

## 酸素還元能を有する炭素薄膜における活性点構造の XAFS 測定による分析

### Analysis of active site by XAFS in carbon thin film with catalytic activity for oxygen reduction

丸山 純<sup>a</sup>, 嶺重 温<sup>b</sup>, 城間 純<sup>c</sup>  
Jun Maruyama<sup>a</sup>, Atsushi Mineshige<sup>b</sup>, Zyun Siroma<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(地独)大阪市立工業研究所, <sup>b</sup>兵庫県立大学大学院, <sup>c</sup>(独)産業技術総合研究所

<sup>a</sup>Osaka Municipal Technical Research Institute, <sup>b</sup>University of Hyogo,

<sup>c</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

固体高分子型燃料電池の本格的普及の実現に貢献すると期待される非貴金属系正極触媒の新たな製法として、簡易的ではあるが鉄フタロシアニンからハイブリッド物理化学気相成長法により鉄を含有する炭素薄膜を作製したところ、酸素還元反応に対する触媒活性を有していることがわかった。斜入射による 19 素子 SSD 検出器を使用した蛍光法 XAFS 測定により鉄近傍の局所構造を調べた結果、薄膜形成温度が高い場合には薄膜中に 0 価の鉄が凝集してくるものの、4 つの窒素原子が鉄に平面状に配位して形成される構造が炭素薄膜中に(Fe-N<sub>4</sub> 構造)形成されていることがわかった。

キーワード： 燃料電池正極触媒、ハイブリッド物理化学気相成長法、活性点構造、XAFS

#### 背景と研究目的：

固体高分子型燃料電池の本格的普及の実現に貢献すると期待される非貴金属系正極触媒のうち、Fe-N<sub>4</sub> 構造を触媒活性点として表面に組み込まれた炭素材料が注目されている。この炭素材料は鉄フタロシアニン(FePc, Fig.1)や鉄ポルフィリンなどを熱処理して作製するのが一般的である。しかし、触媒表面上に活性中心の鉄は多くても 0.36 atom %ほどしかなく、その結果、触媒層体積当たりの活性が最大でも白金触媒の 1/10 と、いまだに低い。また、耐久性も十分ではない。その原因として、熱処理中の原料の昇華による損失、鉄の凝集が考えられる。ごく最近になり、われわれは、上記の問題を解決可能な、ハイブリッド物理化学気相成長(HPCVD)法に着目した。HPCVD 法は 2002 年に発表された比較的新しい薄膜成長法で [1]、Fe-N<sub>4</sub> 構造を有する炭素材料の合成への応用は初めてとなる。HPCVD 法において、FePc を原料として昇華させ、加熱した基板上に Fe-N<sub>4</sub> 構造を有する炭素材料を作製すると、問題となっていた熱処理時における炭素材料側からの昇華による損失は起こらず、逆に析出していくことになる。また、基板上に分散して析出させることにより鉄の凝集を抑える効果が期待できる。われわれは、初めに実用的な触媒を作製する前に、高配向性熱分解黒鉛(HOPG)のベール面を基板としてモデル触媒の作製を行うことを試みた。そ

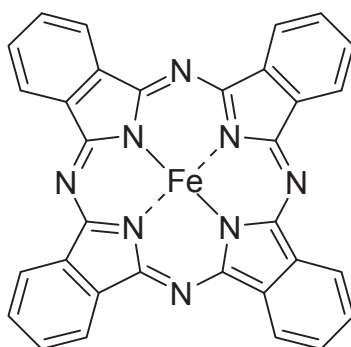


Fig.1 Molecular structure of iron phthalocyanine.

の結果、Fe-N<sub>4</sub>構造を有する炭素材料の担持が不可能であった HOPG ベーサル面上に、簡易的な HPCVD 法により、FePc を原料に用いて、酸素還元反応に対する活性を有する炭素薄膜の作製に初めて成功した。今回の実験では、HPCVD 法による触媒作製に関する基礎的知見を得ることを目的とし、この炭素薄膜中の活性点構造を XAFS により明らかにすることが目標である。

#### 実験：

簡易的な HPCVD 法により、HOPG 上への炭素薄膜の作製を 600, 700, 800, 900, 1000 °C で行った。炭素薄膜に 3° で放射光を入射させ、19 素子 SSD 検出器を使用した Fe-K 殻の XAFS を蛍光法により測定を行った。得られた EXAFS スペクトルのフーリエ変換により動径分布関数を求めた。

#### 結果および考察：

炭素薄膜の動径分布関数を Fig.2 に示す。比較のため、透過法により測定した FePc と鉄箔の動径分布関数も示す。FePc の動径分布関数において、1.6 Å の第一近接のピークは、鉄に配位する 4 つの窒素に起因し、2.7 Å の第二近接のピークは、第一近接原子の窒素に結合するピロール環内の炭素とピロール環を橋渡しする窒素に起因する。

600 °C で作製した薄膜の動径分布は、強度がやや弱く、幅広くなっているものの、FePc の動径分布と類似しており、FePc が、おおよそそのまま析出し、Fe-N<sub>4</sub>構造も保持されていると思われる。薄膜作製温度の上昇とともに、鉄箔のスペクトルに類似したスペクトルが現れてくることから、FePc が分解し、鉄分が Fe(0)として凝集していることが示唆された。しかし、FePc および 600 °C で作製した薄膜の動径分布との比較から、Fe-N<sub>4</sub>構造に起因するピークも残存していると考えられ、このことから部分的に炭素薄膜内に Fe-N<sub>4</sub>構造が保持されていることが明らかになった。

#### 結論：

鉄フタロシアニン原料として、HPCVD 法により HOPG 上に作製した炭素薄膜中に含まれる鉄周囲の局所構造の分析に、斜入射による 19 素子 SSD 検出器を使用した蛍光法 XAFS 測定が有効であった。分析の結果、鉄周囲の局所構造は、炭素薄膜の作製温度によって異なることがわかった。薄膜形成温度が高い場合には、鉄フタロシアニンが分解し、薄膜中に 0 価の鉄の凝集が見られるものの、どの作製温度においても Fe-N<sub>4</sub>構造が保持されていることが明確となった。

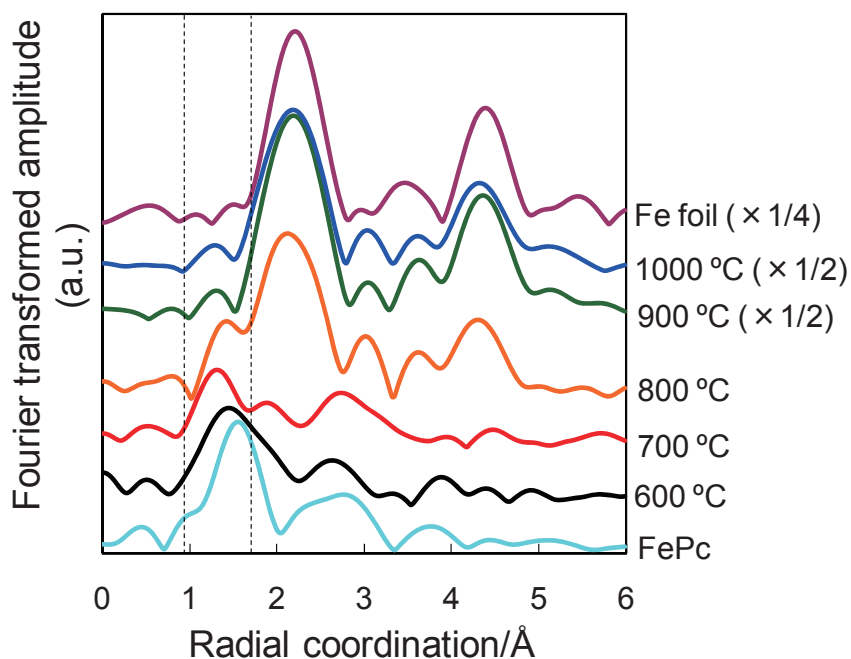


Fig.2 Pseudo-radial distribution functions calculated by Fourier transformation of extended X-ray adsorption fine spectra at the Fe K-edge for carbon thin films formed at various heat-treatment temperature, Fe phthalocyanine (FePc), and Fe foil.

**今後の課題：**

今回の課題で分析した炭素薄膜の作製法は、あくまで簡易的な HPCVD 法であった。今後は基板と原料温度を精密に制御するなど、本格的な HPCVD 法を開発し、FePc を効率的に析出させ、さらに、Fe の凝集を防いで Fe-N<sub>4</sub> 構造を極力保持することが課題である。

**参考文献：**

- [1] X. Zeng, A. V. Pogrebnyakov, A. Kotcharov, J. E. Jones, X. X. Xi, E. M. Lyszczek, J. M. Redwing, S. Xu, Q. Li, J. Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, X. Pan and Z.-K. Liu, *Nat. Mater.*, **1**, 35 (2002).