

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05301

研究課題名(和文) 鉄系高活性酸素還元触媒と酸素イオン移動層を組み合わせた固体高分子形燃料電池の開発

研究課題名(英文) Development of the polymer electrolyte membrane fuel cell having highly active iron complex catalyst for oxygen reduction and an oxide ion moving layer

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池用の酸素還元触媒として、安価な鉄錯体触媒の中で高い触媒活性を示す分子に着目し、安定性を改善するために、錯体の分子結晶構造制御と、鉄錯体触媒を電解膜の強酸性条件から遠ざける電極構造を検討した。

検討した錯体分子は平面分子であり、金属が直線配列した結晶を形成するが、コバルトなどの他の金属を中心に持つ錯体と複合化させることで安定性が向上し、電子吸引性のイオンと複合化することで触媒活性の向上が見られた。電解膜から鉄錯体触媒を離れた構造の構築は、水素イオンの影響は低減されたが、高い酸素濃度条件も活性低下の要因となることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

安価で資源も豊富な鉄化合物触媒が実用化されると車や家庭用の燃料電池の普及が加速される。本研究は、分子単独では耐久性が低い鉄錯体分子をもとに、分子結晶とすることと、結晶内の分子やイオンの組み合わせを変えることで、耐久性と触媒活性が向上することを見出した。分子結晶内の金属の複合化と、それら金属間距離の制御という新規性の高い触媒設計指針は、簡単に合成可能な分子をもとにした実用的な高活性触媒開発につながる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In order to development of practical fuel cells, an inexpensive and highly durable oxygen reduction catalyst is required.

In this study, we focus on inexpensive iron complex catalysts. To improve the stability, I controled the molecular crystal structure and the electrode structure that keep the iron complex catalyst away from the electrolytic film with acidic condition.

The complex molecule examined is a planar molecule, which forms a crystal in which the central metal is linearly arranged. The stability is improved by combining with a complex having another metal as the center, such as cobalt. Introduce of the electron-withdrawing ion in the complex molecular crystal improved the catalytic activity. It was suggested that the construction of the structure in which the iron complex catalyst was separated from the electrolytic membrane reduced the influence of hydrogen ions, but the high oxygen concentration condition also contributed to the decrease in activity.

研究分野：電気化学

キーワード：燃料電池 錯体触媒 酸素還元

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池を実用化させるためには、カソードの酸素還元反応が遅く電池全体の発電性能に影響するので、高活性な酸素還元触媒が必要である。しかし、カソードの強酸性条件で使用可能な高活性触媒は、白金系触媒しかなく、高コストが問題であり、低コスト触媒への置き換えが要求されている。

低コストの鉄を活性点とする金属錯体や炭素材料の中に、白金に匹敵する低い活性化エネルギーの酸素還元反応経路を提供するものがあり、注目されているが、作動条件下での活性の継続性に問題があり、実用化触媒として使用できない状況である。

2. 研究の目的

本研究は、固体高分子形燃料電池用酸素還元触媒として低コストの鉄錯体を実用化電池内に用いることを可能とするために、鉄錯体を電解質の強酸性条件から隔離した電極構造とし、触媒活性を維持できるか検討した。電極内では、酸素 酸素イオン 水 と酸素の化学種が変化すると考えられるが、鉄錯体上で 酸素 酸素イオン の変化が起こり、酸素イオン導電経路を提供する耐酸性の複合酸化物を介して強酸性の電解質に酸素イオンが移動し水生成と進行することを想定した電極を構築し、その酸素還元反応活性を評価した。

また、鉄錯体の耐久性と活性の向上のために、鉄錯体の分子結晶内の分子配列や他の金属錯体との複合化を検討した。

3. 研究の方法

本研究では、高活性酸素還元触媒能を有する鉄錯体として鉄フタロシアニン(FePc)を用いた。酸素還元触媒活性評価は、図1に示すような二種の触媒を含む反応層と酸素拡散を促進するガス拡散層の2層をホットプレスで一体化したガス拡散電極を作製して硫酸電解質溶液を用いて行った。酸素イオン移動層を構築する複合酸化物として耐酸性のピスマス系のパイロクロア型酸化物($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$)を選択し活性表面積増大の効果が期待できる高表面積化のために低温合成を行った。

まず、市販のFePcと合成した酸化物微粉体を、それぞれ高表面積カーボンと混合した粉末を用意し、ホットプレス用の金型に、疎水性カーボンのガス拡散層用粉末、FePc混合カーボン、酸化物混合カーボンの順に設置する方法で、触媒と酸化物を電極内に配置した電極 ガス/(FePc+ $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$)/液 を構築した。比較として反応層内の触媒の配置を逆にした電極と FePc のみの電極も作製した。FePc 近傍の水素イオン濃度を減少させるために疎水性が高いカーボン材料への担持効果も検討した。この疎水性のカーボンとしてグラフェンナノプレートを用いた。

また、種々の FePc の分子結晶内の分子配列と組成を変化させた触媒の特性評価を行った。分子結晶の作製は FePc を単分子分散した有機酸溶液から水溶液に滴下させることで行い、コバルト、ニッケル、亜鉛などの中心金属を持つフタロシアニン(CoPc, NiPc, ZnPc)との複合系結晶も作製した。さらに、分子間距離が小さくなる効果があるアクセプターイオンであるヨウ素を導入した結晶も作製し、それらの酸素還元触媒特性を評価した。

4. 研究成果

FePc と酸素イオンを移動させる $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ を組み合わせたガス拡散電極を用いた硫酸電解質中での酸素還元電流測定を2回繰り返した。その結果を図2に示した。FePc のみの電極で2回目の測定時の電流値の低下が見られている。また、電解液側ではなくガス拡散層側に FePc を設置した系でも2回目に大きく電流値の低下が見られた。一方、ガス側に $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ を設置した電極では、反応過電圧が大きいが高過電圧域の電流値は高く、1回目と2回目での電流値の低下は小さかった。この結果から FePc をガス拡散層側に設置することが酸素還元反応の過電圧低下に有効であるが2回目ではその効果が消失することが分かった。これは FePc の失活の原因が高濃度の酸素であることを示すものであり、ガス側に $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 酸化物触媒を設置した電極と同程度の過電圧を示すくらいに活性が低下しており、FePc 特有の低過電圧を示す酸素の吸着形態が形成でき

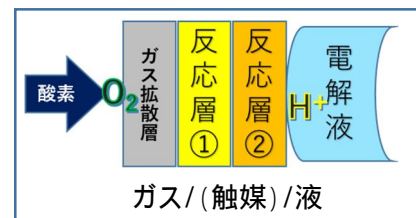


図1 二種の触媒を反応層中に設置したガス拡散電極

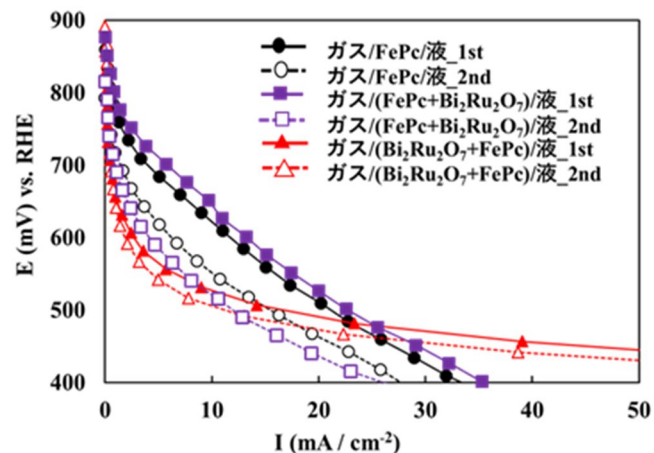


図2 鉄フタロシアニン(FePc)とパイロクロア型酸化物($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$)ハイブリッド触媒担持電極の酸素還元電流のサイクル特性(1st, 2nd)

なくなったことが失活の原因で、これが高濃度の酸素条件で起こると考えられる。これは、失活の原因を強酸性条件と考えていたが、酸素濃度も影響することを示唆するものであった。また、電解質側から FePc を離れた条件でも離していない条件と同等の活性低下が見られたのは、この構造では水素イオンの効果は低減できていないためと判断した。水の存在下での水素イオンの伝達がプロトンホッピング機構で十分に速いために、このような結果となったと考えられる。このように電極の酸素濃度が影響する

と考えられたので、酸素濃度によって変化する開回路電位を比較した。酸素還元活性触媒担持電極では表面酸素濃度が高くなると開回路電位が高くなる傾向がみられる。このことから、図3より各電極の表面酸素濃度を考察すると FePc のみの電極と電解質側に FePc を設置した電極で2回目の測定時に開回路電位の低下が見られたが、ガス側に FePc、電解質側に酸化物触媒を設置した電極では、開回路電位の上昇が見られた。これから、水素イオン濃度の高い条件で鉄の消失などにより、酸素吸着点の消失などが生じているのではないかと考えられる。結論として、ガス/FePc+Bi₂Ru₂O₇/電解液の電極条件は、表面酸素濃度の低下が生じない系として有効であるが、過電圧低下効果を維持するために、触媒設計等でさらなる改善が必要であると言える。

一方、FePc 近傍の水素イオン濃度を減少させることを目的として、疎水性材料であるグラフエンに担持した FePc を用いて作製したガス拡散電極でも電流値の向上が見られなかったが、FePc をグラフエンに担持した触媒を高い親水条件で電極に設置した系で、FePc のみの場合と比較して耐久性の向上が見られた。これは、グラフエンが良導電体であることが寄与していると考えられる。

触媒設計による耐久性の試みとして、表1に示すように FePc と CoPc、NiPc、ZnPc を混合した分子結晶を形成して α 相として得られた粉末を用いて酸素還元触媒活性を評価した。また、ヨウ素をアクセプターイオンにした系ではヨウ素と MPc がそれぞれ一次元積層した分離積層体として得られ、これについても触媒活性評価を行った。この評価は電極内の配置や物質移動が影響しない触媒をグラッシーカーボン電極表面に担持した作用極を回転させて行う三電極系で行った。この結果から FePc に亜鉛を中心金属にもつ亜鉛フタロシアニン(ZnPc)を共存させると酸素還元電流値が向上することがわかった。反応過電圧が小さいと貴な電位を示すオンセット電位は FePc と比較して卑な電位であったため、過電圧は低下していないが電流値の増加が見られたことより、頻度因子の変化が考えられる。頻度因子は反応中間体を介する物質移動が影響すると考えられるので、反応中間体を介する酸素の移動が ZnPc が共存する系では速くなっていると考えられる。また、本研究で用いた触媒作製条件で得られたヨウ素との分離積層体は電流値とオンセットの値が、FePc の値より向上するものは得られなかった。

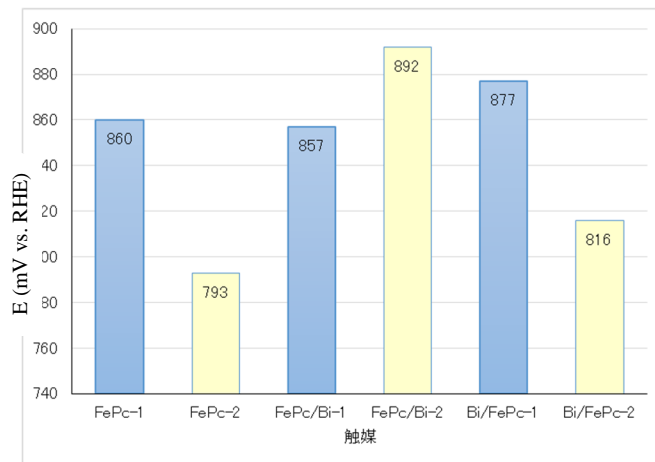


図3 各触媒層を持つガス拡散電極の硫酸電解質中の開回路電位

Table 1 Onset potential at 10 μ A and current densities at 0 V(vs. SCE) for ORR of various MPc systems with 625 rpm.

触媒	Onset potential (V vs. SCE)	Current density at 0 V(vs. SCE) (μ A/cm ²)	反応電子数 (n)
α -FePc	0.456	760	4.0
α -(FePc _{0.5} +CoPc _{0.5})	0.349	341	4.0
α -(FePc _{0.5} +ZnPc _{0.5})	0.407	937	4.0
(FePc _{0.5} +CoPc _{0.5})-I	0.430	672	3.9
(FePc _{0.5} +NiPc _{0.5})-I	0.403	615	3.7

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Satoko Takase, Yuki Aoto, Daiki Ikeda, Hideaki Wakita, Youichi Shimizu	4. 巻 10
2. 論文標題 Effects of Crystallographic Structures of Metal-Phthalocyanine on Electrocatalytic Properties of Oxygen Reduction in Acidic Condition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrocatalysis	6. 最初と最後の頁 653-662
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s12678-019-00553-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高瀬 聡子, 安藤 寿美, 清水 陽一
2. 発表標題 複合金属フタロシアニン錯体の酸素還元触媒特性
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小森 優也, 高瀬 聡子, 清水 陽一
2. 発表標題 複合型金属フタロシアニン系触媒のアルカリ溶液中での酸素電極特性
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 作野芳洸・高瀬聡子・清水陽一
2. 発表標題 Feフタロシアニン複合系触媒の酸化還元特性
3. 学会等名 2021年電気化学会 第88回大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------