}$) だった。Fe を含む試料における Fe の存在形態について、Fe 化合物由来のピークが観察されないことから、Fe はアモルファス状態で存在するか、チタン酸窒化物やカーボン中に分散した状態で存在することが示唆された。また、ピーク形状に着目すると、Fe を含まない試料の方が XRD パターンはブロードであり、結晶子成長が抑制されていることが示唆された。

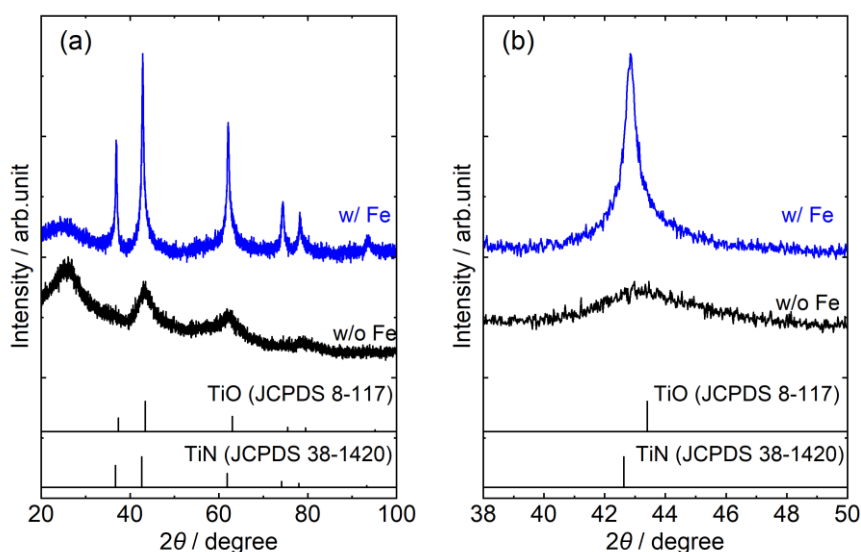


図 5.1 (a)Fe を含む/含まない試料(#1(800 °C)および#4-1)の XRD パターン、
(b) $2\theta = 38^\circ \sim 50^\circ$ 付近の拡大図

触媒前駆体中への Fe の添加が ORR 活性に与える影響を調査するため、両試料の E_{rest} を窒化度に対してプロットした結果を図 5.2 に示す。ここで、 E_{rest} は活性点そのものの本質的な性能指標として、また、窒化度は E_{rest} を決定する因子の一つとして採用している。Fe の有無を比較すると、Fe を含まない試料は窒化度 $x = 0.0041$ で E_{rest} は 0.841 V だったが、Fe を含む試料は窒化度 $x = 0.65$ で $E_{\text{rest}} = 0.861 \text{ V}$ だった。Fe を含む試料は窒化度が Fe を含まない試料より高いにもかかわらず、 E_{rest} はほぼ同等の値を示した。本結果は、第 3 章で示した、窒化度が低いほど E_{rest} が向上するという傾向に反する結果である。Fe を含む試料では

チタン酸窒化物の窒化度以外の因子が E_{rest} に影響していると示唆される。具体的には、アンモニア窒化中にチタン酸窒化物触媒とは別種の触媒である Fe/N/C 系触媒が形成され、Fe/N/C 系触媒の活性が E_{rest} に影響している可能性が示された。

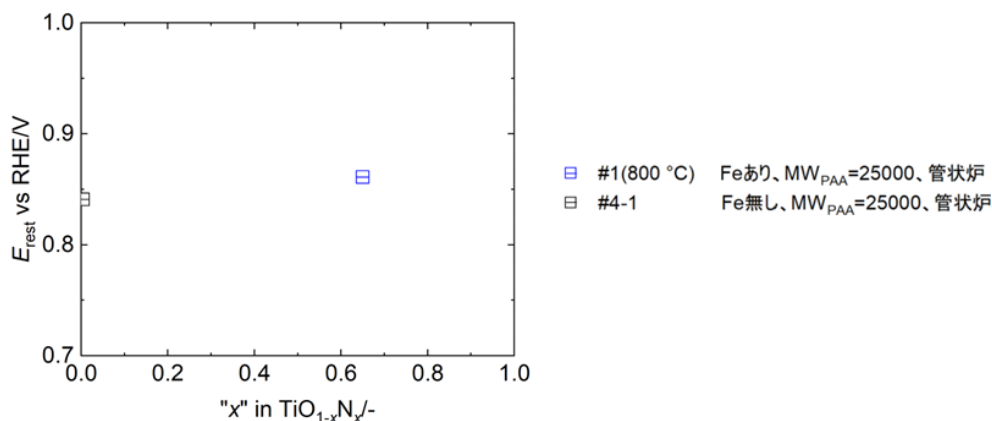


図 5.2 Fe を含む/含まない試料(#1(800 °C), #4-1)の E_{rest} とチタン酸窒化物の窒化度の関係

Fe の有無が ORR 活性に及ぼす影響をより広いチタン酸窒化物の窒化度の範囲で調査した。Fe を含まない前駆体を用いて、各熱処理条件で調製した試料の結晶相および窒化度を XRD で調査した(図 5.3)。全ての試料は Cubic TiO と Cubic TiN 間にピークを示し、Cubic TiO_xN_y の形成が示唆された。更に図 5.3b に示すように、熱処理温度が高いまたは熱処理時間が長い条件で調製した試料のピーク位置は、相対的に TiN 側に位置していた。Cubic TiO と Cubic TiN 間の Vegard 則を仮定して $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$ の窒化度を求めた。表に示すように高温・長時間で調製した試料は相対的に窒化度が高かった。

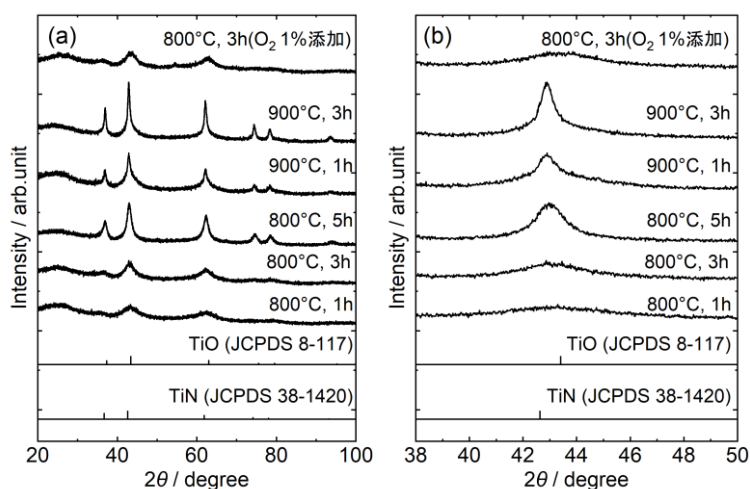


図 5.3 (a)Fe を含まない試料(#4-3, #4-4, #4-5)の XRD パターン、
(b) $2\theta = 38^\circ \sim 50^\circ$ 付近の拡大図

表 5.2 熱処理条件とチタン酸窒化物の窒化度の関係

条件	“x” in $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$
800 °C, 3h O_2 1%添加	0.017
900 °C, 3h	0.59
900 °C, 1h	0.60
800 °C, 5h	0.47
800 °C, 3h	0.38
800 °C, 1h	0.28

同様に、Fe を含む前駆体を用いて各熱処理条件で調製した試料の結晶相および窒化度を XRD で調査した(図 5.4)。全ての試料は Cubic TiO と Cubic TiN 間にピークを示し、Cubic TiO_xN_y の形成が示唆された。更に図 5.4(b)に示すように、熱処理時間が長い条件で調製した試料のピーク位置は、相対的に TiN 側に位置していた。Cubic TiO と Cubic TiN 間の Vegard 則を仮定して $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$ の窒化度を求めた。表 5.3 に示すように長時間で調製した試料は相対的に窒化度が高かった。

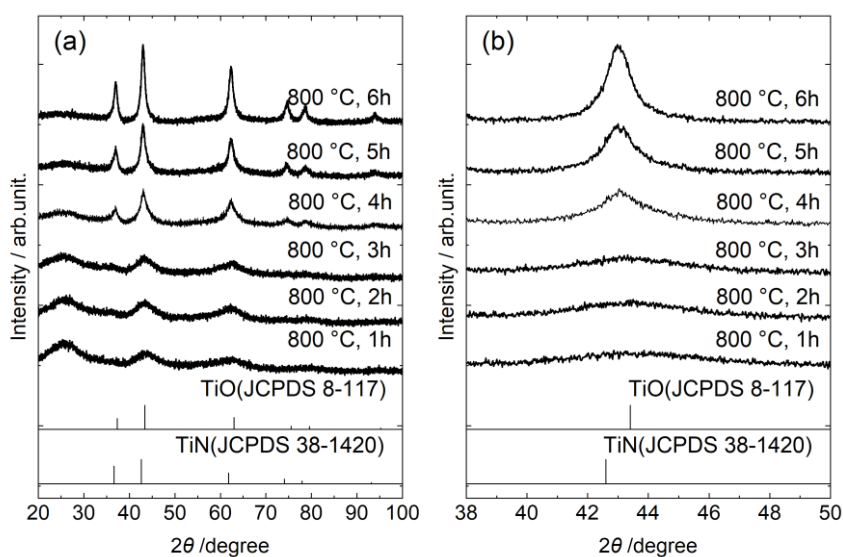


図 5.4 (a)Fe を含む試料(#4-2)の XRD パターン、
(b) $2\theta = 38^\circ \sim 50^\circ$ 付近の拡大図

表 5.3 熱処理条件とチタン酸窒化物の窒化度の関係

条件	“x” in $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$
800 °C, 6h	0.49
800 °C, 5h	0.46
800 °C, 4h	0.12
800 °C, 3h	0.052
800 °C, 2h	0.037
800 °C, 1h	-

各試料の E_{rest} を窒化度に対してプロットし、 E_{rest} と窒化度の関係について調査した(図 5.5)。まず、Fe を含まない試料について、第三章で見られたように窒化度が低い試料は相対的に高い E_{rest} を示す傾向が観察された。一方で、窒化度 x が 0.4 以下の領域において E_{rest} はほぼ一定の値だった。また、Fe を含む試料と Fe を含まない試料の活性を比較すると、Fe を含む試料の方が E_{rest} は 0.1 V 以上高かった。

本節の結論として、Fe を含む前駆体をアンモニア窒化した場合、金属酸化物触媒とは別種の触媒である Fe/N/C 系触媒が形成されている可能性、また Fe/N/C 系触媒由来の触媒活性が電気化学測定結果に影響を与える可能性が無視できないといえる。一方で、Fe の影響を排除した上で触媒調製を行い、材料評価・電気化学特性評価を行った結果、チタン酸窒化物の窒化度が ORR 活性を支配する因子であることが示された。したがって、活性点形成のためにチタン酸窒化物の窒化度の制御が重要であることが改めて示された。

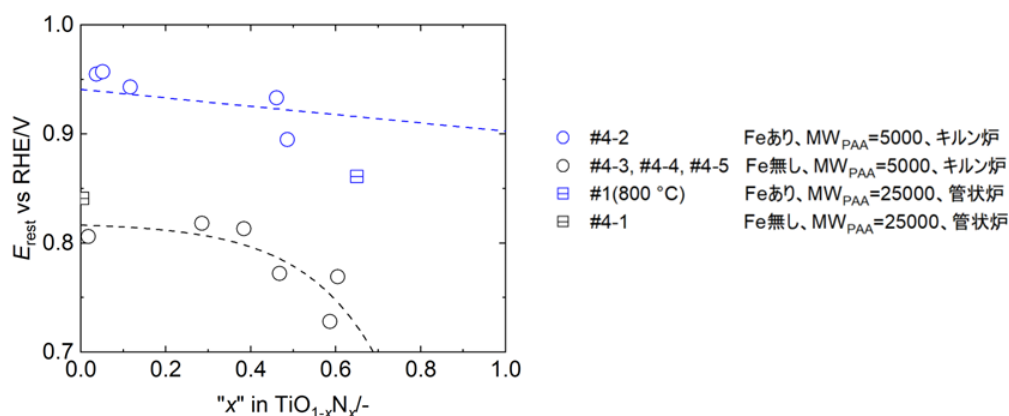


図 5.5 E_{rest} とチタン酸窒化物の窒化度の関係

5.3 アンモニア窒化時の炉の種類と触媒構造・ORR 活性の関係

本節では、本研究で用いた炉の種類が触媒の材料構造・ORR 活性に及ぼす影響を調査した結果を報告する。本研究ではアンモニア窒化時に管状炉とロータリーキルン炉を用いていた。両者には炉の材質や昇降温速度などのパラメータに差がある。そのため炉が異なると、同一の錯体および同一の熱処理過程で触媒を調製した際においても、触媒構造・ORR 活性に差が生じると考えられる。本節では、Fe を含まない分子量 $MW_{\text{PAA}} = 5000$ のポリアクリル酸チタン錯体を、管状炉またはロータリーキルン炉を用いて同一熱処理過程下 (800°C, 1h, NH_3 50%+ N_2 50%) で熱処理して触媒を調製し、炉の種類が触媒構造・ORR 活性に及ぼす影響を調査した。

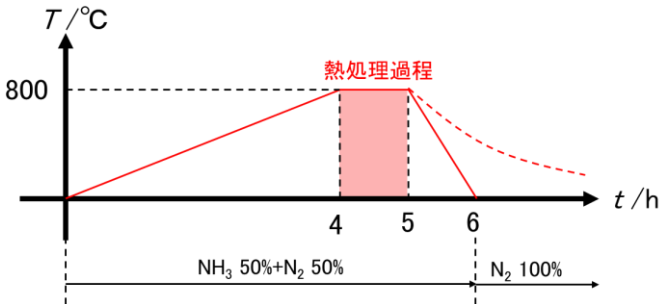
触媒調製条件について相違点を表 5.4 に示す。また、各炉における熱処理プロファイルを図 5.6 に示す。炉芯管材質は管炉壁面におけるアンモニアの分解性に影響する場合があると報告されている[1]。炉芯管内径、ガス流速、炉口-試料間距離は、アンモニアが炉内

に導入されてから試料に到達するまでの分解割合に影響しうる因子である。昇温時間・降温時間は、試料が高温環境下でアンモニアに暴露している実際の時間に影響する。炉芯管の回転は、アンモニアに暴露する試料表面積に関与する。また、前駆体仕込み量は、前駆体の熱分解時の生成ガス量に影響を及ぼす。

表 5.4 触媒調製条件の相違点

Furnace	Furnace Material	Furnace inner diameter	Gas flow rate	Distance between inlet and sample	Heating time	Cooling time	Furnace tube rotation	Precursor loading
Tube	Alumina	24 mm	0.0129 ms ⁻¹	0.20 m	4 h	ca. 12 h	0 rpm	300 mg
Rotary kiln	Quartz	36 mm	0.00573 ms ⁻¹	0.17 m	1 h	ca. 2 h	10 rpm	1000 mg

(a) 管状炉の熱処理プロファイル



(b) ロータリーキルン炉の熱処理プロファイル

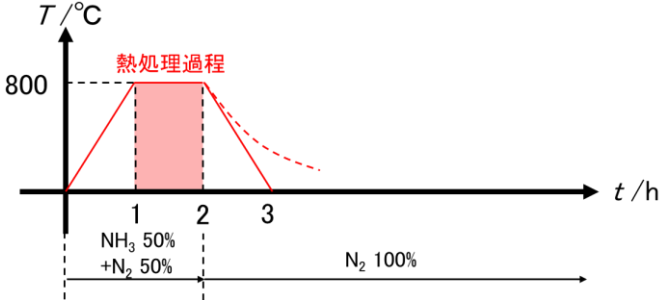


図 5.6 (a)管状炉および(b)ロータリーキルン炉の熱処理プロファイル

各試料の結晶相を XRD で評価した(図 5.7)。両試料共に Cubic TiO と Cubic TiN 間にピークを示し、Cubic TiO_xN_y の形成が示唆された。Cubic TiO と Cubic TiN 間の Vegard 則を仮定

して $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$ の組成を求めた結果、管状炉調製試料の組成は $\text{TiO}_{0.56}\text{N}_{0.44}$ 、ロータリーキルン調製試料の組成は $\text{TiO}_{0.72}\text{N}_{0.28}$ であり、管状炉調製試料は相対的に窒化度が高かった。また、管状炉調製試料の XRD パターンは比較的鋭かった。Scherrer 式より各試料の結晶子径を算出した結果、管状炉調製試料の結晶子径は 3.0 nm、ロータリーキルン炉の結晶子径は 1.6 nm と見積もられた。したがって、本研究で実施した熱処理条件で管状炉とロータリーキルン炉を比較した場合、管状炉で調製した試料の方が窒化度は相対的に高く、また結晶子径は相対的に大きくなるとわかった。

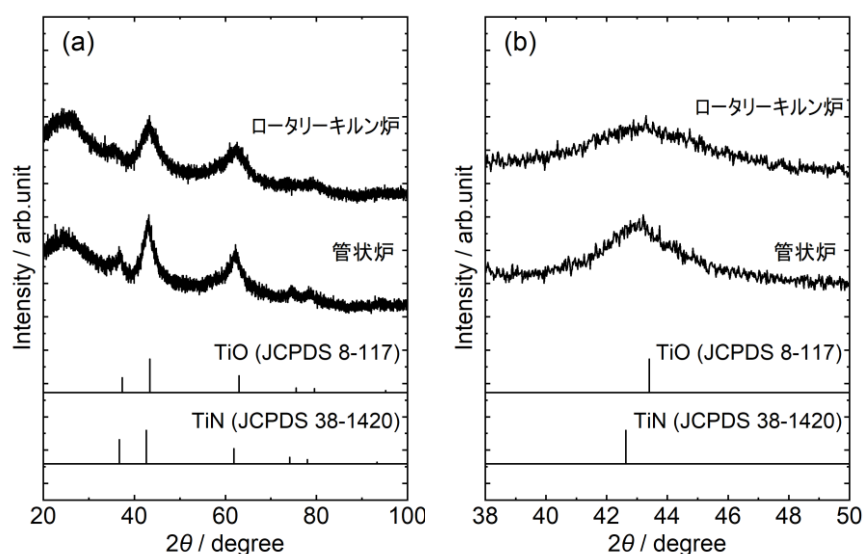


図 5.7 (a)管状炉調製試料(#4-6)とロータリーキルン調製試料(#4-3(1h))の XRD パターン, (b) $2\theta = 38^\circ \sim 50^\circ$ 付近の拡大図

各試料のカーボン残渣の状態を TG/DTA およびラマン分光法より評価した。本研究ではラマン分光測定は HORIBA 社製 LabRAM HR-800 を用いて、3 点の平均値を得た。また、電気化学的に有効な表面積を CV 測定から評価した。カーボン残渣量について、管状炉調製試料のカーボン残渣量は 48.6 wt.%、ロータリーキルン炉調製試料のカーボン残渣量は 55.7 wt.% であり、管状炉調製試料は相対的にカーボン残渣量が少なかった。また、グラフアイト化度について、管状炉調製試料 ($I_D/I_G = 1.14$) とロータリーキルン調製試料 ($I_D/I_G = 1.10$) で明確な差は観察されなかった。したがって、本研究で実施した熱処理条件の上では、管状炉で調製した試料は相対的にカーボン残渣量が少なくなった。一方で C_{dl} は、管状炉調製試料は 19 Fg^{-1} とロータリーキルン炉調製試料 (12 Fg^{-1}) より大きく、管状炉で熱処理した試料の方が電気化学的に有効な表面積は大きかった。

これまでの材料解析結果および電気化学特性評価結果を表 5.5 に、各試料の構造モデルを図 5.8 に示す。管状炉調製試料とロータリーキルン調製試料とでは、チタン酸窒化物の

窒化度および結晶子径、そしてカーボン残渣の量と電気化学的に有効な表面積に差が生じることが分かった。

表 5.5 各試料(#4-6, #4-7)の材料評価結果および電気化学特性評価結果

Furnace	Crystal structure ¹	Crystallite size /nm	Amount of deposited carbon ² /wt. %	I_D/I_G	Electrical double layer capacitance C_{dl} ⁶ /Fg ⁻¹	E_{resr} ⁷ /V	$i_{ORR}@0.5$ V ⁸ /mA g ⁻¹
Tube	TiO _{0.56} N _{0.44}	3.0	48.6	1.14	19	0.808	77
Rotary kiln	TiO _{0.72} N _{0.28}	1.6	55.7	1.10	12	0.818	33

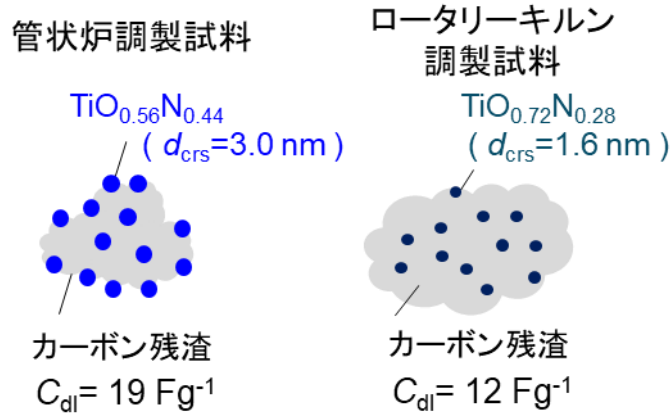


図 5.8 各調製試料の材料構造モデル

開回路電位測定から得た E_{rest} および ORR 分極曲線を図 5.9 に示す。管状炉調製試料の E_{rest} はロータリーキルン調製試料よりも低かった。一方で、管状炉調製試料の i_{ORR} はロータリーキルン調製試料よりも高かった。管状炉調製試料はロータリーキルン調製試料よりも相対的に高い窒化度を持つため、 E_{rest} が低かったと考える。一方で、管状炉調製試料はロータリーキルン調製試料よりも相対的に大きい電気化学的に有効な表面積を持つため、 i_{ORR} が高かったと考える。

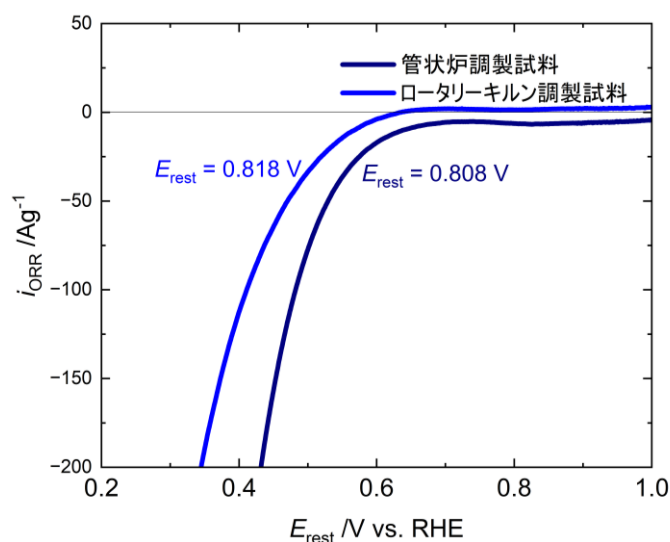


図 5.9 各試料の ORR 分極曲線

材料評価結果から、管状炉とロータリーキルン炉の違いは酸化チタンの酸化度と結晶子径、カーボン残渣量と電気化学的に有効な表面積に影響を及ぼすことがわかった。本研究において、熱処理炉が異なるとき表 5.4 に示す項目の内どの要素が材料構造に影響を及ぼすか議論する。本研究で実施した熱処理温度条件においては、炉芯管の材質、ガス流速の差が材料構造に与える影響は小さく(付録 A.5.8)、昇降温時間および前駆体仕込み量の差、炉芯管の回転による影響が大きいと考える。管状炉の昇降温に必要な時間はロータリーキルン炉よりも長く、その時間だけ管状炉調製試料は長く高温・窒化雰囲気下に置かれた(図 5.6)。実質的に熱処理時間が長期化したことが、高い窒化度および高結晶性を有するチタン酸窒化物相の形成に直接寄与したと考える。また、アンモニアがカーボン残渣表面をエッチングする時間が増加したため、管状炉調製試料のカーボン残渣量はロータリーキルン調製試料より相対的に少ないが電気化学的に有効な表面積は大きかったと考える。次に、管状炉調製試料の前駆体仕込み量はロータリーキルン炉より少ないため、前駆体からの生成ガスによる炉内のアンモニア分圧の低下が少ないと考えられる。したがって、熱処理時に炉内のアンモニア分圧が比較的高く維持されているため、チタン酸窒化物の窒化およびカーボン残渣のエッチングがロータリーキルンよりも進行したと考えられる。最後に、炉芯管の回転に伴う試料の攪拌は、アンモニアガスに暴露する試料表面を更新することで、アンモニアによるチタン酸窒化物の窒化およびカーボン残渣のエッチングを直接的に促進する効果があると考えられる。一方で、本研究においては、管状炉調製試料の方が

ロータリーキルン調製試料よりも実質的な熱処理時間が長かつ前駆体仕込み量が少なかったため、結果として管状炉調製試料の方がチタン酸窒化物の窒化度が高かつカーボン残渣量が少なかったと考える。

本節では、熱処理炉が管状炉とロータリーキルン炉とで異なると、チタン酸窒化物の窒化度・結晶性およびカーボン残渣量・電気化学的に有効な表面積に差が生じることがわかった。また、その要因について議論した結果、本研究で実施した熱処理条件の上では、昇降温時間の差、前駆体仕込み量の差、炉芯管の回転の有無の影響が大きいと推測された。本節で得た熱処理炉が材料構造に及ぼす影響に関する知見は、所望の触媒構造を得るために熱処理炉の使い分けを検討する際に有用であるといえる。

5.4 本研究で調製したチタン酸窒化物触媒の触媒構造と ORR 活性の関係

本節では、本研究で調製した Fe を含まないチタン酸窒化物触媒について、触媒構造と ORR 活性との関係を議論する。

開回路電位 E_{rest} とチタン酸窒化物の窒化度の関係を図 5.10 に示す。本研究で調製した試料の E_{rest} は、窒化度が低い試料では相対的に高い値を示した。逆に、窒化度が高くなると、窒化度約 0.4 以上の領域から指数関数的に E_{rest} が減少する傾向があった。本結果から、チタン酸窒化物中への窒素ドーピングにより活性点形成を行う際は、窒素導入量はわずかな量が望ましく、窒化度を約 0.4 未満に抑制することが重要と示された。

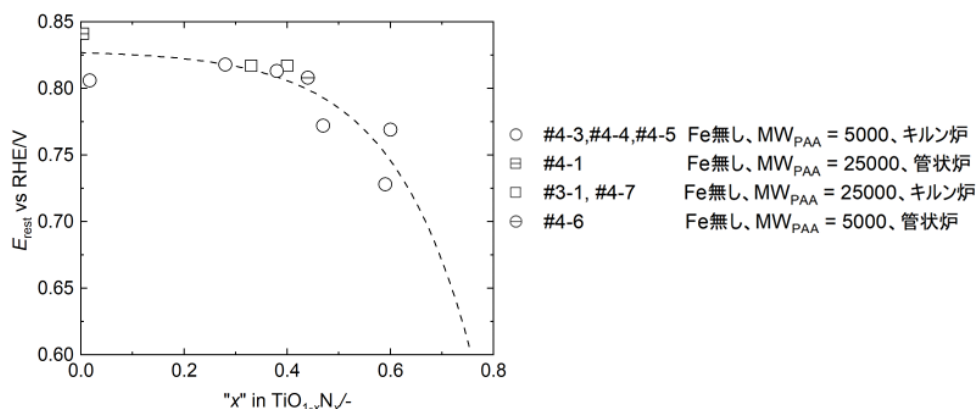


図 5.10 E_{rest} とチタン酸窒化物の窒化度の関係

次に、電気二重層容量 C_{dl} とカーボン残渣のグラファイト化度 I_D/I_G の関係を図 5.11 に示す。カーボン残渣のグラファイト化度が高い試料は相対的に高い C_{dl} を示す傾向があった。特に、 $I_D/I_G = 1.2$ 以下の領域から、 I_D/I_G と C_{dl} は線形的な関係を示した。また、 C_{dl} とカーボン残渣量の間に相関関係は観察されなかった(図 A5.1)。本結果から、電気化学的に

有効な表面積を確保するためには、グラファイト化度が重要な要素の一つであり、 I_D/I_G を1.2よりも小さくすることが望ましいと示された。

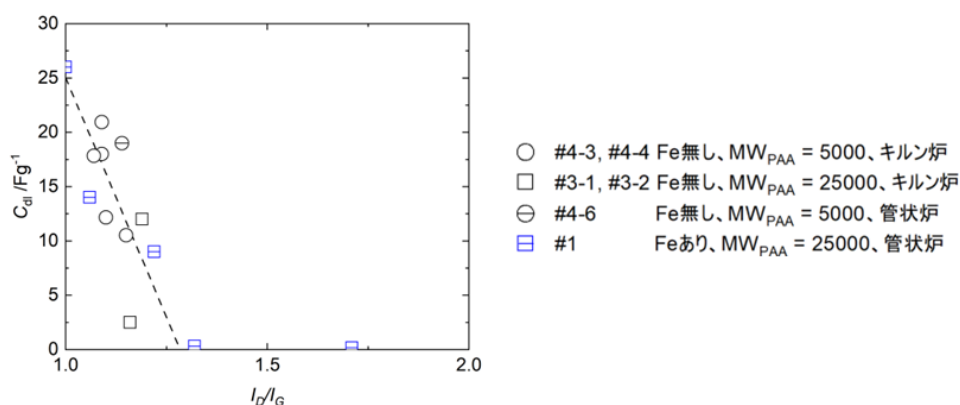


図 5.11 電気二重層容量 C_{dl} とカーボン残渣のグラファイト化度 I_D/I_G の関係

ORR 電流密度 $i_{ORR}@0.50V$ と電気二重層容量 C_{dl} の関係を図 5.12 に示す。 i_{ORR} の値に変動が存在するものの、 C_{dl} が大きい試料は線形的に高い i_{ORR} を示す傾向があった。また、図 A5.2 に示すように、同等の C_{dl} を持つ試料でも E_{rest} が高い試料は線形関係から外れた高い i_{ORR} を示した。したがって、 i_{ORR} の向上には、 E_{rest} と C_{dl} の両方を高くするような触媒調製法が重要と示された。

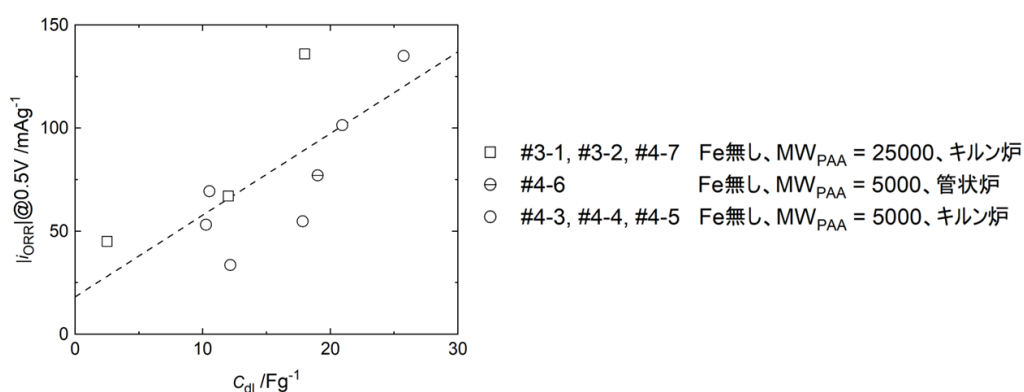


図 5.12 ORR 電流密度 $i_{ORR}@0.50V$ と電気二重層容量 C_{dl} の関係

E_{rest} を決定する因子であるチタン酸窒化物の窒化度と触媒調製条件の関係について議論する。 E_{rest} と触媒調製条件との関係を図 5.13 に示す。高い熱処理温度で調製した試料は相対的に高い窒化度を示した(図 5.13(a))。熱処理雰囲気中の共存酸素分圧が高い条件で調製

した試料は、相対的に低い窒化度を示した(図 5.13(b))。長い熱処理時間で調製した試料は相対的に高い窒化度を示した(図 5.13(c))。チタン酸窒化物の窒化度は、熱処理温度、熱処理雰囲気中の酸素分圧、熱処理時間に影響されるとわかった。高い E_{rest} を得るためには窒化度は 0.4 以下が望ましいと図 5.10 から示されたが、過度な窒化を抑制するためには、アンモニア雰囲気中への共存酸素分圧の添加や、低温・短時間の熱処理が望ましいといえ

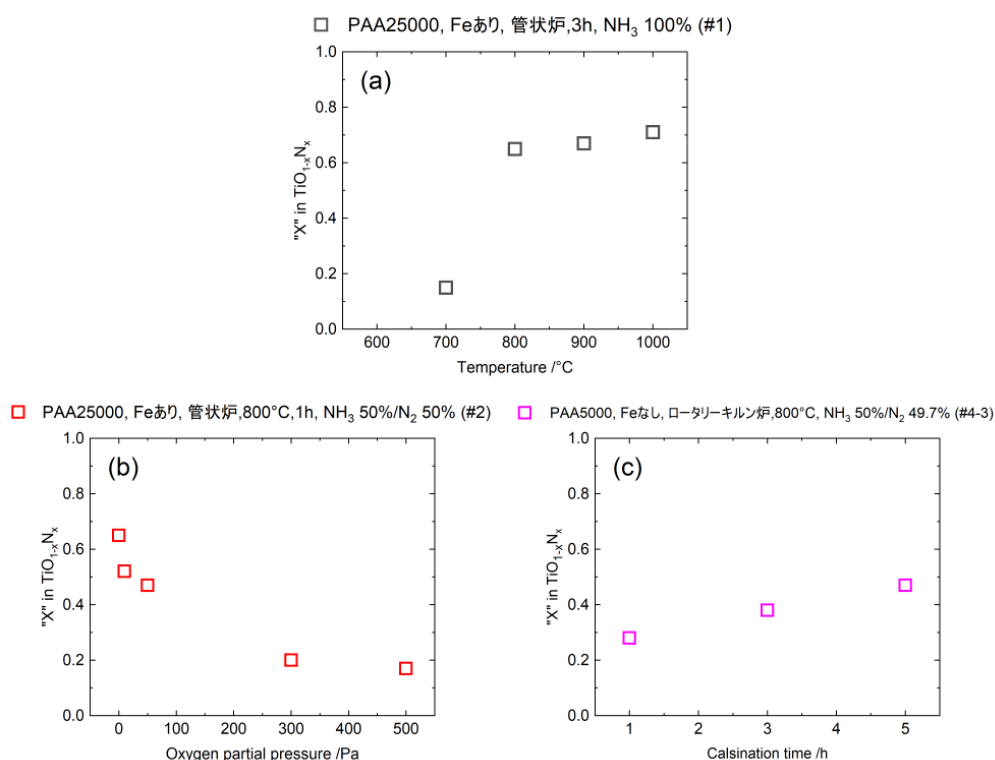


図 5.13 チタン酸窒化物の窒化度と

(a)熱処理温度、(b)アンモニア中共存酸素分圧、(c)熱処理時間の関係

る。

C_{dl} を決定する因子の一つである $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ と触媒調製条件の関係について議論する。 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ と触媒調製条件の関係を図 5.14 に示す。 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ は 800°C および 900°C 程度で熱処理した際に $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}=1.0\sim 1.1$ 程度となり、他の熱処理温度で調製した試料より相対的に低い値をとった。 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ は熱処理雰囲気中の共存酸素分圧が 0~500Pa の範囲では明確な差異は観察されなかった。同様に、 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ は熱処理時間に対して 1~5h の範囲では明確な差異は観察されなかった。ポリアクリル酸配位子をアンモニア窒化してカーボン残渣を析出させる際、カーボン残渣の $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ は主に熱処理温度に影響されるとわかった。高い C_{dl} を得るためには $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ は 1.2 以下が望ましいと図 5.11 から示されたが、そのためには 800 °C~900 °C 程度の熱処

理温度が必要といえる。また、アンモニア雰囲気中への共存酸素の添加や熱処理時間の延長は、本研究で実施した範囲ではグラファイト化度の向上に寄与しないといえる。

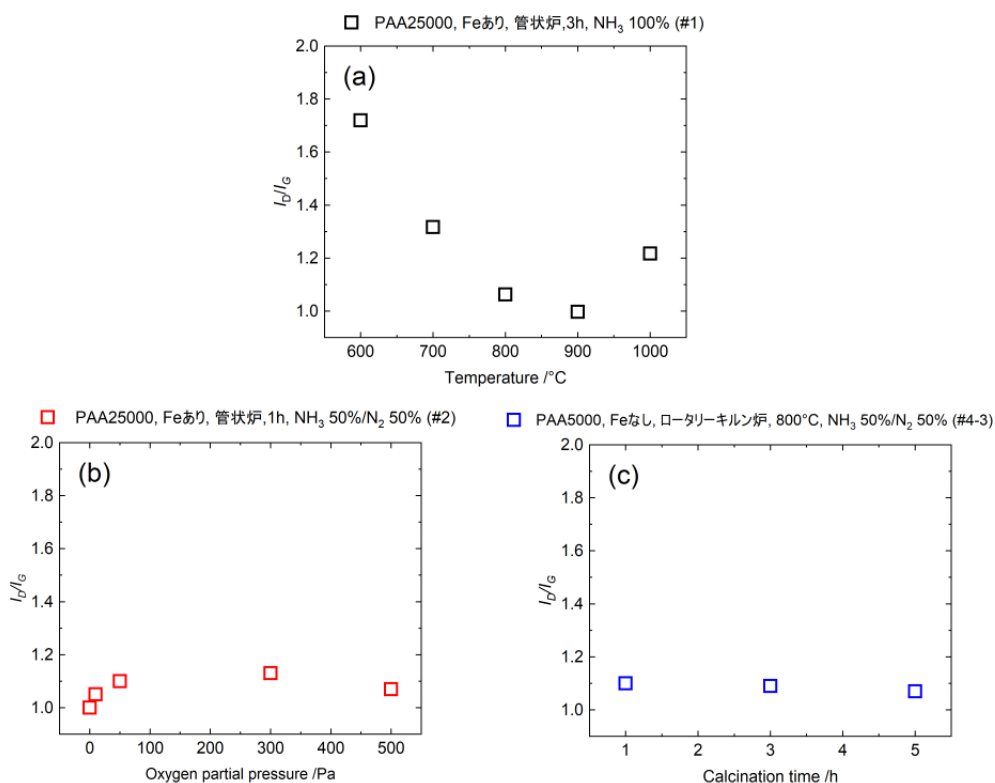


図 5.14 I_D/I_G と
(a)熱処理温度、(b)アンモニア中共存酸素分圧、(c)熱処理時間の関係

5.5 今後の触媒調製指針の提案

これまでの議論を踏まえて、 E_{rest} と C_{dl} の両方を高くするような触媒調製指針および今後の展望について提案する。 E_{rest} は主にチタン酸窒化物の窒化度から決定されることが示された。また、 E_{rest} を高くするためには窒化度が 0.4 以下程度であることが必要だと示された。 C_{dl} はグラファイト化度 I_D/I_G が決定要因の一つであると示された。また、 C_{dl} を高くするためには I_D/I_G が 1.2 以下程度であることが必要と示された。したがって、チタン酸窒化物触媒を調製する際は、チタン酸窒化物の窒化度が 0.4 以下、カーボン残渣の I_D/I_G が 1.2 以下となるような触媒調製条件を探索することが指針の一つと考えられる。ポリアクリル酸チタン錯体を前駆体として用いる場合は、カーボン残渣の I_D/I_G を 1.2 以下にするために 800°C で 1 時間程度の熱処理温度・熱処理時間が必要であり、その上でチタン酸窒化物の過度な窒化を抑制できる条件を探索する必要がある。

本研究では、チタン酸化物への窒素導入による活性点形成と錯体配位子由来のカーボン残渣による電子伝導パス形成を両立するための手法を検討してきた。活性点形成と電子伝

導パス形成のトレードオフ関係を満たすための今後の触媒調製指針を、熱処理方法の改良および錯体前駆体の改良と二つの観点から提案する。まず熱処理方法の改良として、複数の熱処理過程を組み合わせた多段階熱処理の検討が挙げられる。本研究では、単一の熱処理過程でチタン酸窒化物とカーボン残渣の状態を同時に調整することを試みた。他方で、複数の熱処理過程を組み合わせた触媒調製を行うことでトレードオフ関係を回避できる可能性があると考ええる。例えば、高温・不活性雰囲気下で錯体前駆体を熱処理してカーボン残渣を十分にグラファイト化した後、低温・アンモニア雰囲気下で熱処理してチタン酸窒化物の窒化度を制御するような手法が考えられる。次に、錯体前駆体の改良として、ポリアクリル酸以外の配位子の検討が挙げられる。本研究では、配位子をポリアクリル酸に固定して触媒調製条件を探索してきたが、ポリアクリル酸以外の配位子を用いることで、錯体の分解温度やグラファイト化傾向を調整できると考える。例えば、環状化合物に代表されるような易炭素化性を持つ配位子を使用することで、チタン酸窒化物の過度な窒化を抑制できるような低温の熱処理条件下で、カーボン残渣の十分なグラファイト化度を達成できる可能性があると考ええる。

5.6 小括

本章では、本研究で調製したチタン酸窒化物触媒を俯瞰し、触媒調製条件と触媒構造の関係、そして触媒構造と触媒活性の関係を議論した。その結果、高い i_{ORR} を得るためには高い E_{rest} と高い C_{dl} を持つことが重要と示唆された。更に、 E_{rest} を決定する要因は主にチタン酸窒化物の窒化度であり、また、窒化度は熱処理温度・熱処理雰囲気中の共存酸素分圧・熱処理時間の影響を受けると示された。また、 C_{dl} を決定する要因の一つはカーボン残渣の $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ であり、カーボン残渣の $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ は主に熱処理温度によって決定されると示された。両者は互いにトレードオフの関係にあるが、それを回避するような触媒調製条件の設計が肝要である。

参考文献

- [1] M. Benés, G. Pozo, M. Abián, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Experimental Study of the Pyrolysis of NH_3 under Flow Reactor Conditions, *Energy Fuels* 35 (2021) 7193–7200.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03387>.

第 6 章 総括

本研究では、チタン酸化物中への適切な窒素導入による活性点形成と錯体由来のカーボン残渣析出による電子伝導パス形成を両立する金属錯体前駆体の直接アンモニア窒化手法の確立を目的とした。さらに、有望な触媒構造とその調製方法の指針を議論した。

第 2 章では、ポリアクリル酸チタン錯体のアンモニア窒化を通じて、本手法がチタン酸化物中への窒素導入と錯体の配位子由来のカーボン残渣形成を両立可能であることを示した。また、熱処理温度を調整することで、チタン酸窒化物の窒化度および電子伝導パスとして機能するカーボン残渣の物性を制御できることを示した。更に、重要な知見として、チタン酸窒化物の窒化度とカーボン残渣による電子伝導性はトレードオフの関係にあることを見出した。

第 3 章では、アンモニア雰囲気中に微量の共存酸素を添加することで、チタン酸窒化物の窒化度を選択的に制御できることを示した。アンモニア雰囲気中の共存酸素分圧の増加に伴い、チタン酸窒化物の窒化度は減少した。本研究で検討した酸素分圧の範囲内では、カーボン残渣の電子伝導パスとしての機能は劣化しなかった。本手法は、チタン酸窒化物の窒化度とカーボン残渣の電子伝導性のトレードオフ関係を回避する触媒設計指針として有望である。

第 4 章では、これまでチタン系に適用してきた本触媒調製手法をニオブ系、ジルコニウム系に展開した。各金属錯体前駆体を N_2 および NH_3/N_2 雰囲気下で熱処理し、得られる触媒構造に対する金属種および熱処理雰囲気の影響を体系的に検討した。結果として、金属酸化物中への窒素導入による活性点形成とカーボン残渣による電子伝導パス形成を同時に実現するための触媒調製条件が、錯体の金属種に依存することを示した。本成果は、金属錯体のアンモニア窒化を通じて金属酸化物触媒を調製する際の、金属種も含めた網羅的な条件探索における指針として寄与するものである。

第 5 章では、本研究で調製したチタン酸窒化物触媒を俯瞰し、触媒調製条件と触媒構造の関係、そして触媒構造と触媒活性の関係を議論した。チタン錯体前駆体をアンモニア窒化して触媒調製を行う際は、チタン酸窒化物への窒素導入量とカーボン残渣の電子伝導性との間のトレードオフ関係を満たすための触媒調製条件の設計が必要であると結論付けた。さらに、本研究で得られた知見に基づき、今後の触媒調製指針を提案した。本成果は、高活性なチタン酸窒化物触媒の実現に向けた触媒調製指針の探索に貢献するものである。

本研究は、金属錯体のアンモニア窒化を通じたチタン酸窒化物触媒の調製において材料学的知見を提供した。

謝辞

本研究の遂行にあたり、多大なるご指導とご支援を賜りました。

博士前期課程および博士後期課程の5年間を通じて、清野智史准教授に師事して多くの事柄をご教授いただきました。日頃の研究指導や学会発表・論文投稿時において懇切丁寧なご指導をいただきました。また、研究者としてあるべき姿勢や学問に対する心構えを教えてくださいました。深く感謝申し上げます。

中川貴教授には、日頃の研究発表の際に多くのご指導を賜りました。また、本研究の根幹であるアンモニア窒化法についてご教授いただきました。本研究に対して多くのご助言をいただいたことに深く感謝申し上げます。

倉敷哲生教授には、本研究の副査をお引き受けくださりました。本研究を審査してくださったこと、そして多くのご助言をいただいたことに深く感謝申し上げます。

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の石原顕光特任教授、門田隆二客員准教授、永井崇昭特任助教、竹内悠博士、小幡もも様、田中智之様には、本研究に対して電気化学分野の観点からご指導をいただきました。更に、電気化学測定の実施や金属錯体前駆体のご共有、実験設備の利用をお引き受けくださりました。本研究を進める上で多岐にわたりご指導とご支援をいただいたことに深く感謝申し上げます。

工学研究科応用化学専攻の植竹裕太助教には、XAS測定に際して多くのご支援をいただきました。更に、XASデータの解釈に多くのご指導をいただきました。XASに関する多くのご助言をいただいたことに深く感謝申し上げます。

末廣理恵秘書には、会計作業や出張手続きにおいて多くのご支援をいただきました。円滑な研究活動のためご支援をいただいたことに深く感謝申し上げます。

接合科学研究所の伊東万寿雄様技術補佐員、阿部浩也教授、並びに奈良先端科学技術大学院大学の山垣美恵子技術補佐員には、ラマン分光測定に際してご支援をいただきました。実験設備を利用させていただいたことに対して深く感謝申し上げます。

中川清野研究室の学生メンバーの皆様には、研究室での生活において様々な助けをいただきました。特に、触媒チームとして共に研究を行った新吉直樹博士、長谷川雄太様、上野敦寛様、石井拓馬様には、多くの研究に対する意見をいただきました。日頃の研究生活において有意義な時間をいただいたことに深く感謝申し上げます。

JSPSには、科研費23KJ1509, 23K04912の助成をいただきました。研究資金を助成頂いたことに対して深く感謝申し上げます。

最後に、両親である玉置栄氏と玉置ひろみ氏には、本研究を遂行するにあたり研究生活を全面的に支えてくださりました。深く感謝申し上げます。

2026年1月

玉置 友史

研究業績

査読論文

1. Tamaki, Y., Seino, S., Shinyoshi, N., Uetake, Y., Nagai, T., Monden, R., Ishihara, A., Nakagawa, T., 2024. Synthesis and characterization of titanium oxynitride catalyst via direct ammonia nitridation of titanium polyacrylate for oxygen reduction reaction. Journal of Materials Science: Materials in Engineering 19, 40. <https://doi.org/10.1186/s40712-024-00189-1>
2. Ueno, A., Seino, S., Tamaki, Y., Uetake, Y., Nagai, T., Monden, R., Ishihara, A., Nakagawa, T., 2025. Synthesis and characterization of zirconium oxide-based catalysts for the oxygen reduction reaction via the heat treatment of zirconium polyacrylate in an ammonia atmosphere. Journal of Materials Science 60, 2774–2785. <https://doi.org/10.1007/s10853-025-10620-3>
3. Tamaki, Y., Seino, S., Uetake, Y., Nagai, T., Monden, R., Ishihara, A., Nakagawa, T., 2025. Selective control of degree of nitridation of titanium oxynitride in carbon composites by adjusting trace oxygen under ammonia atmosphere. Journal of Alloys and Compounds Communications 8, 100136. <https://doi.org/10.1016/j.jacomc.2025.100136>
4. Tamaki, Y., Seino, S., Nagai, T., Monden, R., Ishihara, A., Nakagawa, T., 2025. Metal species–dependent structural formation in metal oxide–based oxygen reduction reaction catalysts synthesized via ammonia nitridation of metal polyacrylates. Journal of Materials Science, in press

国内学会における発表

1. 玉置友史、清野智史、植竹雄太、竹内悠、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「固体高分子形燃料電池用チタン酸窒化物カソード触媒のアンモニア窒化法を用いた合成と評価」、日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、2022 年 9 月
2. 玉置友史、清野智史、植竹雄太、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「アンモニア窒化法を用いた PEFC 用チタン酸窒化物カソード触媒の合成における熱処理雰囲気中の酸素濃度が及ぼす効果」、電気化学会第 90 回大会、2023 年 3 月
3. 玉置友史、清野智史、植竹雄太、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「固体高分子形燃料電池用チタン酸窒化物カソード触媒のアンモニア窒化法を用いた合成における熱処理雰囲気中の共存酸素分圧の影響」、日本セラミックス協会第 36 回秋季シンポジウム、2023 年 9 月
4. 玉置友史、清野智史、植竹雄太、新吉直樹、竹内悠、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「燃料電池用チタン酸窒化物カソード触媒の合成におけるアンモニア窒化時の熱処理温度とチタン価数の関係」、XAFS 夏の学校 2023、2023 年 9 月
5. 玉置友史、清野智史、植竹雄太、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「アンモニア窒化法による PEFC 用チタン酸窒化物カソード触媒合成における熱処理時間の検討」、電気化学会第 91 回大会、2024 年 3 月

6. 玉置友史、清野智史、植竹雄太、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「アンモニア窒化法を用いた PEFC 用チタン酸窒化物カソード触媒の調製」、第 19 回日本セラミックス協会マテリアル・ファブ리케이션&プロダクション・デザイン研究会、2024 年 3 月
7. 玉置友史、清野智史、植竹雄太、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「固体高分子形燃料電池用チタン酸窒化物カソード触媒のアンモニア窒化法を用いた合成における電子伝導パスの形成と評価」、日本セラミックス協会第 37 回秋季シンポジウム、2024 年 9 月
8. 玉置友史、上野敦寛、清野智史、植竹雄太、田中智之、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「金属錯体のアンモニア窒化処理を通じた PEFC 用金属酸窒化物触媒の調製における Fe 添加が及ぼす影響」、第 20 回日本セラミックス協会マテリアル・ファブ리케이션&プロダクション・デザイン研究会、2025 年 3 月
9. 玉置友史、上野敦寛、清野智史、植竹雄太、永井崇昭、門田隆二、石原顕光、中川貴、「アンモニア窒化法を用いた燃料電池用金属酸化物触媒の調製における電子伝導パス形成過程の検討」、2025 電気化学秋季大会、2025 年 9 月

国際学会における発表

1. Tamaki, Y., Seino, S., Uetake, Y., Nagai, T., Monden, R., Ishihara, A., Nakagawa, T., “Preparation of Titanium Oxynitride-Based Platinum-Free Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells by Ammonia Nitridation of Titanium Complexes”, 2025 MRS Spring Meeting & Exhibit, April 2025

受賞歴

1. 玉置友史、日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、**Fighting-spirit Award** 2022 年 9 月
2. 玉置友史、日本セラミックス協会第 36 回秋季シンポジウム、**優秀発表賞** 2022 年 9 月
3. 玉置友史、第 19 回日本セラミックス協会マテリアル・ファブ리케이션&プロダクション・デザイン研究会、**特別賞** 2024 年 3 月

その他

1. 玉置友史、日本学術振興会特別研究員 (DC1) **採択** 2023 年 4 月-2026 年 3 月

付録 A1 実験手法

A1.1 金属錯体の合成方法

A1.1.1 ポリアクリル酸チタン錯体の合成手法

MW_{PAA} = 25000、前駆体中に Fe を添加したポリアクリル酸チタン錯体の合成手法を以下に示す。出発原料として、チタンイソプロポキシド (5.9 mL, 4mmol, Sigma-Aldrich Co., LLC)、アセチルアセトン (18 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、および酢酸 (22 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社) を用いた。これらを混合して、チタンアセチルアセトン酢酸水溶液を調製した。続いて、10 %ポリアクリル酸水溶液 (分子量 25000, 20 g, 28 mmol 富士フイルム和光純薬株式会社)、エタノール (40 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、酢酸 (20 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、5 wt.% Nafion® 溶液 (0.20 mL, 0.04 mmol, DE520 CS type, 富士フイルム和光純薬株式会社)、および酢酸鉄 (68 mg, 0.4 mmol, 東京化成工業株式会社) を秤量し、これらをマグネティックスターラーで 6 時間攪拌した。その後、チタンアセチルアセトン酢酸水溶液を加え、一晚攪拌した。攪拌後、溶液に対して 30 分間の超音波分散処理を行い、60 °C で乾燥して溶媒を除去することで、ポリアクリル酸チタン錯体を得た。

MW_{PAA} = 25000、前駆体中に Fe を添加していないポリアクリル酸チタン錯体の合成手法を以下に示す。出発原料として、チタンイソプロポキシド (5.9 mL, 4mmol, Sigma-Aldrich Co., LLC)、アセチルアセトン (18 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、および酢酸 (22 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社) を用いた。これらを混合して、チタンアセチルアセトン酢酸水溶液を調製した。続いて、10 %ポリアクリル酸水溶液 (分子量 25000, 20 g, 28 mmol 富士フイルム和光純薬株式会社)、エタノール (40 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、酢酸 (20 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、そして 5 wt.% Nafion® 溶液

(0.20 mL, 0.04 mmol, DE520 CS type, 富士フイルム和光純薬株式会社) を秤量し、これらをマグネティックスターラーで 6 時間攪拌した。その後、チタンアセチルアセトン酢酸水溶液を加え、一晚攪拌した。攪拌後、溶液に対して 30 分間の超音波分散処理を行い、60 °C で乾燥して溶媒を除去することで、ポリアクリル酸チタン錯体を得た。

MW_{PAA} = 5000、前駆体中に Fe を添加したポリアクリル酸チタン錯体の合成手法を以下に示す。出発原料として、チタンイソプロポキシド (5.9 mL, 4mmol, Sigma-Aldrich Co., LLC)、アセチルアセトン (18 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、および酢酸 (22 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社) を用いた。これらを混合して、チタンアセチルアセトン酢酸水溶液を調製した。続いて、10 %ポリアクリル酸水溶液 (分子量 5000, 20 g, 28 mmol 富士フイルム和光純薬株式会社)、エタノール (40 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、酢酸 (20 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、5 wt.% Nafion® 溶液 (0.20 mL, 0.04 mmol, DE520 CS type, 富士フイルム和光純薬株式会社)、および酢酸鉄 (68 mg, 0.4 mmol, 東京化成工業株式会社) を秤量し、これらをマグネティックスターラーで 6 時間攪拌した。その

後、チタンアセチルアセトン酢酸水溶液を加え、一晚撹拌した。撹拌後、溶液に対して 30 分間の超音波分散処理を行い、60 °C で乾燥して溶媒を除去することで、ポリアクリル酸チタン錯体を得た。

MW_{PAA} = 5000、前駆体中に Fe を添加していないポリアクリル酸チタン錯体の合成手法を以下に示す。出発原料として、チタンイソプロポキシド (5.9 mL, 4mmol, Sigma-Aldrich Co., LLC)、アセチルアセトン (18 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、および酢酸 (22 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社) を用いた。これらを混合して、チタンアセチルアセトン酢酸水溶液を調製した。続いて、10 %ポリアクリル酸水溶液 (分子量 5000, 20 g, 28 mmol 富士フイルム和光純薬株式会社)、エタノール (40 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、酢酸 (20 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社) および 5 wt.% Nafion® 溶液 (0.20 mL, 0.04 mmol, DE520 CS type, 富士フイルム和光純薬株式会社) を秤量し、これらをマグネティックスターラーで 6 時間撹拌した。その後、チタンアセチルアセトン酢酸水溶液を加え、一晚撹拌した。撹拌後、溶液に対して 30 分間の超音波分散処理を行い、60 °C で乾燥して溶媒を除去することで、ポリアクリル酸チタン錯体を得た。

A1.1.2 ポリアクリル酸ニオブ錯体の合成手法

MW_{PAA} = 25000、前駆体中に Fe を添加していないポリアクリル酸ニオブ錯体の合成手法を以下に示す。出発原料として、ニオブエトキシド (5.0 mL, 4mmol, Sigma-Aldrich Co., LLC)、アセチルアセトン (18 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、および酢酸 (22 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社) を用いた。これらを混合して、ニオブアセチルアセトン酢酸水溶液を調製した。続いて、10 %ポリアクリル酸水溶液 (分子量 25000, 20 g, 28 mmol, 富士フイルム和光純薬株式会社)、エタノール (40 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、酢酸 (20 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、5 wt.% Nafion® 溶液 (0.20 mL, 0.04 mmol, DE520 CS type, 富士フイルム和光純薬株式会社)、および酢酸鉄 (68 mg, 東京化成工業株式会社) を秤量し、これらをマグネティックスターラーで 6 時間撹拌した。その後、ニオブアセチルアセトン酢酸水溶液を加え、一晚撹拌した。撹拌後、溶液に対して 30 分間の超音波分散処理を行い、60 °C で乾燥して溶媒を除去することで、ポリアクリル酸ニオブ錯体を得た。

A1.1.3 ポリアクリル酸ジルコニウム錯体の合成手法

MW_{PAA} = 25000、前駆体中に Fe を添加していないポリアクリル酸ジルコニウム錯体の合成手法を以下に示す。出発原料として、ジルコニウムブトキシド (1-ブタノール溶液中約 80%, 1.4 mL, 4 mmol, 東京化成工業)、アセチルアセトン (3.6 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、および酢酸 (4.3 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社) を用いた。これらを混合して、ジルコニウムアセチルアセトン酢酸水溶液を調製した。続いて、10 %ポリアクリル酸水溶液 (分子量 25000, 20 g, 28 mmol, 富士フイルム和光純薬株式会社)、エタノール

(40 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、酢酸 (20 mL, 富士フイルム和光純薬株式会社)、5 wt.% Nafion® 溶液 (0.20 mL, 0.04 mmol, DE520 CS type, 富士フイルム和光純薬株式会社)、および酢酸鉄 (68 mg, 東京化成工業株式会社) を秤量し、これらをマグネティックスターラーで 6 時間攪拌した。その後、ジルコニウムアセチルアセトン酢酸水溶液を加え、一晩攪拌した。攪拌後、溶液に対して 30 分間の超音波分散処理を行い、60 °C で乾燥して溶媒を除去することで、ポリアクリル酸ジルコニウム錯体を得た。

A1.2 材料評価手法

A1.2.1 TEM 観察手法

TEM 観察は、加速電圧 200 kV で動作する JEOL 社製 JEM-2100 電子顕微鏡を用いて実施した。TEM 観察用試料は、超純水 ($\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Millipore Direct-Q UV) 中に分散させ、超音波処理を 1 分間行った後、その懸濁液をカーボン支持膜付き銅グリッド (Cat. 653, 日新 EM 株式会社) 上に数滴滴下し、乾燥させて調製した。

A1.2.2 SEM 観察手法

SEM 観察は、加速電圧 15 kV で動作する JEOL 社製 JSM-7100F を用いて実施した。SEM 観察用試料は、超純水 ($\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Millipore Direct-Q UV) 中に分散させ、1 分間の超音波処理を行った後、その懸濁液をアルミニウム箔上に数滴滴下して調製した。

A1.2.3 粉末 XRD 測定手法

粉末 XRD 測定は、Rigaku MiniFlex 600 (40 kV, 15 mA) を用い、Cu-K α 線 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) により連続走査モードで行った。試料ホルダーには反射防止シリコン板を使用した。装置起因の回折線幅を補正するため、シリコン標準試料を測定に用いた。結晶子径は次式 (A1.1) に示す Scherrer の式により算出した。

$$d = \frac{0.9\lambda}{W\cos\theta} \quad \text{式(A1.1)}$$

ここで、 d 、 λ 、 W 、および θ はそれぞれ、結晶子サイズ (nm)、X 線の波長 (nm)、回折ピークの半値幅 (FWHM)、および回折角を表す。

A1.2.4 Ti K 端 XAS 測定手法

Ti K 端 XAS 測定は、SPRING-8 の BL14B2 ビームラインまたは Photon Factory BL9A において透過法により実施した。

SPRING-8 の BL14B2 ビームラインにおける測定手法を以下に示す。Si(111)二結晶で単色化した放射光を用い、8.0 GeV、100 mA のリング条件で実施した。すべての測定はクイックスキャン法(QXAFS)により室温下で行った。入射 X 線(I_0)と透過 X 線(I)の強度は電離箱

を用いて測定した。XAS 解析は Demeter パッケージを用いて実施した[1]。生データのバックグラウンドは 2 次 Victoreen 補正を伴う線形関数を用いて差し引き、正規化は Athena ソフトウェアを用いた三次スプライン法で行った。 E_0 は、正規化された $\mu(E)$ スペクトルにおいて、吸収端に対応する $\mu T = 0.5$ となる光子エネルギーとして定義した。Ti 箔の E_0 は、光子エネルギーの補正のために 4969 eV に設定した。測定試料について、Ti 試料と窒化ホウ素(富士フイルム和光純薬)は大気雰囲気下で乳鉢を用いて 40 分間混合した。混合粉末は錠剤成型器(JASCO, $\phi = 7$ mm)とハンドプレスを用いてペレット化した。ペレットはポリエチレン袋に封入して XAS 測定を行った。標準試料にはビームライン備え付けの Ti 箔、TiO (Alfa Aesar)、Ti₄O₇ (高純度化学研究所)、Ti₂O₃、TiO₂ (Rutile)、TiO₂ (Anatase)、TiC、TiN (富士フイルム和光純薬)そしてポリアクリル酸チタン錯体を用いた。なお、TiO のように大気雰囲気下で不安定な試料は Ar ガスで満たされたグローブボックス内で処理した。

Photon Factory の BL9A ビームラインにおける測定手法を以下に示す。Si(111)二結晶で単色化した放射光を用い、2.5 GeV、450 mA のリング条件で実施した。すべての測定はクイックスキャン法(QXAFS)により室温下で行った。入射 X 線(I_0)と透過 X 線(I)の強度は電離箱を用いて測定した。XAS 解析は Demeter パッケージを用いて実施した[2]。生データのバックグラウンドは 2 次 Victoreen 補正を伴う線形関数を用いて差し引き、正規化は Athena ソフトウェアを用いた三次スプライン法で行った。 E_0 は、正規化された $\mu(E)$ スペクトルにおいて、吸収端に対応する $\mu T = 0.5$ となる光子エネルギーとして定義した。Ti 箔の E_0 は、光子エネルギーの補正のために 4965 eV に設定した。測定試料について、Ti 試料と窒化ホウ素(富士フイルム和光純薬)は大気雰囲気下で乳鉢を用いて 40 分間混合した。混合粉末は錠剤成型器($\phi = 7$ mm, JASCO)とハンドプレスを用いてペレット化した。ペレットはポリエチレン袋に封入して XAS 測定を行った。なお、第 3 章で調製した $P_{O_2} = 500$ Pa の条件の試料のみ異なるビームタイムで測定した。また、この試料のみ異なるペレット化手法を用いた：試料、窒化ホウ素そしてアルミナボールを入れたサンプルチューブを、ミキサーミル($\mu T-01N$, TAITEC)を用いて 200 rpm、90 秒間大気雰囲気下で混合した。ミキサーミルによる処理は 2 回行った。その後、混合粉末を油圧プレスと錠剤成型器($\phi = 10$ mm, PT-10, JASCO)でペレット化した。標準試料にはビームライン備え付けの Ti 箔、TiO (Alfa Aesar)、Ti₄O₇ (高純度化学研究所)、Ti₂O₃、TiO₂ (Rutile)、TiO₂ (Anatase)、TiC、TiN (富士フイルム和光純薬)そしてポリアクリル酸チタン錯体を用いた。なお、TiO のように大気雰囲気下で不安定な試料は Ar ガスで満たされたグローブボックス内で処理した。

A1.2.5 粉末比抵抗測定手法

粉末比抵抗の測定は、粉末試料用電気抵抗測定装置 (MCP-PD51, 日東精工アナリティック株式会社)を用いて行った。粉末試料を円筒状ホルダー内に充填し、60 MPa の圧力で加圧成形した後、その厚さおよび抵抗値を測定した。比抵抗は以下の式(A1.2)により算出した。

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad \text{式(A1.2)}$$

ここで、 ρ 、 R 、 A 、および l はそれぞれ、比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)、電気抵抗 (Ω)、試料面積 (0.196 cm^2)、および加圧時の試料厚さ (cm) を示す。

A1.2.6 熱重量測定手法

熱重量測定は、示差熱分析装置一体型熱重量測定装置 (DTG-60H, 島津製作所) を用いて実施した。試料を室温から 1000°C まで、昇温速度 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ で空気雰囲気下にて加熱した。カーボン残渣量は、吸着水重量を除いた初期重量から加熱後の残渣重量を差し引くことで算出した。

A1.2.7 ラマン分光測定手法

ラマン分光測定は、RENISHAW 社製 inVia Reflex ラマン分光計 (励起波長 $\lambda = 532 \text{ nm}$) または JASCO 社製 (励起波長 $\lambda = 532 \text{ nm}$) NRS-4100-30 を用いて実施した。波長校正には Si (100) 単結晶を使用した。カーボン残渣の黒鉛化度は、D バンド (約 1360 cm^{-1}) および G バンド (約 $1580\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$) のピーク強度比 (I_D/I_G) から評価した。

A1.2.8 比表面積測定手法

触媒の比表面積は、BELSORP Mini (MicrotracBEL) を用いた N_2 吸着測定により、Brunauer–Emmett–Teller (BET) 法で求めた。測定に先立ち、試料は 120°C にて 3 時間、減圧下で脱気処理を行った。

A1.3 電気化学特性評価手法

電気化学測定は、既報に従って実施した[3]。触媒インクの調製では、触媒粉末 (2.0 mg) を 1-ヘキサノール ($200 \mu\text{L}$) および $1.0 \text{ wt.}\%$ Nafion 溶液 ($10 \mu\text{L}$) と混合した。なお、 $1.0 \text{ wt.}\%$ Nafion 溶液は、 $5.0\text{--}5.4 \text{ wt.}\%$ Nafion 溶液を超純水と 1-プロパノールを 1:1 の質量比で混合した溶液で希釈することにより調製した。得られた触媒インクを、研磨済みのグラッシーカーボン (GC) 電極棒 (直径 5.2 mm , 東海カーボン) 上に滴下し、乾燥させた。触媒担持量は約 $0.5 \text{ mg}_{\text{catalyst}}\text{cm}^{-2}$ とした。電気化学測定は、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中における静止三電極セルおよびポテンショスタット (SP-50, BioLogic Science Instruments) を用いて実施した。参照電極には可逆水素電極 (RHE)、対極にはグラッシーカーボン (GC) 電極を用いた。測定中はセル温度を 30°C に保持した。測定に先立ち、 O_2 雰囲気下で $0.05\text{--}1.2 \text{ V}$ の電位範囲を 150 mVs^{-1} で 200 サイクル掃引し、電極表面を清浄した。その後、 O_2 および N_2 雰囲気下で $0.2\text{--}1.1 \text{ V}$ の範囲において、掃引速度 5 mVs^{-1} でスロースキャンボルタンメトリーを行った。ORR 電流密度 i_{ORR} は、 O_2 雰囲気下で得られた電流密度か

ら N₂ 雰囲気下で得られた電流密度を差し引くことで算出した。開回路電位 E_{rest} は、O₂ 雰囲気下で電極を 1 時間静置することで求めた。さらに、N₂ 雰囲気下におけるサイクリックボルタンメトリーを、0.7–1.1 V の範囲において掃引速度 50 mV s⁻¹ で実施した。そして、電気二重層容量を式(A1.3)に従い 0.8–1.0 V の電位範囲で評価した。

$$C_{\text{dl}} = \frac{i_{\text{ave}}}{\nu} \quad \text{式(A1.3)}$$

ここで、 i_{ave} および ν は、それぞれ 0.8–1.0 V の電位範囲におけるアノード方向およびカソード方向の平均電流密度(Ag⁻¹)と掃引速度(Vs⁻¹)を示す。

本研究では、活性点の本質的な性能の指標として E_{rest} を用い、電子伝導パスに関する電気化学的に有効な表面積の指標として C_{dl} を採用した。また、 i_{ORR} を活性点性能および電子伝導パス性能の両方が関与する触媒活性の指標として採用した。

付録 A2 第 2 章の補足データ

A2.1 各試料の Ti K 端 XANES スペクトル

各試料の Ti K 端 XANES スペクトルを標準試料と共に図 A2.1 に示す。1000 °C で熱処理した試料のスペクトルは TiN のスペクトルに類似していた。熱処理温度が低い条件で調製した試料は、相対的にプレエッジピーク強度が高く、また、吸収端位置が高エネルギー側に位置していた。

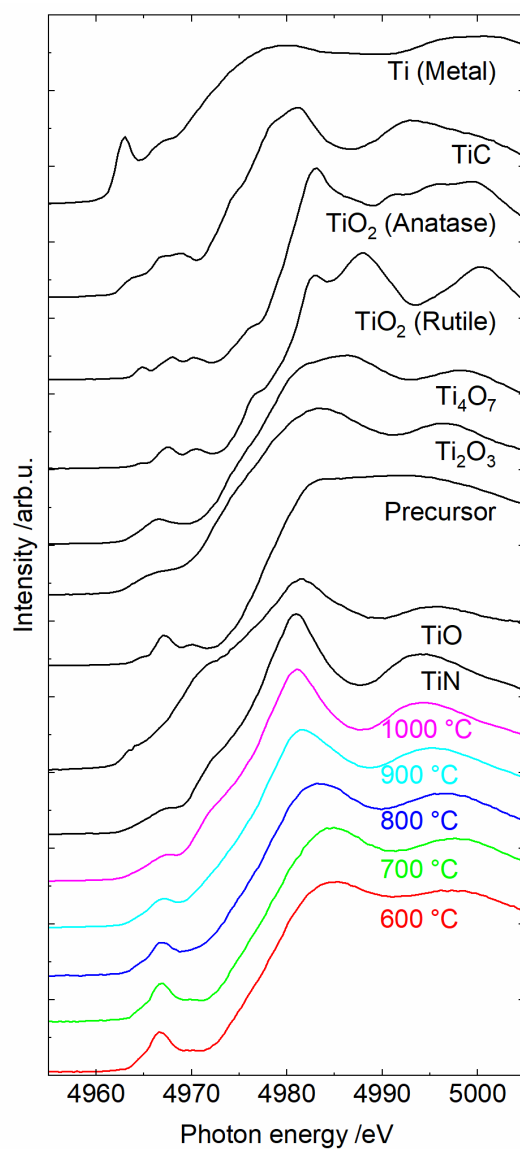


図 A2.1 各試料の Ti K 端 XANES スペクトル

A2.2 各試料の $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$ 組成と熱処理温度の関係

Cubic TiO と Cubic TiN 間の Vegard 則を各試料の XRD パターンにおける最強ピークに適用し、 $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$ 相組成を求めた(図 A2.2)。600 °C で熱処理した試料についてはピーク強度が不足していたため計算を実施しなかった。熱処理温度が低い試料は相対的に窒化度が低かった。

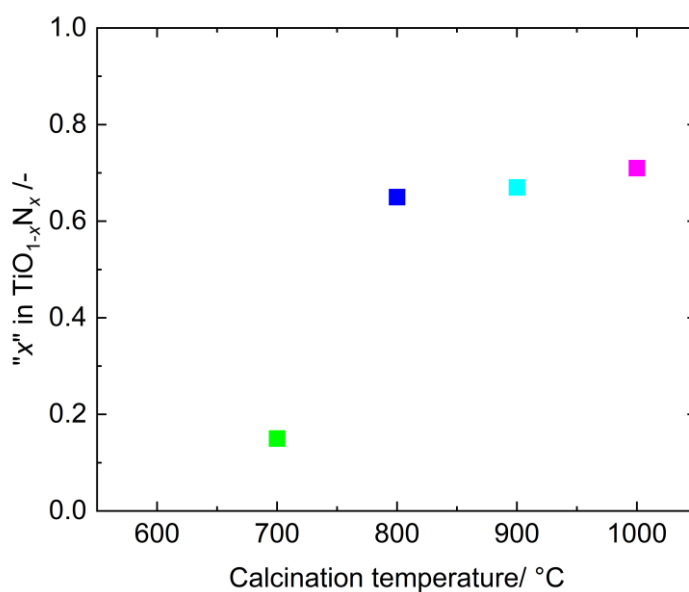


図 A2.2 各試料の $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$ 組成と熱処理温度の関係

A2.3 各試料の CV

各試料の CV を図 A2.3 に示す。600 °C から 900 °C の間で、熱処理温度が高い試料は相対的に CV 電流は高かった。600 °C から 900 °C における CV 電流の差は、熱処理温度が高い試料において電気化学的に有効な表面積が大きいことを示唆している。また、この CV 電流の差は、図 2.3 で示された比抵抗の差に対応している。特に、図 2.3 では 700 °C と 800 °C の間において比抵抗値に大きな差があったが、CV 電流も同様に 700 °C と 800 °C の間で大きな差があった。1000 °C で熱処理した試料の比抵抗値は最も小さかったが、CV 電流は相対的に小さな値だった。これは、高温で熱処理したことで析出カーボンの焼失や触媒粒子の粗大化によって電気化学的に有効な表面積が小さくなった可能性がある。

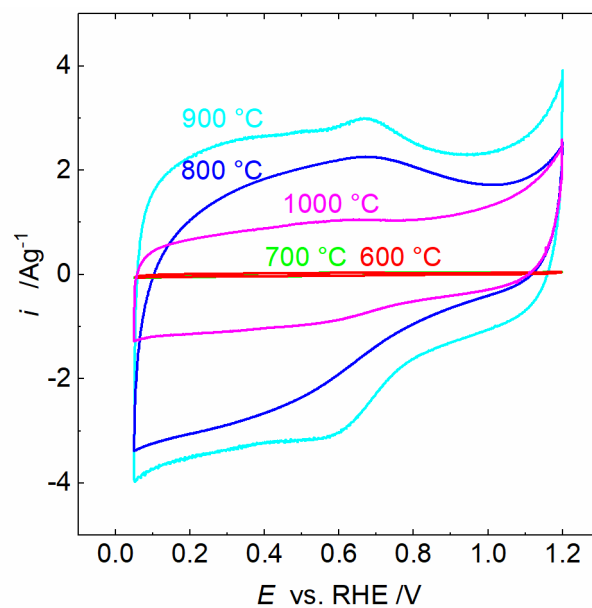


図 A2.3 各試料の CV 測定結果

A2.4 各試料の TEM 像

各試料の TEM 像を図 A.2.4 に示す。熱処理温度が高い試料では、相対的にカーボン残渣が少なく、かつ、粒子が粗大化している視野が観察された。

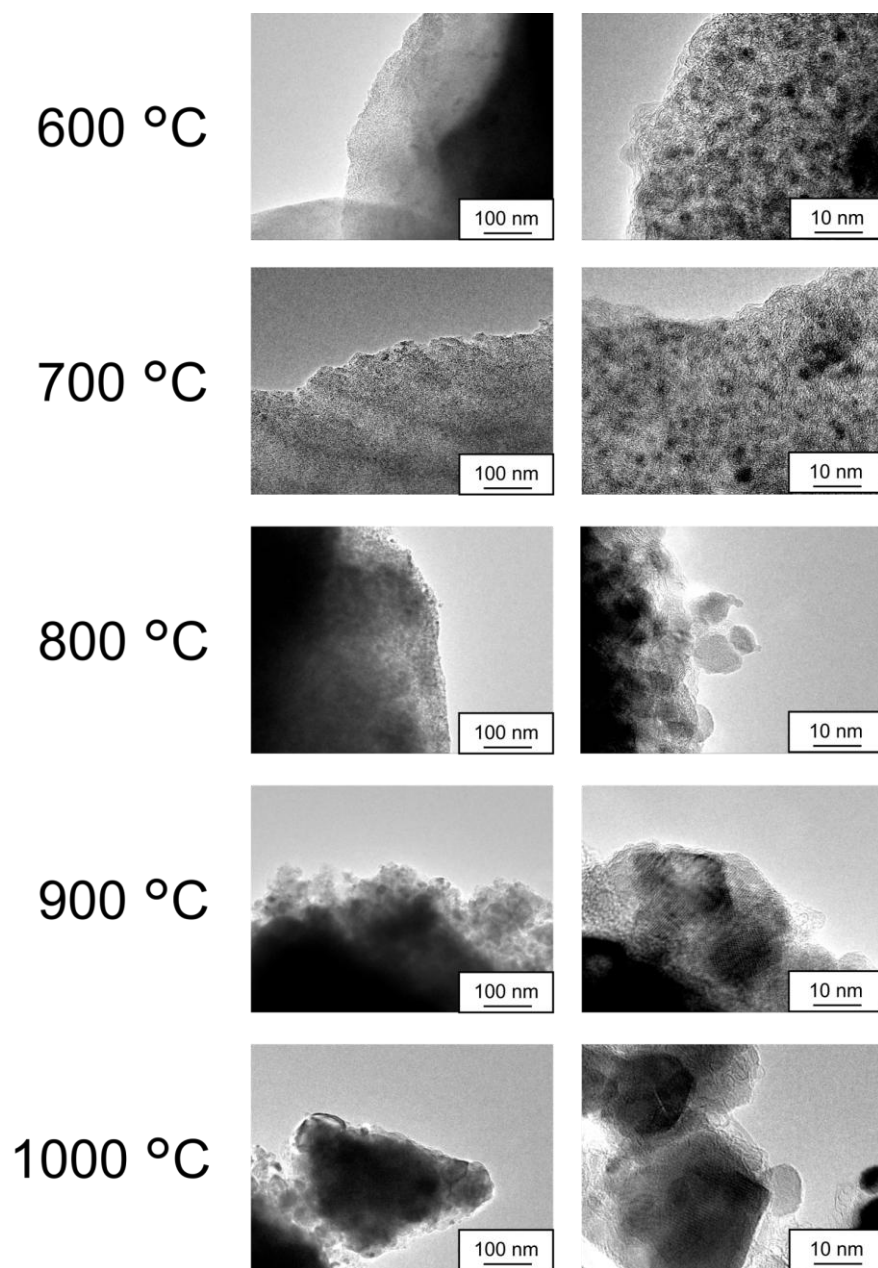


図 A2.4 各試料の TEM 像。
左側が低倍率像、右側が高倍率像を示す。

A2.5 各試料の ORR 分極曲線の測定結果

SSV 測定から得た各試料の ORR 分極曲線を図 A2.5 に示す。熱処理温度が 600 °C から 800 °C までは、熱処理温度が高い試料が相対的に高い ORR 電流を示した。一方で、800 °C から 1000 °C までは、熱処理温度が高い試料が相対的に低い ORR 電流を示した。

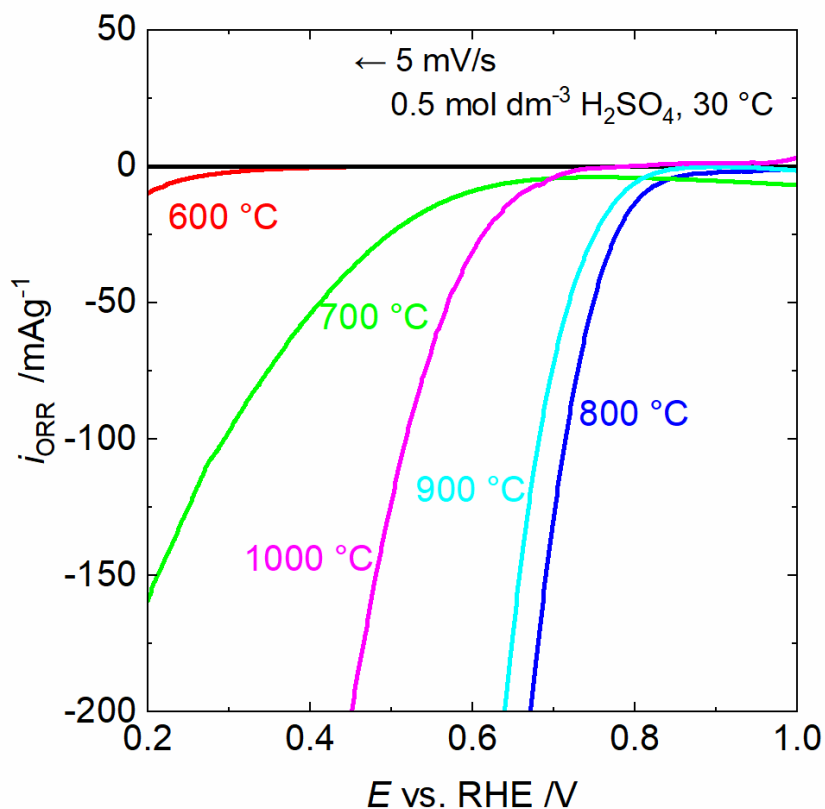


図 A2.5 各試料の ORR 分極曲線

A2.6 XANES 吸収端位置と E_{rest} の関係

E_{rest} と XANES 吸収端位置は、図 A2.6 に示すように相関関係を示した。XANES 吸収端位置は、Ti 原子周りの局所構造および化学状態を反映する。 E_{rest} と XANES 吸収端位置との関係に関する詳細な議論は本研究では行わず、相関関係を示すのみにとどめた。

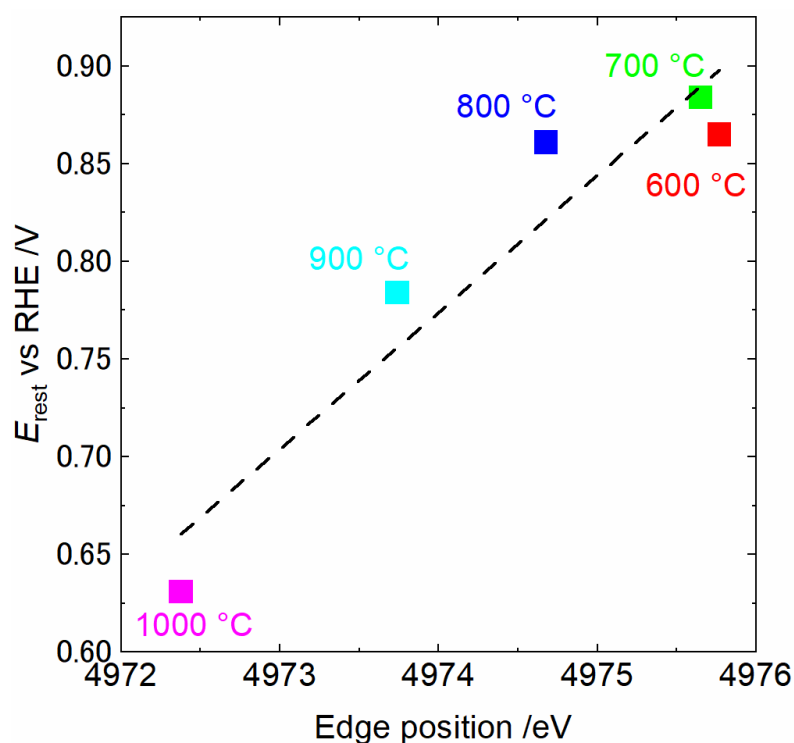


図 A2.6 XANES 吸収端位置と E_{rest} の関係

A2.7 前駆体への Fe 添加が触媒活性に及ぼす影響

第 2 章の研究した触媒前駆体は酢酸鉄(AcFe)を含むため、熱処理過程でチタン酸窒化物触媒とは別種の触媒である Fe/N/C 触媒が形成され、ORR 活性に大きく寄与した可能性がある。そこで、AcFe を含まないポリアクリル酸チタン錯体を合成し、800 °C でアンモニア窒化して ORR 電流を比較した(図 A2.7)。結果として、Fe を含まない試料においても ORR 電流が観察され、本研究で得られたチタン酸窒化物が本質的な ORR 活性を有することが明確に示された。

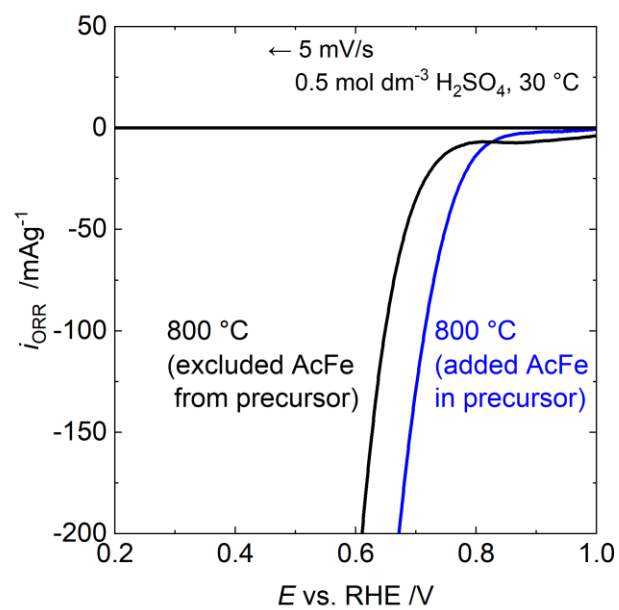


図 A2.7 前駆体中の Fe の有無が触媒活性に及ぼす影響

付録 A3 第 3 章の補足データ

A3.1 各試料の TEM 像

各試料の TEM 像を図 A3.1 に示す。第 3 章で実施したアンモニア中共存酸素分圧条件の範囲内では、試料の物理的形態は共存酸素分圧に対して変化しなかった。

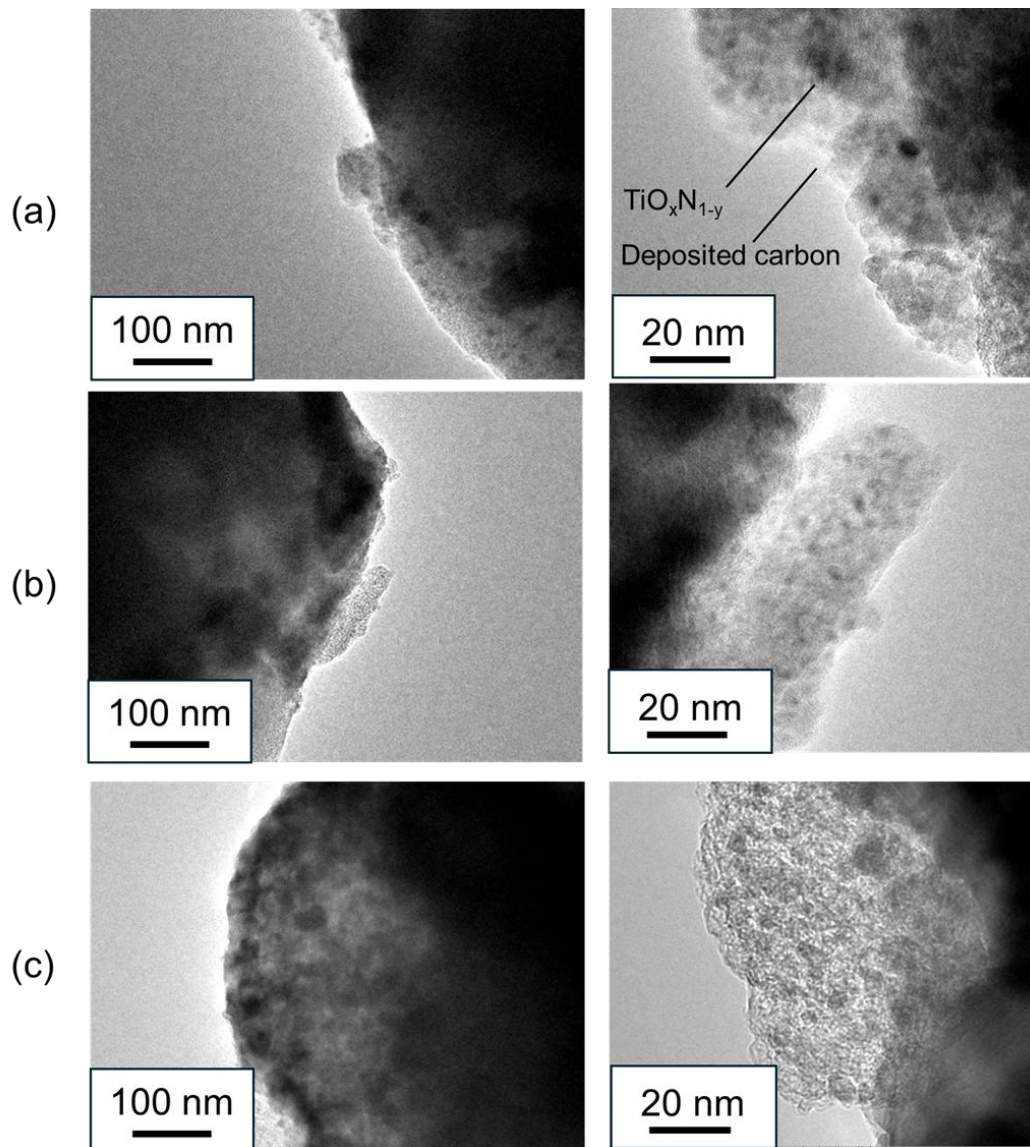


図 A3.1 各試料の TEM 像。(a) $P_{O_2} = 0$ Pa, (b) $P_{O_2} = 300$ Pa, (c) $P_{O_2} = 500$ Pa。
左側が低倍率像、右側が高倍率像を示す。

A3.2 各試料の SEM 像

各試料の SEM 像を図 A3.2 に示す。カーボン残渣表面の物理的形態は、アンモニア中共存酸素分圧に対してほとんど変化しなかった。

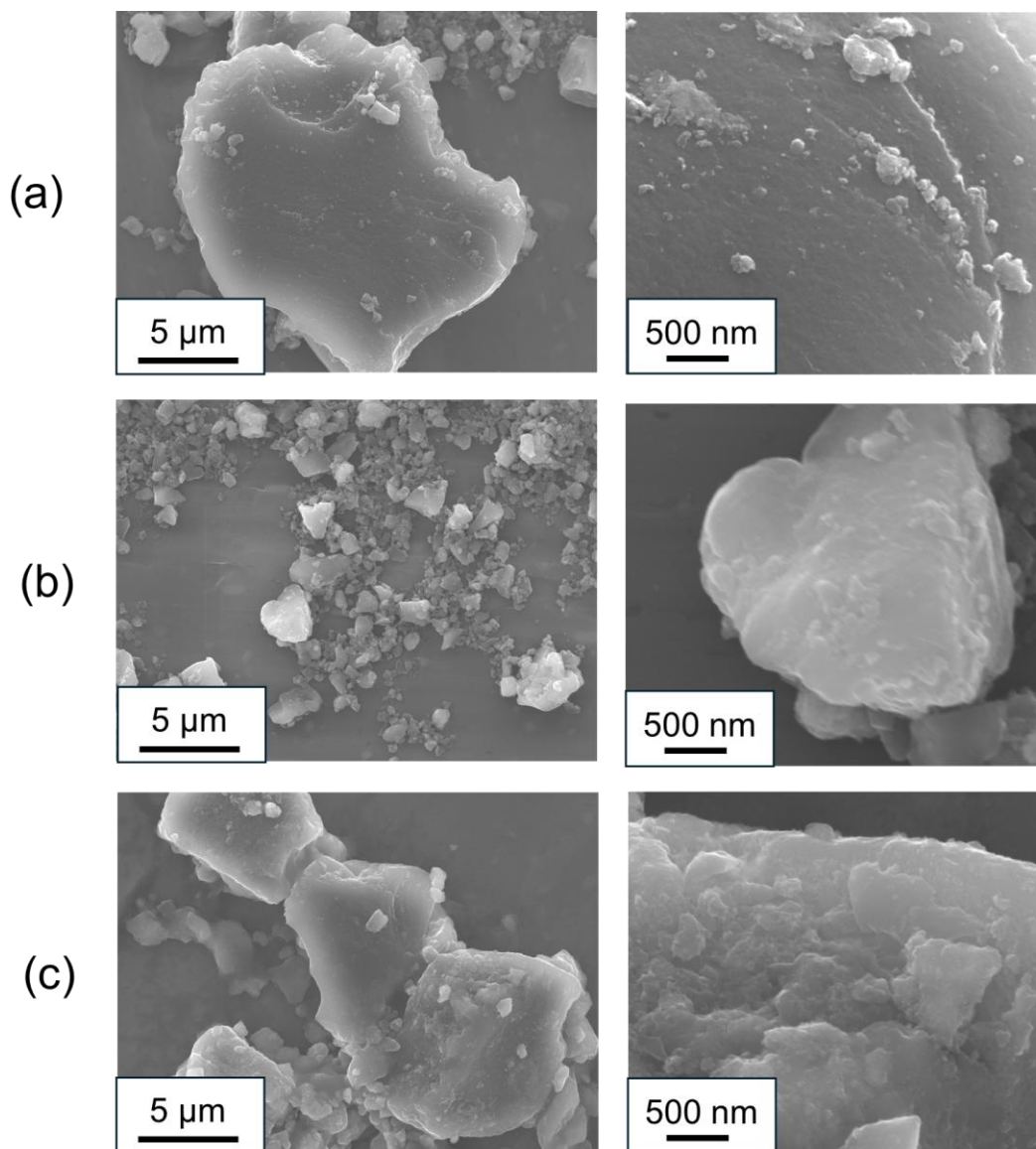


図 A3.2 各試料の SEM 像。(a) $P_{O_2} = 0 \text{ Pa}$, (b) $P_{O_2} = 300 \text{ Pa}$, (c) $P_{O_2} = 500 \text{ Pa}$ 。

左側が低倍率像、右側が高倍率像を示す。

A3.3 各試料の CV

各試料の CV を図 A3.3 に示す。CV 電流は、本研究で実施した共存酸素分圧条件の範囲では明確な差が無いことが観察された。

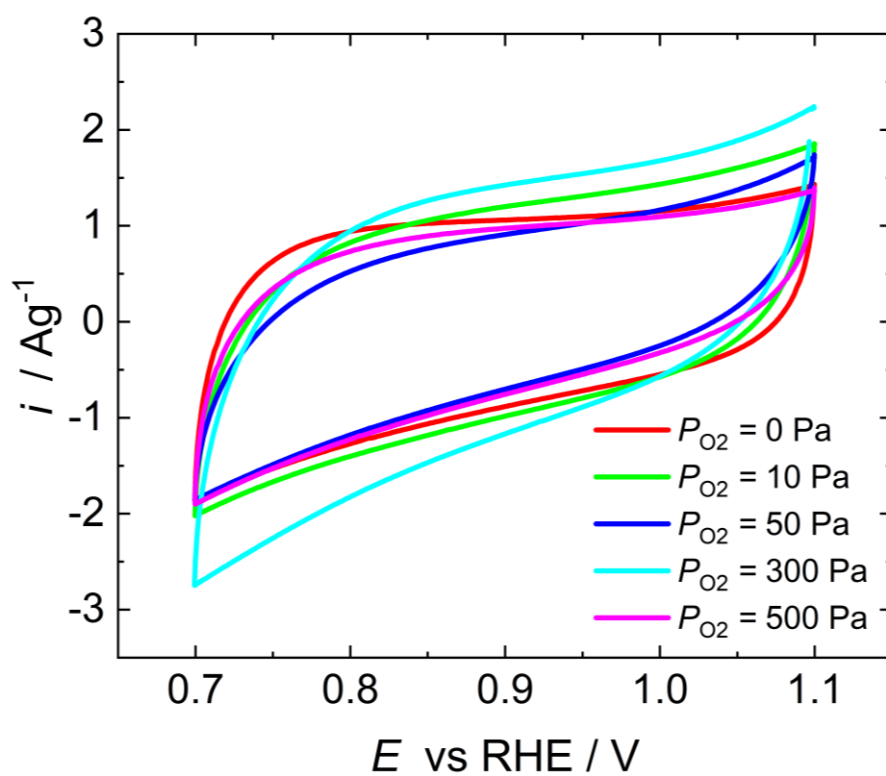


図 A3.3 各試料の CV

A3.4 各試料の Ti K 端 XANES スペクトル

各試料および標準試料の Ti K 端 XANES スペクトルを図 A3.4 に示す。各試料のスペクトルは、共存酸素分圧に対してほとんど変化しなかった。各試料のスペクトルはいずれの標準試料とも一致せず、4963 eV 付近にプレエッジピークが観察された。本研究で得られたスペクトルは、第 2 章の研究で測定した XANES スペクトルと類似していた。第 2 章で観察されたプレエッジピークは、錯体前駆体の熱分解が不完全であることに起因し、調製されたチタン酸窒化物の大部分は低配位数の中間体状態として存在していると考えた。本研究においても同様に、調製したチタン酸窒化物の大部分は低配位数の中間体状態として存在していると考ええる。

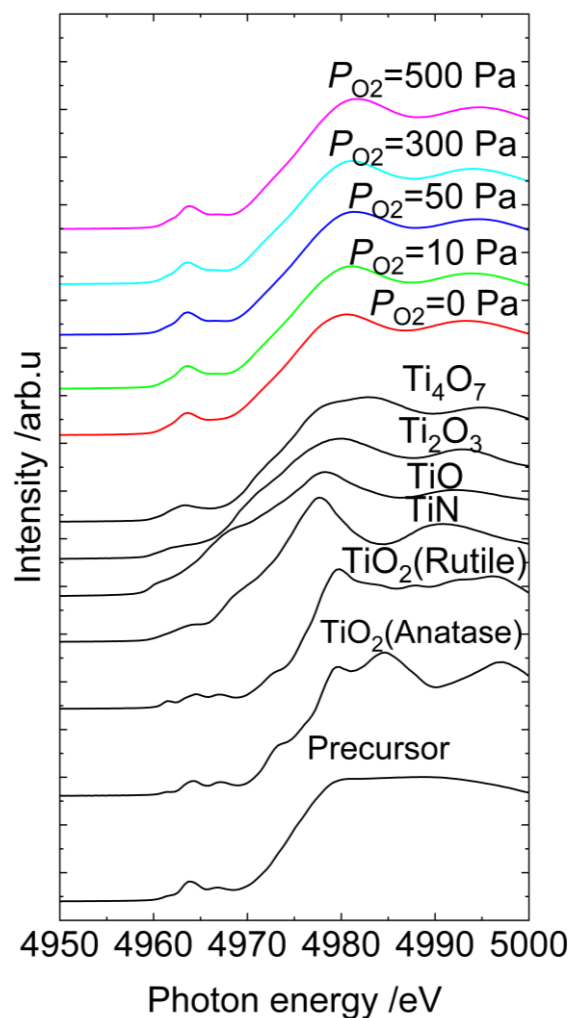


図 A3.4 各試料の Ti-K 端 XANES スペクトル

A3.5 各試料のラマンスペクトル

各試料の代表的なラマンスペクトルを図 A3.5 に示す。ラマンスペクトルの形状および I_D/I_G は共存酸素分圧に対してほとんど変化しなかった。

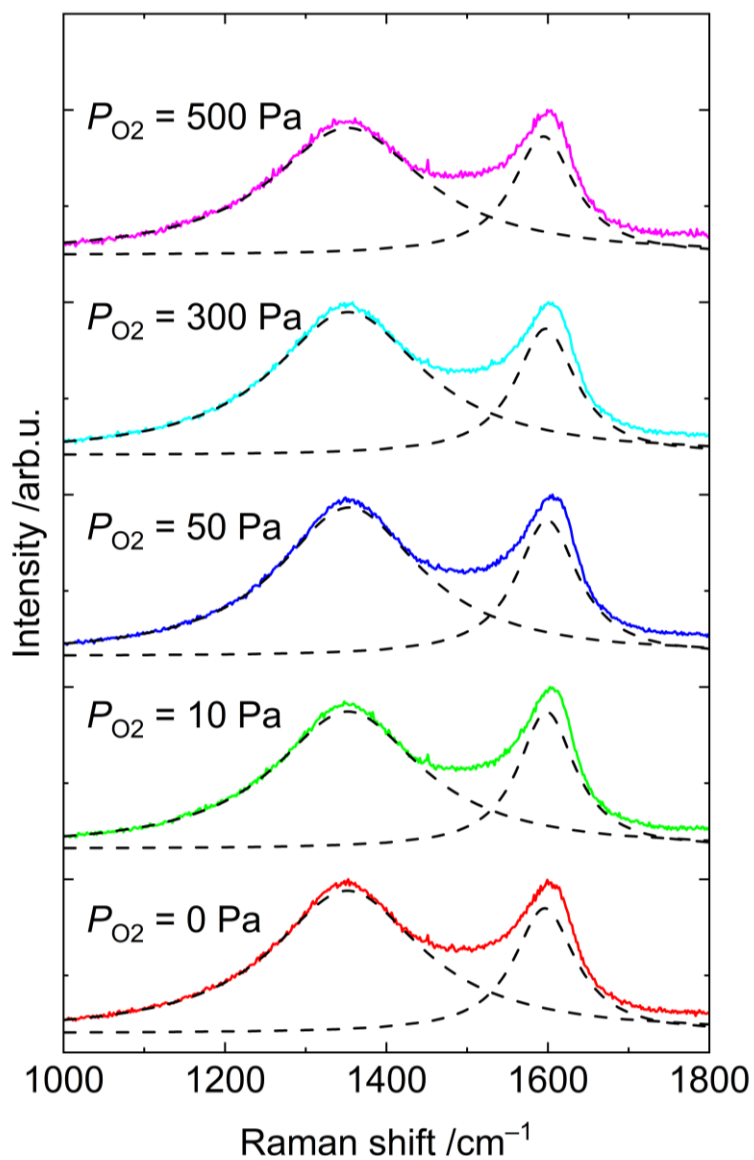
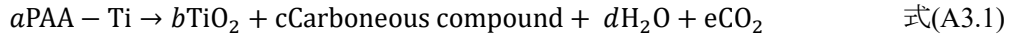


図 A3.5 各試料のラマンスペクトル

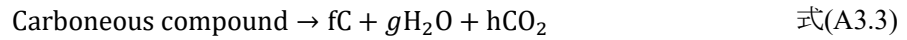
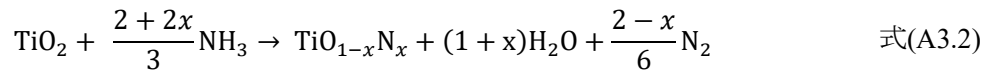
A3.6 チタン酸窒化物/カーボン残渣複合体の形成機構

本節では、ポリアクリル酸チタン錯体のアンモニア窒化を通じた、チタン酸窒化物/カーボン残渣複合体の形成機構について議論する。

熱処理過程において、ポリアクリル酸は 100°C～300°C において熱分解し、二酸化チタンナノ粒子とポリアクリル酸由来の有機カーボンを形成する(式(A3.1))。

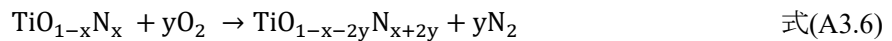


アンモニア雰囲気中に酸素を含まない場合、800°C において以下の反応が起こると考えられる(式(A3.2)～(3.4))。



式(A3.1)から生じた二酸化チタンは、アンモニアとの反応を通じて $\text{TiO}_{1-x}\text{N}_x$ に変化した(式(A3.2))[4,5]。Liu らは、1000°C 以下のアンモニア雰囲気では、 TiO_2 は直接立方晶 $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$ に変化すると報告している。式 A3.1 から生じた有機カーボンは、熱処理過程に更に分解が進み、最終的にはカーボン残渣に変化した(A3.3)。更に、アンモニアがカーボンの表面をエッチングすることで、表面粗さが増加した(A3.4)。以上に述べたようにして、ポリアクリル酸チタン錯体をアンモニア窒化する手法は、チタン酸化物中への窒素導入による活性点形成とカーボン残渣析出による電子伝導パス形成を両立できる。

次に、アンモニア雰囲気中に酸素を含む条件においては、次の反応も起こった(式(A3.5-3.7))。



一部のアンモニアとアンモニア雰囲気中の共存酸素は式(A3.5)に従い消費された。しかしながら、第3章で実施した共存酸素分圧条件は最大でも 500 Pa 程度であるため、アンモニア分圧の減少はほとんど無視できると考えられる。式(A3.5)から残存した酸素がチタン

酸窒化物の酸化(式(A3.6))およびカーボン残渣の酸化分解(式(A3.7))にそれぞれ寄与すると考えられり。また、アンモニア雰囲気中の共存酸素分圧が高い条件ほど、式(A3.6)および式(A3.7)は促進され则认为。結果として、アンモニア雰囲気中の共存酸素分圧の増加は、チタン酸窒化物の窒化度を広い範囲で变化させる一方で、カーボン残渣の酸化分解は少なかった。第3章で実施した条件の内、最も共存酸素分圧が高い条件($P_{O_2} = 500 \text{ Pa}$)で調製した試料においても、共存酸素分圧がゼロの条件で調製した試料と比較して、カーボン残渣の差は6 wt. %程度だった。したがって、アンモニア雰囲気中への共存酸素の添加は、カーボン残渣に悪影響を及ぼすことなく、チタン酸窒化物の窒化度を選択的に制御できる。

付録 A4 第 4 章の補足データ

A4.1 ポリアクリル酸ニオブ錯体を長時間熱処理した際の XRD パターンの変化

ポリアクリル酸ニオブ錯体を N_2 および NH_3/N_2 雰囲気下で 3 h 熱処理して得た試料の XRD パターンを図 A4.1 に示す。熱処理時間を 3 h に延長した場合、 N_2 処理試料では $t-Nb_2O_5$ に帰属する XRD パターンが観察された一方、 NH_3/N_2 処理試料では NbO_xN_y に帰属するパターンが観察された。この結果は、ポリアクリル酸ニオブ錯体に対しては 1 h の熱処理時間は、錯体を適度に分解するには不十分だったことを示している。

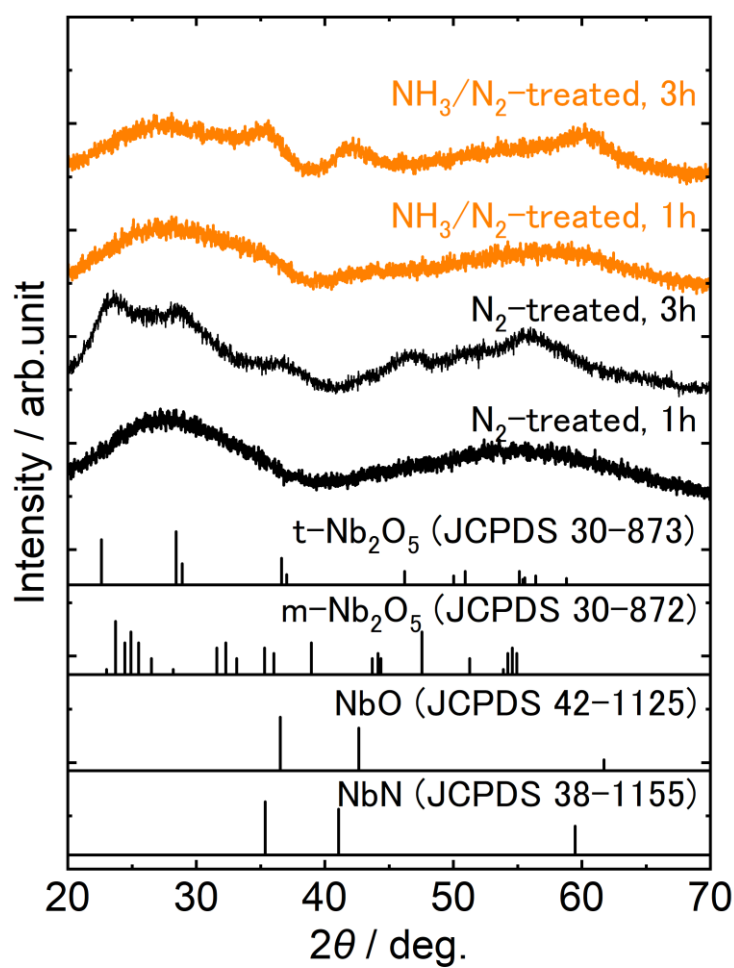
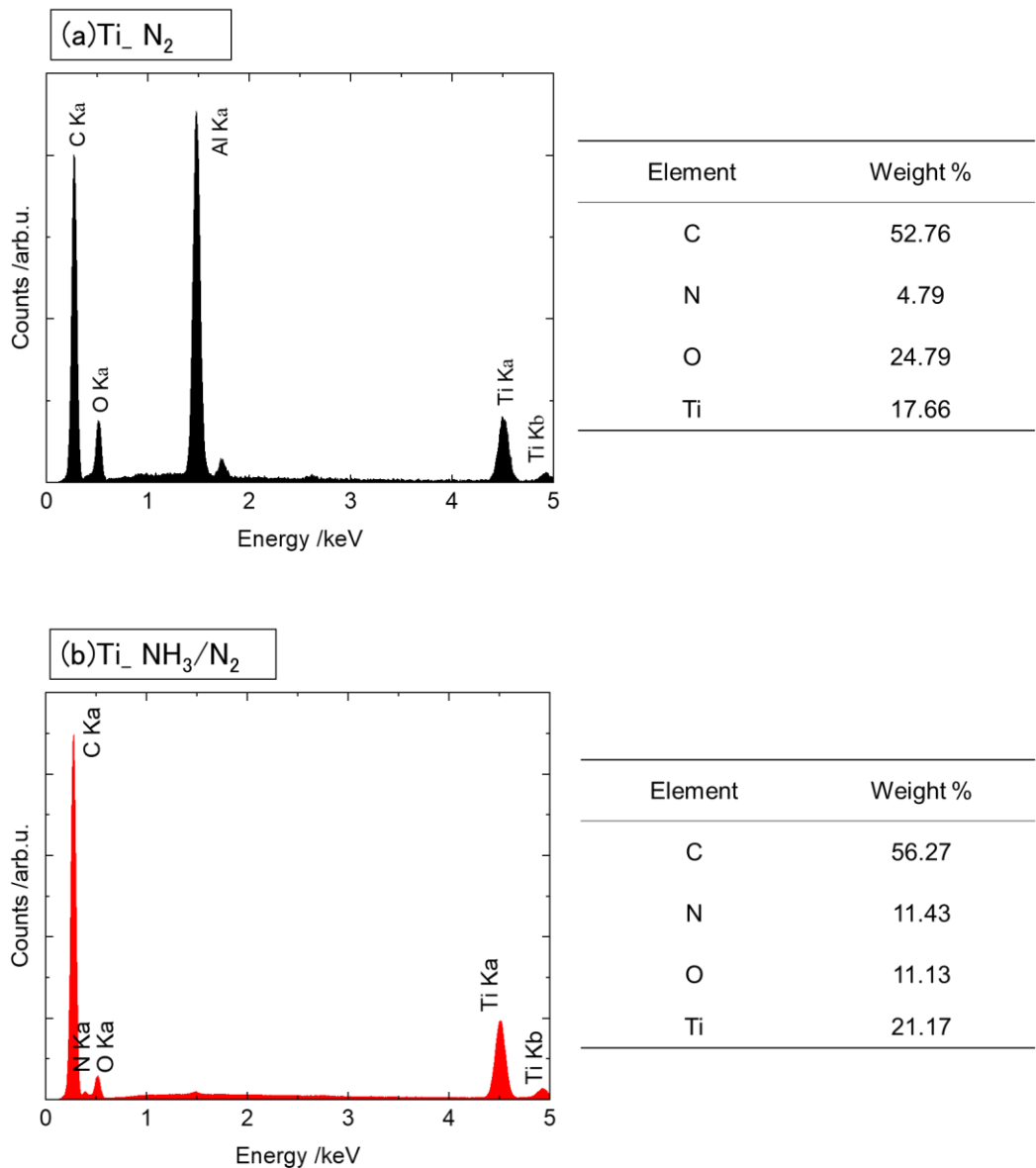


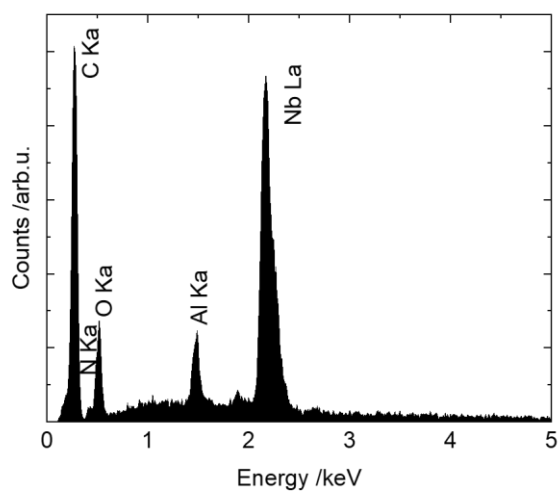
図 A4.1 ポリアクリル酸ニオブ錯体を長時間熱処理した試料の XRD パターン

A4.2 各試料の EDX 測定結果

各試料の元素組成を調査するため、SEM 観察中に EDX 点分析を行った結果を図 A4.2 に示す。分析結果に Al が検出されている要因は、試料観察時に Al 箔を基板として用いたためである。すべての金属系において、NH₃/N₂ 雰囲気下で熱処理した試料は、N₂ 雰囲気下で熱処理した試料よりも高い窒素割合を示した。また、化学量論比の観点から、窒素は金属酸化物相とカーボン残渣の両方に導入されていることが示された。Zr 系試料の場合、XRD 測定結果より、検出された窒素はすべてカーボン残渣によるものとする。

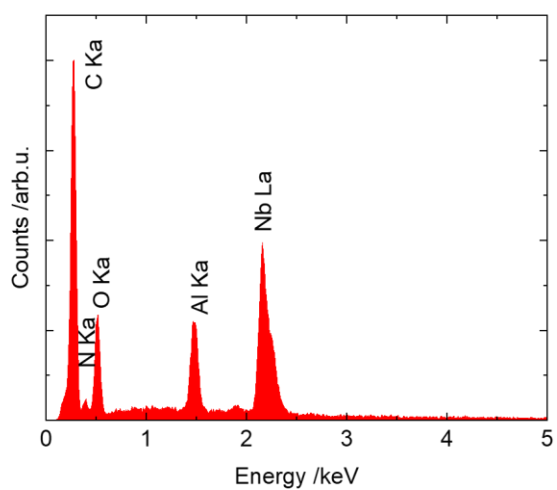


(c)Nb_ N₂



Element	Weight %
C	54.91
N	0.20
O	15.23
Nb	29.66

(d)Nb_ NH₃/N₂



Element	Weight %
C	49.18
N	11.80
O	20.55
Nb	18.47

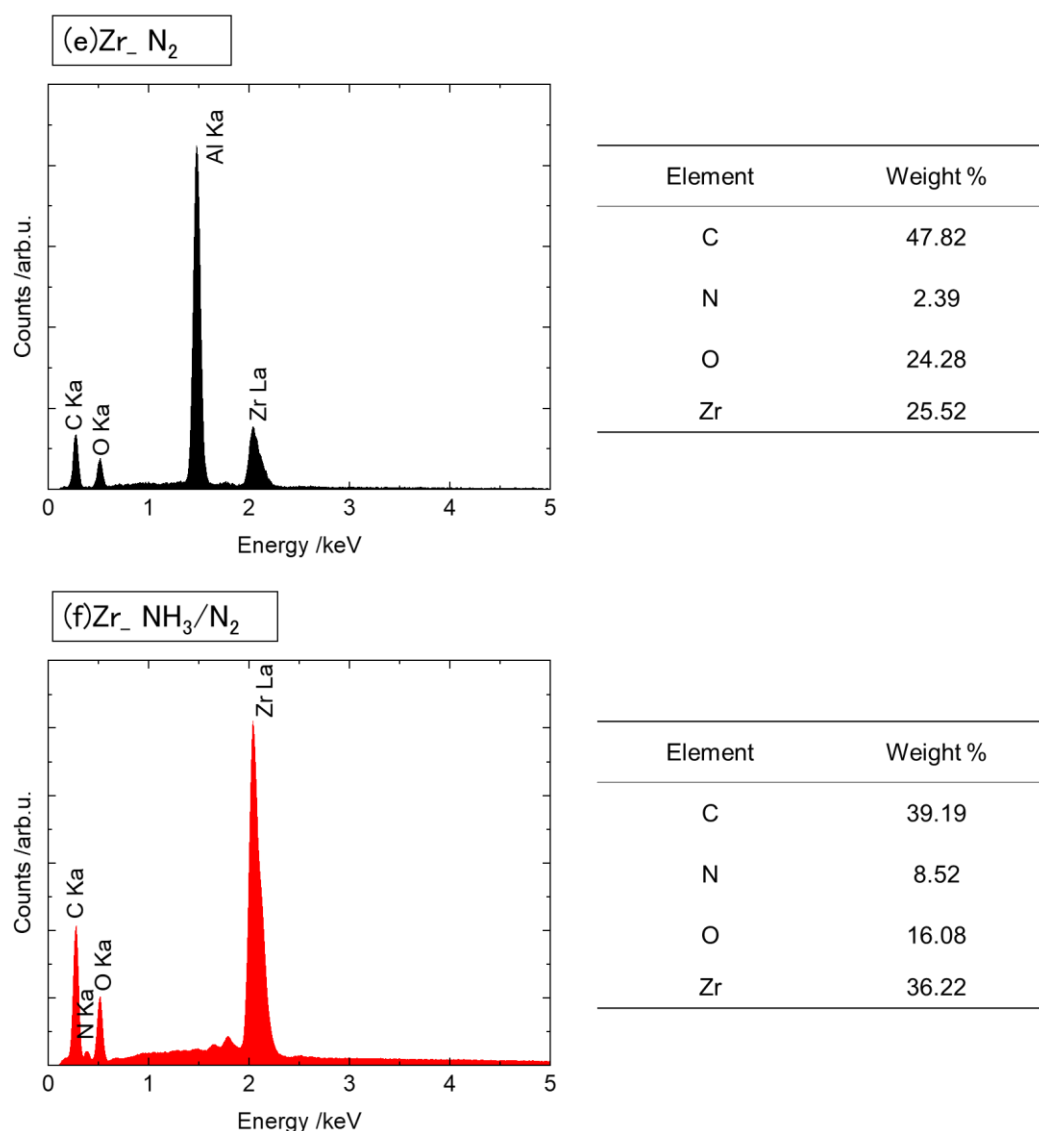


図 A4.2 各試料の EDX 測定結果。(a) ポリアクリル酸チタン錯体の N₂ 処理試料, (b) ポリアクリル酸チタン錯体の NH₃ 処理試料, (c) ポリアクリル酸ニオブ錯体の N₂ 処理試料, (d) ポリアクリル酸ニオブ錯体の NH₃ 処理試料, (e) ポリアクリル酸ジルコニウム錯体の N₂ 処理試料, (f) ポリアクリル酸ジルコニウム錯体の NH₃ 処理試料。

A4.3 Nb 系試料および Zr 系試料の SEM 観察結果

Nb 系試料および Zr 系試料の SEM 観察結果を図 A4.3 に示す。すべての試料において、数マイクロメートル程度の凝集体が観察された。Nb 系試料では、N₂ 処理試料と NH₃/N₂ 処理試料とで明確なモルフォロジーの差は観察されず、熱処理雰囲気はモルフォロジーにほとんど影響を与えなかったことが示された。Zr 系試料では、NH₃ 処理試料の観察時においてチャージアップした視野が観察され、電子伝導性に乏しいことが示唆された。

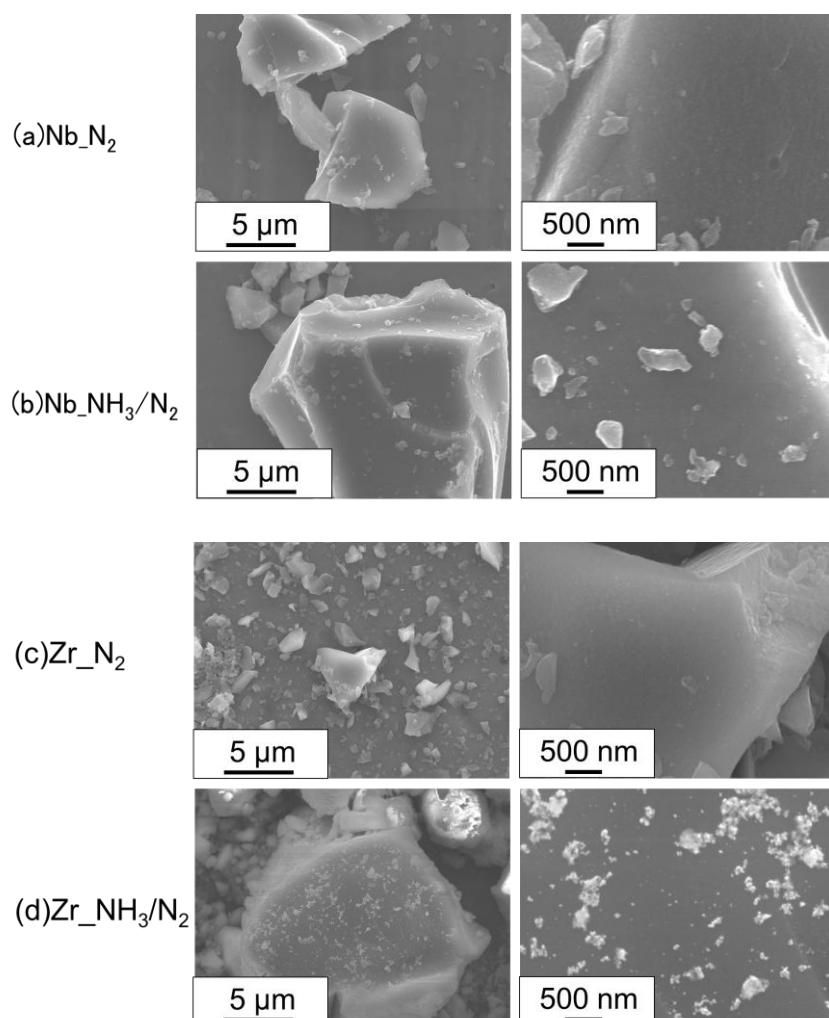


図 A4.3 各試料の SEM 像 (a) ポリアクリル酸ニオブ錯体の N₂ 処理試料, (b) ポリアクリル酸ニオブ錯体の NH₃ 処理試料, (c) ポリアクリル酸ジルコニウム錯体の N₂ 処理試料, (d) ポリアクリル酸ジルコニウム錯体の NH₃ 処理試料

A4.4 Ar 雰囲気下における各金属錯体の TG/DTA 測定結果

Ar 雰囲気下で測定した各金属錯体の TG/DTA カーブを図 A4.4 に示す。Ti 系錯体および Nb 系錯体は、緩やかな重量減少に吸熱ピークが伴う、類似した熱分解挙動を示した。Zr 系錯体は異なるプロファイルを示し、熱分解挙動が Ti 系錯体および Nb 系錯体とは異なることが示された。

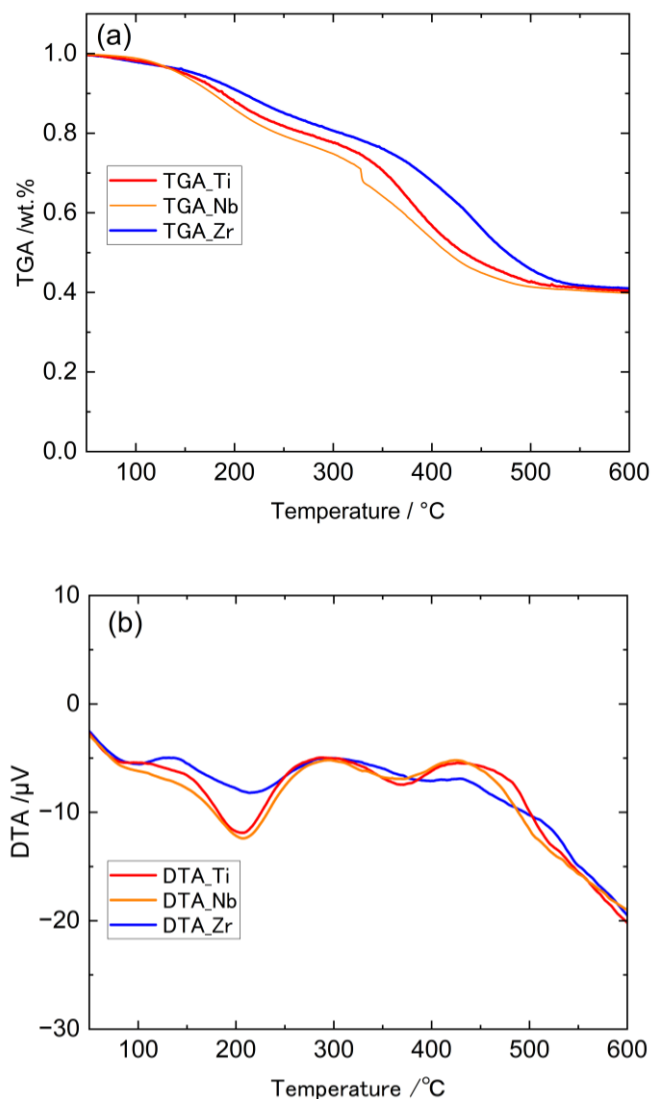


図 A4.4 Ar 雰囲気下における各金属錯体の(a)TGA カーブと(b)DTA カーブ

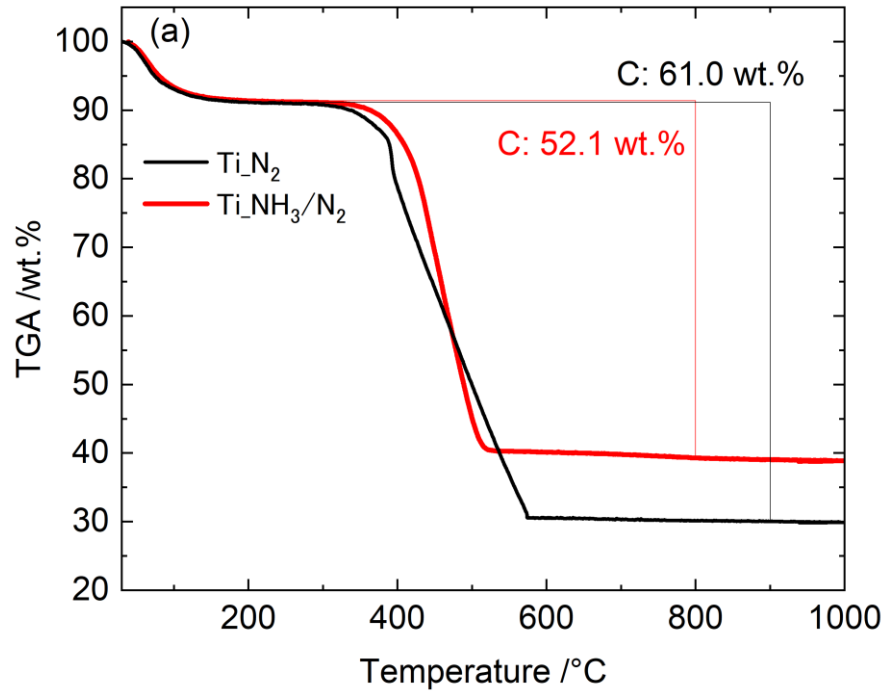
A4.5 熱処理後試料の TGA カーブおよびカーボン残渣量

熱処理後試料を大気雰囲気下で TG/DTA 測定を行った結果を図 A4.5 に示す。また、以下の式(A4.1)-式(4.3)にしたがって熱処理後試料中におけるカーボン原子と金属原子の比 (C/Me)を計算した。

$$\text{Ti - based sample : } \frac{\text{Amount of deposited carbon}}{\text{Atomic weight of carbon}} / \frac{(100 - \text{Amount of deposited carbon})}{\text{Atomic weight of TiO}_2} \quad \text{式(A4.1)}$$

$$\text{Nb - based sample : } \frac{\text{Amount of deposited carbon}}{\text{Atomic weight of carbon}} / \frac{(100 - \text{Amount of deposited carbon})}{\text{Atomic weight of Nb}_2\text{O}_5} \quad \text{式(A4.2)}$$

$$\text{Zr - based sample : } \frac{\text{Amount of deposited carbon}}{\text{Atomic weight of carbon}} / \frac{(100 - \text{Amount of deposited carbon})}{\text{Atomic weight of ZrO}_2} \quad \text{式(A4.3)}$$



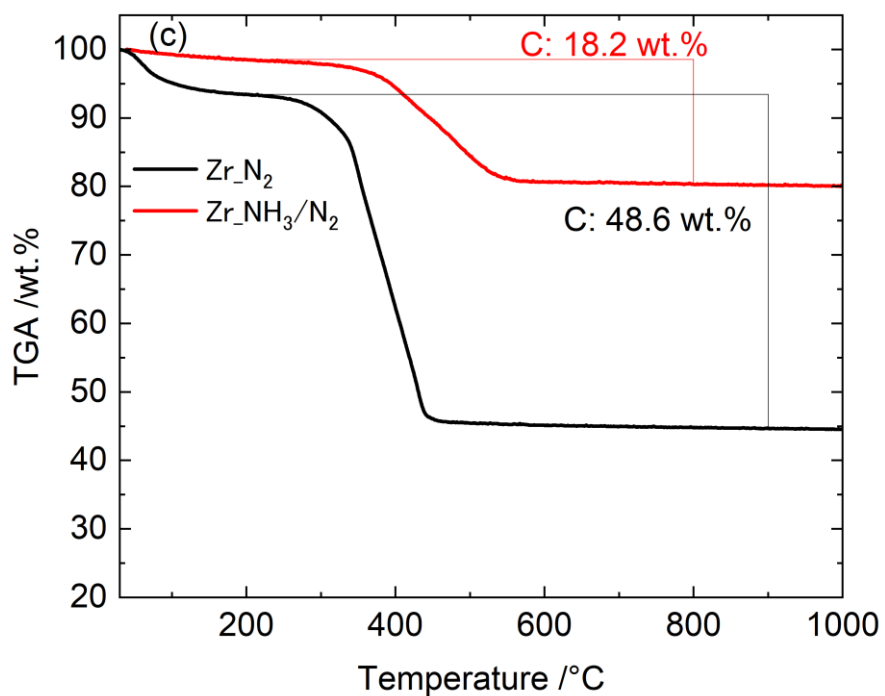
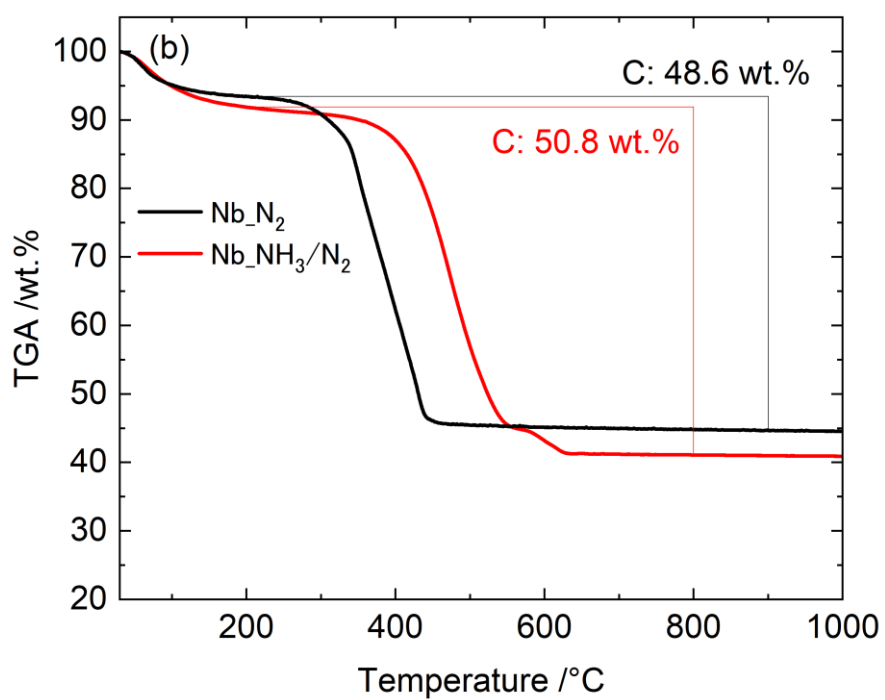
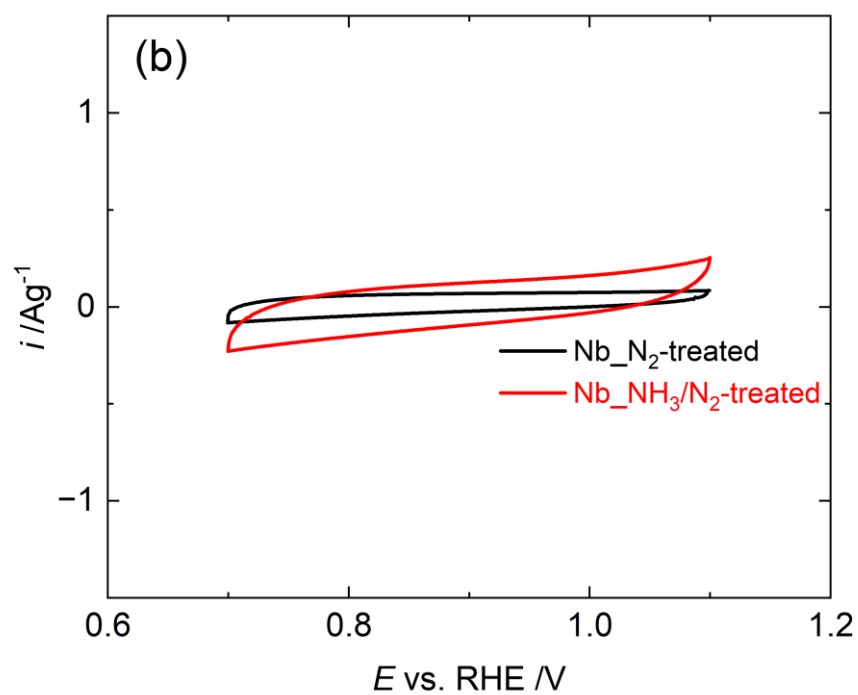
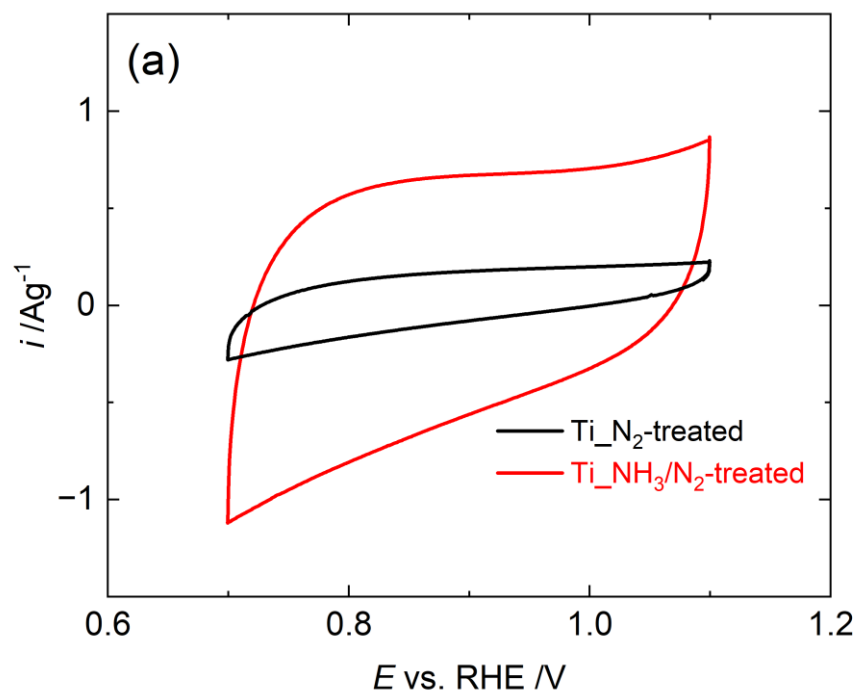


図 A4.5 大気雰囲気下で測定した(a)Ti 系, (b)Nb 系, (c)Zr 系試料の熱処理後試料の TG/DTA カーブ

A4.6 各熱処理後試料の CV

各熱処理後試料の CV を図 A4.6 に示す。



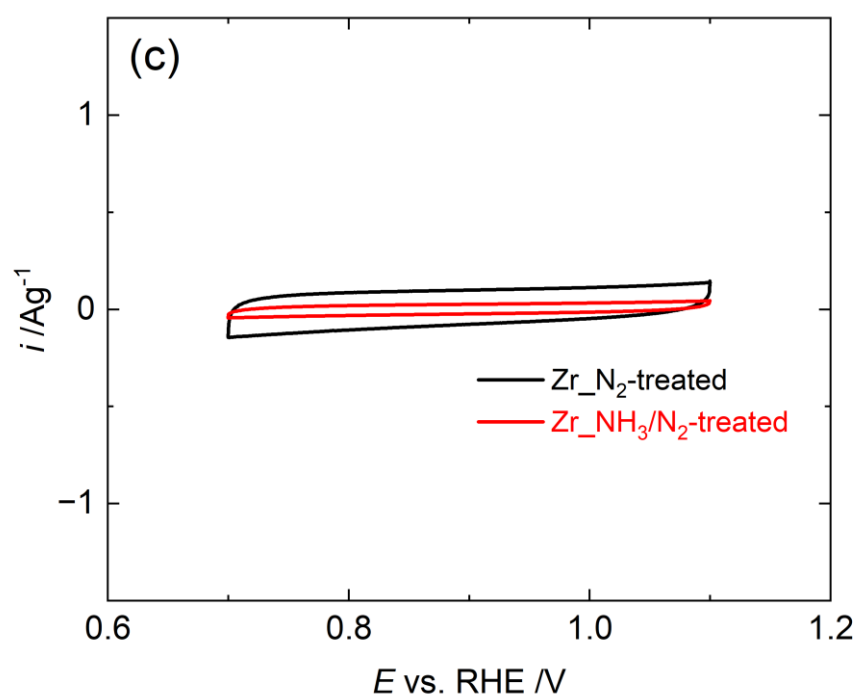


図 A4.6 (a)Ti 系, (b)Nb 系, (c)Zr 系試料の CV

付録 A5 第 5 章の補足データ

A5.1 触媒#4-1 の調製手順

A5.1.1 触媒前駆体合成手順

ポリアクリル酸の分子量を $MW_{PAA}=25000$ 、組成を $PAA : Ti : Nafion = 7 : 1 : 0.01$ としてポリアクリル酸チタン錯体を合成した。詳細な合成手順は付録 A1.1.1 に示す。

A5.1.2 アンモニア窒化条件

第 2 章で調製した触媒と同様のアンモニア窒化条件で触媒前駆体を熱処理した。熱処理温度は $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。詳細なアンモニア窒化条件は 2.2.2 に示す。

A5.2 触媒#4-2 の調製手順

A5.2.1 触媒前駆体合成手順

ポリアクリル酸の分子量を $MW_{PAA}=5000$ 、組成を $PAA : Ti : Nafion : AcFe = 7 : 1 : 0.01 : 0.1$ としてポリアクリル酸チタン錯体を合成した。詳細な合成手順は付録 A1.1.1 に示す。

A5.2.2 アンモニア窒化条件

熱処理炉にロータリーキルン炉を用いてアンモニア窒化を行った。触媒前駆体 400 mg を石英カートリッジに秤量し、ロータリーキルン炉に静置した。熱処理開始前に、炉内を N_2 で 15 分間パージした。その後、全流量 350 mLmin^{-1} で混合ガス ($NH_3/O_2/N_2 = 50\%/0.3\%/50\%$) を導入し、昇温速度 $800\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ で加熱を行った。処理中、炉芯管の回転速度は常に 10 rpm に維持した。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到達後、 1 h , 2 h , 3 h , 4 h , 5 h または 6 h 保持した。その後、ガス供給を停止し、 350 mLmin^{-1} の純 N_2 ガスを導入して炉冷した。室温まで冷却後、得られた生成物を乳鉢で粉砕して、材料評価および電気化学的特性評価を行った。

A5.3 触媒#4-3 の調製手順

A5.3.1 触媒前駆体合成手順

ポリアクリル酸の分子量を $MW_{PAA}=5000$ 、組成を $PAA : Ti : Nafion = 7 : 1 : 0.01$ としてポリアクリル酸チタン錯体を合成した。詳細な合成手順は付録 A1.1.1 に示す。

A5.3.2 アンモニア窒化条件

熱処理炉にロータリーキルン炉を用いてアンモニア窒化を行った。触媒前駆体 1000 mg を石英カートリッジに秤量し、ロータリーキルン炉に静置した。熱処理開始前に、炉内を N_2 で 15 分間パージした。その後、全流量 350 mLmin^{-1} で混合ガス ($NH_3/N_2 = 50\%/50\%$) を導入し、昇温速度 $800\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ で加熱を行った。処理中、炉芯管の回転速度は常に 10 rpm に維持した。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到達後、 1 h , 3 h または 5 h 保持した。その後、ガス供給を停止し、

350 mLmin⁻¹ の純 N₂ ガスを導入して炉冷した。室温まで冷却後、得られた生成物を乳鉢で粉砕して、材料評価および電気化学的特性評価を行った。

A5. 4 触媒#4-4 の調製手順

A5. 4. 1 触媒前駆体合成手順

ポリアクリル酸の分子量を MW_{PAA}=5000、組成を PAA : Ti : Nafion = 7 : 1 : 0.01 としてポリアクリル酸チタン錯体を合成した。詳細な合成手順は付録 A1.1.1 に示す。

A5. 4. 2 アンモニア窒化条件

ロータリーキルン炉を用いてアンモニア窒化を行った。触媒前駆体 1000 mg を石英カートリッジに秤量し、ロータリーキルン炉に静置した。熱処理開始前に、炉内を N₂ で 15 分間パージした。その後、全流量 350 mLmin⁻¹ で混合ガス (NH₃/N₂ = 50%/50%) を導入し、昇温速度 900 °C h⁻¹ で加熱を行った。処理中、炉芯管の回転速度は常に 10 rpm に維持した。900 °C 到達後、1 h または 3 h 保持した。その後、ガス供給を停止し、350 mLmin⁻¹ の純 N₂ ガスを導入して炉冷した。室温まで冷却後、得られた生成物を乳鉢で粉砕して、材料評価および電気化学的特性評価を行った。

A5. 5 触媒#4-5 の調製手順

A5. 5. 1 触媒前駆体合成手順

ポリアクリル酸の分子量を MW_{PAA}=5000、組成を PAA : Ti : Nafion = 7 : 1 : 0.01 としてポリアクリル酸チタン錯体を合成した。詳細な合成手順は付録 A1.1.1 に示す。

A5. 5. 2 アンモニア窒化条件

熱処理炉にロータリーキルン炉を用いてアンモニア窒化を行った。触媒前駆体 1000 mg を石英カートリッジに秤量し、ロータリーキルン炉に静置した。熱処理開始前に、炉内を N₂ で 15 分間パージした。その後、全流量 350 mLmin⁻¹ で混合ガス (NH₃/O₂/N₂ = 50%/1%/50%) を導入し、昇温速度 800 °C h⁻¹ で加熱を行った。処理中、炉芯管の回転速度は常に 10 rpm に維持した。800 °C 到達後、3 h 保持した。その後、ガス供給を停止し、350 mLmin⁻¹ の純 N₂ ガスを導入して炉冷した。室温まで冷却後、得られた生成物を乳鉢で粉砕して、材料評価および電気化学的特性評価を行った。

A5. 6 触媒#4-6 の調製手順

A5. 6. 1 触媒前駆体合成手順

ポリアクリル酸の分子量を MW_{PAA}=5000、組成を PAA : Ti : Nafion = 7 : 1 : 0.01 としてポリアクリル酸チタン錯体を合成した。詳細な合成手順は付録 A1.1.1 に示す。

A5.6.2 アンモニア窒化条件

管状炉を用いてアンモニア窒化を行った。ポリアクリル酸チタン錯体 (300 mg) をアルミナボート (SSA-H#5, ニッカトール株式会社) 上に載せ、これを管状炉内に静置した。その後、管状炉内を窒素ガスでパージした。炉の温度を $200\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ の昇温速度で上昇させ、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ に達するまで混合ガス ($\text{NH}_3/\text{N}_2 = 50\%/50\%$) を 350 mLmin^{-1} で流通させながら加熱した。目標温度到達後は、同温度で 1 時間熱処理を継続した。その後加熱を停止し、試料を室温まで炉冷した。冷却開始から 1 時間後、管状炉内を窒素ガスで置換した。冷却完了後、得られた試料を乳鉢で粉碎し、粉末状試料を得た。

A5.7 触媒#4-7 の調製手順

A5.7.1 触媒前駆体合成手順

ポリアクリル酸の分子量を $\text{MW}_{\text{PAA}}=25000$ 、組成を $\text{PAA}:\text{Ti}:\text{Nafion} = 7:1:0.01$ としてポリアクリル酸チタン錯体を合成した。詳細な合成手順は付録 A1.1.1 に示す。

A5.7.2 アンモニア窒化条件

ロータリーキルン炉を用いてアンモニア窒化を行った。触媒前駆体 1000 mg を石英カートリッジに秤量し、ロータリーキルン炉に静置した。熱処理開始前に、炉内を N_2 で 15 分間パージした。その後、全流量 350 mLmin^{-1} で混合ガス ($\text{NH}_3/\text{N}_2 = 50\%/50\%$) を導入し、昇温速度 $800\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ で加熱を行った。処理中、炉芯管の回転速度は常に 10 rpm に維持した。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到達後、1 h 保持した。その後、ガス供給を停止し、 350 mLmin^{-1} の純 N_2 ガスを導入して炉冷した。室温まで冷却後、得られた生成物を乳鉢で粉碎して、材料評価および電気化学的特性評価を行った。

A5.8 炉芯管材料およびガス流量が材料構造に及ぼす影響

Benes らは、 1400 K ($1137\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以下ではアルミナ管と石英管とで管炉壁面におけるアンモニアガスの分解性にほとんど差が無いと報告している[6]。また Rönby らは、管炉内を流れるアンモニアガスの自発的な分解速度は $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ において $0.2\%/s$ 程度と報告している[7]。本研究で $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ におけるアンモニアの分解速度が同様と仮定して、アンモニアガスの試料到達時の濃度を式(A5.8)から計算すると、管状炉で 97%、ロータリーキルン炉で 94% 程度とほぼ同等の値になる。したがって、管状炉とロータリーキルン炉とで、試料に到達時のアンモニアガスの濃度差は同等と考えられ、炉芯管材質やガス流量が材料構造に与える影響は小さいと考える。

$$\left(\begin{array}{c} \text{アンモニアガスの} \\ \text{試料到達時の} \\ \text{濃度} \end{array} \right) = 100 - \left(\begin{array}{c} \text{アンモニアガスの} \\ \text{炉内導入後から} \\ \text{試料に到達するまでの分解量} \end{array} \right)$$

$$= 100 - \frac{(\text{炉口} - \text{試料間距離})}{(\text{ガス流速})} \times (\text{分解速度}) \quad \text{式(A5.8)}$$

A5.9 電気二重層容量 C_{dl} とカーボン残渣量の関係

電気二重層容量 C_{dl} とカーボン残渣量の関係を図 A5.1 に示す。電気二重層容量 C_{dl} とカーボン残渣量の間に明確な関係は観察されなかった。

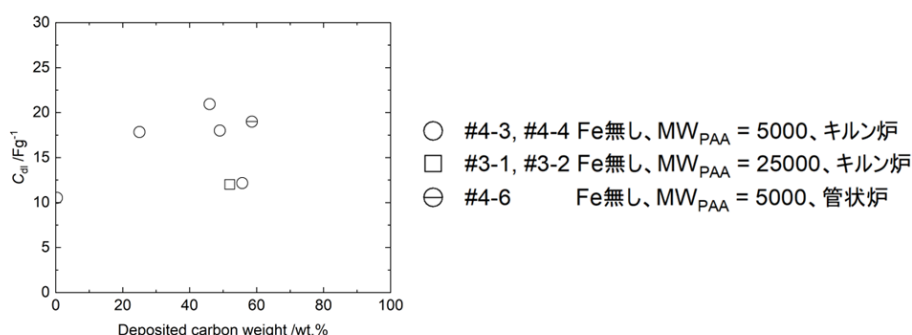


図 A5.1 電気二重層容量 C_{dl} とカーボン残渣量の関係

A5.10 ORR 電流密度 $i_{ORR@0.50V}$ と電気二重層容量 C_{dl} および開回路電位 E_{rest} の関係

ORR 電流密度 $i_{ORR@0.50V}$ と電気二重層容量 C_{dl} の関係を図 5.12 に示す。また、括弧内に開回路電位 E_{rest} の値を示す。 C_{dl} が大きい試料は線形的に高い i_{ORR} を示す傾向があったが、同等の C_{dl} を持つ試料でも E_{rest} が高い試料は線形関係から外れた高い i_{ORR} を示した。

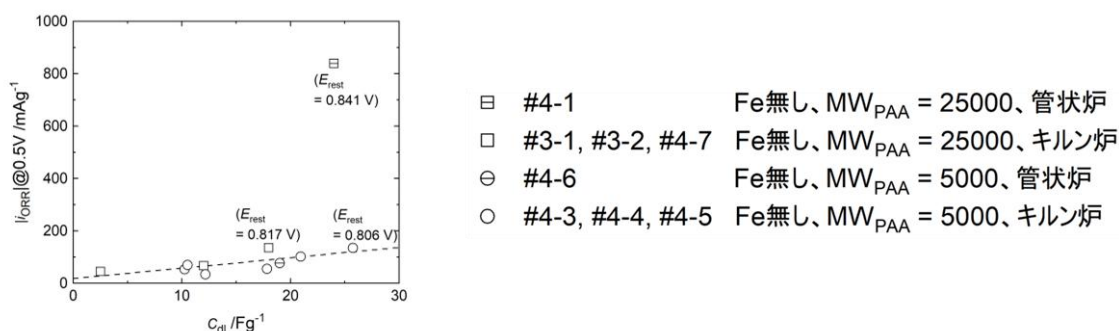


図 A5.2 ORR 電流密度 $i_{\text{ORR@0.5V}}$ と
電気二重層容量 C_{dl} および開回路電位 E_{rest} の関係

参考文献

- [1] M. Newville, it IFEFFIT: interactive XAFS analysis and it FEFF fitting, Journal of Synchrotron Radiation 8 (2001) 322–324. <https://doi.org/10.1107/S0909049500016964>.
- [2] B. Ravel, M. Newville, it ATHENA, it ARTEMIS, it HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using it IFEFFIT, Journal of Synchrotron Radiation 12 (2005) 537–541. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>.
- [3] 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, K. Ota, Emergence of Oxygen Reduction Activity in Zirconium Oxide-Based Compounds in Acidic Media: Creation of Active Sites for the Oxygen Reduction Reaction, J. Phys. Chem. C 123 (2019) 18150–18159. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02393>.
- [4] Y. Liu, Y. Wang, Y. Zhang, Z. You, X. Lv, Mechanism on reduction and nitridation of micrometer-sized titania with ammonia gas, Journal of the American Ceramic Society 103 (2020) 3905–3916. <https://doi.org/10.1111/jace.17067>.
- [5] H.-P. Gou, G.-H. Zhang, K.-C. Chou, Phase evolution and reaction mechanism during reduction–nitridation process of titanium dioxide with ammonia, Journal of Materials Science 52 (2017) 1255–1264. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0420-8>.
- [6] M. Benés, G. Pozo, M. Abián, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Experimental Study of the Pyrolysis of NH₃ under Flow Reactor Conditions, Energy Fuels 35 (2021) 7193–7200. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03387>.
- [7] K. Rönby, H. Pedersen, L. Ojamäe, Kinetic modeling of ammonia decomposition at chemical vapor deposition conditions, Journal of Vacuum Science & Technology A 38 (2020) 050402. <https://doi.org/10.1116/6.0000369>.