

(様式第5号)

Fe と Co の K 端 XAFS 測定による、金属サレン錯体焼成により調製した PEFC カソード触媒中の Fe, Co の電子状態と配位環境の解明

Fe and Co K-edge XAFS study on the elucidation of the electronic state and coordination environment of Fe and Co species in PEFC cathode catalysts prepared by the calcinations of metal-salen complexes.

北野 友之、奥岡 晋一、小野田 晃、田中 雄大
Tomoyuki Kitano, Shinichi Okuoka, Akira Onoda, Yuta Tanaka

㈱日本触媒、大阪大学大学院
Nippon Shokubai Co.,Ltd., Osaka University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

固体高分子型燃料電池（PEFC）カソードでの4電子還元を伴う酸素還元反応（ORR）のための非貴金属カーボン触媒材料の性能向上が望まれている。我々は金属錯体を原料に調製したカーボン触媒群（Fe-Nx/C, FeCo-Nx/C）が高い活性を示すことを見出しており、その金属成分の構造に関する知見を得るために XAFS 測定を実施した。カーボン触媒は Fe K 端 XANES の測定結果より、鉄カーバイド Fe₃C を高い割合で含むことが示唆された。また、EXAFS の FT 変換した結果は、2.2 Å 付近にのみに強いピークが観察されており、Fe₃C はサブナノクラスターとして存在すると推察された。鉄とコバルトのサレン錯体を前駆体としたカーボン触媒は、Fe および Co の K 端 XANES の結果より体心立方構造を有する FeCo 合金が主成分であることが明らかとなった。

(English)

Toward the development of a platinum-free fuel cell cathode catalyst, oxygen reduction reaction (ORR) carbon catalysts containing non-precious metals and nitrogen (M-Nx/C) have been studied as a promising target. In this study, M-Nx/C catalysts were prepared by pyrolysis of a carbon support immersed with a series of non-precious metal salen complexes as metal and nitrogen sources. Fe K-edge XANES and EXAFS measurements indicate that the iron-containing M-Nx/C catalysts contain Fe₃C as an iron species. Fe and Co K-edge XANES measurements indicate that the Fe,Co-containing M-Nx/C catalyst contains body-centered-cubic FeCo alloys.

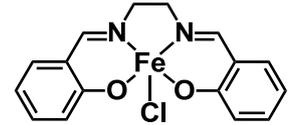
2. 背景と目的

エネルギー・環境問題の克服に向けて高いエネルギー変換効率の実現が期待される技術が固体高分子型燃料電池（PEFC）であり、ボトルネックとなるカソードでの4電子還元を伴う酸素還元反応（ORR）に照準を絞り、高活性な電極触媒の開発が国内外で活発に行われている。すでに実用化されている高価な白金触媒の代替材料として、カーボン材料や非貴金属触媒が次の重要なターゲットとなっている。古くは含窒素 N4 カーボン材料を担体として、金属原料と窒素原料を添加して高温焼成することにより、環状化合物であるフタロシアニンの金属錯体が、耐久性は低いものの ORR 活性を持

つことが報告された。その後、グラファイト表面上に金属あるいは窒素が取り込まれたカーボン触媒 (M-N_x/C 触媒) へと変換することが可能であり、酸性条件での ORR 反応における耐久性を付与可能であることが見出された。しかしながら依然として白金触媒に比べると電流密度は低く、さらなる M-N_x/C 触媒の性能向上が望まれている。申請者らは前述の金属錯体原料を最適化することで調製したカーボン触媒群(Fe-N_x/C, FeCo-N_x/C)が白金触媒に迫る活性を発現することを見出した。本課題では XAFS 測定から前述の金属原料を最適化することで作成したカーボン触媒群(Fe-N_x/C, Co-N_x/C, Fe and Co-N_x/C)の電子状態や配位環境を明らかにすることを目的とした。活性中心であるこれら元素の状態を明らかにすることでより高活性な触媒設計指針を得ることが出来る。具体的には吸収端位置から価数を、XANES のプレッジ解析及び EXAFS 解析から配位環境を明らかにする。また Fe-N_x/C 触媒は Co が共存することで活性が劇的に向上することが見出されており、Co が共存することが、活性中心である Fe の電子状態と配位環境に何らかの影響を与えているものと考えられる。そこで、本課題において Fe と Co の K 端 XANES, EXAFS 測定を実施し、構造解析を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

カーボン触媒の調製を以下の通りに行った。鉄サレン錯体 4 種 (右図) を、それぞれ 84 μmol を最小量の塩化メチレンで溶解後に、カーボンブラック (Vulcan XC-72R, 30 mg) を混合し、超音波処理により分散、さらに溶媒を留去して触媒前駆体を得た。これを 1000 °C で焼成後、硫酸洗浄、純水洗浄、乾燥によりカーボン触媒を得た。

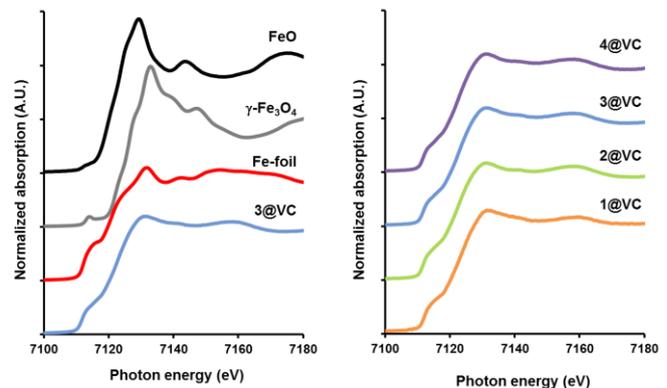


測定はカーボン触媒また、原料の錯体を、良好なエッジジャンプが得られる濃度・厚みにペレット成型したものについて通常室温大気下の透過法にて行った。Fe-K端(7.1keV)、Co-K端(7.7keV)についてXAFS測定を行い、XANESスペクトル及びEXAFS振動を得た。解析の際にはフリーソフトの Athena、Artemis及びRigaku製ソフトウェアのREX2000を利用した。

4. 実験結果と考察

鉄を含むカーボン触媒の Fe K 端 XANES 測定結果を下図に示す。カーボン触媒は、FeO、γ-Fe₃O₄、Fe metal とはスペクトル形状が異なっており、既報の結果を調べたところ、Fe₃C のスペクトルに類似していることが判明した。いずれの鉄カーボン触媒の結果も差異は小さく、かなり似ていることから、鉄カーバイド Fe₃C を高い割合で含むことが示唆された¹。また、Fe の EXAFS 振動を FT 変換した結果、2.2 及び 4.5 Å 付近に強度の大きいピークが観測されたが、カーボン触媒では 2.2 Å 付近のピークが強く観察された。したがって、すべてのカーボン触媒において、Fe₃C はサブナノクラスターとして存在すると推察される。カーボン触媒において 1.8 Å 付近に Fe-N もしくは Fe-C 結合に由来すると考えられるショルダーが見受けられることから、Fe₃C に加えて、現在活性種と考えている Fe-N_x 構造もカーボン触媒に含まれると推察した。

次に、鉄とコバルトのサレン錯体を前駆体としたカーボン触媒の測定を行った。高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法によって鉄が 1.0 wt%、コバルトが 0.9 wt% 含まれることを確認している。Fe K 端 XANES スペクトルの形状は、Fe 含有カーボン触媒のそれとは異なり、体心立方構造を有する Fe の結果に類似していた。このカーボン触媒の Co K 端 XANES スペクトルは、面心立方構造を有する Co metal 及びイオン性酸化コバルトのどちらのスペクトルとも異なる形状を与え、これまでに報告されている体心立方構造を有する FeCo 合金の XANES の結果に類似していることが示された²。本測定結果により、FeCo を含むカーボン触媒には、FeCo 合金が主成分として含まれていることが明らかとなった。



5. 今後の課題

今回の測定において、我々が調製した Fe、Co を含むカーボン触媒の Fe K 端および Co K 端の XAFS 測定条件を確立し、効率的に多数のサンプルについて測定する手順が整った。次回以降は、Cu を含む同系のサンプルについても測定条件を確立する予定である。

6. 参考文献

1) K. J. Carrol *et al.*, *Chem. Mater.*, **22**, 6291–6296, (2010).

2) D. Carta *et al.*, *RSC Advance*, **2**, 7886–7893, (2012).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

“Myoglobin-Based Non-Precious Metal Carbon Catalysts for an Oxygen Reduction Reaction” **A. Onoda**,* Y. Tanaka, T. Ono, S. Takeuchi, A. Sakai, T. Hayashi,* *J. Porphyr. Pthalocyanins*, in press. (2015).

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

非金属カーボン触媒、XAFS、透過法

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告(印刷物の提出) (報告時期：2017年3月)