

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：32665

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550097

研究課題名(和文) ナノスケールで金属を配置した固体高分子型燃料電池空気極用非貴金属担持炭素触媒創製

研究課題名(英文) Preparation of metal-supported carbon catalyst for polymer electrolyte fuel cell with arrangement of metal by nano-scale

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、カルボキシ基およびアミノ基を有するコバルト、鉄、ニッケルといった非貴金属含有フタロシアニンを用いて、これらを重縮合・高分子化して得られる金属フタロシアニン複合体を焼成し、ナノスケールで金属を配置した炭素担持型触媒の創製を目的とし、既存の白金触媒の代替触媒開発を目指した。焼成温度については、900℃において焼成された触媒が高活性を示し、焼成気流ガスについては窒素よりも水素が適していることが明らかとなった。さらに、焼成体を王水処理することにより、触媒活性が向上し、市販の白金担持型炭素触媒と比較し、電流値では劣るものの、酸素還元電位ではほぼ同等の値を示すことが明らかとなった。

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 that are obtained by pyrolysis of metal-phthalocyanine (MPC) derivatives. The catalysts for oxygen reductive reaction (ORR) were prepared by pyrolysis of MPC derivatives, which were prepared by condensation reaction using tetraamino cobalt Pc with tetracarboxy cobalt Pc. The obtained MPC derivatives were pyrolyzed in a hydrogen or nitrogen atmosphere at 700-900 °C to afford the metal-supported carbon catalysts. The long time as well as the high temperature for pyrolysis appeared to result in the high current density toward ORR. Moreover, the highest current density in the present study was observed from an applied voltage of 550 mV (vs. Ag/AgCl) after acid (aqua regia) treatment. The catalytic activity of the present catalyst for ORR appeared to be comparable to that of platinum-based one which has been commonly used for ORR.

研究分野：高分子化学

キーワード：燃料電池 電極触媒 酸素還元 金属フタロシアニン 脱白金 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，白金あるいは白金とその他非貴金属との合金[引用文献]あるいは鉄・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]などが報告されているが，その性能はいまだ十分なものとはいえない。金属担持炭素触媒を得るためには，その前駆体としてポリフェノール誘導体やポリアニリン[引用文献]に金属イオンを担持した複合体あるいは金属フタロシアニンのような炭素含有率の高い金属複合体[引用文献]を用い，表面積の大きな活性炭の共存下焼成し，金属担持型炭素触媒を得る方法が一般的である。本研究では，鉄・コバルト・ニッケルといった非貴金属含有フタロシアニンをを用いて，これらを重縮合・高分子化して得られる金属フタロシアニン複合体を水素気流中で焼成し，ナノスケールで異種金属を配置した炭素担持触媒を創製することにより，ナノスケールで配置された異種金属が協同効果を効率よく発現し，高効率の固体高分子型燃料電池空気極用非貴金属担持型炭素系触媒を創製できるものと考え，本研究課題の遂行にあたった。

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，金属フタロシアニンを前駆体として用いた新規非貴金属系炭素担持触媒の開発を行うことを目的とした。すなわち，本研究は，カルボキシ基およびアミノ基を有し，鉄・コバルト・ニッケルといった非貴金属含有フタロシアニンをを用いて，これらを重縮合・高分子化して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，ナノスケールで異種金属を配置した炭素担持触媒を創製し，その空気極用触媒能について検討することを目的とし，ナノスケールで配置された異種金属が協同効果を効率よく発現することにより，現存の高価な白金触媒の代替触媒となる新規触媒の開発を目指したものである。

3. 研究の方法

(1) 概要

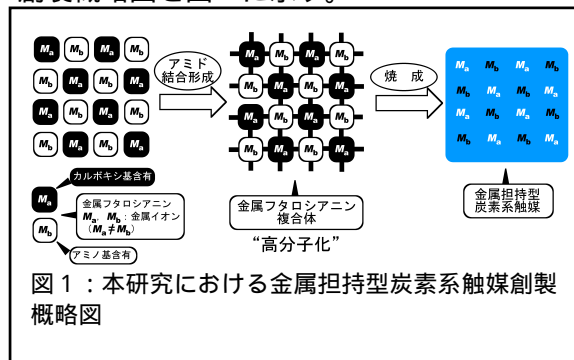
これまでに，固体高分子型燃料電池の空気極用触媒として，白金あるいは白金とその他非貴金属との合金あるいは鉄・コバルト・ニッケルといった非貴金属担持炭素触媒[引用文献]などが報告されてきているが，白金以外の触媒については，その性能はいまだ十分なものとはいえない。金属担持型炭素系触媒を得るために，その前駆体としてポリフェノール誘導体やポリアニリン[引用文献]に金属イオンを担持させた複合体あるいは金属フタロシアニンのような炭素含有率の高い金属複合体[引用文献]が用いられ，表面積の大きな活性炭の共存下，焼成することにより金属担持型炭素触媒を得る方法が一般的である。従来法では，金属が十分に固定化されたフタロシアニンをを用いても活性炭と共存させた後，焼成を行ったり，金属を吸着などの弱い相互作用により有機前駆体に導入しているため，焼成後に金属含有量が十分でないことも十分な触媒性能が得られない一因とも考えられる。

本研究課題では，配位結合により確実に高炭素含有率の炭素骨格に金属が固定化されたフタロシアニンをを用いるのみでなく，異種金属を有し，カルボキシ基あるいはアミノ基を有する複数の金属フタロシアニンをを用いて，焼成前に重縮合によるアミド結合形成を行い，あらかじめ異種金属をナノスケールで配置することを考案した。また，配置された異種金属の協同効果を発現させ，高価な白金を用いない高効率の固体高分子型燃料電池空気極用触媒を創製し，空気極用触媒創製における脱白金を目指した。

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

- 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
- 有機前駆体への金属担持金属担持
- 有機前駆体の焼成

本研究における金属担持型炭素系触媒の創製概略図を図1に示す。



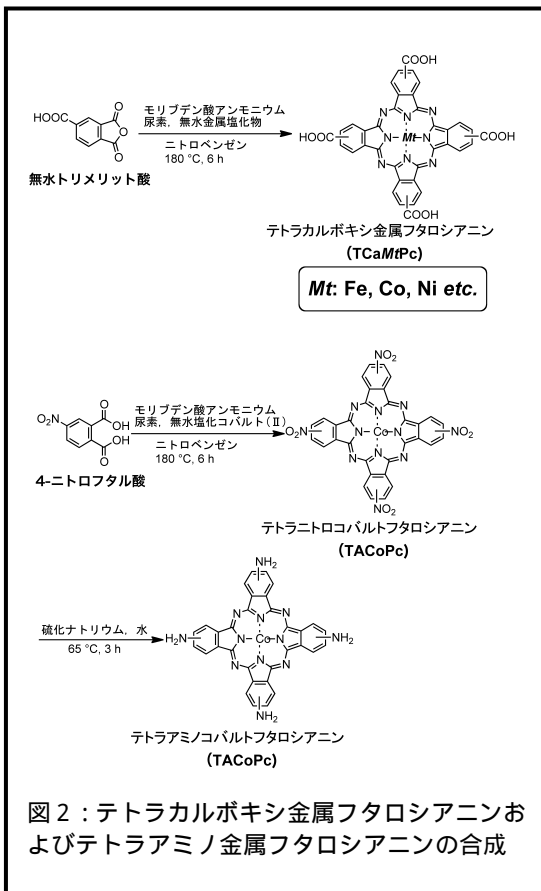
本研究では，異種金属を有する複数の金属フタロシアニンをを用いることにより，
(i) 担持される金属の配位結合による

- 確実な固定化および異種金属の炭素中への確実な担持
- (ii) 担持される金属の含有率の向上
 - (iii) 配置された異種金属の協同効果による触媒性能の向上

といった特性を期待した。上記の特性は、本研究における触媒調製において、従来の方法ではなされなかった、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

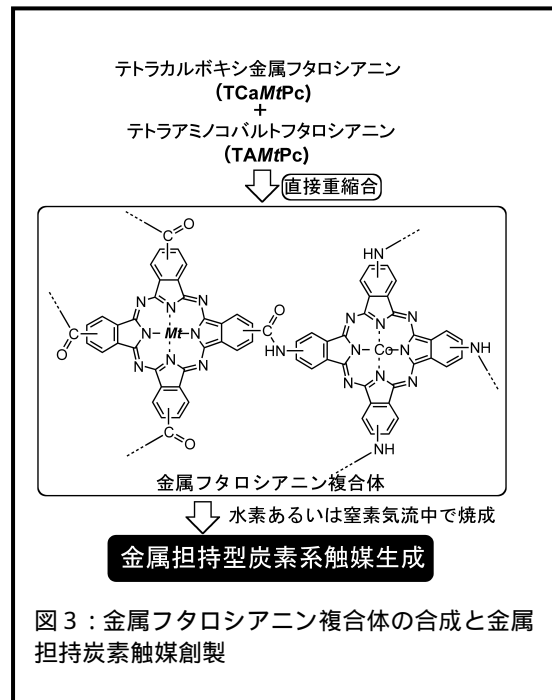
金属を有機材料中に確実に固定化することを目的に固体高分子型燃料電池空気極用触媒前駆体として金属フタロシアニンを用いることを計画した。使用する金属フタロシアニン誘導体としては、焼成前にアミド結合形成による複合体形成を行うため、カルボキシ基あるいはアミノ基を有する金属フタロシアニンを合成する必要がある。カルボキシ基を有する金属フタロシアニンは図2に示す方法で合成した。



すなわち、無水トリメリット酸および無水金属塩化物を原料として用い、モリブデン酸アンモニウムと尿素の存在下、ニトロベンゼン中で180において6時間攪拌し、さらにアルカリ水溶液中で加水分解することにより、テトラカルボキシ金属フタロシアニンを得ることができる[引用文献]。この際、合成時に用いる無水金属塩化物を変えることにより、異なる金属を有するテ

トラカルボキシ金属フタロシアニンを合成した。また、アミノ基を有する金属フタロシアニンの合成法も図2に併せて示す。カルボキシ基を有する金属フタロシアニンの合成と同様の方法を用いて、無水トリメリット酸の代わりに原料として4-ニトロフタル酸を用いて合成を行うことにより、テトラニトロ金属フタロシアニンを合成した。得られたテトラニトロ金属フタロシアニンのニトロ基を硫化ナトリウムにより還元し、テトラアミノ金属フタロシアニンを合成した。[引用文献]。本研究課題においては、テトラアミノフタロシアニンの中心金属は、合成が比較的容易であったコバルトに固定した。

次に、図3に示すような方法により、得られたカルボキシ基あるいはアミノ基を有する金属フタロシアニンを用いて、直接重縮合法[引用文献]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した。



さらに、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（ARF-300, (株)アサヒ理化製作所製）を用いて加熱焼成することにより、金属担持型炭素触媒を得た。得られた触媒の形状は、電界放射形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて観察した。次に、得られた金属担持型炭素触媒の固体高分子型燃料電池用空気極触媒能について、BAS-100B/W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。具体的には、金属フタロシアニン誘導体焼成物を均一に粉碎し、200 meshの篩にかけ、粒径を30 μm以下のサンプルとした。5 mgのサン

プルを計量し、5%ナフィオン分散溶液 50 μl とエタノール 150 μL 、純水 150 μL を加え密閉し、30 分間超音波にかけて分散させ、インク液とした。研磨した内径 3 mm、外径 12 mm のグラスシーカーボンディスク電極上にインク液 1 μL を滴下し、湿度 100% の密閉容器内で 24 時間放置し、作用電極とした。リニアスイープボルタンメトリー測定では、電解液として 0.5 mol/L H_2SO_4 60 mL を用いた。作用電極、補助電極として白金、基準電極に Ag/AgCl 電極 (+0.199V vs. SHE) を用いた。溶液は測定前に 30 分間以上、窒素または酸素でバブリングを行った。電位は +950 mV から -400 mV までを 1 mV/s で掃引し、電極回転速度は 2000 rpm とした。また、参照触媒としては、高活性な触媒として広く用いられる田中貴金属工業(株)製 TEC10E50E 白金担持型炭素触媒を用いた。

4. 研究成果

(1) 金属フタロシアニン複合体の焼成

上記、図 3 にしたがって、得られた金属フタロシアニン複合体の焼成における典型的な結果について表 1 に示す。ここで、前駆体ポリマー中の含有金属は

P1: Co のみ (テトラカルボキシコバルトフタロシアニンとテトラアミノコバルトフタロシアニンをを用いた重縮合により得られた複合体)

P2: Co および Fe (テトラカルボキシ鉄フタロシアニンとテトラアミノコバルトフタロシアニンをを用いた重縮合により得られた複合体)

P3: Co および Ni (テトラカルボキシニッケル鉄フタロシアニンとテトラアミノコバルトフタロシアニンをを用いた重縮合により得られた複合体)

となる。

表 1: 金属フタロシアニン複合体の水素気流中における焼成結果

Polymer	Temp.($^{\circ}\text{C}$)	Time(h)	Yield(%)
P1	700	3	64
P1	700	6	44
P1	900	3	33
P2	700	3	36
P2	700	6	45
P2	900	3	27
P3	700	3	33
P3	700	6	47
P3	900	3	40

焼成体の収率は焼成温度が高いほど低下する傾向にあったが、これは触媒として不要な成分が高温焼成により除去されたものと考えられる。

また、金属フタロシアニン複合体および水素気流中において 3 時間焼成を行った際に得

られた焼成体の表面構造の FE SEM 写真を図 4 に示す。図 4 から、含有する金属に関わらず、焼成後の表面構造においては、焼成前に比べ、表面における凹凸が増加していることがわかる。これは、水素気流中で焼成を行うことにより、金属フタロシアニン複合体の熱分解が進行し、表面に欠陥が生じたものと考えられる。また、焼成により、表面積が増大していることを示唆する結果と考えられる。

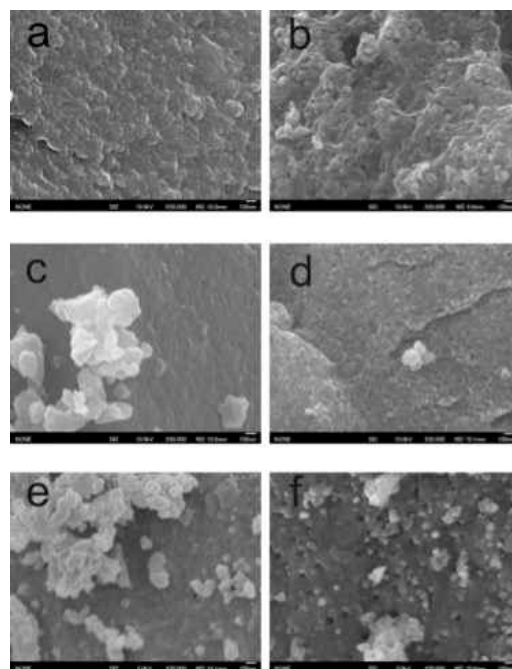


図 4: FE SEM 写真; a, c, e: 焼成前のそれぞれ P1, P2, P3; b, d, f: 900 $^{\circ}\text{C}$ において 3 時間焼成を行ったそれぞれ P1, P2, P3

(2) 触媒の電気特性評価

焼成温度の影響について

図 5 に P1 を焼成前駆体として用いた場合の焼成体の電気特性評価結果について示す。

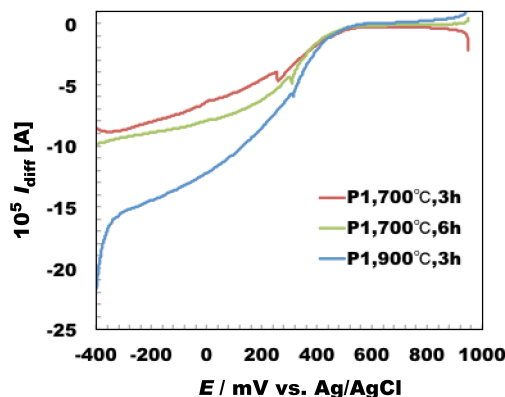


図 5: P1 を焼成前駆体として用いた場合の焼成体の電気特性評価結果

図 5 より、焼成温度を 700 $^{\circ}\text{C}$ あるいは 900 $^{\circ}\text{C}$

として焼成を行い、得られた焼成体の酸素還元能について、還元開始電位については大きな差異が認められないものの、焼成温度が高い方が電流値は大きいことが明らかとなった。これは焼成温度を高くすることにより、触媒能を低下させるような不純物が除去され、さらには表面構造が異なり、主に表面積が増大することにより、触媒活性が向上したものと考えられる。同様な結果が、異種金属を含有する P2 および P3 を焼成前駆体として用いた場合にも得られたが、電流値は金属としてコバルトのみを有する P1 を前駆体とした場合に大きな値が得られることが明らかとなった。

焼成体の酸処理の影響

近年、金属担持型炭素系触媒に酸処理を施すことにより、副反応を誘発する余剰金属が除去され、触媒活性が増大するとの報告がなされている [引用文献]。本研究においても、同様に得られた焼成体に酸処理を施し、触媒活性に与える影響について、検討した。酸としてはあらゆる遷移金属を溶解させる目的で王水を用いた。図 6 に王水処理前後の触媒の表面構造の FE SEM 写真を示す。

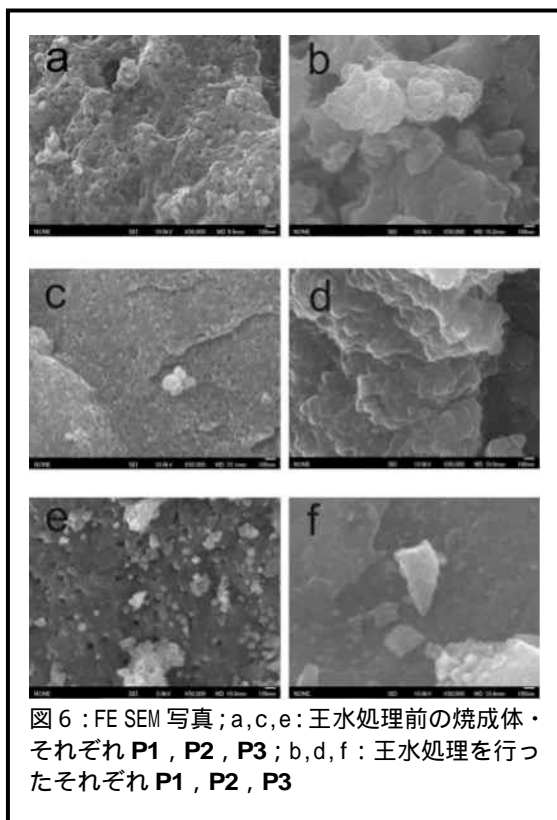


図 6 : FE SEM 写真; a, c, e: 王水処理前の焼成体・それぞれ P1, P2, P3; b, d, f: 王水処理を行ったそれぞれ P1, P2, P3

図 6 より、王水処理後は全体的に凹凸が増え、表面積が増大していることが確認できる。この表面積の増大は、金属が抜けたことに起因するものと考えられる。

図 7 には、P1 を焼成前駆体として用い、諸条件を変化させた場合に得られた焼成体の電気特性評価結果について示す。

まず、焼成気流ガスを窒素とすると、酸素還元開始電位が低下し、触媒活性の低下が観

測された。また、王水処理を施すことにより、特に、水素気流中において焼成した焼成体では、酸素還元開始電位が向上し、焼成前よりも大きな電流値が観測された。

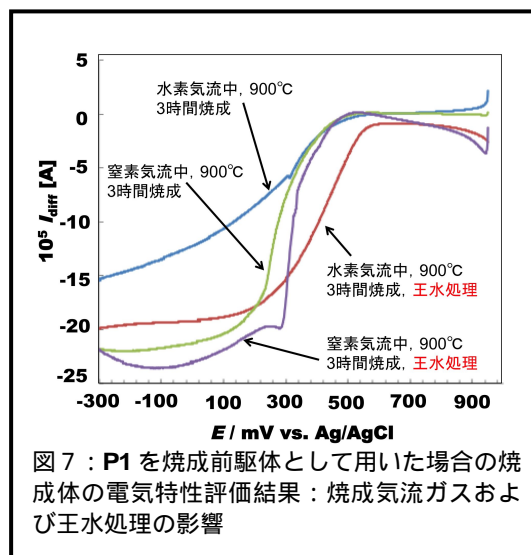


図 7 : P1 を焼成前駆体として用いた場合の焼成体の電気特性評価結果: 焼成気流ガスおよび王水処理の影響

さらに、この酸素還元開始電位は市販の田中貴金属工業(株)製 TEC10E50E 白金担持型炭素触媒とほぼ同程度であり、優れた触媒活性を有することが明らかとなった。しかしながら、その反応速度は、市販の白金担持型触媒に及ばないため、今後は、さらに触媒の微細化を図り、表面積を増大させることによる触媒活性向上が期待できるものと考えられる。

<引用文献>

- 宮武健治ら, 応用物理, 81, 563 (2012) など
 Y. Nabae et al., *Carbon* **48**, 2613 (2010); L. Wu et al., *Chem. Commun.* **46**, 6377 (2010); J. Ozaki et al., *Electrochim. Acta* **55**, 1864 (2010) など
 G. Wu et al., *Science* **332**, 443 (2011)
 Y. Nabae et al., *Carbon* **48**, 2613 (2010) など
 L. Wu et al., *Chem. Commun.* **46**, 6377 (2010).
 J. Ozaki et al., *Electrochim. Acta* **55**, 1864 (2010).
 D. Wöhrle et al., *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1**, 115 (1991).
 J. Zwart et al., *J. Mol. Catal.* **5**, 51 (1979).
 N. Nemoto et al., *Makromol. Chem.* **190**, 2303 (1989).
 N. Yamazaki et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 2149 (1974).
 N. Nemoto et al., *Chem. Mater.* **9**, 304 (1997).
 M. Kobayashi et al., *Electrochim. Acta* **74**, 254 (2012) など

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0件)

〔学会発表〕(計4件)

Takuya Yuzawa, Miho Morioka, Masaji Akimoto, Kazuto Umezu, Takashi Jumonji, Izuru Kobayashi, Nobukatsu Nemoto, Electrochemical Properties of Metal-Supported Carbon Catalysts Obtained by Pyrolysis of Metal-Phthalocyanine Derivatives, 24th Annual Meeting of MRS-Japan 2014, 2014年12月10日, 横浜情報文化センター

湯澤拓也・森岡美帆・十文字貴司・小林以弦・根本修克・秋本雅史・梅津一登, 金属フタロシアニン誘導体の焼成により得られた金属担持型炭素触媒の電気化学特性, 2014 高分子学会東北支部研究発表会, 2014年11月13日, 日本大学工学部

小林以弦・森岡美帆・十文字貴司・秋本雅史・梅津一登・根本修克, 金属フタロシアニン誘導体焼成物から作製した金属担持炭素触媒の酸素還元活性評価, 電気化学会第81回大会, 2014年3月31日, 関西大学

森岡美帆・小林以弦・秋本雅史・梅津一登・根本修克, 金属フタロシアニン誘導体を異なる条件下で焼成することにより得られた金属担持型炭素触媒の電気化学特性, 第62回高分子討論会, 2013年9月12日, 金沢大学

6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

小林 以弦 (KOBAYASHI, Izuru)
日本大学・工学部・専任講師
研究者番号: 50267027