

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410207

研究課題名(和文) 金属導電性を有する金属フタロシニン積層体を実用的燃料電池のカソード触媒とする研究

研究課題名(英文) The study of molecular stacks of metal phthalocyanines with metal conductivity as cathod catalyst for practical fuel cells.

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：家庭用や車載用に期待されている固体高分子形燃料電池の広い普及には白金触媒のための高コストの問題を解決しなければならないが、触媒には高い耐酸性と電気導電性が要求される。そこで、本研究では高い耐酸性を持つ金属錯体触媒の高活性化と電気伝導性の改善を目的として、錯体分子の積層構造の制御を行った。

耐酸性をもつ金属を活性中心に持つ平面錯体分子の種々の積層体を制御する手法を開発し、積層体の中で金属間距離が短い積層体が優れた触媒活性を示すことを明らかにした。さらに、第2組成として、アクセプターイオンを導入し金属導電性分離積層体とすることで、さらなる活性向上が見られることを報告した。

研究成果の概要(英文)：Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) have been expected for widely using in vehicles and houses but high cost of Pt catalyst for the sluggish oxygen reduction reaction (ORR) keeps away practical use. The catalysts for PEMFC need an acid resistance and electrical conductivity.

In this study, planar metal complexes with acid resistance were treated as electrode catalysts. The control method for the molecular stacking state was developed and the relation between the stacking states and the catalytic activities was revealed. The catalyst have a short distance between metals and higher catalytic activity. Moreover, a separated stacking with planar molecules and acceptor ions with metal conductivity shows high catalytic activity.

研究分野：電気化学

キーワード：酸素還元触媒 金属錯体 分離積層

1. 研究開始当初の背景

温暖化ガス排出量が少ない固体高分子形燃料電池は、車載用、家庭用電源として期待されているが、白金触媒によるコスト高が普及を妨げている。特に酸素還元反応であるカソード反応は、過電圧が高く高活性触媒を必要とするため、安価な遷移金属を活性中心とする触媒の開発が行われている。化学的に安定で酸素還元触媒活性を示す遷移金属フタロシアニン(MPc)も活性中心金属種と酸素還元触媒活性の関係を中心に研究報告がされていた。一方、難溶性であり、ほとんど真空系で取り扱われているために電極への高分散担持や、選択的な結晶構造制御が難しい状況であった。

2. 研究の目的

実用的な燃料電池のカソード電極の作製を最終目的とする。応募者は、種々の金属を中心を持つMPcの積層型と酸素還元触媒特性を検討したところ、酸素吸着サイトである金属間距離が 4\AA の α 相とすることで、触媒活性と導電性が向上することを見出している。一方、MPcをアクセプターイオンと組み合わせて分離積層体とすることで、金属的な電気伝導性を示す系が報告されている。そこで、酸素還元反応に適した中心金属間距離を持ち、良導電体であるMPc触媒設計と合成方法の確立を目的とする。さらに、良導電体触媒で構築される高耐久性カーボンフリー電極の作製も検討する。

3. 研究の方法

湿式法を用いて、多様なMPc積層体を得る条件を検討し、得られた触媒粉末に対して、XRDによる結晶構造解析、XPSによる中心金属や酸素の化学結合状態の調査、UV-Visスペクトル観察によるMPcのフロンティア軌道のエネルギー状態の調査によって、キャラクタリゼーションを行った。電極触媒特性は、ガス拡散型カーボン電極に担持した系、及び回転電極系の3電極系を用いて電流-電圧特性を測定し、オフセット電位による過電圧の大きさの評価、ターフェルプロットから反応速度、Koutecky-Levichプロットから反応電子数を算出した。

4. 研究成果

Fig. 1と2に本研究で検討したMPc積層構造制御法としての湿式法から得られたMPc系触媒粉末のXRDパターンを示した。MPc含有酸性有機溶媒と各種水溶液(NaOH水溶液及びヨウ素溶液)との界面で析出したMPc粉末は原料の市販粉末とは異なり、これまで真空蒸着法により得られていた系であることが分かり、本湿式法は真空蒸着法の代替となること

が分かった。また混合系も得られた。

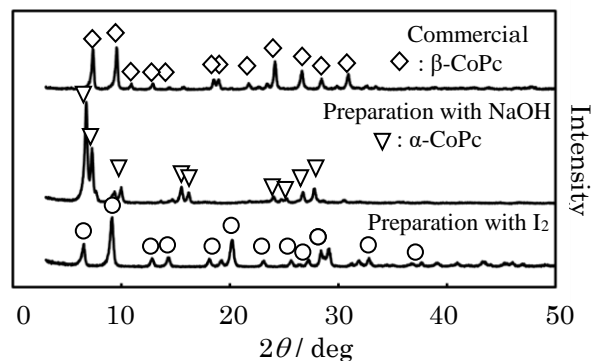


Fig. 1 XRD patterns of various MPc crystal system powders prepared from wet method.

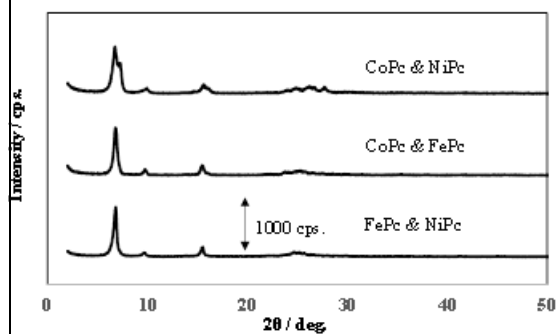


Fig. 2 XRD patterns of mixed MPc powders prepared from wet method.

各粉体のキャラクタリゼーションの結果、中心金属間距離はXRDパターンから β 相が約 4.7\AA 、 α 相が約 3.6\AA 、ヨウ素導入系は約 3.2\AA と求められた。また、UV-Visスペクトルでは、HOMO-LUMO遷移に相当するQバンドに α 相と β 相では変化が見られなかったが、ヨウ素導入系では短波長側にシフトが見られ、アクセプターであるヨウ素イオンに電荷移動したためと考えられる。

中心金属が鉄単独の系(Fig. 3)は測定中に活性の減衰が見られ、反応電子数の解析が行えなかったが、コバルトの系を中心に電気化学測定によって、酸素還元機構の解明を行った。回転電極系を用いて、 α -、 β -CoPcとCoPcI触媒を担持したグラッシーカーボン電極のリニアスイープボルタンメトリーの結果(Fig. 4)を用いてKoutecky-Levichプロットにより計算した反応電子数(n)は β -CoPcが $n=1.8$ 、 α -CoPcが $n=2.6$ 、CoPc-Iが $n=3.1$ となり、Co-Co間距離が短くなるにしたがって2電子還元反応から4電子還元反応の割合が向上することがわかった。Co-Co間距離が短くなったために $\text{Co-O-O}^- \rightarrow \text{Co-O-O-Co}$ の反応が $\text{Co-O-O}^- \rightarrow \text{Co-O-O-H}$ よりも優先的に進行するようになるためと考えられるが、中心金属の電荷移動も酸素のCoへの吸着速度向上に寄与すると考えている。

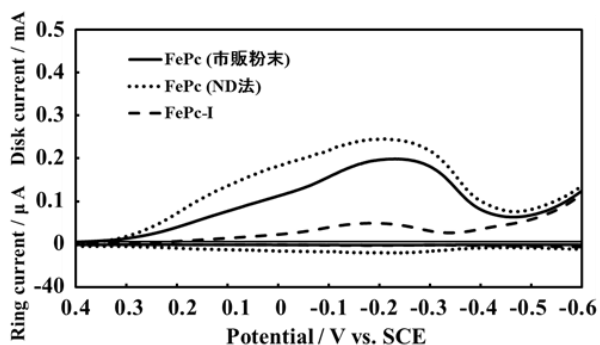


Fig. 3 LSVs for ORR of each samples loaded GC disk and Pt ring electrode O_2 -saturated 0.5M H_2SO_4 solution (25°C) with 1600rpm.

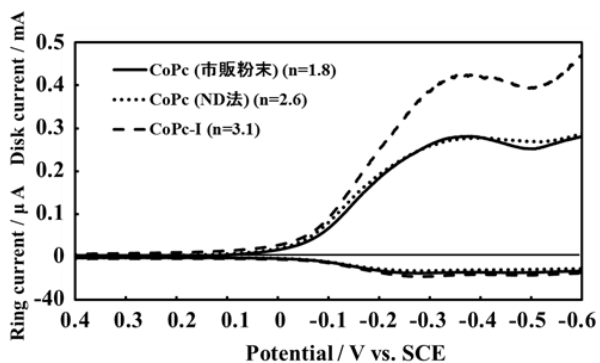


Fig. 4 LSVs for ORR of each samples loaded GC disk and Pt ring electrode O_2 -saturated 0.5M H_2SO_4 solution (25°C) with 1600rpm.

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 5 件)

- ① A Thick-film Impedancemetric Carbon Monoxide Sensor Using Layered Perovskite-type Cuprate, Youichi Shimizu, Shinyu Yamamoto, and Satoko Takase, *Sensors & Actuators B*, 249(2017)667-672 (査読有)
- ② Processing of α -Phase Metal Phthalocyanine Powders by Interface Neutralization Method, Satoko Takase, Yuki Aoto, and Youichi Shimizu, *Chem. Lett.* 2016, 45, 1066–1068 (査読有)
- ③ Sol-gel processing of $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ solid electrolyte thin films via polymeric complex precursor, Satoko Takase, Chie Kubo, Ryota Aono, Youichi Shimizu, *J Sol-Gel Sci Technol* (2016) 79:564-572 (査読有)
- ④ Amperometric Nitrite-Ion Sensor Based on Electrodeposited Sm-Based Perovskite-Type Oxide Thick-Film Electrode, Takahiro Yatsunami, Satoko Takase, and Youichi Shimizu, *Sensors and Materials*, Vol. 28, No. 7(2016), 777-784 (査読有)

- ⑤ Effects of Oxygen Vacancies and Reaction Conditions on Oxygen Reduction Reaction on Pyrochlore-Type Lead-Ruthenium Oxide, Keitaro Fujii, Yasushi Sato, Satoko Takase, and Youichi Shimizu, *Journal of the Electrochemical Society*, 162 (1) F129-F135 (2015). (査読有)

[学会発表] (計 11 件)

- ① 界面析出法により作製した金属フタロシアニン系触媒の酸素還元特性
高瀬 聡子・安藤 寿美・清水 陽一、電気化学会第 84 回大会
2017 年 3 月 25 日 (土) ~ 27 日 (月), 首都大学東京 (東京都八王子市)
- ② CO_2 reduction properties of various pyrochlore-type oxides, Satoko TAKASE・Atsuki MORI・Misato KAWAMURA・Youichi SHIMIZU, ISEPD2017, 2017 年 2 月 17 日 (金) ~ 19 日 (日), 沖縄県市町村自治会館 (沖縄県那覇市)
- ③ パイロクロア型酸化物の合成と炭酸ガス還元電極触媒への応用, 高瀬 聡子・森 亜月・清水 陽一日本セラミックス協会 2017 年年会
2017 年 3 月 17 日 (金) ~ 19 日 (日), 日本大学 (東京都千代田区)
- ④ パイロクロア型酸化物の電気化学的 CO_2 還元特性
高瀬 聡子・森 亜月・河村 美里・清水 陽一、第 55 回セラミックス基礎科学討論会
2017 年 1 月 12 日 (木) ~ 13 日 (金), 岡山コンベンションセンター (岡山県岡山市)
- ⑤ 層状酸化マンガン系触媒の電気化学合成と酸素電極特性
濱田 勝秀・高瀬 聡子・清水 陽一、第 55 回セラミックス基礎科学討論会
2017 年 1 月 12 日 (木) ~ 13 日 (金), 岡山コンベンションセンター (岡山県岡山市)
- ⑥ 界面析出法により作製した金属フタロシアニン触媒の酸素還元特性
高瀬 聡子・安藤 寿美・清水 陽一
第 57 回電池討論会、2016 年 11 月 29 日 (火) ~ 12 月 1 日 (木), 幕張メッセ 国際会議場 (千葉県千葉市)
- ⑦ Oxygen Reduction Properties of Structure-Controlled Metal Phthalocyanine Electrocatalysts in Acidic Condition, Satoko

Takase, Daiki Ikeda, Kotomi Ando, Youichi Shimizu, 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2016年8月21日(木)～26日(火) The Hague (Netherland)

- ⑧ 複合系金属フタロシアニン触媒のアルカリ溶液中での酸素還元特性、藤田隆亮・高瀬聡子・清水陽一、第53回化学関連支部合同九州大会 2016年7月2日(土)、北九州国際会議場(福岡県北九州市)
- ⑨ 金属フタロシアニン系触媒の電気化学的炭酸ガス還元特性、坂本 遥一郎・高瀬 聡子・清水 陽一、電気化学会第83回大会、2016年3月29日(火)～31日(木)、大阪大学(大阪府吹田市)
- ⑩ Influence of crystallographic structure of phthalocyanine in catalytic property toward oxygen reduction reaction、S. Takase, Y. Aoto and Y. Shimizu、第7回国際燃料電池ワークショップ 2015 2015年8月27日(木)～28日(金)、甲府富士屋ホテル(山梨県甲府市)
- ⑪ 金属フタロシアニン触媒の構造制御と酸性溶液中での酸素還元特性、高瀬 聡子・脇田 英明・清水 陽一、電気化学会第82回大会 2015年3月15日(日)～17日(火)、横浜国立大学(神奈川県横浜市)

6. 研究組織

(1) 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