

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書 (PF 協力利用)

課題番号 : 1105045PF

PF 受理番号 : 2011G200

(様式第 2 号)

電極上に担持した多核銅錯体における

酸素還元機能の XAFS による解明

Investigation on Oxygen Reduction Reaction Activity of Multi-Copper Complex Deposited on Electrodes by XAFS

八木一三^{1,2}、君島堅一¹、高草木 達²

Ichizo Yagi^{1,2}, Ken'ichi Kimijima¹ and Satoru Takakusagi²

¹技術研究組合 FC-Cubic、²北海道大学
¹FC-Cubic TRA, ²Hokkaido University

1. 概要

燃料電池電極触媒として最も利用されているのは高価な白金であるが、そのコスト削減の必要性が求められている。その代替案の 1 つとして、燃料電池空気極としての反応 (酸素還元反応) 活性が高い金属酵素の反応中心を模した触媒が検討されている。本研究では、Cu 多核錯体を担持した触媒における Cu 周辺の構造解明を目指している。

(English)

Platinum is the most useful catalyst in polymer electrolyte fuel cell (PEFC). However, it has been required to reduce the amount of expensive platinum to control the cost for PEFC. Instead of Pt catalyst, various catalysts are under investigation and we are developing a catalyst modeling the reaction center in metallic enzymes, which is much active for oxygen reduction reaction (ORR) occurring at cathode of PEFC. In this study, structural analyses around Cu of multi-copper complex catalysts are desired using XAFS.

2. 背景と研究目的:

酸素還元反応 (ORR) を利用するカソード (空気極) は、電池外部の空気を直接利用することでエネルギー密度を飛躍的に向上できるため、各種燃料電池の他、金属-空気電池などに利用されている。また、得られる電流密度もまた空気極の性能により制限され、空気極の性能向上はエネルギーデバイスのさらなる高効率化に欠かせない。近年、生体内で酸素の活性化に用いられている金属酵素 (多核銅酵素) を電極表面に固定すると、一般に燃料電池で使用されている白金触媒よりも過電圧が低い (ca. 1.2 V vs. RHE からの) ORR を実現できることが示唆され、バイオカソードの研究が活発になっている。この酵素自体の耐久性の低さや精製過程を含めた材料コストの問題があるため、電極材料として合成された銅錯体模倣系の電極応用に関する研究が行われている。その結果、単核銅錯体については最近、Chidsey らの研究グループによって様々な官能基を有するフェナントロリン銅錯体の ORR 活性が研究され、0.68 V vs. RHE (可逆水素電極、pH 4.8) という結果が得られている[1]。また、最近、Gewirth らは、カーボンブラック (CB) 粉体の表面に複核銅錯体を固定するだけで極めて高い ORR 性能を示すことを報告している[2]。

申請者らもごく最近、非白金系ではほぼ最高の ORR 性能 (アルカリ性溶液中) をもつ複数のトリアゾール系配位子を用いた複核銅錯体 ($\text{Cu}^{\text{II}}_2[3,5\text{-diamino-1,2,4-triazole}]_2$ 錯体) の調製に成功した。この試料は、きわめて、調製条件に対して敏感にその性能が変化する。X 線光電子分光 (XPS) による表面分析や FE-SEM による形態観測によってもその違いを明らかにできなかった。すなわち、炭

素表面との相互作用で生じるわずかな複核銅錯体の局所構造の変化が ORR 性能に影響を及ぼしていると考えられる。そこで本研究では、 $\text{Cu}^{\text{II}}_2[3,5\text{-diamino-1,2,4-triazole}]_2$ 錯体の Cu K 端の XANES ならびに XAFS を測定することでカーボン担体表面上での構造や電子状態を調べ、その調製条件による構造の差違と ORR 活性の関係を明らかにすることを試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

本研究では基本的にカーボンブラック (CB) 担体に複核銅錯体を固定した試料を透過 XAFS で測定した。既報[2]に従い、CB 担体と Cu^{2+} イオンを混合した状態で配位子 (3,5-diamino-1,2,4-triazole: Hdatrz) を添加することで複核銅錯体担持 CB を調製した。CB 担体の種類としても、Vulcan XC-72 を標準とし、ケッチェンブラック (KB) や自家製のメソポーラスカーボン (MC) を用いた試料も調製した。Cu とカーボンの比あるいは Cu と配位子の比を変えて調製を行うことで ORR における触媒性能の変化が期待され、触媒活性変化と XAFS で得られる結果の対比を行うことで相関が得られることを想定し、実験を進めた。また、複核銅錯体 $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$ の結晶も既報[3-5]に従って調製し、参照試料の 1 つとして使用した。その他の参照試料として、Cu 箔、CuO、 Cu_2O 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等を用意した。試料・参照試料ともに Cu 箔以外は粉末であるため、samplem を用いてエッジジャンプが 1 程度になるように計算して得られた量を秤とり、窒化ホウ素 (BN) 粉末と混合・粉碎し、錠剤成形器を用いて直径 10 mm のペレットとした。試料測定時には、ポリ袋に試料を入れ、試料枠にそのポリ袋ごと貼り付けた状態で保持した。

表 1 今回調製したサンプルの一覧表

Sample name	support	Cu(SO ₄)-5(H ₂ O) g	Cu mass ratio
5151-501	Ketjen ECP300	0.2	1
5155-501	Ketjen ECP300	0.4	2
5154-501	Ketjen ECP300	0.4	2
5152-501	MC std	0.2	1
5153-501	MC std	0.4	2
5162-501	Ketjen ECP300	0.6	3
5171-501	Ketjen ECP300	0.1	0.5
5170-501	Ketjen ECP300	0.3	1.5
5168-501	Ketjen ECP300	0.6	3
5169-501	MC std	0.4	2
5156-501	Ketjen ECP300	0.4	2
5157-501	Vulcan	0.4	2

SAGA-LS BL11 を使用し、Cu K 端の透過 XAFS 測定を実施した。今回と同じく KEK-PF 代替実験枠で SPring-8 BL14B2 において参照試料といくつかの試料について透過 XAFS 測定を実施できていたので、比較可能なレベルでスペクトルが測定できるよう、エネルギー範囲で積算時間を変えた。XAFS スペクトルは (株) リガク製の REX2000 を用いてバックグラウンド処理し、EXAFS 振動の抽出、 k^2 の重み付けをし、フーリエ変換することで動径構造関数を導出した。

4. 実験結果と考察

図1は、SPring-8 BL14B2 ならびに SAGA-LS BL11 にて測定した参照試料 CuO の EXAFS 振動を比較したものである。前者はクイック XAFS で若干チャンネル毎の積算時間を増やし、測定時間 8 分で取得したものであり、後者は比較可能な S/N 比になるよう、高エネルギー側の積算時間を長くすることで取得した。このため、1 スペクトルあたりの測定時間は 35 分程度になった。クイック XAFS で積算することも試したが、S/N は図1の青線より向上することはなかった。

図2は、Cu₂(Hdatrz)₂ 錯体を KB に担持した試料の[Cu²⁺]:[Hdatrz]比を変えて調製した系統の動径構造関数を示している。[Cu²⁺]/[Hdatrz] が 0.25 の場合は他の試料と比較して大きな変化が認められるが、この値が 0.5 以上になるとほぼ同じ構造であることが推察される。Cu₂(Hdatrz)₂ 錯体の形成のためには [Cu²⁺]/[Hdatrz] = 1 である必要があるが、実際には Cu 量が少なくともほぼ同じ構造の複核錯体が形成されている可能性がある。文献[2]でも、高性能触媒のレシピとして[Cu²⁺]/[Hdatrz] = 0.5 を報告しており、カーボンブラックを担体として用いることが、表面に形成される錯体の構造自体に影響することを示唆している。

今回調製した触媒の Cu 源として硫酸銅を、溶媒として水を利用しているため、Cu にはトリアゾール環の窒素の配位以外にも硫酸根や水が配位していることが予想される。EXAFS では O と N を分離することが難しいため、動径構造関数において 1.85~1.99 Å に現れるピークが Cu-O/N であると考えられる。一方、結晶では 3~3.5 Å に Cu-Cu と考えられるピークが観測されたが、触媒 (CB 担持錯体) の場合には、複数のピークが観測され、現状では特定に至っていない。いずれにしても第一配位、第二配位ともに[Cu²⁺]:[Hdatrz]比の違いによって少なからぬ変化を示しているため、系統的な解析が必要である。

5. 今後の課題：

現状では、電極触媒としての性能と EXAFS の差異が明確に得られていないため、より精密な解析が必要である。特に *in situ* 電気化学蛍光 XAFS 測定が可能であれば、ORR 性能と XAFS スペクトルの差異を明確に比較できるため、それに向けた検討 (*in situ* セルの製作ならびに蛍光 XAFS 測定のた

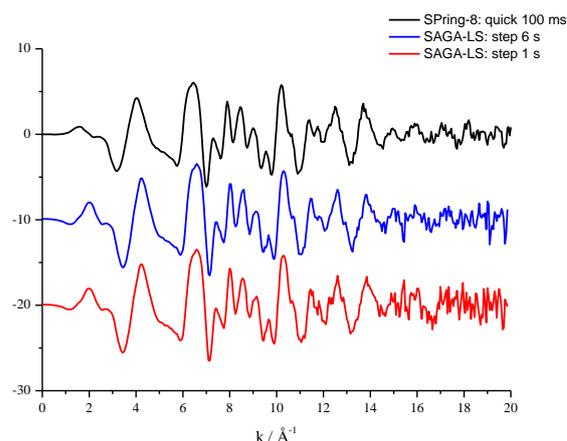


図1 CuO 参照試料で得られた EXAFS 振動の比較 (SPring-8 クイック 100 ms, SAGA-LS でそれぞれ 1step あたりの積算を 1s, 6s でそれぞれ測定した結果。

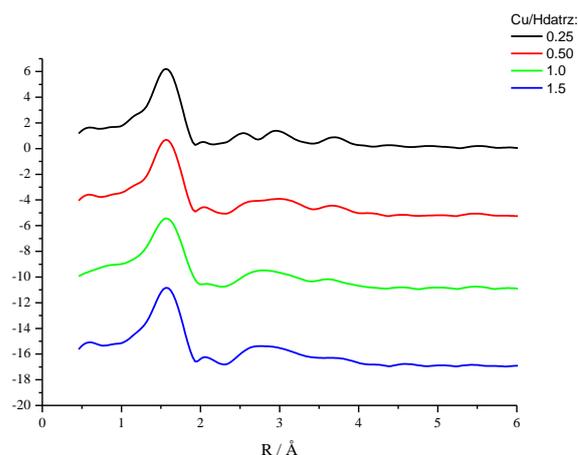


図2 [Cu²⁺]/[Hdatrz]比を変えた一連の触媒を XAFS 測定して求めた動径構造関数

めの準備)が必要になる。また、EXAFS についても、結晶状態ですら第二配位の特定には至っていないため、低温での透過 XAFS 測定を実施することが望ましい。

6. 論文発表状況・特許状況

本研究は今年度開始した段階であり、現状では未定である。

7. 参考文献

- [1] McCrory et al., *J. Phys. Chem. A*, **111**, 12641 (2007)
- [2] M.S. Thorum, J. Yadav, A. A. Gewirth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 165 (2009)
- [3] E. Aznar et al., *Euro. J. Inorg. Chem.* 5115 (2006)
- [4] R.B. Zhang et al., *Cryst. Growth Des.*, **8**, 3735 (2008)
- [5] A. Ray, S. Mitra, G.M. Rosair, *Inorg. Chem. Comm.*, **11**, 1256 (2008)

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

・カソード電極触媒

固体高分子形燃料電池 (PEFC) においてアノードでは水素酸化反応 (HOR) が起こり、カソードでは酸素還元反応 (ORR) が起こる。アノードと比較してカソードの過電圧が大きく、カソード触媒の高性能化と高耐久性の賦与が最優先の研究課題となっている。

・複核銅錯体

マルチ銅酵素やシトクロム c 酸化酵素では、Cu の複核もしくは三核錯体が反応中心の一部を構成しており、これらを模倣した電極触媒開発が進展している。上記の酵素群は、特定の条件下において過電圧が低減された ORR が観測され、Pt 合金よりも優れた性能を示すことが知られており、バイオ燃料電池のバイオカソードに用いられている。

