

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05303

研究課題名(和文) フタロシアニン複合体の焼成による革新的な固体高分子型燃料電池空気極用触媒の創製

研究課題名(英文) Invention of Innovative Catalysts for Oxygen Reduction on Cathode of Polymeric Electrolyte Fuel Cell Obtained by Pyrolysis of Phthalocyanine-Based Composites

研究代表者

根本 修克 (NEMOTO, Nobukatsu)

日本大学・工学部・教授

研究者番号：30237812

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)：本研究では、固体高分子型燃料電池空気極用触媒創製のための焼成前駆体としてカルボキシ基含有金属フタロシアニンおよびアミン化合物とのアミド結合形成による複合体形成を行った後、得られた複合体を焼成することにより、電子共役系が拡張された金属担持型炭素系触媒の創製を行い、その触媒活性評価を行った。触媒活性に及ぼす要因は、1. 触媒中の窒素含有量、2. 焼成前駆体の耐熱性、および 3. 触媒中に含有される金属種であることが推察され、高活性の触媒を得るためには、高い窒素含有量を有し、適切な金属を有する高耐熱性の焼成前駆体を合成することが有効であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体高分子型燃料電池空気極用触媒創製研究において金属フタロシアニンを触媒創製の焼成前駆体に混合させる報告例はあるものの、焼成前駆体としてアミド結合により縮合した金属フタロシアニン複合体を用いた事例は本研究で初めて行われたものであり、本手法により高活性の触媒創製に成功していることの学術的意義は大きい。さらに、非貴金属を含有するフタロシアニン誘導体および安価なジアミン芳香族化合物から触媒創製の前駆体を合成し、固体高分子型燃料電池空気極用触媒を創製する手法は、固体高分子型燃料電池の低コスト化・汎用化につながり、持続可能な低炭素社会の構築に大きく寄与しうるため、その社会的意義も大きいものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present study is the development of platinum-free carbon-based catalysts applied as cathode catalysts in polymer electrolyte fuel cell. The catalysts were obtained by pyrolysis of metal-phthalocyanine (MPc) composites prepared by polycondensation of MPc having carboxy groups with diamino-functionalized aromatic compounds. The obtained MPc composites were pyrolyzed in a hydrogen or nitrogen atmosphere at 700-900 °C to afford the metal-supported carbon catalysts. The important factors influencing the catalytic activities for oxygen reduction reaction (ORR) would be revealed to be 1. contents of nitrogen in the catalyst, 2. thermal stability of the precursors for pyrolysis, and 3. appropriate metal in the catalysts. It would be important for obtaining the catalysts exhibiting the high activity for ORR to obtain the precursors for pyrolysis with the high thermal stability as well as the high content of nitrogen with appropriate metal.

研究分野：高分子化学，触媒化学

キーワード：固体高分子型燃料電池 酸素還元触媒 フタロシアニン 炭素触媒

1. 研究開始当初の背景

化石燃料に頼らない社会の構築，すなわち，低炭素社会を持続可能なシステムとするために，燃料電池自動車や家庭用コージェネレーションシステムなどへの応用が期待される固体高分子型燃料電池(図1参照)の実用化が望まれている。固体高分子型燃料電池空気極(カソード電極)用触媒には，主として高価な貴金属である白金が用いられているが，固体高分子型燃料電池の低コスト化・汎用化および触媒の継続的な安定供給を視野に入れた場合，低コストで安定に入手可能な非貴金属系触媒あるいは炭素系触媒の開発が必須である。これまでに，固体高分子型燃料電池空気極用触媒として，白金や白金とその他非貴金属との合金[引用文献①]，鉄・コバルト・ニッケルといった非貴金属担持炭素触媒[引用文献②，③]あるいは金属フリー炭素系触媒[引用文献④]などが報告されているが，酸素還元反応機構や触媒活性点が不明確である。そこで本研究では，カルボキシ基を有する鉄・コバルト・ニッケルといった非貴金属フタロシアニンと種々のジアミン芳香族化合物の縮合・高分子化により得られる金属フタロシアニン複合体を水素あるいは窒素気流中で焼成し，焼成時における π 電子共役系拡張に対する金属の役割を明らかにしながら，複合体から得られる炭素触媒を固体高分子型燃料電池の空気極用触媒として用いることにより，いまだ明確でないカソード電極における酸素還元反応機構を明らかにすることが可能なものと考え，本研究課題の遂行にあたった。

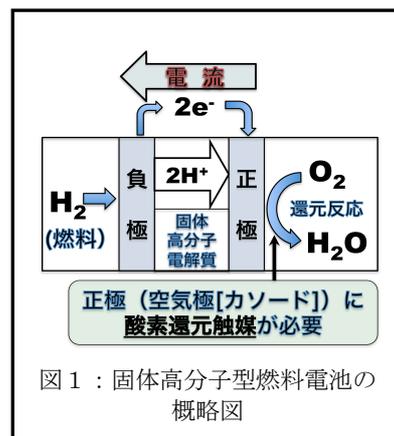


図1：固体高分子型燃料電池の概略図

2. 研究の目的

本研究では，燃料電池自動車や家庭用コージェネレーションシステムなどへの応用が期待される固体高分子型燃料電池の空気極(カソード電極)用触媒として，カルボキシ基を有する鉄・コバルト・ニッケルといった非貴金属フタロシアニンと種々のジアミン芳香族化合物の縮合により得られる金属フタロシアニン複合体を水素あるいは窒素気流中で700℃から1000℃といった高温において焼成し， π 電子共役系が拡張された非貴金属担持あるいは金属フリー炭素触媒の創製を目的とした。上記複合体から得られる炭素触媒を固体高分子型燃料電池の空気極(カソード電極)用触媒として用いることにより，いまだ明確でないカソード電極における酸素還元反応機構を明らかにするとともに現存の高価な白金触媒の代替触媒となる革新的な触媒の開発を目指したものである。

3. 研究の方法

(1) 概要

一般的な固体高分子型燃料電池の空気極用触媒は，次の(a)～(c)のプロセスを経て作成される。

- (a) ポリフェノールやポリアニリンといった有機前駆体の合成および金属担持
- (b) 金属担持有機前駆体の焼成による金属担持型炭素系触媒の創製
- (c) 王水などの酸処理による金属脱離を伴う金属フリー型炭素系触媒の創製

本研究における金属担持型および金属フリー炭素系触媒の創製概略図を図2に示す。本研究では，カルボキシ基を有する鉄・コバルト・ニッケルといった非貴金属フタロシアニンと種々のジアミン芳香族化合物の縮合・高分子化により得られる金属フタロシアニン複合体を用いることにより，

- (i) 担持される金属の配位結合による確実な固定化

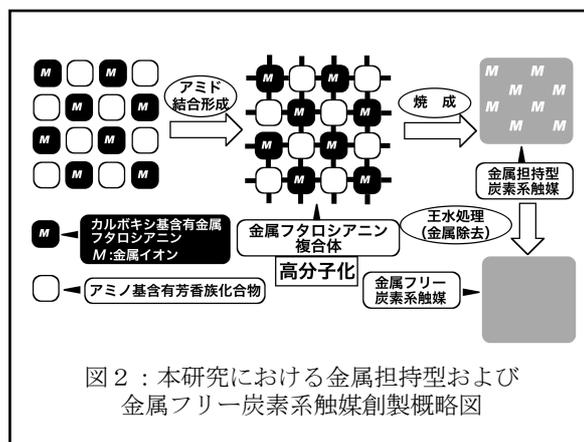
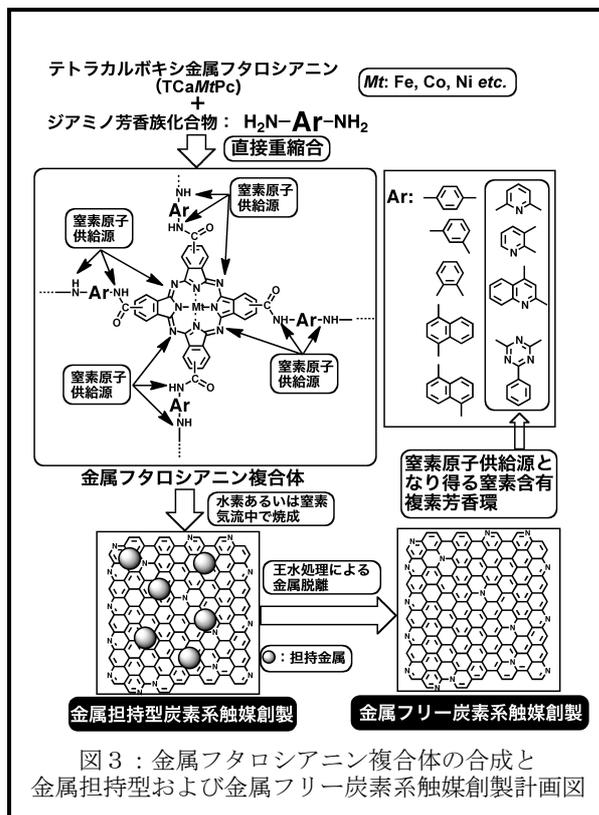


図2：本研究における金属担持型および金属フリー炭素系触媒創製概略図

- (ii) フタロシアニンに固定化された金属による π 共役系拡張に対する触媒効果
- (iii) 金属の炭素中への確実な担持
- (iv) 金属フリー炭素系触媒において有効な触媒活性点として報告されている窒素原子の導入といった特性が期待される。また、窒素原子の導入については、金属フタロシアニンからのみならずジアミン芳香族化合物との縮合反応により生成するアミド結合からの提供が期待され、さらには、窒素原子を含有する複素芳香族化合物を使用することにより、高窒素含有率を有する金属フリー炭素系触媒の創製が可能となる。上記の特性は、本研究における触媒調製において、重縮合による焼成前駆体の“高分子化”を行うことにより、実現可能なものとなる。

(2) 具体的な研究方法

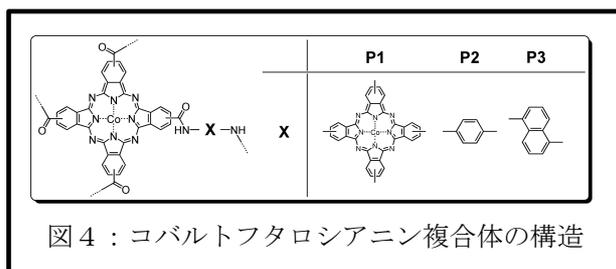
本研究における固体高分子型燃料電池空気極用触媒の具体的な創製計画図を図3に示す。すなわち、焼成前駆体としてカルボキシ基含有フタロシアニンおよびジアミン芳香族化合物とのアミド結合形成による複合体形成を行った後、 π 電子共役系が拡張された金属担持型および金属フリー炭素系触媒の創製を行う。まず、既報 [引用文献⑤] に従い、種々の金属を有するテトラカルボキシ金属フタロシアニンを得る。また、合成時に金属塩化物を加えずにフタロシアニン合成を行うことにより、テトラカルボキシ無金属フタロシアニンの合成が可能である。得られたテトラカルボキシ金属フタロシアニンあるいはテトラカルボキシ無金属フタロシアニンと図3に示すような異なる置換位置にアミノ基を有するベンゼン、ナフタレン、ピリジン、キノリンおよびトリアジン誘導体といったジアミン芳香族化合物を用いて、直接重縮合法によるアミド結合形成反応を行い、金属フタロシアニン複合体を合成する。得られた金属フタロシアニン複合体を石英管中に静置し、セラミクス電気管状炉を用いて水素あるいは窒素気流中で焼成することにより、金属担持型炭素系触媒を得る。得られた触媒の形状は、電界放射形走査電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡システムを用いて観察し、表面金属含有量や窒素含有量はエネルギー分散型X線分光器により見積もった。さらに、得られた炭素系触媒の固体高分子型燃料電池用空気極触媒能について、電気化学分析装置およびバイポテンショスタットと回転リングディスク電極装置を用いて酸素還元反応の開始電位および酸素還元の限界電流値により評価した。



4. 研究成果

(1) 芳香族ジアミン化合物を用いたフタロシアニン複合体からなる白金代替触媒の創製と評価

触媒表面における活性部位に関しては、金属部位とする説や C-N 結合に基づくものとする説がある。本研究では、これまでに創製した触媒(P1)よりも窒素含有率を高めるために、テトラカルボキシコバルトフタロシアニンとジアミン系芳香族化合物の複合体からなる白金代替酸素還元触媒(P2, P3)を創製し(図4参照)、その酸素還元活性を評価した。図5には、焼成前駆体 P1~P3 を焼成することにより得られた炭素系触媒活性評価の結果を示す。図5より、酸素還元触媒活性は、P2 > P3 > P1 の順に高い値を示すことが明らかとなった。一方で、触媒中の



酸素還元触媒活性は、P2 > P3 > P1 の順に高い値を示すことが明らかとなった。一方で、触媒中の

窒素含有率も、P2 > P3 > P1の順に高いことから、酸素還元活性と触媒中の窒素含有率は、比例する傾向があることが示唆された。

また、ピリジン、キノリン、トリアジンといった窒素含有ジアミン芳香族化合物を用いて、テトラカルボキシコバルトフタロシアニンとの複合体を合成し、これらを焼成することによって得られた金属担持型炭素触媒の酸素還元触媒活性は上記の複合体から得られた触媒に比べると著しく低い触媒活性を示すことが明らかとなった。これは得られたフタロシアニン複合体の耐熱性が低下したために、グラファイト構造の構築が十分に行われなかったことが原因であるものと推察された。すなわち、焼成前駆体の耐熱性も高活性な酸素還元触媒を得るためには重要な要因であることが示唆された。

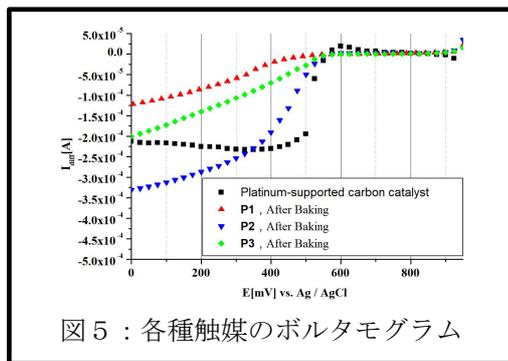


図5：各種触媒のボルタモグラム

(2) 焼成による触媒の構造変化

焼成前駆体 P1~P3 を水素気流中で、900 °C において 3 時間焼成を行うことにより、酸素還元活性が向上することが明らかとなった。そこで、焼成後の触媒構造および焼成中の触媒の構造変化のメカニズムについて検討した。

まず、図6にはP2を焼成前駆体として用いた場合の、焼成前後の触媒のXRDパターンを示す。図6より、焼成前駆体を焼成することにより、焼成前には観測されなかったコバルト粒子に基づく回折ピークが焼成後に現れることが明らかとなった。コバルト粒子はYarmulke mechanismとして報告[引用文献⑥]されているように、グラファイト構造を構築する触媒として作用する。

一方、図7にはP2を焼成前駆体として用いた場合の焼成前後のXPSスペクトルを示す。焼成前駆体のXPSスペクトルではフタロシアニン環中の窒素に起因するピークのみが観測されたのに対し、焼成後はグラファイト系窒素のピークが顕著に現れた。したがって、焼成後の触媒の構造は、金属粒子を中心としたグラファイト構造(core-shell型)をとっていることが考えられる。

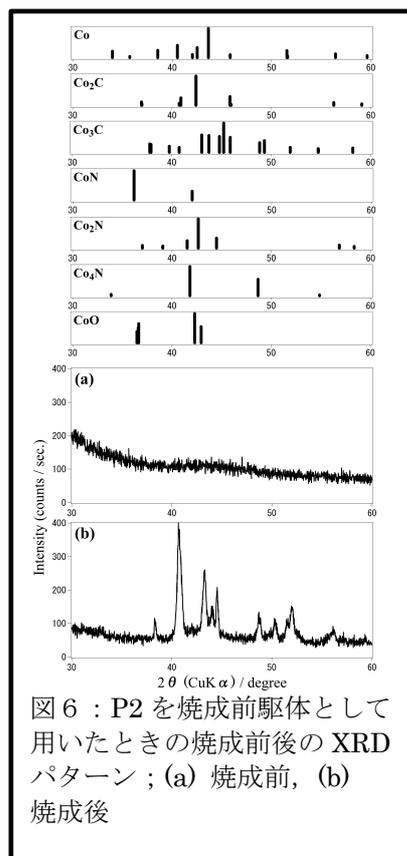


図6：P2を焼成前駆体として用いたときの焼成前後のXRDパターン；(a) 焼成前、(b) 焼成後

(3) 異なる金属を導入した複合体からなる触媒の創製と触媒活性評価

酸素還元触媒活性における金属種の影響について検討するために、銅を中心金属としたフタロシアニンを創製し、これまでに本研究において創製した触媒の中で最も高活性な触媒(P2)において、コバルトフタロシアニンを銅フタロシアニンに置き換えた焼成前駆体(P4)を合成し、これらを焼成することにより得られた金属担持型炭素系触媒の酸素還元触媒活性について検討した。図8には、焼成前駆体の構造を示した。また、金属種、金属含有量および触媒の表面積が触媒活性に及ぼす影響について検討するために、焼成して生成した金属担持型炭素系触媒に王水処理を施し、王水処理前後における触媒活性について評価した。P2およびP4を焼成することにより生成した触媒の王水処理前後における金属含有量を

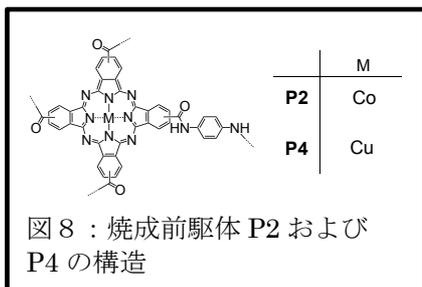


図8：焼成前駆体P2およびP4の構造

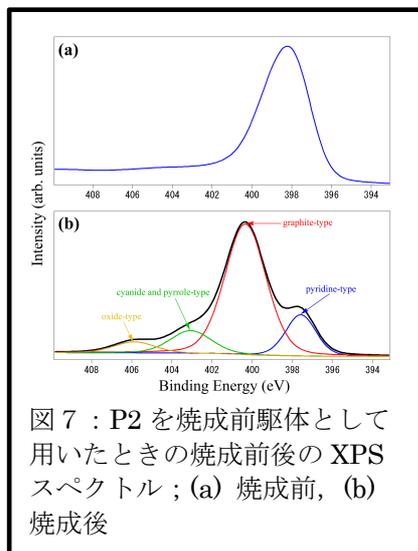


図7：P2を焼成前駆体として用いたときの焼成前後のXPSスペクトル；(a) 焼成前、(b) 焼成後

を評価した。P2およびP4を焼成することにより生成した触媒の王水処理前後における金属含有量を

表1に示す。P2' および P4' は王水処理後の触媒を表す。
 含有する金属がコバルトの場合は、王水処理によりコバルト含有量が 36.0 wt%から 20.0 wt%と変化し、約 44 %の金属含有量の減少が観測された。一方、含有金属が銅の場合は、銅含有量が 27.5 wt%から 4.1 wt%と変化し、約 85 %の金属含有量の減少が観測された。これは、前述の通り、コバルトがグラファイト構造を構築するのに効果的な触媒作用を示すのに対し、銅はグラファイト構造を構築する際に有効な触媒作用を示さず、コバルトが銅よりもπ共役系が拡張されたグラファイト中に強い相互作用により固定化されていることを示す結果であると考えられる。

表1：王水処理前後の金属含有量

触媒	P2	P2'	P4	P4'
金属含有量 (wt%)	36.0	20.0	27.5	4.1

次に、図9に P2 および P4 を焼成することにより得られた金属担持型炭素系触媒ならびに P2 および P4 を焼成することにより得られた触媒に王水処理を施した触媒（それぞれ P2' および P4' ）のボルタモグラムを示す。図9より、酸素還元反応に対して、 $P2 > P4 > P2' \approx P4'$ の順で触媒活性を示すことが明らかとなった。すなわち、金属を含有している触媒（P2 および P4）の方が酸素還元活性は高い傾向にあることが明らかとなった。したがって、高い酸素還元活性を得るためには、表面積の拡張や炭素-窒素結合部位の増加よりも、金属-窒素結合部位の存在が重要であることが明らかとなった。さらなる酸素還元活性向上には、窒素含有量の向上と適切な金属の存在が重要であることが示唆された。

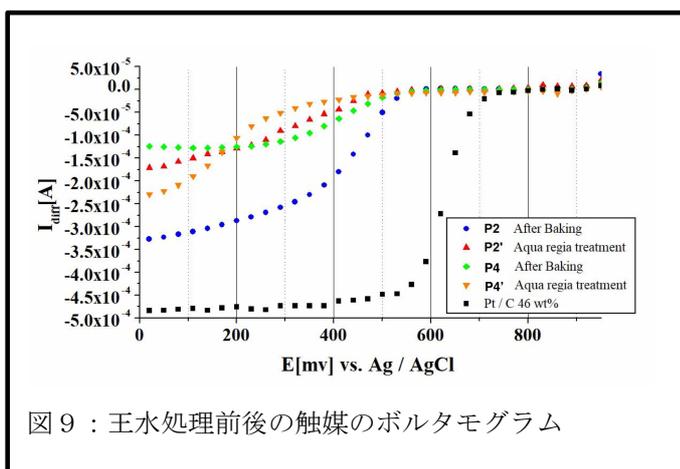


図9：王水処理前後の触媒のボルタモグラム

〈引用文献〉

- ① 宮武健治ら, 応用物理, **81**, 563 (2012).
- ② Y. Nie *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2168 (2015).
- ③ J. Ozaki *et al.*, *Electrochim. Acta* **55**, 1864 (2010).
- ④ L. Dai *et al.*, *Chem. Rev.* **115**, 4823 (2015).
- ⑤ D. Wöhrle *et al.*, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1**, 115 (1991).
- ⑥ H. Dai, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471-475 (1996).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Kento Arai, Hiroki Matsumoto, Tsukasa Ickawa, Izuru Kobayashi, Tomohiro Uchino, Nobukatsu Nemoto, Masaji Akimoto, Yudai Kitagawa, and Kotaro Yoshioka	4. 巻 46
2. 論文標題 Influence of Metal Desorption of Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells on Oxygen Reduction Activity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan	6. 最初と最後の頁 53-56
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14723/tmsj.46.53	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 -

1. 著者名 Shota Shingai, Noki Wakuzawa, Shun Miyata, Izuru Kobayashi, Nobukatsu Nemoto, Masaji Akimoto, Yudai Kitagawa, Kazuto Umezu	4. 巻 43
2. 論文標題 Preparation and Activity Evaluation of Catalyst Using Metal Phthalocyanine for Polymer Electrolyte Fuel Cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan	6. 最初と最後の頁 237 ~ 240
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14723/tmsj.43.237	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 -

1. 著者名 Shota Shingai, Shun Miyata, Kento Arai, Tsukasa Ichikawa, Izuru Kobayashi, Nobukatsu Nemoto, Masaji Akimoto, Yudai Kitagawa, Kotaro Yoshioka	4. 巻 48
2. 論文標題 Influence of Heat Resistance of Precursor in Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cell on Oxygen Reduction Activity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 152 ~ 155
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.180901	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9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 荒井絢斗・松本寛己・市川司・小林以弦・根本修克・北川雄大・吉岡孝太良・秋本雅史
2. 発表標題 金属フタロシアニン複合体の焼成により得られた白金代替酸素還元触媒の創製および活性評価
3. 学会等名 2020高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kento Arai, Shun Miyata, Tsukasa Ichikawa, Izuru Kobayashi, Nobukatsu Nemoto, Kitagawa Yudai, Kotaro Yoshioka, Masaji Akimoto
2. 発表標題 Preparation of Cathode Catalyst for PEFC with Heat Resistant Structure Using Metal Phthalocyanine
3. 学会等名 2019 Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒井絢斗・新貝昇大・宮田峻・市川司・小林以弦・根本修克・北川雄大・吉岡孝太良・秋本雅史
2. 発表標題 金属フタロシアニン複合体の焼成により得られた固体高分子型燃料電池用カソード触媒の電気化学特性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮田峻・新貝昇大・荒井絢斗・市川司・小林以弦・根本修克・北川雄大・吉岡孝太良・秋本雅史
2. 発表標題 ポリ異種金属混合フタロシアニンを用いた固体高分子型燃料電池用 カソード電極触媒の電気化学特性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shota Shingai, Shun Miyata, Kento Arai, Haruka Nakamura, Tsukasa Ichikawa, Izuru Kobayashi, Nobukatsu Nemoto, Yudai Kitagawa, Masaji Akimoto, Kazuto Umezu
2. 発表標題 Influence of Nitrogen Content and Hybrid Orbitals of Carbon in Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cell on Oxygen Reduction Activity
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shun Miyata, Shota Shingai, Kento Arai, Haruka Nakamura, Tsukasa Ichikawa, Izuru Kobayashi, Nobukatsu Nemoto, Yudai Kitagawa, Masaji Akimoto, Kazuto Umezu
2. 発表標題 Electrochemical characteristics of decreased-platinum catalyst for polymer electrolyte fuel cell using poly metal phthalocyanine
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮田峻・新貝昇大・荒井絢斗・中村はる香・市川司・小林以弦・根本修克・北川雄大・秋本雅史・梅津一登
2. 発表標題 ポリ金属フタロシアニンを焼成することで得られる減白金触媒の電気化学特性の検討
3. 学会等名 2018高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shun Miyata, Shota Shingai, Kento Arai, Haruka Nakamura, Tsukasa Ichikawa, Izuru Kobayashi, Nobukatsu Nemoto, Yudai Kitagawa, Masaji Akimoto, Kazuto Umezu
2. 発表標題 Electrochemical properties of decreased-platinum containing catalysts obtained by baking poly(metal phthalocyanine)
3. 学会等名 Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新貝 昇大・宮田 峻・荒井 絢斗・中村 はる香・市川 司・小林 以弦・根本 修克・北川 雄大・秋本 雅史・梅津 一登
2. 発表標題 固体高分子型燃料電池用カソード触媒の窒素含有量が酸素還元活性へ及ぼす影響
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018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
研究 分担者	小林 以弦 (KOBAYASHI Izuru) (50267027)	日本大学・工学部・講師 (32665)	

	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
連携 研究者	市川 司 (ICHIKAWA Tsukasa) (40793154)	日本大学・工学部・助教 (32665)	

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
---------	---------