

## 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。我々は鉄フタロシアニン (FePc) を用いた触媒の検討を進めてきた。そこで減圧下で加熱する手法を用いてFePcをβ構造化して炭素材料に担持させた触媒 (FePc/CN-600) をつくり、その触媒が酸素還元活性を有することを見出した。本研究では、FePc/CN-600を電極化してその出力特性と耐久性を評価した。出力特性では  $0.05\text{mA cm}^{-2}$ 時に  $0.56\text{V}$ が得られた。また、アルカリ環境では高い耐久性を示した。これらの結果から実用化の可能性がみえてきた。

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、CO<sub>2</sub>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、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するなどの特徴を有し、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担持カーボン触媒 (Pt/C) 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、燃料電池車一台当たり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<sup>1)</sup>。

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<sup>2)</sup>、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。

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<sup>3)</sup>。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<sup>4)</sup>、その後様々な手法で合成された非貴金属触媒が報告されている。Charreter は、触媒活性点の形成には、(1)窒素源、(2)FeまたはCo、(3)カーボンの3つの要素が必要であるとした<sup>5)</sup>。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」<sup>6)</sup>を用いて複合化した触媒を開発し、β構造のFePc (β-FePc) が高いORR活性を示すことを見出した<sup>10)</sup>。その後、減圧下で加熱することを利

\* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

用したβ-FePc/カーボン触媒を開発した<sup>1)</sup>。本研究では、昨年度の成果である FePc と CNovel (東洋炭素社) を複合化した FePc/CN 触媒について、塗工電極を作製し、実用化を目指して、単セルを用いた出力特性を評価した。

## 2 実験方法

### 2.1 触媒の合成

鉄フタロシアニン (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 CNovel (grade:MH) (CN) を用いた。また、FePc と CNovel は 2:1 の重量比で混合した。

その後、その混合した試料を減圧下で加熱した。油回転真空ポンプで数 Pa まで減圧し、600°C で 10 時間加熱した。なお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 CNovel を混合し、600°C で減圧加熱した場合、FePc/CN-600 と表記した。

### 2.2 膜-電極接合体の作製と評価

触媒 (FePc/CN-600 または Pt/C)、水、5wt% ナフィオン分散液を遊星ボールミルで 200rpm50min 混合分散してインクを作製した。Pt/C は TEC10E50E (田中貴金属社製) を用いた。カーボンペーパー (TGP-H-060、東レ社製) は、撥水性を付与するために PTFE 分散液に浸漬した後に乾燥、焼結を行った。カーボンペーパーにインクを垂らし、バーコーターで塗工した。塗工電極は 60°C 大気雰囲気乾燥した。インクの比率とバーコーターの厚みを表 1 に示した。

塗工した電極は 2×2cm で切り出し、電極 (FePc/CN-600 または Pt/C) | ナフィオン膜 (NRE-212) | 電極 (Pt/C) で重ねて、130°C 熱プレスをして 5 分間行った。

出力評価は燃料電池評価システム (MiniTest3000、東陽テクニカ社製) を使い、2×2cm の評価用単セル (ミックラボ社製) を用いた。セル温度 80°C 100%RH、水素ガス流量および空気

流量を 400ml/min および 200ml/min にして行った。電流は 0.01mA、0.02mA、0.04mA、0.2mA を 5 分ずつ印加した。

表 1 インク混合比率

試料名	H <sub>2</sub> O 質量比	I/Cat <sup>*2</sup>	塗工厚さ[mil]
Pt/C <sup>*1</sup>	1.5	1	5
Sample 1	1.5	1	5
Sample 2	1.5	0.5	5
Sample 3	0	0.4	5
Sample 4	0	0.5	6

\*<sup>1</sup>Pt/C の場合は I/C で算出

\*<sup>2</sup>I/Cat : ナフィオンと触媒の質量比

### 2.3 触媒の電気化学評価

試料 5 mg と、水とエタノール 16:9 の混合溶液を加えて 15 分間超音波分散し、5wt% ナフィオン分散液 (シグマアルドリッチ社製) を加えて 15 分間超音波分散して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) にスピンドーターを用いて塗布し、常温、窒素雰囲気下で 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 (RH-301、北斗電工社製) 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、0.1M 水酸化カリウム水溶液中でも同様に測定した。その場合は電位範囲 -0.4 ~ 0.3V、リング電圧は 0V で行った。

### 2.4 触媒の構造分析

触媒の構造について、走査型電子顕微鏡 (SEM、SU3500、日立ハイテクノロジーズ社)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX、X-Max20、堀場製作所) を用いて分析を行った。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 膜-電極接合体の作製と評価

FePc/CN-600 の出力特性評価の結果を図1に示した。Pt/Cのインクを作製する場合に、有機溶媒と直接接触すると発火の危険性があることから、まず純水を加えてナフィオン分散液を加えるという工程となる。Sample 1とSample 2はPt/Cと同じように水を加えたインクを作製して塗布した。Sample 1は著しい電圧低下が見られた。ナフィオン量が多いために活性点が覆われてしまい、ORRが起こりにくいと考えられた。Sample 2は、Sample 1よりも出力特性が向上した。ナフィオン量を減らしたために活性点がナフィオンに覆われなかったと考えられるが、電流密度を上げると電圧が著しく低下した。低い電流密度域ではSample 3が高い電圧を示し、高い電流密度域ではSample 4が高い電圧を示した。Sample 3はナフィオン量が少ないため、低電流密度域での過電圧が抑えられたと考えられる。Sample 4は塗工厚さを増加させたため単位面積当たりの触媒量すなわち活性点が多くなり、高電流密度域でSample 3よりも高い電圧を示したと考えられる。FePc/CN-600は、Pt/Cと比較すると低い出力特性であり、さらなる触媒活性の向上または電極作製条件の検討が必要である。

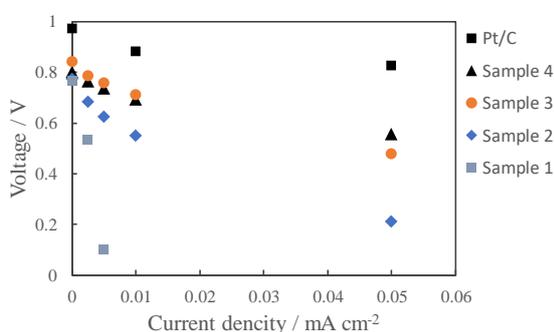


図1 FePc/CN-600の各塗工条件での出力特性

#### 3.2 触媒の電気化学評価

回転リングディスク電極を用いたCV測定におけるI/Catと0.4V時の電流密度の関係を図2に示した。一般的にはカーボン担体に対してナフィオン量を調整する。しかし本研究では、減圧下加熱処理によって一部のFePcが昇華して担持量の測

定が困難であるため、作製した試料の質量に対してナフィオン量を最適化した。I/Cat=0.2のとき、2.5mA cm<sup>2</sup>と最も高い電流密度を示した。この結果は前項のカーボンペーパーに塗工するインクの場合も関係があると考えられる。ナフィオン量を減少して塗布する条件を変えることで、抵抗を減少させて高い電圧となることを示唆する。本研究の触媒は炭素材料表面にコーティングされたような状態と考えられ、ナフィオンに覆われやすいと推測される。したがって、塗工電極のインクの場合は非常にミクロな部分の検討が必要である。

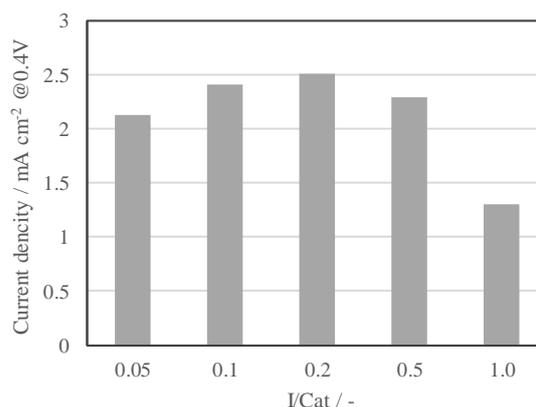


図2 I/Catと電流密度の関係

FePc/CN-600の酸水溶液中およびアルカリ水溶液中でのCVの結果を図3および図4に示した。酸水溶液中では1サイクル目と10サイクル目でORR開始電位が大きく低下した。一方で、アルカリ水溶液中では高いORR開始電位を示し、10サイクル目でもORR開始電位の低下がほとんど見られなかった。

LiらはFePcの末端の構造を変えることで酸耐久性を向上させた<sup>12)</sup>。β-FePcは原料のα-FePcよりも安定な構造となることが知られているが、FePc/CN-600は酸耐久性が不十分である結果となった。FePc/CNの表面構造は明らかにできていない部分が多い。Feの価数比(Fe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>)や酸素の存在が活性点にどのように関与しているのかを調べていく必要がある。そのため酸耐久性についても、β構造の耐久性が不十分であるか、またはβ構造ではない活性点が存在していてその部分の酸耐久性が低いのか、今後も分析を進めていき

たい。一方でアルカリ環境には高い耐久性を示すため、その用途も検討していきたい。SAITEC ではアニオン交換電解質膜の研究も進めている<sup>13)</sup>。それらを組み合わせた PEFC も検討を進めたい。

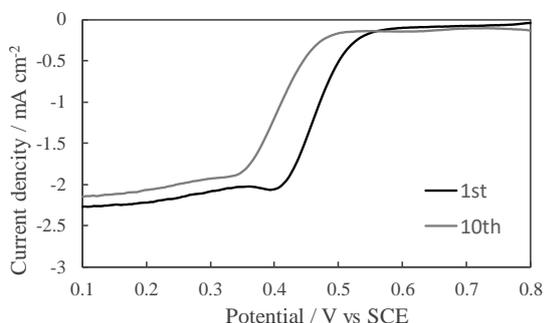


図3 FePc/CN-600 の 0.1M HClO<sub>4</sub> 水溶液中での ORR 特性

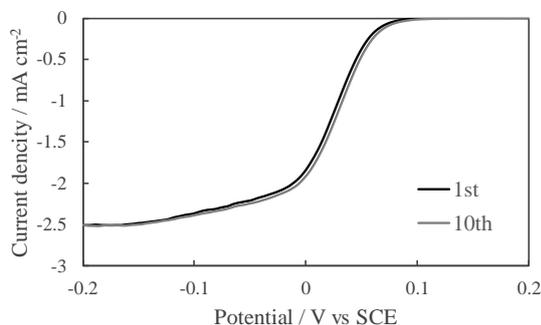


図4 FePc/CN-600 の 0.1M KOH 水溶液中での ORR 特性

#### 4 まとめ

FePc と炭素材料 (CNovel) を減圧下で加熱して複合化した触媒について、電極を作製して出力特性を評価した結果、下記の結論を得た。

- FePc/CN-600 の塗工電極では、ナフィオン量の減少させることで、低電流密度域で高い電圧を示した。
- また、塗工厚みを増大させることで、高電流密度域で高い電圧を示した。
- ナフィオンと触媒の質量比 (I/Cat) は 0.2 が最適であった。
- FePc/CN-600 の酸またはアルカリの耐久性を評価し、酸では ORR 開始電位が大きく低下したがアルカリでは ORR 開始電位の低下がほとんど

見られなかった。

今回は実用化を目指して、単セルを用いた出力特性評価を行った。非常に小さい電流密度では 0.8V で動作することが確認できた。しかし、大幅な出力の向上、酸耐久性など課題は多い。その他、活性点の分析を進めるとともに、アルカリ環境での用途も検討を進めたい。

#### 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 燃料電池・水素特集(2008)
- 2) 太田健一郎, 石原顕光, 固体高分子形燃料電池の本格普及に向けた脱白金酸素還元触媒への展望, *粉砕*, **55**, 48 (2012)
- 3) Y. Jiang, Y. Lu, X. Lv, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, and W. Chen, Enhanced Catalytic Performance of Pt-free Iron Phthalocyanine by Graphene Support for Efficient Oxygen reduction Reaction, *ACS Catalysis*, **3**, 1263-1271 (2013)
- 4) R. Jasinski, A New Fuel Cell Cathode Catalyst, *Nature*, **201**, 1212-1213 (1964)
- 5) F. Charreureur, F. Jaouen, and J. P. Dodelet, Iron porphyrin-based cathode catalysts for PEM fuel cells: Influence of pyrolysis gas on activity and stability, *Electrochim. Acta*, **54**, 6622-6630 (2009)
- 6) H. Kurihara, and T. Yajima, Decomposition of Toluene by Atmospheric Pressure Microwave Plasma Generated Using Metal Salt-impregnated Carbon Felt Pieces, *Chemistry Letters*, **36**, 526-527 (2007)
- 7) 稲本将史, 栗原英紀, 矢嶋龍彦, マグネシウム二次電池正極材料としての硫黄を添加した五酸化バナジウムの電極特性, *表面技術*, **62**, 516-520 (2011)
- 8) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, Vanadium Pentoxide-Based Composite Synthesized Using Microwave Water Plasma for Cathode Material in

Rechargeable Magnesium Batteries, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013)

9) 稲本将史, 栗原英紀, 燃料電池用白金代替触媒の開発, 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, 燃料電池用白金代替触媒の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第14巻 (2016)

11) 稲本将史, 栗原英紀,  $\beta$ -鉄フタロシアニン燃料電池用触媒の実用化, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第16巻 (2018)

12) W. Li, A. Yu, D. C. Higgins, B. G. Llanos, and Z. Chen, Biologically Inspired Highly Durable Iron Phthalocyanine Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *JACS*, **132**, 17056-17058 (2010)

13) 稲本将史, 栗原英紀, 新規アルカリ燃料電池の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第17巻 (2019)