

多分岐高分子を原料とするカーボンアロイ型燃料電池正極触媒における 酸素還元反応の活性化機構解明

Elucidation of activation mechanism of oxygen reduction reaction in carbon alloy cathode catalysts for fuel cell derived from hyper-branched polymer

平池 佑介^a, 原田 慈久^a, 大淵 博宣^b
Yusuke Hiraike^a, Yoshihisa Harada^a, Hironori Ofuchi^b

^a東京大学, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aThe University of Tokyo, ^bJASRI

多分岐高分子型鉄フタロシアニン为原料とするカーボンアロイ触媒の残存鉄の局所的な化学状態を調べるため、X線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。この触媒は、フェノール樹脂を混合した鉄フタロシアニン由来触媒と異なり、650°Cより高温側で高い活性を示し、900°Cでも活性が向上する。放射光解析の結果、鉄は前駆体の窒素が4配位した構造[1]から650°Cで一気にメタルへ還元され、それに伴って活性が発現することが明らかとなった。

キーワード： XAFS、燃料電池、カーボンアロイ触媒

背景と研究目的：

近年、次世代のエネルギー変換デバイスとして、燃料電池が脚光を浴びている。中でも、固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)は小型であり低温で作動することから、家庭用電源や、自動車用電源として実用化されており、定置型燃料電池はエネファームとして、2009年から市場導入が始まった。しかしながら、本格的に普及するためには、解決しなければならない問題がいくつもあり、中でも正極触媒の高コストが深刻である。PEFCの正極では酸素がプロトンと電子と反応し水を生成する酸素還元反応(ORR)が起こるが、反応速度が遅いため通常、高い酸素還元活性を示す白金触媒が用いられている。しかしながら、白金は埋蔵量が少なく高価であり、燃料電池の本格普及に必要なコストダウンの最大のネックとなっている。

そこで現在白金代替触媒として注目を集めているのが炭素を主成分としたカーボンアロイ触媒(CAC: Carbon Alloy Catalyst)である。CACは主に鉄・コバルトなどの遷移金属有機錯体を炭素樹脂と混合・焼成して合成される。非常に安価で資源が豊富なCACが今後白金に匹敵する性能を実現するためには、触媒合成過程においてどのように活性サイトが形成されていくのかを明らかにする必要がある。これまでに我々は異なる温度で合成されたCACの諸構造とORR活性の温度依存性を調べてきた。その結果、遷移金属フタロシアニン(Pc)とフェノール樹脂(PhRs)を前駆体として用いたCACにおいては、活性発現前後で炭素構造・遷移金属の化学状態が大きく変化することが分かった。XAFS測定から、活性が発現する600°C前後で前駆体の電子状態が一気に変化し、メタルまで還元された遷移金属粒子が出現していることが明らかになった[1]。メタリックな遷移金属粒子自身にはORR活性がないことから[2]、遷移金属はORR活性発現に間接的に寄与しているものと考えられる。

活性に関与する成分として、窒素が注目されている。上記の系では、焼成温度の上昇に伴って窒素の量が減少し、同時にORR活性も落ちてゆく様子が捉えられており、窒素のORR活性への関与が示唆される。一方で、FePcをモノマーとして合成した多くの分岐構造を有する多分岐(Hyper-branched: HB) FePcポリマーを前駆体として用いた場合、これらを炭素化した触媒は、600-900°Cの温度領域で非常に高いORR活性を示すのに対して、窒素量は温度の上昇とともに減少してゆく。この違いは、生成する窒素の化学種の違いに由来すると思われるが、これら2つの系における窒素種の違いは、光電子スペクトルでは明瞭に捉えられていない[3]。そこで本研究では、これら2つの系における遷移金属の化学状態・局所構造を比較することにより、活性点の形成メカニズムに対して新たな知見を得ることを目的として実験を行った。

実験：

多分岐高分子型鉄フタロシアニン（HB-FePc）を原料として、カーボンアロイ触媒を低温から900°Cまでの所定の温度で一定時間焼成・作成した（HB系CAC）。合成された試料は、例えば焼成温度が900°CのものはHB900のように呼ぶ。また、未焼成の前駆体も用意し、HB0とする。熱処理温度とそれに伴う鉄の化学状態の変化をXAFSにより調べた。Feの電子状態は、蛍光法によりFe K 端近傍のスペクトル構造（X-ray absorption near-edge structure: XANES）を測定することで調べた。また鉄の局所的な配位構造・結合距離の情報を得るために、広域X線吸収微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS）を測定し解析を行った。測定は大気圧中、室温で行われた。

結果および考察：

図1にHB系CACのFe K XANES スペクトルを示す。電気化学測定の結果、HB系CACは650°C以上ではほぼ一定した酸素還元活性が発現し、更に900°Cでもう一度活性の向上が見られる。600°C以下で焼成した試料のスペクトル形状をみると、前駆体のHB0の形状と似通っているため、600°C以下で焼成した試料に含まれる鉄は、前駆体のFe²⁺平面四配位構造をとどめていると考えられる。650°C以上で焼成したスペクトルは600°C以下のスペクトルと異なり、7110eV付近のプリエッジの鋭いピークがなまり、そのスペクトル形状は参照物質の鉄箔と非常によく似ていることが分かった（一番上のスペクトル）。これらの結果から650°C以上では前駆体の鉄構造が変化し、フェノール樹脂を用いた系と同様に、その大部分がメタル鉄に還元されていることが明らかとなった。比較

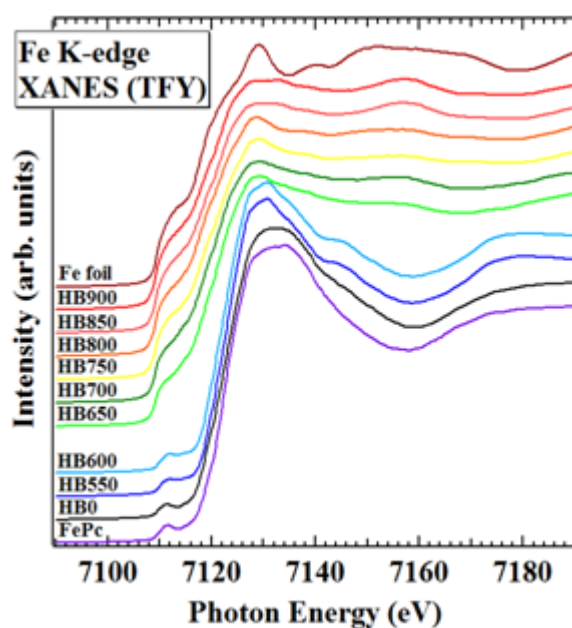


図1. Fe K XANES スペクトル

のためにFePc系CACのXAFSスペクトルを図2に示す[1]。スペクトルはメタリックな形状であり、また同温度のHB系ともよく似ていることが分かる。図3にEXAFSから、Feを中心とした配位数及び原子間距離を求めプロットしたものを示す。上記のXANESの結果と同じく、650°C前後で前駆体のFe²⁺平面四配位構造（Fe-N）が速やかに分解され、メタル粒子（Fe-Fe）が出現していることが見て取れる。また、活性発現前の550-600°C域において前駆体にはない構造が確認できる（図中矢印）。これは前駆体の錯体構造が部分的に分解されたフタロニトリル等が炭素構造を形成する前の鉄に弱く配位した中間体であると推定される[4]。

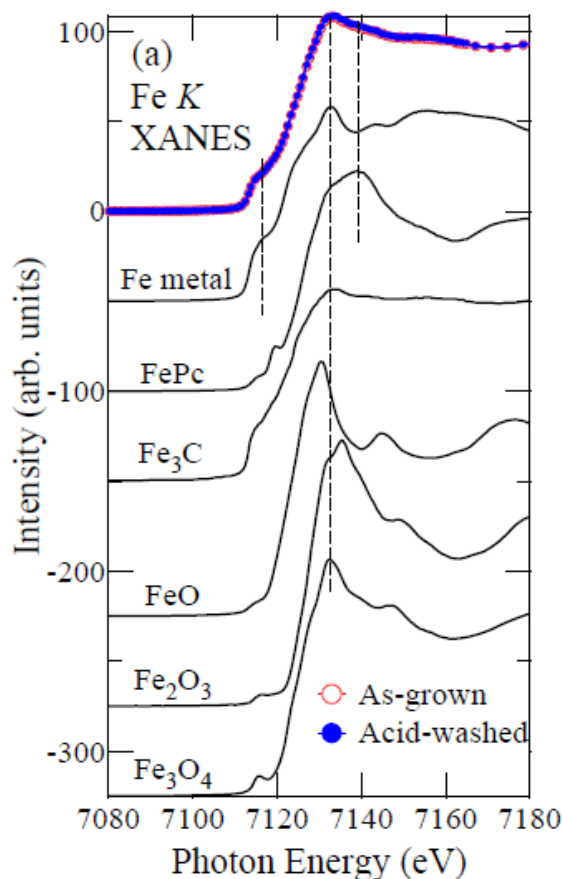


図 2. FePc-PhRs 由来 CAC 試料 (800°C 焼成) の Fe K XANES スペクトル[1]

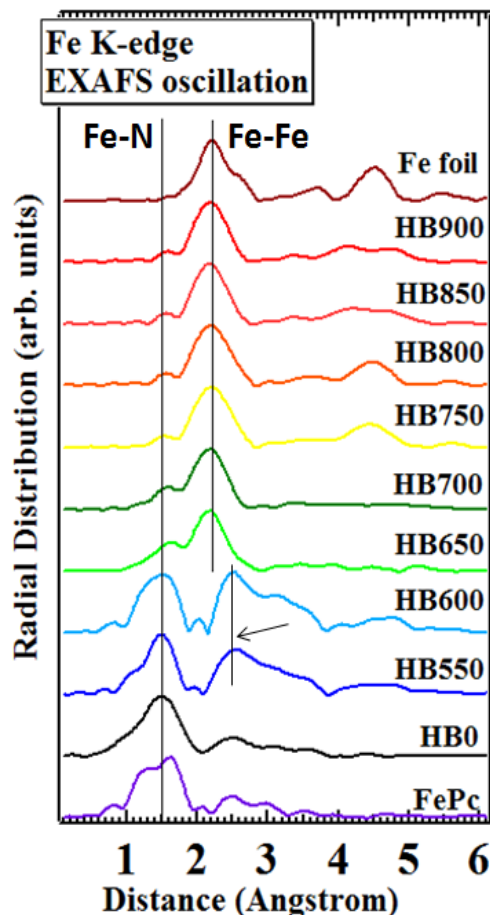


図 3. Fe K EXAFS フーリエ変換後

今後の課題：

本研究では、活性が発現する 650°C 以降において酸素還元能のない金属鉄が大半を占めることが明らかとなった。よって、残存鉄の殆どは活性に寄与していないと考えられる。この 600°C 前後で前駆体の錯体鉄が一気に金属鉄に還元されるという挙動は、フェノール樹脂を用いた系と差異がない[1]。特に 650°C 以降の高温領域で遷移金属の状態に大きな差がない。それにも関わらず、フェノール樹脂を用いた系では窒素量と ORR 活性に相関があり、多分岐 (Hyper-branched: HB) FePc ポリマーを用いた場合は相関がないということは、活性点の形成過程が、前駆体によって異なることを示唆している。そこで今後は、炭素化を具体的に観察する X 線回折 (XRD) 等の測定と組み合わせて、900°C 近傍での活性向上の原因が何であるかを更に突き止める必要がある。

参考文献：

- [1] M. Kobayashi *et al.*, SPring-8 User Experiment Report 2009A1857 (2009).
- [2] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3750 (1999).
- [3] M. Saito *et al.*, SPring-8 User Experiment Report 2009A1017 (2009).
- [4] Y. Nabae *et al.*, *ECS Transactions* **25**, 465 (2009).