

β-鉄フタロシアニン燃料電池用触媒の実用化

稲本将史* 栗原英紀*

Practical Realization of β-iron Phthalocyanine Catalyst as fuel Cell Cathode

INAMOTO Masashi*, KURIHARA Hideki*

抄録

燃料電池は、水素を燃料とし水のみを排出する非常にクリーンな電源装置として期待されるが、触媒に白金を用いるなど、高コストが課題の1つに挙げられる。そのため、白金を代替する材料の開発が望まれる。本研究では減圧下で加熱する手法を用いることにより、鉄フタロシアニンをβ構造化して各種炭素材料に担持させた触媒を製造した。その結果、酸素還元開始電位0.65V (vs. SCE) が得られた。また、副生成物の生成率を低減することができた。

キーワード：酸素還元触媒，鉄フタロシアニン，減圧下加熱，炭素担体

1 はじめに

燃料電池は燃料の水素が空気中の酸素と反応して水を生成する際に放出する化学エネルギーを電気エネルギーに変換するクリーンな電源装置である。そのため、省エネ・CO₂削減への貢献が期待される。燃料電池にはいくつかの種類があるが、中でも固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高いエネルギー変換効率、他の燃料電池と比較して低温作動などの特徴を有する。そのため、家庭用発電、自動車用動力源において実用化されている。

PEFCの課題の1つに触媒コストが挙げられる。現在では酸素還元触媒に白金または白金/炭素混合材料が用いられている。白金はおよそ5000円/gと非常に高価であり、燃料電池車一台あたりに50g程度使用されるため、原材料費だけで25万円以上になる。これを2~3nmの微粒子に加工することを考慮すると、白金触媒は大幅なコストがかかる¹⁾。また、地球が埋蔵している白金をすべてPEFC燃料電池車に使用してもおよそ4億台分であり²⁾、世界の自

動車台数が10億台を超えた現在、既存の白金触媒だけの燃料電池車への切換えは困難である。

このため、白金を代替する触媒として、フタロシアニンやポルフィリンなどの有機錯体を前駆体に用いた触媒が広く研究されている³⁾。1964年にJasinskiによってコバルトフタロシアニンの酸素還元反応 (ORR) 活性が報告され⁴⁾、その後様々な手法で非貴金属触媒が研究されるようになった。Charreteurらは、触媒活性点の形成には、(1)窒素源、(2)FeまたはCo、(3)炭素の3つの要素が必要であると結論付けた⁵⁾。これらの触媒を合成するための標準的な方法は高温による酸化、還元または熱分解である。

我々はこれまでに、鉄フタロシアニン (FePc) とケッチェンブラックを「カーボンフェルトマイクロ波プラズマ処理」⁶⁻⁹⁾を用いて複合化した触媒を開発してきた¹⁰⁾。そこで、β構造のFePcが高いORR活性を示すことを見出した。本研究では、減圧加熱法を用いることによって、β-FePcと炭素材料の複合化触媒の高活性化を試みた。

* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

2 実験方法

2.1 触媒の合成

鉄フタロシアン (FePc, シグマアルドリッチ社製) を N,N-ジメチルホルムアミドに溶解させ、各種炭素材料を添加して超音波分散を 15 分間行った後、150°Cで乾燥した。炭素材料にはケッチェンブラック (KB, ライオン株式会社製), CNovel (grade: MH) (CN, 東洋炭素株式会社製), グラフェンナノプレートレット (GNP, シグマアルドリッチ社製) および酸化グラフェンナノプレートレット (OGNP, シグマアルドリッチ社製) を用いた。FePc と各炭素材料は重量比 1:2 で混合した。また、FePc と CNovel は 2:1, 5:1 の重量比で混合したものも作製した。

その後、その混合した試料を減圧加熱法で処理した。油回転真空ポンプで数 Pa まで減圧し、任意温度 (300~700°C) で 10 時間加熱した。

試料名の表記方法は、FePc/炭素名-減圧加熱温度とした。例えば、FePc と KB を混合し、400°C で減圧加熱した場合、FePc/KB-400 と表記した。

2.2 触媒の電気化学評価

触媒 20 mg と、エタノールで 10 倍希釈した 5wt.% ナフィオン分散液 (シグマアルドリッチ社製) 2.0 ml を、15 分間超音波分散し、スラリーを作製した。そのスラリーを白金リング付きグラッシーカーボン電極 (φ 5mm) にスピンコーターを用いて塗布し、常温、窒素雰囲気中で 15 分間乾燥したものを電極とした。

各触媒の ORR 活性評価は、回転リングディスク電極装置を用いて行った。0.1M 過塩素酸水溶液中に窒素ガス及び酸素ガス通気下で、サイクリックボルタンメトリー (CV) によって測定した。参照極にはカロメル電極 (SCE), 対極には白金ワイヤーを用いた。ORR 活性は、窒素及び酸素ガス通気下、走引速度 10 mV/s, 電位範囲 -0.05~0.85V, 回転数 500rpm の条件で行った。また、白金リングは、電圧 1.0V で保持した。

過酸化水素生成率[X]は、CV 測定のディスク電流[I_D], リング電流[I_R]から式(1)を用いて算出し

た。捕捉率 N の値は 0.42 を用いた。

$$X[\%] = 100 \times \frac{2I_R/N}{|I_D| + I_R/N} \dots (1)$$

2.3 触媒の構造分析

触媒の構造について、粉末 X 線回折 (XRD, Smart Lab), X 線光電子分光分析 (XPS, AXIS ULTRA, 株式会社島津製作所製) を用いて測定した。

3 結果及び考察

3.1 各炭素材料を用いた場合の ORR 活性

各炭素材料の CV 測定における ORR 開始電位を表 1 に示した。各炭素材料では、FePc/KB は減圧加熱温度が 400°C のときに、FePc/CN と FePc/GNP は 600°C のときに、最も高い ORR 開始電位となった。FePc/OGNP では、減圧加熱処理無しが高い ORR 開始電位となった。これらの実験結果から、FePc/CN の 600°C 減圧加熱処理が最も高い ORR 開始電位である 0.62V を示すことがわかった。

炭素材料によって最適な減圧加熱温度が異なる結果が得られた。FePc/KB-500 の XRD 測定では β-FePc の XRD パターンに加えて、Fe₂O₃ に起因する XRD パターンが観測された。しかしながら、FePc/CN では、500°C および 600°C では、Fe₂O₃ に起因する XRD パターンが観測されず、700°C で Fe₂O₃ に起因する XRD パターンが観測された。このことから、各炭素材料は減圧加熱温度耐性が異なるため、Fe₂O₃ が生成する温度が異なると考えられた。Fe₂O₃ は ORR 活性が非常に低いため、Fe₂O₃ が生成した試料は ORR 開始電位が低下したと考えられた。

表 1 各炭素材料の ORR 開始電位

| | 減圧加熱温度 / °C | | | | | |
|-----------|-------------|------|------|------|------|------|
| | RM | 350 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| FePc/KB | 0.52 | 0.56 | 0.60 | 0.56 | — | — |
| FePc/CN | 0.48 | 0.52 | 0.54 | 0.55 | 0.62 | 0.56 |
| FePc/GNP | 0.51 | — | 0.56 | 0.57 | 0.60 | 0.54 |
| FePc/OGNP | 0.45 | — | — | — | 0.41 | — |

(V vs. SCE)

各炭素材料の CV 測定における過酸化水素生成率の算出結果を図 1 に示した。炭素担体に KB または GNP を用いた場合が、比較的低い過酸化水素生成率となった。この結果から、導電率が高い試料は過酸化水素生成率が低くなる傾向がみられ、FePc/KB-400 は導電性が高いため過酸化水素生成率は低く、一方で、電子伝導性が比較的低い FePc/CN-600 では過酸化水素生成率が高くなったと考えられる。また、表面の官能基が影響する可能性もあり、今後も分析を進める必要がある。電解質膜であるナフィオン膜を劣化させるため、過酸化水素の生成は抑制する必要がある。白金触媒では過酸化水素の生成はない。

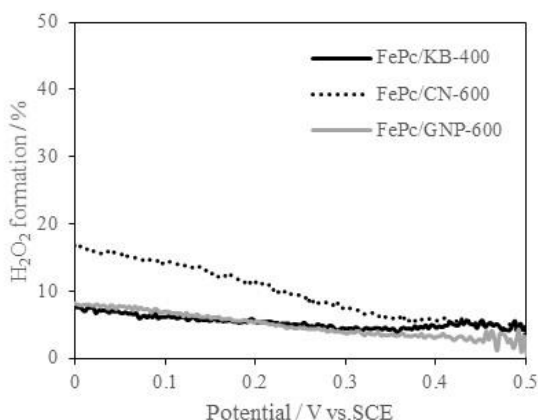


図 1 過酸化水素生成率の算出結果

3.2 FePc と CNovel の複合比率の影響

FePc と CNovel の比率を変えた試料の CV 測定結果を図 2 に示した。FePc : CNovel = 1:2, 2:1, 5:1 のときの ORR 開始電位はそれぞれ、0.62V, 0.65V, 0.64V であった。FePc : CNovel = 2:1 (重量比) が最も高い活性を示した。電流密度は、0.4V 時に 2:1 < 5:1 < 1:2 であり、ORR 開始電位の順序とは反対になった。この結果から、2:1 では十分な活性点数があるが、導電パスが十分ではないと考えられる。FePc は、触媒反応によって電子数が変化すると考えられている¹¹⁾。活性点の導電パスが確保されていないと、活性点の Fe イオンが還元されず、次の触媒反応が起こらない。したがって、電流密度が上がりにくくなる (図 2)。FePc は減圧加熱中に昇華し、炭素材料表面に吸着する。本実験では炭

素材料表面に吸着せずに装置壁面に付着する FePc も存在している。また、FePc 量が多いほど壁面吸着量が多い。今後は、減圧加熱処理後の炭素材料表面に存在する FePc 量を測定することを予定している。

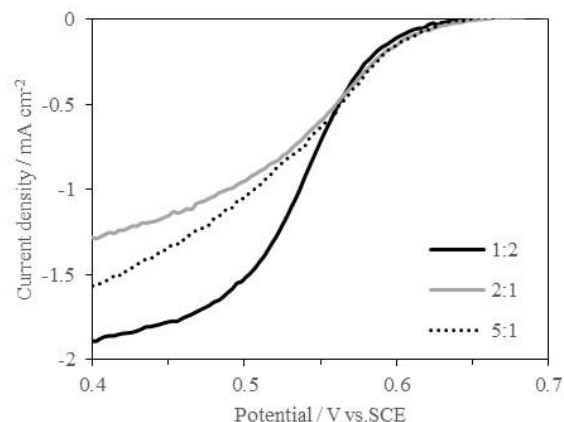


図 2 CV 測定結果 (FePc : CNovel)

3.3 XPS 測定

FePc/CN の XPS 測定結果を図 3 に示した。Fe 2p の XPS において、710eV 付近にブロードなピークがみられた。FePc/CN-600 (図 3b) のピークは少し低エネルギー側にシフトした。Fe²⁺ および Fe³⁺ のピーク位置はそれぞれ 710.7eV および 713.5eV である。したがって、FePc/CN-600 は他のサンプルと比較して、Fe イオンが低価数であると推測される。また、N 1s の XPS についても、FePc/CN-600 (図 3e) は他サンプルと比較して、低エネルギー側にシフトした。Pyridinic N および pyrrolic N のピーク位置は、それぞれ 398.5eV および 400.3eV である¹²⁾。したがって、FePc/CN-600 は他のサンプルと比較して、Pyridinic N /pyrrolic N 比が高くなった。これらの結果から、FePc/CN 触媒では、Fe イオンは低価数であり、pyridinic N /pyrrolic N 比が高いことで、触媒活性が高くなる傾向にあった。しかしながら、触媒活性を向上させる構造については明らかにできておらず、今後も分析を続ける必要がある。

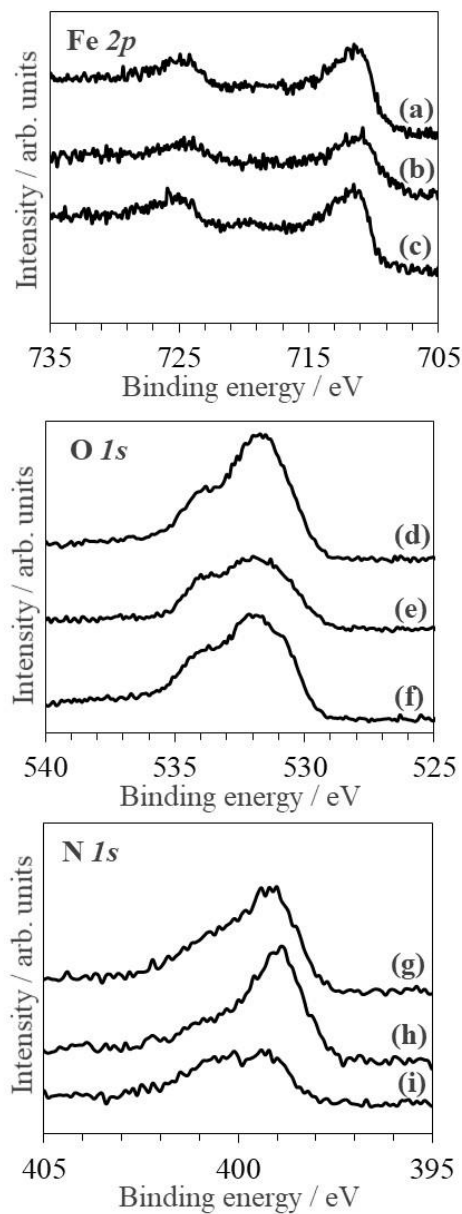


図3 XPS 測定結果

(a) (d) (g)はFePc/CN-700の、(b) (e) (h)はFePc/CN-600、
(c) (f) (i)はFePc/CN-400のスペクトルを示した。

4 まとめ

鉄フタロシアニンと炭素材料を減圧加熱処理で複合化した触媒の合成検討によって以下の結果を得た。

- ・ ORR 開始電位は FePc/CN-600 (2:1) が最も高く、0.65V (vs.SCE) であった。
- ・ 過酸化水素生成率は FePc/CN-400 および FePc/GNP-600 が同程度で低く、8%@0V であった。

・ FePc/CN 触媒では、Fe イオンは低価数であり、pyridinic N /pyrrolic N 比が高い試料では、触媒活性が高くなる傾向にあった。

今後は、これらの複合触媒を電極に塗工、膜-電極接合体 (MEA) を作製し、単セルを用いた電気化学測定を行う。これによって燃料電池用触媒としての発電特性および耐久性を評価する。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました東洋大学の蒲生西谷美香教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) NEDO 海外レポート No.1015 (2008)
- 2) K. Ota, and A. Ishihara, *Hunsai*, **55**, 48 (2012)
- 3) Y. Jiang, Y. Lu, X. Lv, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, and W. Chen, *ACS Catalysis*, **3**, 1263-1271 (2013)
- 4) R. Jasinski, *Nature*, **201**, 1212-1213 (1964)
- 5) F. Charretier, F. Jaouen and J. P. Dodelet, *Electrochim. Acta*, **54**, 6622-6630 (2009)
- 6) H. Kurihara, and T. Yajima, *Chemistry Letters*, **36**, 526-527 (2007)
- 7) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, *Hyomen Gijutsu*, **62**, 516-520 (2011)
- 8) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013)
- 9) 稲本将史, 栗原英紀, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 第13巻 (2015)
- 10) 稲本将史, 栗原英紀, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 第14巻 (2016)
- 11) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32**, 751-767 (1976)
- 12) T. Kondo, D. Guo, T. Shikano, T. Suzuki, M. Sakurai, S. Okada and J. Nakamura, *Scientific Reports*, **5**, 16412 (2015)