

固体高分子形燃料電池正極用カーボンアロイ触媒における酸素還元反応の活性化機構解明

Roles of cobalt atoms for oxygen reduction reaction in cobalt phthalocyanine-based carbon catalysts

丹羽 秀治^a, 齋藤 信^a, 小林 正起^{a,b}, 原田 慈久^{a,b}, 尾嶋 正治^{a,b},
大瀨 博宣^c, 寺倉 清之^d, 池田 隆司^e, 腰越 悠香^f, 尾崎 純一^f, 宮田 清蔵^g
Hideharu Niwa^a, Makoto Saito^a, Masaki Kobayashi^{a,b}, Yoshihisa Harada^{a,b}, Masaharu Oshima^{a,b},
Hironori Ofuchi^c, Kiyoyuki Terakura^d, Takashi Ikeda^e, Yuka Koshigoe^f, Jun-ichi Ozaki^f, and Seizo Miyata^g

^a東京大学 大学院工学系研究科, ^b東京大学放射光連携研究機構, ^c(財)高輝度光科学研究センター,
^d北陸先端科学技術大学院大学, ^e日本原子力研究開発機構, ^f群馬大学 大学院工学研究科,
^g新エネルギー・産業技術総合開発機構

^aSchool of Engineering, University of Tokyo, ^bSRRO, The University of Tokyo, ^cJASRI, ^dJAIST, ^eJAEA,
^fGraduate School of Engineering, Gunma University, ^gNEDO

酸素還元活性サイトが形成されていく過程を明らかにすることを目的とし、コバルトフタロシアンを含む原料からカーボンアロイ触媒を合成し、試料に含まれるコバルトの状態変化を X 線吸収微細構造(XAFS)により調べた。その結果、酸素還元活性が発現する 600°C付近で合成した触媒において、前駆体のコバルトフタロシアン構造が分解し、金属コバルトの形成が明らかになった。この形成した金属コバルトの触媒作用により、酸素還元活性サイトとなる炭素構造が形成されることが示唆された。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、正極触媒、炭素材料触媒、遷移金属、XAFS

背景と研究目的：

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[1-3]。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が起こるが、反応速度が遅いために通常は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、正極触媒の低コスト化をねらって、炭素を主成分とするカーボンアロイ触媒などの非白金系酸素還元触媒の開発が進められている[4-7]。これまでの我々の研究で、カーボンアロイ触媒の酸素還元反応活性点は、ジグザグエッジのグラファイト置換窒素に隣接する炭素であることが明らかになってきた[8-10]。しかしながら、白金に匹敵する活性をカーボンアロイ触媒で実現するには、触媒合成過程においてどのようにこの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。XAFSはカーボンアロイ触媒に含まれる金属元素の化学状態や構造に関する独自の情報を提供する。コバルトフタロシアン(CoPc)を含む原料をベースに作製されたカーボンアロイ触媒(Co系CAC)を低温から800°Cまでの所定の温度で一定時間焼成した試料を作成し、熱処理温度とコバルトの化学状態の変化をXAFSにより調べ、酸素還元活性と比較することで酸素還元活性サイトがどのように形成されていくのかを突き止めることを目的とした。Coの電子状態は、蛍光法によりCo K端のX線吸収端近傍構造(X-ray absorption near-edge structure: XANES)スペクトルを測定することで調べた。

実験：

炭素材料触媒は、CoPc 及び CoPc をフェノール樹脂と混合したもの(CoPcPhRs)、さらに混合物を 200°C、400°C、500°C、550°C、600°C、650°C、700°C、800°C の各温度で焼成したものをを用いた。例えば、800°C で熱処理したものを Co800 のように呼ぶこととする。試料の評価は、電気化学特性を回転ディスク電極 (RRDE) 測定で酸素飽和硫酸溶液を用いて行った。Co K 吸収端 XANES 測定は蛍光法を用いて室温で行った。

結果および考察：

電気化学測定の結果から、Co 系 CAC は 600°C 以上で酸素還元活性が発現した。

図 1 に Co 系 CAC の Co *K-edge* XANES スペクトルを示す。スペクトルはバックグラウンドを除去したあと、面積で規格化した。熱処理温度に対して、コバルトの電子状態が非常に系統的な変化をしていることが観察される。CoPc のスペクトルで顕著な約 7714 eV のピークはフタロシアニンの環状構造に特徴的なもので、双極子許容である $1s \rightarrow 4p_z$ 遷移である[11]。また、約 7708 eV にも小さなプリエッジピークが観察された。これは、双極子禁制であるが、四重極許容な $1s \rightarrow 3d$ 遷移である[11,12]。600°C 以上で焼成したスペクトルは 550°C 以下の試料のスペクトルと異なり、7714 eV のプリエッジの鋭いピークがなまり、約 7708 eV のピーク強度が増している。以上の結果から、600°C 以上では前駆体のコバルト構造が変化していることが明らかとなった。

図 2 は標準試料の XANES スペクトルで Co 系 CAC の XANES スペクトルを成分分解した結果である。分離に用いた標準試料は、Co 箔(Co^0)、CoO($\text{Co}^{2+} \text{O}_h$)、 Co_3O_4 (Co^{2+} , Co^{3+})、CoPc($\text{Co}^{2+} D_h$) である。酸素還元活性が発現する 600°C 付近から前駆体の Co^{2+} 平面四配位構造が分解し、金属コバルトが合成されていくことが明らかとなった。600°C 以上の熱処理により、フタロシアニン構造が分解して、生成した金属 Co^0 の触媒作用により、グラファイト置換型窒素がカーボンアロイ触媒の炭素構造に組み込まれることが示唆された。

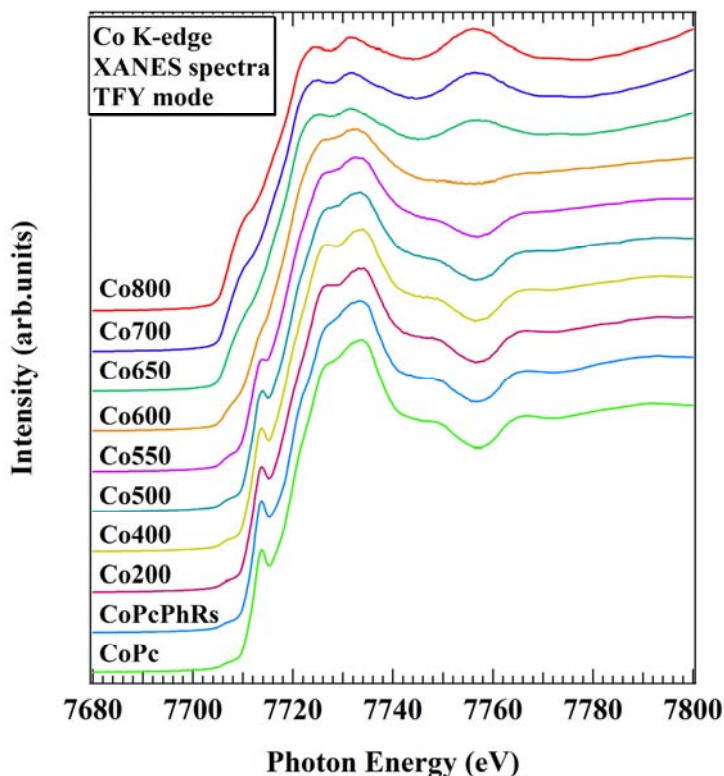


図 1. Co 系 CAC の Co *K-edge* XANES スペクトル

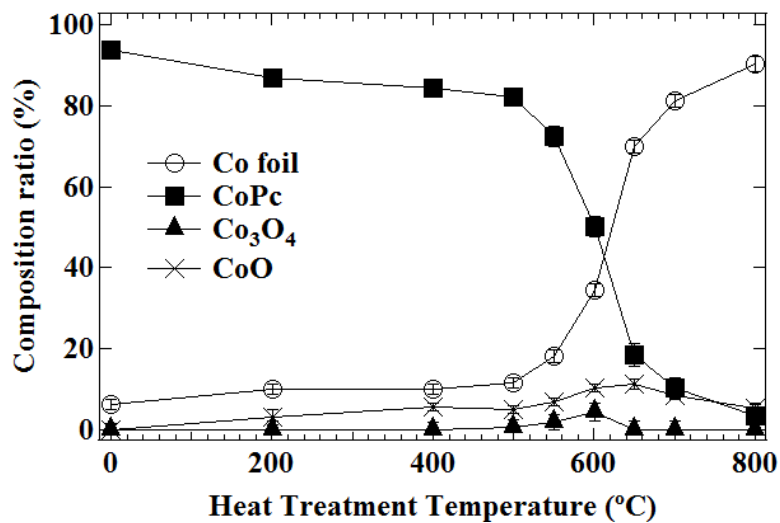


図2. 標準試料で見積もった Co 系 CAC 試料の成分比.

今後の課題：

コバルト以外の 3d 金属フタロシアニンから合成されたカーボンアロイ触媒について、電気化学測定および XAFS 測定を行い、遷移金属の違いによる炭素構造発達の違いを調べる。遷移金属の特性と酸素還元活性サイト形成メカニズムに関する詳細な知見が得られれば、より性能の高い炭素材料触媒の作製が可能になることと期待される。

参考文献：

- [1] X. Yu, S. Ye, *J. Power Sources* **172**, 133 (2007).
- [2] P. Costamagna, S. Srinivasan, *J. Power Sources* **102**, 242(2001).
- [3] H. Zhong, H. Zhang, G. Liu, Y. Liang, J. Hu, B. Yi, *Electrochem. Commun.* **8**, 707 (2006).
- [4] P. H. Matter, L. Zhang, and U. S. Ozkan, *J. Catal.* **239**, 83 (2006).
- [5] J. Ozaki, K. Nozawa, K. Yamada, Y. Uchiyama, Y. Yoshimoto, A. Furuichi, T. Yokoyama, A. Oya, L. J. Brown, and J. D. Cashion, *J. Appl. Electrochem.* **36**, 239 (2006).
- [6] Y. Nabae, S. Moriya, K. Matsubayashi, S.M. Lyth, M. Malon, L. Wu, N.M. Islam, Y. Koshigoe, S. Kuroki, M. Kakimoto, S. Miyata, J. Ozaki, *Carbon* **48**, 2613 (2010).
- [7] M. Chokai, M. Taniguchi, S. Moriya, K. Matsubayashi, T. Shinoda, Y. Nabae, S. Kuroki, T. Hayakawa, M. Kakimoto, J. Ozaki, S. Miyata, *J. Power Sources*, *in press*. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.01.012.
- [8] H. Niwa, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, J. Ozaki, and S. Miyata, *J. Power Sources* **187**, 93 (2009).
- [9] T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, and J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C* **112**, 14706 (2008).
- [10] S.F. Huang, K. Terakura, T. Ozaki, T. Ikeda, M. Boero, M. Oshima, J. Ozaki, S. Miyata, *Phys. Rev. B* **80**, 235410 (2009).
- [11] B.Y. Baik, *Bull. Korean Chem. Soc.* **27**, 329 (2006).
- [12] T. Yamamoto, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Jpn.* **38**, 45 (2007).