

機関番号：17104
 研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2008～ 2010
 課題番号：20550126
 研究課題名(和文) 燃料電池のカソード過電圧低下効果が高い α フタロシアニン触媒層の構築と耐久性の向上
 研究課題名(英文) : The construction and durability enhancement of alpha-phthalocyanine catalytic layer with a superior effect as over potential reducing at fuel cell cathode
 研究代表者
 高瀬 聡子 (TAKASE SATOKO)
 九州工業大学・大学院工学研究院・助教
 研究者番号：60239275

研究成果の概要 (和文)：

化学的安定で高選択的な酸素還元触媒能を有する金属フタロシアニン(MPC)が燃料電池カソード触媒として実用レベルの高活性を発現できるような電極担持法を検討した。その結果、有機系酸性溶液を用いた湿式中和法により α 結晶相として担持したFeとCoを中心金属に持つものが高い活性を示し、中心金属と電極内の分散状態によって耐久性と活性が異なることが分かった。また金属の複合化が活性向上に効果があることが分かった。

研究成果の概要 (英文)：

The chemical stable metal phthalocyanines (MPcs) catalysts were highly dispersed on the gas diffusion carbon electrodes by neutralization deposition methods which used monomeric MPcs dissolved in organic acid solution. The FePc, CoPc with α phase crystal structures showed high activities toward oxygen reduction reaction rather than other MPcs. Moreover, the mix of difference kind of MPcs affect to enhance catalytic activities.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
総計	4,100,000	1,230,000	5,330,000

研究分野：電気化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：燃料電池・カソード触媒・フタロシアニン

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の影響が地球規模で広がりを見せており対応技術の開発が急がれている。中でも燃料電池は、自動車の内燃機関や火力発電所に置き換えることができれば温暖化ガスの排出を大きく抑えることができるため注目されている。特に固体高分子形燃料電池(PEFC)は作動温度が室温に近いことと小型化が可能であるといった理由から開発が進められ、実用レベルの高い発電特性を持つものも得られている。しかし、触媒とし

て用いられる白金が押し上げる価格が普及レベルとはかけ離れている。またCO吸着による活性喪失のために白金触媒の必要量が多くなりさらなるコスト高を引き起こしている。これらの問題を解決するために非白金系触媒の研究開発が行われている。

これまでに報告されている研究の多くは、白金の必要量を低減させるために、ナノ白金粒子を高分散したものや、RuやCoを副組成とした合金触媒の微粉体化である。これらは触媒の耐久性向上が期待されているが、これらは白金を用いることと微粉体としての担

持法が高い技術を要することなどから、低コスト化は期待できない。さらに、粒子成長の問題がある。これに対して Ta(2006,日)や Zr(2007,日)等の遷移金属化合物でも報告があるが、活性は低い。

一方、MePc についても多く報告があるものの大部分は熱分解法(1977 露、1983 米、1993 加、等)により大環状配位子を焼失させての報告であり、MePc の中心金属である遷移金属がカーボン中に高分散したこと、あるいは窒素原子が配位した金属 Me-N₄ 構造が比較的高い活性を示す原因と結論付けている。しかし、MePc 特有の高選択性は損なわれており、他の金属触媒のように CO 被毒の問題が生じている。少数派である非熱分解処理 MePc 触媒の研究(2005,仏、2006 チリ、2004 日)では、主に市販粉末である安定相の β MePc を電極に担持した評価がほとんどであり、結晶構造を考慮した種々の中心金属を持つ MPc を系統的に研究した例はない。

唯一 Baranton らが FePc の α 相と β 相を比較した論文を發表し、α 相の優位性を示したが、鉄を中心金属に持つものだけについての研究であり、その他の金属については研究されていない。またこの報告は鉄の酸素還元特性が高電流域では低下するという結果であるが、この挙動は鉄特有の酸素吸着後の状態が非常に安定であることから生じるものであり、他の金属を用いて検討する必要がある。さらに実験系に用いられている電極が粉末拡散法により作製されているため、粉末の粒子径が活性に大きく影響を及ぼし、得られる電流値が大きくなかった。(2006,仏)

以上のように、多様な中心金属を持つ MPc の結晶構造と電極構造に着目し、クラスターを形成していない単分子分散状態の MePc 溶液からの電極担持法を種々検討し高い酸素還元触媒活性なカソード電極を得ようという試みは類を見ない。

これまで、我々の研究グループでは、センサ素子の電極として、電気泳動析出法により作製した α 相や結晶相を変換した MePc(Me=Fe, Co, Zn, Cu)膜の酸化還元特性が結晶相に依存して異なることを見出しており、結晶相を制御可能な触媒担持法を非白金系 PEFC カソード触媒に応用することを発案した。また、電気泳動法以外にも単分子分散の MPc 溶液を用いる湿式法を種々検討することで高活性 MPc 触媒が得られると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、PEFC の実用化における最大の難問であるカソード過電圧低下を目的として、電極触媒に平面金属錯体の フタロシアニ

ン(MePc;Me=Fe, Co, Mn etc. 主に無置換のもの)をとりあげ、その高活性結晶相の構築や多量体の形成制御などを考慮し、適した電極設置法を開発するものである。

特に酸素還元によって得られる電流値を増大させるためには MPc への酸素吸着と脱離の反応サイクル速度が向上しなければならないそこで、酸素の反応場からの脱離速度向上が期待される、酸素の吸着状態である μ-peroxo 構造の構築を計画した、その構造形成に必要な、吸着サイトである中心金属間距離を適した距離として提供する α 構造のフタロシアニンを電極内に設置する手法を種々検討することを目的として行った。

3. 研究の方法

まず、種々の中心金属(Me=Fe, Co, Mn, Cr, Mg, Ag など)の無置換 MePc を用いて、電気泳動法やスプレッド中和法によって α 相、β 相をカソード中に構築し、酸素還元特性を評価する。また、高活性電極を得る試みとして、単分子層や2分子層の構築も検討する。次に、MePc/カーボンの相互層または層構造カーボン中への MePc の挿入法を検討することにより、MePc 活性相の長期安定化を図る。また活性面に O₂ がより多く到達できる電極構造の検討も行う。最終年度までの研究期間を通して、各条件で得られた MePc の結晶相および MePc の電極内での状態が酸素還元電極触媒特性に及ぼす影響を、酸素吸着機構および反応速度論的に解析する。

具体的には以下のように実施した

湿式法による MePc の高分散担持法の探索

電極作製法に依存した結果とならないため、以下のように複数の方法を用いる。

- ①電気泳動析出法
- ②単分子分散 MePc 酸性有機系溶液を塩基性溶液表面で中和析出させる法
- ③合成段階に α、β、ε 相とした MePc³⁾を用いての電極作製
- ④アンモニア処理による α 相への変換

まず電気泳動法による電極作製を行なう。溶液にはトリフルオロ酢酸+ジクロロメタン電解液を用いテフロン溶着ホットプレス法で作製した半電池測定セル用ガス拡散カーボン電極に α 相を析出させる。(以下、半電池用の電極はこのガス拡散電極を指す。)その電極を Ar ガス雰囲気下 200°C 以上で熱処理することにより、他の相への変換か α 相の破壊を行う。現在、Co と Fe を中心金属に持つ MePc で成功している手法であるが、Mn では成功していない。つまり中心金属によって印加電圧等の実験条件の変更が必要である。

次に、中和法の検討を行う。MePc は H⁺ が配位することでイオン化し、モノマーとして極性有機溶媒中に分散できる。このような溶液を NaOH 溶液等強塩基溶液表面に広げると界面に 2 量体の層が得られる。これを電極に移し、上からカーボンが分散した Nafion 溶液を噴霧乾燥させ固定する。

合成はフタロニトリルと中心金属の塩化物を反応触媒存在下ブトキシエタノール中で加熱還流することにより行えるが、還流時の温度を変更することで相を選択した合成が可能となる。³⁾ 得られた各相の MePc を界面活性剤添加水溶液中でカーボンと分散させ、ろ過、乾燥後得られた粉末を用いて電極を作製する。

アンモニアによる相の変更は古くガスセンサー等で報告されているもの応用であるが、市販の β 粉末を用いて作製した電極をガス状アンモニア雰囲気にし変化させる。この手法を試みる理由は α 相が乱れたときに再構築できる可能性があるからである。

半電池法による MePc のカソード特性の評価探索

半電池法によるカソード特性評価は、1 M 硫酸水溶液中に純酸素を流通させて電流-電圧曲線を測定することにより行う。IR 補償したものとそうでない条件とで測定し、電極反応速度と拡散支配となる電流範囲を決定する。参照電極は同液組成の水素電極、対極には白金プレートを用いる。一般に行われている回転リングディスク電極による評価は電極内での触媒の存在状態に言及できる系ではないと考えられるので実施しない。

PEFC セルのカソードに設置した発電特性の評価

これによって Nafion が存在する現実的な条件となるが、この系で長期安定性も評価する。

半電池法で確立した高活性 MePc 設置法を用い、疎水性カーボンペーパー上に MePc 触媒層を構築する。PEFC セル特性の評価は MePc を設置したカーボンペーパーとアノードとしての Pt-Ru 触媒を担持したカーボンペーパーで Nafion 膜を挟み、ホットプレス法による Nafion の融着を利用してセルを作製して行う。燃料として水素と酸素をボンベから供給し発電特性を評価する。長時間発電による長期安定性の評価も行う。

4. 研究成果

研究実施計画として挙げた 4 つの手法による α 相の形成は以下の結果となった。

①有機酸電解浴中での電気泳動析出法によってガス拡散電極上に作製した α フタロシアンを用いた活性比較の結果は、電気泳動

析出結果が中心金属に依存するものであったため中心金属の種類による活性評価とはならなかった。しかし、触媒の固着力は強かった。②一方、有機酸溶液を塩基性水溶液表面に展開して作製する湿式中和法では、塩基性溶液類によって得られる結晶相が異なり、強塩基の NaOH, KOH 水溶液を用いることで、効率よく α フタロシニンが形成されることが分かった。これによって得られた α 相のフタロシニンの分子間距離を XRD により求め、約 4 Å であることを確認した。比較的配向性が少ない α 相粉末が得られた。中心金属の種類は Fe, Co, Ni, Cu, Zn と多くの 2 価金属に应用可能であった。しかし、Mn は 2 価の状態が得られにくいため α 相が確認できなかった。さらに、強塩基水溶液中に高表面積カーボンを分散させて得た α フタロシアン担持カーボンを用いて作製したガス拡散電極による活性評価により、 α コバルトフタロシアンが広範囲の過電圧領域で良好な酸素還元特性を示すことを見出した。③また、湿式合成法を用いての温度による結晶相の分別を試みたが、 α 相の単離が困難であった。④ α 相への変換を目的にして β 相粉末に対して行ったアンモニア処理でも、 α フタロシニンは得られなかった。さらに、 α フタロシニンの耐久性の評価では、雰囲気中の酸素の有無によって異なる結果が得られた。

以上の結果から、プロトン付加によって MPc が単分子分散した有機酸溶液を用いることで種々の 2 価の金属を中心に持つ α 相の MPc が得られることを確認した。この α 相は二つの MPc 分子が 4 Å 間隔で積層しており、酸素分子が二つの MPc にブリッジ構造を形成して吸着することが可能であるため、一つの MPc に吸着する場合より酸素分子が解離しやすく、高い酸素還元触媒活性を示すと考えられるため、電気泳動法と中和法を取り上げ MPc 層のキャラクタリゼーションと MPc の酸素還元触媒活性を評価した。

まず、電気泳動法を用いて、ガス拡散電極に触媒を担持して電極作製法を統一して Fe と Co が他の金属よりも高い活性を示した。また、市販の β 粉末を界面活性剤を用いた湿式拡散法で得られた電極と比較したところ、開回路電位と電流値もいずれも向上し α 相が Fe だけでなく他の金属においても高活性を示すことが明らかとなった。

Fe については、酸素還元特性比較結果から中心金属に持つ α フタロシアンは電極表面上の酸素濃度が限界値を超えなければ、高活性を維持可能な優れた酸素還元触媒として利用可能なことを見出した。しかし、限界値を超えると急速に触媒活性が低下し、さらに活性の再生ができなかった。一方、Co は Fe 程の開回路電位と電流値は示さなかった

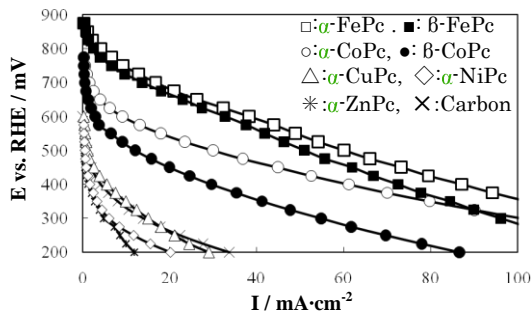


Fig. 1 Cathodic polarization curves of gas diffusion-type oxygen electrodes loaded with various MPc at 70°C.

が広い電圧範囲で一様な高活性を示した。さらに、これら Fe と Co フタロシアニンの酸素還元触媒特性を詳細に検討したところ、Fe の活性は維持が難しかった。また、電気泳動析出法によって析出させた MPc 層は(002)配向性が高いものであった。しかし、中心金属に依存して析出量が大きく異なり、種々の中心金属の MPc の同条件下での触媒活性比較は困難であった。電気泳動析出法から得られた MPc の触媒活性は、析出し易さの考慮も必要ではあるが、中心金属に Co, Fe, をもつ MPc が高い触媒活性を示した。電気泳動析出法で得られたものは導電材料であるカーボンとの固着が強固になっていることや、2 次元的に広がった層を形成しているためと考えられる。

一方、種々の中心金属に依存した析出状況を統一させるために EPD に用いた有機系酸溶液を水酸化ナトリウム水溶液中に滴下する中和法によって α 相形成とカーボン上への高分散担持を検討した、これによって得られた電極での比較により、Fe と Co の高い酸素還元触媒活性と α 相が高活性触媒であることが明らかとなった。また、本手法により担持量に依存する触媒活性を検討することができ、適当な担持量により触媒活性が極大を示すことを見出した。

さらに Fe の高活性と Co の活性維持の特性を併せ持つ触媒を得るために複合金属化を検討した。図 2 に示すように Fe に Ni や Co を複合的に存在させると Fe のみの場合よりも高い触媒活性を示すことが分かった。複合

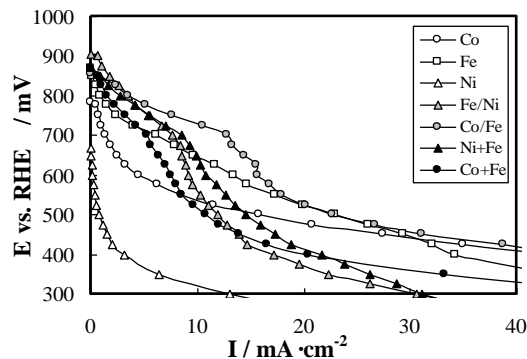


Fig. 2 Polarization curves of various α -MPc/GDEs for the oxygen reduction in 1 M H₂SO₄ at 70°C.

的に存在する金属によって Fe の電荷状態が酸素吸着により適した条件になったのではないかと考えられる。しかし、この触媒の高活性状態は Fe 単独の場合と同様維持が困難であった。しかし、複合状態によって触媒特性に変化が見られたのは、注目すべき結果である。これらの結果を基にさらなる電極内での触媒の存在状態を検討することで、より高活性な電極が得られると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① S. Takase, T. Matsumoto, and Y. Shimizu,

Preparation of Amperometric

Hydrogen-Phosphate Ion Sensor Based on

Perovskite-Type Oxide Thick-Film by EPD

Process, *Electrochemistry*, **78**, 150-152 (2010).

② T. Iwanaga, S. Takase, and Y. Shimizu,

Electrocatalytic Properties of Pyrochlore-Type

Oxide for PEFC, *ECS Transactions*, **16**, (2),

955-959 (2008).

[学会発表] (計 4 件)

① 高瀬聡子、湿式法による金属フタロシアニン触媒層の作製と酸素カソード特性、電気化学会第 78 回大会、2011. 3. 31、横浜国立大学 (震災のため大会中止 発表成立)

② S. Takase, Electrochemical Properties of Metallophthalocyanines Films Prepared by Electrophoretic Deposition Method*

ACEC2010, 2010.5.19 Kumamoto

③ S. Takase, Oxygen Reduction Properties of α -metal phthalocyanine Prepared by

Electrophoretic Deposition Method, 216th

ECS, 2009.10.4, Vienna

④ S. Takase, Preparation of Perovskite-Type Oxide Fine Powder and Thin-Film by Polymer Precursor Method, *PRiME 2008 (2008 年電気化学日米合同大会) 2008.10.15, Honolulu

6. 研究組織

研究代表者

高瀬 聡子 (TAKASE SATOKO)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60239275