

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655119

研究課題名(和文)白金とは異なる酸素還元経路をもつ燃料電池用金属ポルフィリンネットワーク触媒の開発

研究課題名(英文) Development of a metalloporphyrin network catalyst for fuel cell with an oxygen reduction reaction process different from the platinum surface

研究代表者

山口 孝浩 (Yamaguchi, Takahiro)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：90272947

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子型燃料電池白金代替酸素極として開発した熱処理バリウムイオン架橋鉄ポルフィリンにおいて、白金系とは異なる酸素還元機構を提示すると共に、金属ポルフィリンの短所となる長期酸性下での動作安定性を評価した。熱処理によって生じる新規な高酸化状態となった鉄(III)ポルフィリンは、そのダイマー構造によって向かい合った鉄と環内窒素の4点で酸素分子を吸着すると、鉄(III)から鉄(IV)へ電荷分離を引き起こし、酸素の4電子還元反応が起こる経路を示した一方で、バリウムイオンがポルフィリンダイマー保持を補助しており、この補助が長期動作に重要な耐酸性、及び耐酸化性を発現していることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：I tried proof of the new oxygen reduction mechanism that was different from the platinum system of heat-treatment barium ion bridging iron porphyrin, which applicants developed as a platinum alternative catalyst for polymer electrolyte fuel cell and evaluated movement stability for a long term under the acidity that was a fault of metalloporphyrin. Iron (III) porphyrin, which became the new high oxidation state to occur because of heat-treatment, adsorbs oxygen molecules with four points of iron and nitrogen in the ring, which faced each other by the dimer structure. As a result, iron (III) caused electric charge separation to iron (IV) and indicated the process such as 4 electron reduction reactions of oxygen happened. On the other hand, a barium ion assists maintenance of the porphyrin dimer structure, and this assistance is important to long-term movement, it was acid resistant and the thing which manifests oxidation resistance was also made clear.

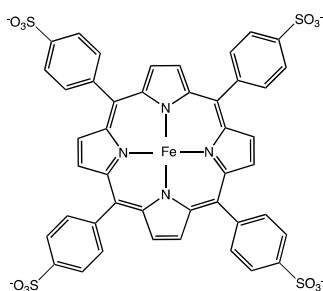
研究分野：電気化学

キーワード：燃料電池 金属ポルフィリン イオンネットワーク 酸素還元 開回路電位

### 1. 研究開始当初の背景

固体高分子型燃料電池の実用化で脱白金触媒は重要な課題となる。昨今の技術進歩により、白金の高度分散・微量化技術は可能となっているものの、酸性下での長期使用により白金溶解、凝集等による触媒性能の劣化問題が新たに表面化し、将来性に蔭りが見えてきた。白金系合金に代わる酸素極電極触媒の一つとして、金属ポルフィリンが挙げられる。この最大の魅力は白金類とは異なる酸素還元反応経路が期待できる点だが、残念ながら永年にわたる系統的且つ精力的な研究にもかかわらず、その経路は明らかになっていない。

我々も図に示す水溶性鉄ポルフィリン iron(III) meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl) porphyrin (FeTPPS<sub>4</sub>) にバリウムイオンを添加することで、静電ネットワークを利用した



凝集体を得ることから、その凝集体を熱処理することで、白金に近い酸素還元能を有する不溶性の触媒を得たことを報告 (*Electrochim. Acta*, **55**, 6042 (2010)) したが、酸素還元反応経路は推定に頼る部分が多い上、このバリウムイオンの存在による酸素還元応答への効果をはっきり示すことは出来ていなかった。そもそも、実用的な白金代替触媒の開発の鍵は、白金系とは異なる効率的な酸素還元反応経路をもつ材料の存在で加速度的に進展する。金属ポルフィリンは優れた酸素還元触媒でありながら、酸素の還元経路を証明したものはないことから、この証明こそが脱白金化につながるものと考えた。

### 2. 研究の目的

我々の開発した熱処理カチオン架橋鉄ポルフィリン(Ba<sup>2+</sup>-FeTPPS<sub>4</sub>)は、中心鉄(III/II)の酸化還元電位よりも正の電位で酸素を還元することから、ポルフィリン鉄の高酸化状態を経由した酸素還元反応経路が期待できる。よって、新規酸素還元反応経路の証明を目指すと共に、カチオン架橋ポルフィリンネットワークによる酸性下でのポルフィリンによる長期酸素還元動作安定性を示すことを目的とした。また、この目的より得た成果を応用面へと展開するため、触媒の配向を制御した集電剤担持方法の確立に挑戦することも目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 修飾電極の作成

金属ポルフィリンはグラッシーカーボン

上に触媒を固定することで修飾電極とした。具体的には通常の電気化学測定用には 1 mM 金属ポルフィリン水溶液に過剰量の塩化バリウムを加え懸濁液として電極上に塗布した後、アルゴン雰囲気下で高温の熱処理を施し、修飾電極とした。分光学的評価に際しては石英ガラスに塗布して熱処理したものを利用した。一方、電気化学水晶振動子マイクロバランス法や回転リングデスク電極法など、電極そのものを熱処理できない場合には一旦、熱処理したものを乳鉢等で粉碎し、ナフイオンを利用して電極に固定した。

#### (2) 評価方法

電気化学測定は参照電極として Ag|AgCl(3.3 M KCl)電極を用いた。サイクリックボルタンメトリーが本研究の主要測定法となるが、酸素還元応答は 0.2 M 過塩素酸水溶液中で溶存酸素の有無により電位掃引速度 10 mV s<sup>-1</sup> での評価を行った。開回路電位変動測定はポテンショスタットによる自然電位の時間変化を用いたものであるが、金属ポルフィリン自身に予め酸素が吸着していることが予想できたため、窒素飽和下で触媒上の吸着酸素を電解還元後、開回路電位を安定にするため、30 分間開回路状態にし、窒素または酸素を測定溶液中に通気し、過酸化水素を添加することで溶存酸素、過酸化水素の有無による開回路電位の測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 水溶性ポルフィリンに対するカチオンの架橋効果

既に数種の二価カチオンを四つのスルホ基を有する FeTPPS<sub>4</sub> に添加すると Ba<sup>2+</sup> イオンで顕著な沈殿形成が生じることは確認しており、その沈殿形成が単にスルホ基とのイオンネットワークによるものではなく、鉄ポルフィリンダイマー構造の間に Ba<sup>2+</sup> イオンが入る構造を予測していたが、その証拠に乏しかった。そのため、異なる金属ポルフィリンでも同様の現象が現れるかを確認した。中心金属がコバルトの CoTPPS<sub>4</sub> やメタルフリーである H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> もまた、ポルフィリン環中心が異なるだけで骨格構造が同じであるにもかかわらず、Ba<sup>2+</sup> イオンを添加しても目立った沈殿形成は確認できなかった。一方でスルホ基の代わりに末端がカルボン酸となった FeTPPC<sub>4</sub> で検討したところ、今度は FeTPPS<sub>4</sub> と同様、沈殿形成を確認した。即ち、この沈殿形成は中心が鉄の時のみ確認できる現象であることは明らかであり、予想した Face-to-Face のダイマー構造の間に Ba<sup>2+</sup> イオンが入り込み静電的にダイマー保持をサポートしたと考えた。実際、熱処理を施した FeTPPS<sub>4</sub> は Ba<sup>2+</sup> イオン架橋をしなくても酸素還元過電圧は大きく変わらないものの、強酸性下で 10 日間、触媒を浸しておくとも Ba<sup>2+</sup> イオン架橋していないものは酸素還元能が大幅に低下した。一方電子顕微鏡 (SEM)

では  $Ba^{2+}$  イオン添加による  $Ba^{2+}$ -FeTPPS<sub>4</sub> では直径 100  $\mu m$  ほどの小枝状の構造体が一面に観察できた。更に沈殿形成こそ見られないが  $Ba^{2+}$  イオンを添加した  $Ba^{2+}$ -CoTPPS<sub>4</sub> でも、SEM による表面観察により規則性を持った構造体表面を確認している。即ち、スルホ基やカルボキシル基と  $Ba^{2+}$  イオンとの静電的な関係はネットワーク網を形成することに役立っており、加えて中心金属が鉄の場合はダイマー構造をサポートした三次元的な架橋ネットワークを構築していることを明らかにした。

### (2) 熱処理による酸素還元能向上への効果

金属ポルフィリンを熱処理することによる酸素還元活性向上は古くから知られているが、 $Ba^{2+}$ -FeTPPS<sub>4</sub> の熱処理最適温度領域は概ね 550~600 程度とカーボンアロイ等で見られる積極的な再グラファイト化を促す程の高温処理ではない。このことはポルフィリン環構造を維持した状態でなんらかの変化を与えているだけにすぎないことが予想できる。これまでは水溶性ポルフィリンであるがゆえに、熱分解も引き起こさない常温から 400 程度では電極を作成しても、強酸性水溶液では溶解し、酸素還元に対する評価は不可能であったが、末端に 4 個のカルボン酸を持つ FeTPPC<sub>4</sub> は  $Ba^{2+}$  イオンの添加に対して FeTPPS<sub>4</sub> と同様の機能を発現することから、FeTPPC<sub>4</sub> にて熱処理温度依存性を行った。ボルタモグラムより、未熱処理の FeTPPC<sub>4</sub> では酸素還元ピーク電位が  $-70 \text{ mV vs. Ag|AgCl}$  であったものが熱処理温度 400 を境に飛躍的に正にシフトし、 $+300 \text{ mV}$  を超える値を示した。この境の飛躍的な変化は FeTPPC<sub>4</sub> 膜の Soret 帯の吸収スペクトルがブロードかつ長波長シフトすることから、ポルフィリンのスタック状態が変化していることを示唆した。一方、脱酸素下でのボルタモグラムからは FeTPPC<sub>4</sub> に由来する酸化還元波が不明瞭ながら観察できる。酸化還元波も同様に熱処理温度 400 を境に

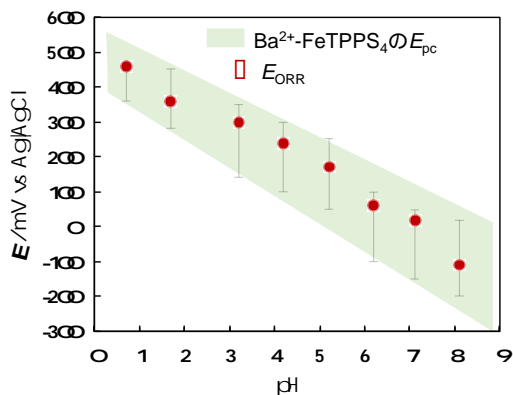


図 1 FeTPPS<sub>4</sub> の還元領域と酸素還元ピーク電位の関係

$-130 \text{ mV}$  から  $+420 \text{ mV}$  へと上昇した。即ち、熱処理によってポルフィリンには新たな酸化還元平衡が生じ、この酸化還元平衡が酸素

還元の鍵を握ることがわかった。

### (3) 酸素還元メカニズムの検討

熱処理による新たな酸化還元平衡が酸素還元に関与していることから、4 つのスルホ基を有する FeTPPS<sub>4</sub> に戻り、その酸素還元メカニズムを検討した。第一の課題として、酸素還元が金属ポルフィリンの酸化還元を介した電子メディエータ型の反応となっているか検討した。図 1 には各 pH に対する酸素還元ピーク電位とその時に見られる不明瞭な FeTPPS<sub>4</sub> の還元電位領域を帯状に示したものである。pH に依存して酸素還元ピーク電位はあたかもネルンスト式に従うかのように電位をシフトしているが、触媒自身の酸化還元電位も同様にシフトした。前述では熱処理による新たな酸化還元平衡の存在を示したが、この酸化還元平衡が pH に依存していることは中心金属の原子価状態の変化ではなく、ポルフィリン環自身の酸化還元平衡であることを示唆した。一方、酸素還元応答を電位掃引速度を変えて評価したところ、非常に低速な  $0.2 \text{ mVs}^{-1}$  以下では拡散に従った理論電流値よりも大きな電流が測定され、酸素還元反応は FeTPPS<sub>4</sub> の酸化還元を介した電子メディエータ反応であることを示した。次に溶存酸素がどのような状態で還元を開始するか検討するために電気化学水晶振動子マイクロバランス法から検討を行ったものの、酸素吸着による振動数変化は観測できなかったため、開回路電位変動でその挙動を検討した。酸素有無だけでなく、併せて過酸化水素の有無についても検討を行った。開回

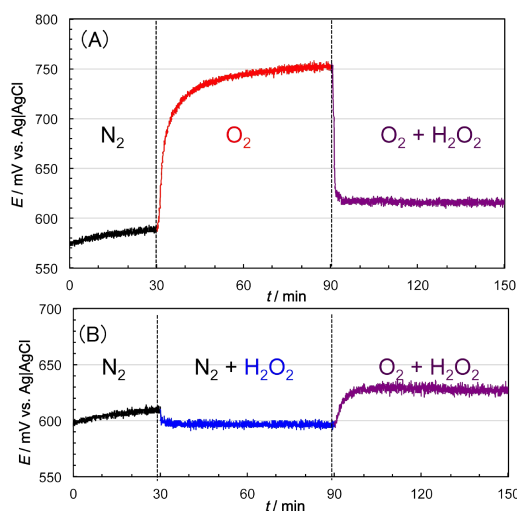


図 2  $O_2 / H_2O_2$  溶存下における熱処理  $Ba^{2+}$ -FeTPPS<sub>4</sub> 電極の開回路電位変動

路電位変動を図 2 に示す。脱酸素下ではおおむね、 $+615 \pm 30 \text{ mV}$  の電位を示すことから  $Ba^{2+}$ -FeTPPS<sub>4</sub> は Fe(III) よりも正の酸化還元平衡を保っていることが判る。一方で酸素を溶存させるとその電位は  $+750 \text{ mV}$  まで上昇し、その後、溶液を窒素でバブリングすると緩やかに電位は減少した。また過酸化水素を

添加すると酸素の時よりも速やかに電位は +596 mV の一定値を示し、その後、酸素を溶存させても +620 mV 程度にしか変化しなかった。酸素還元開始電位が +670 mV であることから、酸素による開回路電位上昇はポルフィリンダイマー間に酸素が吸着して電荷分離を引き起こし、鉄の高原子価状態が発生しているものと考えられる。また、過酸化水素存在の元、酸素の有無による電位変動からは過酸化水素の吸着力が酸素の吸着力に勝っていることを現すと共に、過酸化水素吸着に対しては鉄自身が高原子価状態に移行しないことが明らかとなった。これまでの結果を

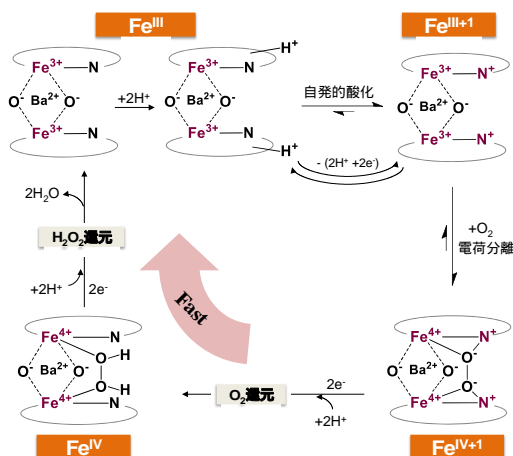


図3 新規な酸素還元メカニズム

元に酸素還元メカニズムを図3にまとめる。これまでの成果を元に、鉄ポルフィリンでの酸素還元機構はダイマー形成によって生じた酸素吸着サイトを利用して、酸素吸着により鉄高原子価状態を経由して4電子還元する機構を提案した。一方、コバルトポルフィリンではダイマー形成は酸素分子によって引き起こされるため、このようなメカニズムは成立しない。しかしながら、コバルトポルフィリンの場合、著しく過酸化水素吸着力が強いため、2電子+2電子の還元経路で酸素が水へと還元されると考えられる。

#### (4) 架橋効果がもたらす酸素還元能の安定性

白金代替触媒として考えた場合、金属ポルフィリンの最大の欠点は強酸性下での長期安定性に欠ける点である。その要因を分光学的に溶液系で検討したところ、FeTPPS<sub>4</sub>自身はFe(III)のままの状態であれば、強酸性下でも脱メタル化といった現象は全く起こらないものの、一旦Fe(II)にすると容易にメタルフリーポルフィリンへと変化することが明らかとなった。加えて過酸化水素存在下では溶存鉄を利用して容易にポルフィリン自身が分解することが明らかとなった。電極として固定化した場合、同様な条件下で酸素還元能の経時変化を追って見たところ、強酸性下ではBa<sup>2+</sup>イオンで架橋しない場合には急速に酸素還元能が低下したものの、架橋している

ものは極端な劣化現象は現れなかった。この結果は前述の通り、Ba<sup>2+</sup>イオンは鉄ポルフィリンダイマー構造をサポートしていることを支持している。また、図3でも示したように酸素還元はFe(II)を経由しないため、脱メタル化も生じないことがその理由として挙げられる。過酸化水素存在下では一日後に酸素還元能は低下したものの、その後、5日間性能を維持し続けた。即ち過酸化水素は電極ポルフィリン接触面を劣化させているだけに過ぎず、触媒自身への影響はほとんど無い可能性を示唆した。この結果はBa<sup>2+</sup>イオンによるダイマー構造の保持が過度の過酸化水素による攻撃的な酸化を防いでいることが推察できる。

以上の成果により、金属ポルフィリンの欠点を解消する可能性がこの架橋構造にあり、かつ鉄ポルフィリンの酸化還元電位が酸素還元過電圧を支配することを示したことから、今後は酸化還元電位に着目した鉄ポルフィリン誘導体の分子設計が白金代替触媒への道を拓くものと期待できると考えている。

#### 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 10件)

山口孝浩、平澤友紀、東周平、桑原貴之、高橋光信、熱処理バリウムイオン架橋鉄ポルフィリンの酸素還元応答に対する過酸化水素の影響、公益社団法人電気化学会第82回大会、2015/03/15~17、横浜国立大学(横浜市保土ヶ谷区常盤台)

東周平、平澤友紀、山口孝浩、桑原貴之、高橋光信、酸素還元能を有する熱処理バリウム架橋鉄ポルフィリンスルホン酸の安定性に対するバリウムイオンの効果、平成26年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会・研究発表会、2014/11/21、富山大学五福キャンパス(富山県富山市五福)

塚田治樹、山口孝浩、桑原貴之、高橋光信、熱処理バリウム架橋鉄ポルフィリンスルホン酸塩(Ba<sup>2+</sup>-FeTPPS<sub>4</sub>)の微粒子化とその酸素還元挙動の検討、平成26年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会・研究発表会、2014/11/21、富山大学五福キャンパス(富山県富山市五福)

岡田大志、村井直樹、山口孝浩、桑原貴之、高橋光信、カルボキシル基をもつ鉄ポルフィリンの熱処理操作による酸素還元能への影響、平成26年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会・研究発表会、2014/11/21、富山大学五福キャンパス(富山県富山市五福)

村井直樹、山口孝浩、桑原貴之、高橋光信、カルボキシル基をもつ鉄ポルフィリンへのカチオン架橋と熱処理がもたらす酸素還元能向上効果、2014/10/17、福井県生活学習館(福井市下六条町)

平澤友紀、山口孝浩、桑原貴之、高橋光信、熱処理バリウム架橋鉄ポルフィリンによる酸素還元反応機構の検討、2014年電気化学会北陸支部秋季大会・産学官フォーラム講演

会 合同大会、2014/10/16、福井県産業会館  
(福井市下六条町)

獅子原涉、山口孝浩、桑原貴之、高橋光信、熱処理コバルトポルフィリンによる酸素還元反応機構の検討、平成 25 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会・研究発表会、2013/11/22、石川県ハイテク交流センター(石川県能美市旭台)

平澤友紀、獅子原涉、山口孝浩、桑原貴之、高橋光信、Eelectrocatalytic reduction of oxygen at heat-treated  $Ba^{2+}$ -FeTPPS<sub>4</sub>、2013 年電気化学会北陸支部秋季大会・表面技術協会中部支部講演・見学会 合同大会、2013/10/17~18、金沢工業大学扇台キャンパス(石川県野々市市扇が丘)

獅子原涉、平澤友紀、山口孝浩、桑原貴之、高橋光信、異なる凝集状態の水溶性金属ポルフィリンを熱処理した修飾電極の酸素還元応答、電気化学会創立第 80 周年記念大会、2013/03/29~31、東北大学川内キャンパス(仙台市青葉区川内)

獅子原涉、山口孝浩、桑原貴之、高橋光信、熱処理コバルトポルフィリン酸素還元触媒の調整とその酸素還元能評価、日本化学会近畿支部平成 24 年度北陸地区講演会・研究発表会、2012/11/17、福井大学文京キャンパス(福井市文京)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山口 孝浩(YAMAGUCHI Takahiro)  
金沢大学理工研究域物質化学系・准教授  
研究者番号：90272947