

## 燃料電池用白金代替触媒の開発

稲本将史\* 栗原英紀\*

### Development of Platinum Alternative 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、酸素還元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。本研究では鉄フタロシアニンに「カーボンフェルトマイクロ波プラズマ処理(CFP)」を行うことにより酸素還元活性が発現することを発見した。また、炭素材料との複合化によって高活性化を試みた。その結果、酸素還元開始電位0.85Vと高い酸素還元活性が得られた。

キーワード：酸素還元触媒，鉄フタロシアニン，プラズマ

#### 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。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から、家庭用発電、自動車用動力源、小型電源 (携帯電話、パソコン用) として期待される<sup>1)</sup>。

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당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の超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>2)</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>1)</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で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は広く研究されている<sup>3)</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。本研究では「カーボンフェルトマイクロ波プラズマ処理(CFP)」<sup>4,7)</sup>を合成方法に用いた。すなわち、炭素繊維をフェルト状にしたものの2ピースに原料を挟み、マイクロ波を照射することによってフェルト間が急速に高温状態になる。これを減圧下で行うことによって原料由来のプラズマが励起しやすい環境ができる。

本研究では CFP を用いて、フタロシアニン系酸素還元触媒活性の発現を試みた。また、炭素材料との複合化によって高活性化を試みた。

\* 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

#### 原料

鉄フタロシヤニン (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。炭素材料にはケッチェンブラック (ライオン社製) および CNovel (東洋炭素社製) を用いた。

#### 複合化 (CFP)

原料をカーボンフェルト (φ30mm) に挟み, ガラス容器に入れ, 減圧しながら 2.45GHz のマイクロ波を 5 分間照射して FePc と各種炭素材料を複合化した触媒を得た (図1)。CFP の発光スペクトルは分光測光装置 (PMA-11) を用いて測定した。

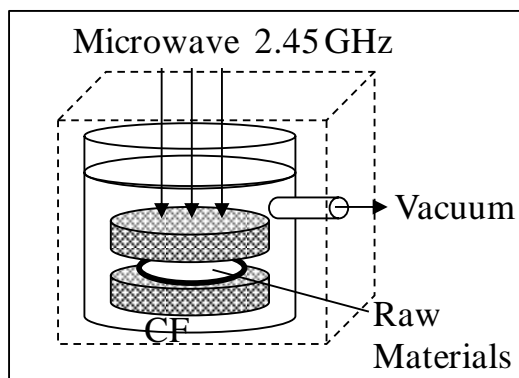


図1 CFP 概略図

### 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。そのスラリーをグラッシカーボン電極 (φ5mm) 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。

触媒の酸素還元 (ORR) 活性は, 0.1M 過塩素酸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) を行い, 評価した。参照極には可逆水素電極 (RHE), 対極には白金ワイヤーを用いた。触媒の電気化学安定性

は, 走引速度 50 mV/s, 電位範囲 0.05–1.2V にて 10 サイクル行い評価した。酸素還元能は, 窒素及び酸素通気下, 走引速度 10 mV/s, 電位範囲 0.05–1.2V の条件で評価した。

### 2.3 触媒の構造分析

触媒の構造について, X 線光電子分光分析 (XPS) を用いて測定した。

## 3 結果と考察

FePc 単体, FePc と KB (FePc-KB), および FePc と CNovel (FePc-CN) を CFP によって複合化した触媒の ORR 活性測定結果を図2に示した。FePc 単体では, ORR 活性が低く, 0.66V から開始し, 緩やかなカーブを描いた。FePc-KB は 0.77V から酸素還元を開始した。FePc 単体と比較して, 高い ORR 活性を示した。また, 0.5V 付近で酸素の拡散律速に達したことから, KB との複合化によって導電性が向上したと考えられる。FePc-CN は高い ORR 活性を示し, 0.85V から酸素還元を開始した。

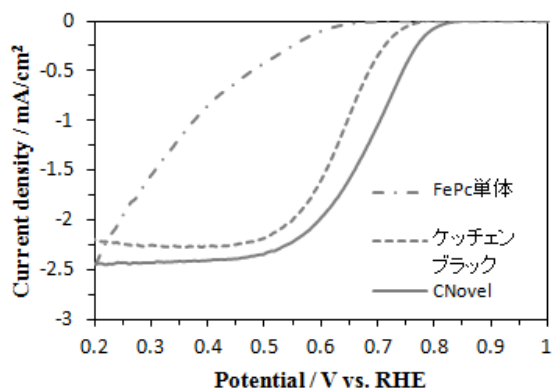


図2 ORR 活性測定結果 (炭素材料比較)

FePc (図3a) のように Fe, N, C を有する酸素還元触媒は Fe-N<sub>x</sub> 構造および Fe-N<sub>x</sub>-C 構造, N-C 構造が活性サイトであると報告されている<sup>8)</sup>。CFP による複合化反応時の発光スペクトルを図3b, 3c に示した。ブランク時 (図3c) には 315nm, 335nm, 357nm にピークが観測された。この結果は N プラズマのみが励起されたことを示唆する。一方で, FePc を処理した場合 (図3

b) は、処理を開始して 50sec 後には 354nm, 385nm, 418nm にピークが観測された。この結果は CN プラズマが励起されたことを示唆する。また、FePc 単体では CFP 前後の質量減少が大きい。従って、FePc から C または CN が引き抜かれていると考えられる。

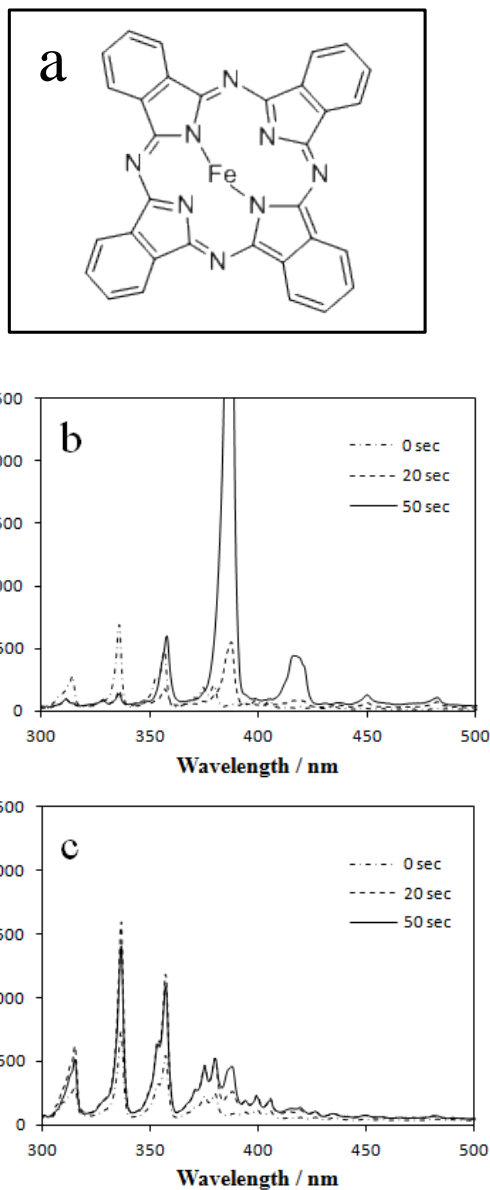


図3 (a) 鉄フタロシアニンの構造式 CFP の発光スペクトル: (b) FePc; (c) ブランク

FePc の CFP 前後の XPS の Fe 2p スペクトルを図4に示した。FePc では 710eV と 721eV 付近にブロードのピークが観測され、710eV のピークと重なるように 709eV にピークが観測された。709eV に大きくピークが観測されたことから、

FePc の Fe は主に2価である。一方で、CFP 処理後は 710eV と 721eV のブロードのピークが観測されたが、709eV のピークは観測されなかった。また、710eV のブロードのピークが高エネルギー側にシフトしたことから、Fe は3価の割合が増加していることが推測される。

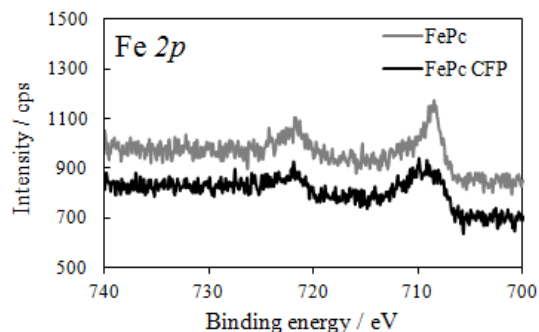


図4 CFP 有無の XPS Fe 2p スペクトル

#### 4 まとめ

本研究では CFP を用いて、フタロシアニン系酸素還元触媒活性の発現を試みた。また、炭素材料との複合化によって高活性化を試みた。その結果、FePc 単体を CFP すると 0.66V, FePc-KB では 0.77V, FePc-CN では 0.85V の酸素還元開始電位を示し、担体に CNovel を用いることで高い ORR 活性を示した。

FePc に CFP を行うことで、CN プラズマが励起され、FePc から C または CN が引き抜かれていると考えられた。また、XPS 測定の結果から、CFP 処理後の3価の Fe が増加したと考えられた。CFP によって FePc の構造が変化し、触媒活性を発現したと考えられるが、構造を解明するには至らなかった。今後、分析を進め、構造および反応原理を報告したい。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、客員研究員としてご指導、ご協力いただいた埼玉工業大学 矢嶋龍彦教授に感謝の意を表します。

また、TKF ミニインターンシップ制度の指導官としてご指導、ご協力いただいた神奈川県産業技術センター 化学技術部 国松昌幸 博士に感謝

致します。

#### 参考文献

- 1) K. Ota, and A. Ishihara, *Hunsai*, **55**, 48 (2012)
- 2) NEDO 海外レポート No.1015 (2008)
- 3) Y. Jiang, Y. Lu, X. Lv, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, and W. Chen, *ACS Catalysis*, **3**, 1263-1271 (2013)
- 4) H. Kurihara, and T. Yajima, *Chemistry Letters*, **36**, 526-527 (2007)
- 5) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, *Hyomen Gijutsu*, **62**, 516-520 (2011)
- 6) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013)
- 7) 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)
- 8) P. Song, Y. Wang, J. Pan, W. Xu, and L. Zhuang, *Journal of Power Sources*, **300**, 279-284 (2015)