

# 固体高分子形燃料電池用非白金カソード触媒としてのチタン系酸化物触媒の酸素還元活性に前駆体有機配位子が与える影響

## Effect of Organic Ligands in Precursors on Oxygen Reduction Activity of Titanium-oxide Based Catalysts as Non-Platinum Cathodes for PEFCs

竹内 悠<sup>\*1</sup>、松澤 幸一<sup>\*2</sup>、渡辺 啓太<sup>\*1</sup>、永井 崇昭<sup>\*3</sup>、門田 隆二<sup>\*3</sup>、石原 顕光<sup>\*3</sup>

Yuu Takeuchi<sup>\*1</sup>, Koichi Matsuzawa<sup>\*2</sup>, Keita Watanabe<sup>\*1</sup>, Takaaki Nagai<sup>\*3</sup>, Ryuji Monden<sup>\*3</sup>, Akimitsu Ishihara<sup>\*3</sup>

<sup>\*1</sup>横浜国立大学 大学院理工学府 化学・生命系理工学専攻

Department of Chemistry, Chemical Engineering and Life Science, Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University

<sup>\*2</sup>横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門

Division of Materials Science and Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Yokohama National University

<sup>\*3</sup>横浜国立大学 先端科学高等研究院 先進化学エネルギー研究センター

Advanced Chemical Energy Research Center, Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University

**Abstract** : The effect of organic ligands in precursors on activity of oxygen reduction reaction (ORR) of titanium-oxide based cathodes was investigated. The catalysts were prepared from the precursors with different organic ligands with heat-treatment under low oxygen partial pressure. We found that the presence of nitrogen in the ligands was essential to have high ORR activity. The deposited carbon could form sufficient electron conduction path in all catalysts. The catalyst prepared using pyrazinecarboxylic acid as ligand containing nitrogen showed highest ORR activity because the content of the oxides containing nitrogen in the catalyst was largest.

**Key Words** : Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Oxygen Reduction Reaction (ORR), Titanium oxides, Organic ligand, Pyrazinecarboxylic acid-titanium complexes

## 1. はじめに

我々は、これまでに固体高分子形燃料電池の白金代替カソード触媒として、酸化物触媒の研究を行ってきた<sup>1)</sup>。特に、4族遷移金属 (Ti, Zr) を中心金属としたオキシフタロシアニンやテトラピラジノポルフィラジンなどの有機金属錯体を前駆体を用いて、低酸素雰囲気下で熱処理した酸化物触媒が、酸性溶液中で高い酸素還元反応 (ORR) の活性を持つことを報告してきた<sup>2), 3)</sup>。さらに最近、ピラジンカルボン酸を有機配位子とした前駆体を合成し、鉄を微量添加した Zr 酸化物触媒が、0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中で、Zr 酸化物系触媒では最高活性の ORR 開始電位である 0.917V (可逆水素電極基準) を示すことを報告した<sup>4)</sup>。高い ORR 活性を示す酸化物触媒は、前駆体に窒素を含んだ有機錯体を用いており、活性サイト形成に窒素が影響していることは間違いない<sup>2), 3)</sup>。ピラジンカルボン酸は、芳香環に窒素を含有し、Zr と強く配位した錯体を形成するため、ORR 活性サイトの形成に有利であったと考えられる。しかし、

前駆体の合成に用いた有機配位子が、熱処理後の酸化物触媒の物性や ORR 活性に与える影響は調べられていない。そこで本研究では、図 1 に示す種々の有機配位子を用いてチタン有機錯体を前駆体として合成し、低酸素分圧下での熱処理を行って作製した触媒の ORR 活性及び物性に、有機配位子が及ぼす影響を調べた。

有機配位子は、主に、触媒酸化物への窒素含有と熱処理時に析出するカーボンに影響すると推定される。析出カーボンは、配位子の分子鎖の長さが大きく影響する。そこで、窒素含有の有無に加えて、配位子の分子量の影響も検討した。分子量の小さな低分子系配位子として、窒素を含まない安息香酸、窒素を含む、グリシン、2-ピラジンカルボン酸、2-ピラジンカルボン酸を選んだ。いずれも配位子としての基本骨格構造となるカルボン酸基-窒素原子-金属種が配位した錯体構造を作りやすい<sup>5)</sup>。また、分子量の大きな高分子系配位子として、窒素を含まないポリアクリル酸と窒素を含むポリビニルピロリドンを用いた前駆体錯体も調製した。

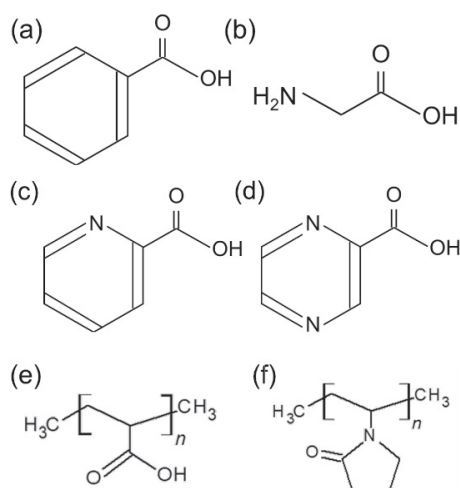


図1 前駆体の合成に用いた有機配位子：(a)安息香酸、(b)グリシン、(c)2-ピリジンカルボン酸、(d)2-ピラジンカルボン酸、(e)ポリアクリル酸、(f)ポリビニルピロリドン

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

## 2. 実験方法

### 2.1 触媒作製法

安息香酸 0.976 g (8 mmol)、グリシン 0.601 g (8 mmol)、2-ピリジンカルボン酸 0.985 g (8 mmol)、2-ピラジンカルボン酸 0.993 g (8 mmol) を、それぞれ混合溶媒 ( $\text{H}_2\text{O}$ : 23  $\text{cm}^3$ 、エタノール: 27  $\text{cm}^3$ 、酢酸: 32  $\text{cm}^3$ 、および 5 wt% Nafion<sup>®</sup>: 0.1  $\text{cm}^3$ ) へ添加し溶解させたのち、酢酸鉄 (II) 0.035 g (0.2 mmol) を加え 6 時間攪拌し、混合溶液 A を調製した。また、アセチルアセトン 1.8  $\text{cm}^3$  にチタンイソプロポキシド 0.592  $\text{cm}^3$  (2 mmol) を添加したのち、酢酸 2.168  $\text{cm}^3$  を混合したチタンイソプロポキシド / アセチルアセトン / 酢酸溶液 4.56  $\text{cm}^3$  (以下、混合溶液 B) を調製した。混合溶液 B は、Ti 源と配位子の物質量比が Ti : 配位子 = 1 : 4 となるように、混合溶液 A へ滴下し、1 晩攪拌を行い、ホモジナイザーで 30 分間振盪したのち、エバポレータで溶媒を濃縮・真空乾燥することで、低分子系前駆体粉末を合成した。

上記方法と同様に、10% ポリアクリル酸 (平均分子量 25000) 水溶液 20  $\text{cm}^3$  (モノマー当たりの物質量: 28 mmol) または 10% ポリビニルピロリドン (平均分子量 10000) 水溶液 20  $\text{cm}^3$  (モノマー当たりの物質量: 18 mmol) と、エタノール 40  $\text{cm}^3$ 、酢酸 20  $\text{cm}^3$ 、5 wt% Nafion<sup>®</sup> 0.1  $\text{cm}^3$  からなる混合溶媒に酢酸鉄 (II) 0.035 g (0.2 mmol) を加えた混合溶液 A' に、上記と同量の混合溶液 B を加えた。また、Ti : 配位子 = 1 : 14 (ポリアクリル酸) または 1 : 9 (ポリビニルピロリドン) となるように、

低分子配位子の場合よりも高分子配位子が Ti 源に比べて過剰となる条件で、高分子系前駆体粉末を合成した。これは Ti-配位子間での錯体形成を優先させるためである。

前駆体粉末を、回転式ロータリーキルン電気炉にて Ar ベース 0.78%  $\text{H}_2$  + 0.08%  $\text{O}_2$  の焼成雰囲気、250 °C へ昇温後 1 時間保持、580 °C へ昇温後 2 時間保持、800 °C へ昇温後 1 時間保持し、酸化粉末触媒を作製した。昇温速度は 10 °C  $\text{min}^{-1}$  とした。安息香酸、グリシン、2-ピリジンカルボン酸、2-ピラジンカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドンを前駆体の配位子とした触媒をそれぞれ、Ba、Gly、Pyca、Pzca、PAA、PVP と表記する。

### 2.2 電気化学測定法

電気化学測定は、3 電極式セルを用いて行った。作用極は、グラッシーカーボン (GC) 電極上に触媒インクを塗布・乾燥させて、作用極を作製した。溶液は、0.5 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、30 ± 0.5 °C で参照極には可逆水素電極 (RHE)、対極にカーボン板、酸素あるいは窒素脱気したセルで測定を行った。ORR 活性評価前処理として、酸素雰囲気中、0.05 ~ 1.2 V の範囲で、200  $\text{mV s}^{-1}$ 、300 サイクルの Cyclic Voltammetry を行った。ORR 活性は、5  $\text{mV s}^{-1}$  で、酸素・窒素雰囲気中 0.05 ~ 1.2 V の範囲で測定した Slow Scan Voltammetry を用いて、酸素雰囲気での電流密度から窒素雰囲気での電流密度を差し引いた値を、触媒担持量で規格化した (このときの電流密度を  $i_{\text{ORR}}$  と表記)。なお、ORR 活性評価の指標として、 $|i_{\text{ORR}}| = 10 \text{ mA g}_{\text{cat}}^{-1}$  のときの電位を ORR 開始電位 ( $E_{\text{ORR}}$ ) と定めた。

### 2.3 キャラクターゼーション

得られた酸化触媒の分析には、粉末 X 線回折測定 (XRD: Ultima IV, Rigaku Co. Ltd.,  $\text{Cu K } \alpha$ )、ラマン分光分析装置 (in Via Reflex, Renishaw. Co. Ltd.,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ )、示差熱重量分析装置 (TG-DTA, TG-8120, Rigaku Co. Ltd.) を用いた。さらに、触媒全体の窒素含有量を調べるため、CHN 元素分析 (Unicube, Elementar Co. Ltd.) を行った。触媒の導電率を、粉体抵抗測定装置 (三菱ケミカルアナリテック、MCP-PD51) を用いて測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 酸化触媒の ORR 活性

図 2 に、前駆体配位子の異なる触媒の ORR 分極曲線を示した。前駆体合成に用いる配位子によって  $E_{\text{ORR}}$  は顕著に異なっていることが分かる。最も高い  $E_{\text{ORR}}$  が得られたのは、Pzca で、約 0.86 V vs. RHE であった。次いで Gly

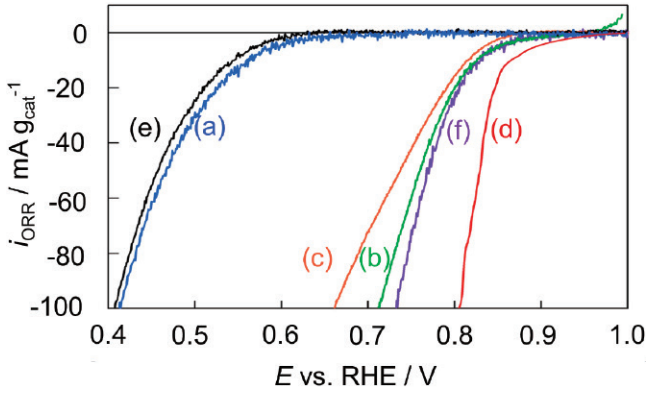


図2 ORR電流密度を触媒重量当たりで規格化したチタン酸化物触媒の酸素還元活性 (a) Ba、(b) Gly、(c) Pyca、(d) Pzca、(e) PAAおよび(f) PVP

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

と PVP がほぼ同程度の約 0.83V、Pyca が約 0.80V とわずかに低くなった。最も低活性であった Ba と PAA は、0.54V を示した。この原因を、触媒中に含まれる酸化物・析出カーボンにそれぞれ注目して、以下の節で検討した。

### 3.2 酸化物触媒の結晶性

図3に、各触媒のX線回折パターンを示す。いずれの触媒も、主な結晶相は酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) であった。PAA や Gly では S/N 比が低く、ピーク形状がややブロードであり、結晶成長が十分に進行していないように思われる。一方、Ba、Pyca、Pzca や PVP では、結晶性の高い Anatase 相 (ICSD No.94566) が確認された。特に Ba と Pzca では、Anatase だけでなく、Rutile 相 (ICSD No.9161) や Brookite 相 (ICSD No.76486) の形成も確認された。Gly は低分子配位子であるが結晶性に乏しく、逆に PVP は高分子配位子であるが、結晶成長している。このように結晶性に低分子配位子と高分子配位子との相関は見られず、また、結晶性や結晶相と ORR 活性との相関も明確ではない。しかしながら、配位子が結晶性や結晶相に大きな影響を及ぼすことが本研究ではじめて見出された。一方で、TiO<sub>2</sub> 系触媒の結晶相に関しては、Brookite 相類似構造や Anatase 相の歪みが ORR 活性に影響を与えることが示唆されているが、こちらも十分には解明されていない。今後、配位子の制御により、TiO<sub>2</sub> の結晶相や結晶性を制御する手法を見出し、それに基づいて ORR 活性と結晶性・結晶相の相関を解明していく必要がある。

### 3.3 酸化物触媒の窒素含有効果

本研究で作製した触媒においては、結晶性よりも窒素の

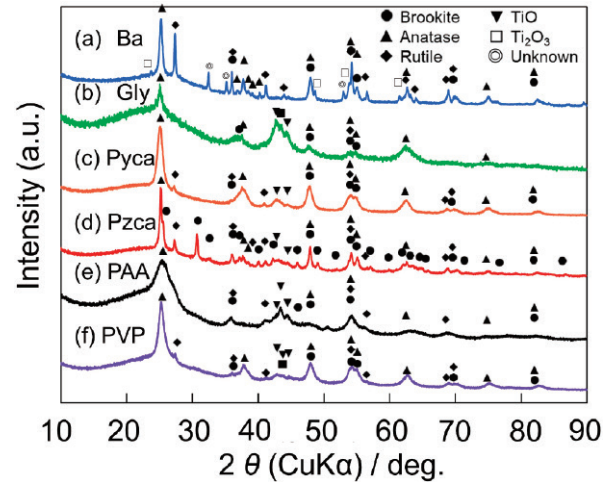


図3 異なる配位子の前駆体から得られたチタン酸化物触媒のX線回折パターン (a) Ba、(b) Gly、(c) Pyca、(d) Pzca、(e) PAA および (f) PVP

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of titanium-based oxides prepared from different organometallic ligands : (a) Ba, (b) Gly, (c) Pyca, (d) Pzca, (e) PAA and (f) PVP.

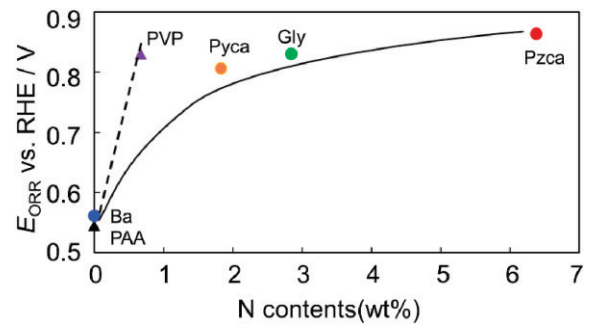


図4 窒素含有量とORR開始電位の相関関係 (○: 低分子系配位子、△: 高分子系配位子)

Fig. 4 Relationship between nitrogen contents of catalysts and ORR onset potential (○: Monomer ligands and △: Polymer ligands).

含有効果の方が大きそうである。含有窒素は、良質な活性サイトの形成に寄与すると考えている。触媒粉末中に含まれる窒素含有量を調べるため、CHN 分析による窒素含有量の測定を行い、ORR 開始電位 ( $E_{ORR}$ ) を縦軸に、窒素含有量を横軸にとって図4にプロットした。まず、低分子配位子系 (○で表記) でも、高分子配位子系 (△で表記) でも、窒素を含まない配位子の場合には、ORR 活性が低い。特に、低分子配位子系で、結晶性が高かった Ba の活性が低く、結晶性が低かった Gly が比較的高い ORR 活性を示すことから、結晶性よりも、酸化物への窒素含有が、ORR 活性には重要であることがわかる。そして、窒素含有量の増加とともに、 $E_{ORR}$  が上昇する傾向にあるが、低分子配位子の場合より、高分子配位子の場合の方が、 $E_{ORR}$  の上昇に及ぼす影響が大きい。ただし、CHN 分析により求めた窒素含有量は、酸化物と析出カーボンに含まれる窒

素を分離できず、それらの役割を切り分けられない。われわれはTiO<sub>2</sub>への窒素添加が活性サイト形成に影響していると考えているが、窒素ドーパカーボンの影響も含まれていると考えられる。これらの分離は今後の検討課題である。一方で、図4は、更なる活性向上のために重要な示唆を与えている。すなわち、高分子配位子系で、窒素含有量の多い配位子を用いて前駆体を合成することにより、飛躍的な高活性化の可能性がある。現在、その前駆体合成を進めている。

### 3.4 析出カーボンによる導電パス形成の効果

TiO<sub>2</sub>は、大きなバンドギャップを持つn型半導体であり、電子伝導性に乏しい。そのため、有機配位子の熱分解によって析出したカーボンによる電子伝導パスの形成が重要となる。各触媒の析出カーボンの状態を調べるために、ラマン分光測定を行った。図5に、各触媒の析出カーボンのラマンスペクトルを示した。図5より、高分子系配位子と低分子系配位子では、析出カーボンのG-band (1580–1600 cm<sup>-1</sup>付近)、D-band (1360 cm<sup>-1</sup>付近)の強度やピーク形状が異なっており、カーボンの状態に違いがあることが分かる。I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>を比較すると、低分子系配位子のカーボンはI<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>が低く、高分子系配位子はI<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>が高かった。これは、配位子が低分子であると、熱分解により、グラファイト化が進んだカーボンが析出しやすいことを示している。このように配位子の分子量は、析出カーボンのグラファイト化に影響することがわかった。つまり、低分子系配位子を用いた場合、高分子系配位子に比べて、欠陥が少ない良質なカーボンが析出する可能性を示唆している。これは、配位子の分子量と、錯体の熱分解過程が析出カーボンの質に影響した結果と思われるが、詳細はさらなる検討が必要である。

導電パス形成は、酸化物と析出カーボンの比にも影響される。表1に、TG-DTAによる熱重量分析から求めた各触媒の酸化物含有量及びカーボン含有量、さらに導電率、ラマンスペクトルのG、Dバンドから求めたI<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>を示した。本研究の前駆体作製条件では、Ti源に対し過剰の高分子配位子を用いて、Ti-配位子間での錯体形成を優先するように高分子配位子前駆体を調製した。そのため、熱分解によって析出するカーボン含有量は多くなると考えられ、PVPで70wt%程度、PAAでは80wt%となった。一方で、低分子配位子の触媒の酸化物含有量は大きく、最高活性を示すPzcaではカーボン含有量が40wt%程度と少ない。導電率を比べると、低分子配位子系の触媒が、I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>が低く(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub><1)、グラファイト化が進行しているが、カーボン含有量が少ないため、導電率はやや低くなる。高

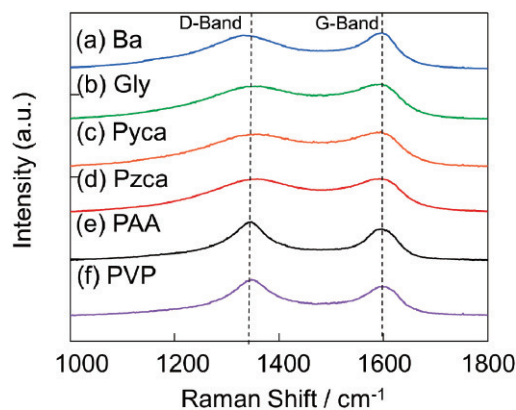


図5 チタン酸化物触媒に含まれる析出カーボンのラマンスペクトル；(a) Ba、(b) Gly、(c) Pyca、(d) Pzca、(e) PAA and (f) PVP

Fig. 5 Raman Spectra of the deposited carbon contained titanium-based oxides catalysts ; (a) Ba, (b) Gly, (c) Pyca, (d) Pzca, (e) PAA and (f) PVP.

表1 TG-DTAから求めた触媒重量あたりの酸化物と析出カーボンの含有量および、触媒粉末の導電率

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

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

分子系配位子の場合は、I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>が高くなり(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>>1)、欠陥の多いカーボンが生成していたが、析出カーボン量が多いため、導電率は高くなったと考えられる。しかしながら、マクロな導電率に桁違いの差はなく、粉末触媒としては十分な導電性を有することがわかる。すなわち、いずれの触媒もマクロな電子伝導性は十分保たれているといえる。

今回の触媒の中では、低配位子系のPzcaが最も高活性であった。Pzcaのカーボン含有量は40wt%程度と少なく、導電率が最も低かったが、粉末触媒としてのマクロな導電性は確保されていたと考えられる。一方で、活性サイトを有する酸化物含有量は60wt%と大きく、また、配位子由来の窒素含有量も最も多く、これらにより活性サイトの数と質が高められた結果、最高活性を示したと考えられる。このように、配位子は、酸化物と析出カーボンに影響を与え、それらが活性サイトと電子伝導に関係し、ORR活性を変化させる。更なる高活性化を目指すには、適切な配位子を選ぶことが重要であると言える。

## 4. 結論

本研究では、前駆体を合成する際の配位子の違いが、熱処理後の触媒の ORR 活性及び物性に及ぼす影響について検討した。配位子は、ORR 活性に大きな影響を及ぼし、低分子系でも高分子系のいずれにおいても、ORR の高活性化には、配位子に窒素を含むことが必須であることがわかった。本研究の触媒では、結晶性よりも窒素含有量が支配的であった。窒素含有量の増加とともに ORR 活性は向上するが、高分子配位子の場合の方が、その効果が高い可能性が示された。これは更なる高活性化の指針を与えていると考えている。

TiO<sub>2</sub> は電子伝導性に乏しいため、配位子由来の析出カーボンを電子伝導パス形成に利用する。高分子配位子は、欠陥の多いカーボンが析出していたが、Ti 源と配位子の組成比が低分子系に比べて大きかったために、析出カーボン量が多くなったと考えられ、その結果として導電率も比較的高い値を示した。しかし、マクロな導電性の観点では、低分子系配位子・高分子系配位子ともに桁違いの差はなく、いずれも粉末触媒としての導電率は確保されていた。本研究の触媒の中では、ピラジンカルボン酸を配位子とした触媒が最も高活性であった。これは、酸化物含有量が高く、窒素を多く含有する効果が支配的であったためと考えられた。

### 謝辞

本研究は（国研）新エネルギー・産業技術総合開発機構の援助のもとに行われた。また、CHN 元素分析は、横浜国立大学 機器分析評価センターにおいて実施された。関係各位に感謝致します。

### 参考文献

- 1) A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota: Progress in non-precious metal oxide-based cathode for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta.*, **55**, 8005-8012 (2010)
- 2) A. Ishihara, T. Nagai, K. Ukita, M. Arao, M. Matsumoto, L. Yu, T. Nakamura, O. Sekizawa, Y. Takagi, K. Matsuzawa, T. W. Napporn, S. Mitsushima, T. Uruga, T. Yokoyama, Y. Iwasawa, H. Imai and K. Ota : 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**, 18150-18159 (2019)
- 3) S. Tominaka, A. Ishihara, T. Nagai and K. Ota : Noncrystalline Titanium Oxide Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction Reactions, *ACS Omega*, **2**, 5209-5214 (2017)
- 4) Y. Takeuchi, K. Watanabe, K. Matsuzawa, T. Nagai, K. Ikegami, R. Monden and A. Ishihara : Enhancement of Oxygen Reduction Activity of Fe-added Zirconium Oxide Electrocatalysts without Conductive Supports in Sulfuric Acid, *Chem. Lett.*, **51**, 927-931 (2022)
- 5) W. Lewandowski, G. Świdorski, R. Świslocka, S. Wojtulewski, P. Koczoń : Spectroscopic (Raman, FT-IR and NMR) and theoretical study of alkali metal picolines, *J. Phys. Org. Chem.*, **18**, 918-928 (2005)