

高温熱処理したヘモグロビン炭化物における触媒活性向上因子の解明 Investigation on Factors for Catalytic Activity Improvement in Carbonized Hemoglobin by Heat Treatment at High Temperatures

丸山 純^a, 長谷川 貴洋^a, 神田 英嗣^b, 岸本 比呂志^b
Jun Maruyama^a, Takahiro Hasegawa^a, Hidetsugu Kanda^b, Hiroshi Kishimoto^b

^a 地方独立行政法人大阪市立工業研究所, ^b 大日本印刷株式会社
^aOsaka Municipal Technical Research Institute, ^bDai Nippon Printing Co., Ltd.

非貴金属系燃料電池正極触媒としてのヘモグロビン炭化物を、アンモニアを含むガス中において高温で熱処理することにより、熱処理前と比較して活性が大きく向上することを見出した。熱処理後の試料について、Fe-K 殻の XAFS 測定を透過法により行った結果、熱処理によって鉄近傍の局所構造が若干変化するものの、Fe への N の配位数などに変化はなく、活性向上は主にアンモニアの賦活効果による比表面積の増加に起因することが明らかとなった。

キーワード： 燃料電池正極触媒、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-N₄ 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。これまでに著者らは、ヘモグロビン[1-3]などの安価、安全でありふれた天然化合物を原料とし、熱処理によって Fe-N₄ 構造を有する非貴金属系正極触媒としての炭素材料を作製してきた。しかし、活性、耐久性がいまだに低いことが問題となっている。

最近、著者らは、これらの独自の原料から作製した炭素材料を、アンモニアを含むガス中において高温で熱処理することにより、熱処理前と比較して活性が大きく向上することを見出した。前回の XAFS 測定(課題番号 2011B1946)において、アンモニアの賦活効果により比表面積が増加し、同時に、鉄-窒素結合距離が短くなっていることが明らかとなった。ただし、比表面積増加、鉄-窒素結合距離減少のどちらが活性向上に有効かについては明らかになっていない。

一方、前回測定した試料のうち、最も活性が高かったものは、アンモニアを含むガス中、900 °C で 3 時間熱処理を行って得られた触媒であった。ごく最近になって、アンモニアによる賦活効果を促進させるため、熱処理温度を 1000 °C とし、なおかつ、鉄の凝集を抑えられるよう、熱処理時間を 5 分などごく短くすることにより、前回得られた触媒に比べ、さらに活性の高い触媒の作製に成功した。そこで本課題では、著者らが最近得た活性の高い触媒、ならびに、アンモニアを含まないガス中で熱処理して得られた触媒について XAFS 測定を行い、金属近傍の局所構造を明らかにすることを目標とし、活性向上に対して、比表面積増加、鉄-窒素結合距離減少のどちらが有効かを明らかにし、また、さらなる活性向上のための指針を得ることを目的とする。

実験：

ヘモグロビンを原料とし、酢酸マグネシウムと混合後、熱処理した。熱処理中において、ヘモグロビンの炭化と同時に生じる酸化マグネシウムナノ粒子が細孔鑄型となる。鑄型を熱処理後に除去すると、細孔の発達したヘモグロビン炭化物が得られた[4]。得られたヘモグロビン炭化物を酸洗浄した後、50% NH₃ + 50% Ar 混合ガス中、5 °C min⁻¹ で昇温後、1000 °C で 5、15、30 分間、熱処理を行った。昇温して 1000 °C に到達後、直ちに降温(1000 °C での保持時間 0 分)する処理も行った。900 °C でも 3 時間熱処理を行った。また、100% Ar ガス中でも同様に熱処理を行った。これらの試料の Fe-K 殻の XAFS 測定を透過法により行った。分光結晶には Si(111)を用いた。得られた EXAFS スペクトルのフーリエ変換により動径構造関数を求めた。これまでのヘモグロビン炭化物に関する研究により、ヘム鉄由来の Fe-N₄ 構造が含まれる可能性が高いことがわかっている[3]。位相シフトと後方散乱因子を FEFF8.20 によって求め、REX2000 により動径構造関数に

ついてフィッティングし、鉄-窒素間距離、窒素配位数、デバイ・ワラー因子を算出した。

結果および考察：

典型的な EXAFS 振動スペクトル $k^3\chi(k)$ を Figure 1 に示す。 $k = 3-12 \text{ \AA}^{-1}$ の $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換により動径構造関数を求めた。種々の条件で熱処理を行った試料の動径構造関数を Figure 2 に示

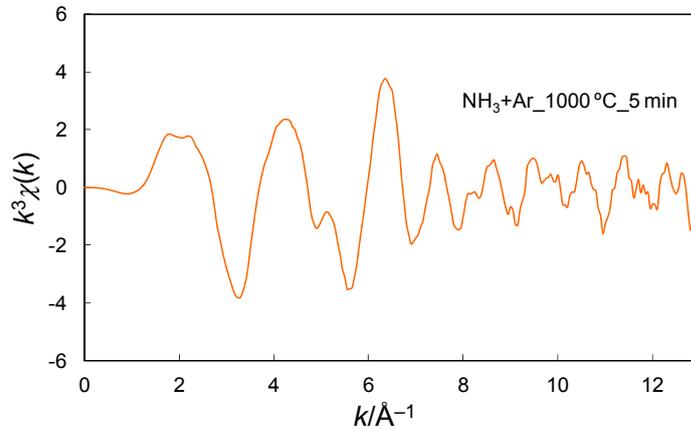


Figure 1. k^3 -weighted EXAFS spectrum, $k^3\chi(k)$, at the Fe K-edge for carbonized hemoglobin treated in 50% NH_3 + 50% Ar at 1000 °C for 5 min.

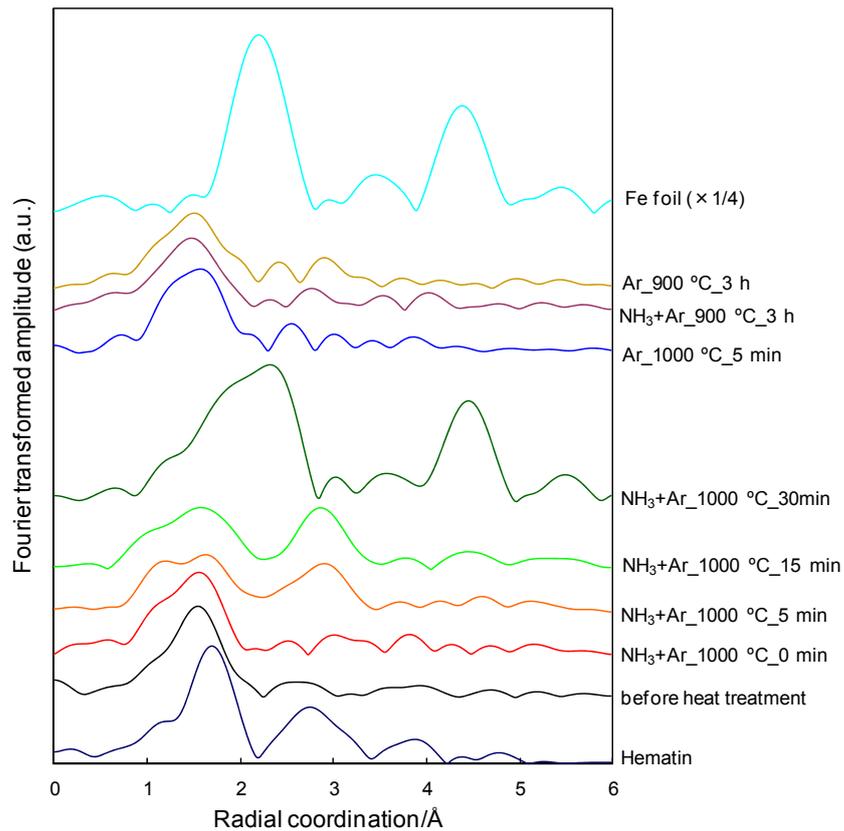


Figure 2. Pseudo-radial structural functions calculated by Fourier transformation of EXAFS spectrum at the Fe K-edge for hematin, Fe foil, and carbonized hemoglobin treated at various conditions.

す。比較のため、ヘモグロビン中のヘムであるヘマチンと、鉄箔の動径分布関数も示す。ヘマチンの動径分布関数において、1.7 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す炭素に起因する。1.2 Å のショルダーピークは、大環状錯体面に対し垂直方向から鉄に配位する水酸基に起因する。Table 1 に各試料の鉄-窒素間距離($R_{\text{Fe-N}}$)、窒素配位数(N)、デバイ・ワラー因子(σ)を示す。動径構造関数のフィッティングの典型例を Figure 3 に示す。

Table 1. Numbers of nitrogen coordinated to Fe (N), distance between Fe and N ($R_{\text{Fe-N}}$), Debye-Waller factors (σ) for hematin and carbonized hemoglobin treated in 50% NH_3 + 50% Ar or Ar, at 900 or 1000 °C, for 5 min or 3 h.

	N	$R_{\text{Fe-N}}/\text{Å}$	$\sigma/\text{Å}$
hematin	4.0	2.069	0.071
Before heat treatment	4.0	1.980	0.095
$\text{NH}_3+\text{Ar}_{1000\text{ °C}_5\text{ min}}$	3.9	2.072	0.121
$\text{Ar}_{1000\text{ °C}_5\text{ min}}$	3.9	2.001	0.107
$\text{NH}_3+\text{Ar}_{900\text{ °C}_3\text{ h}}$	4.0	1.944	0.109
$\text{Ar}_{900\text{ °C}_3\text{ h}}$	4.0	1.945	0.110

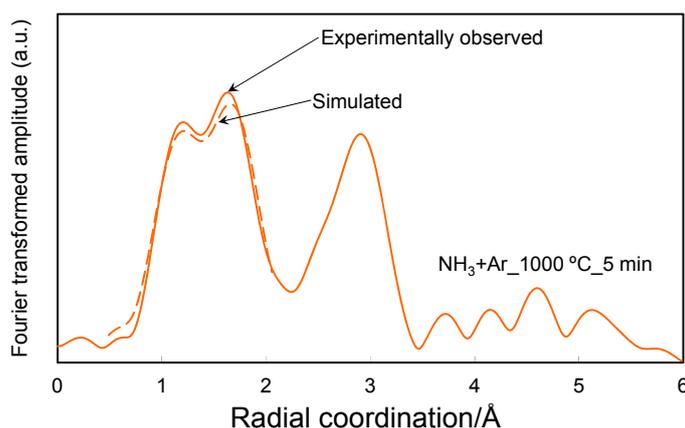


Figure 3. Pseudo-radial structural functions calculated by Fourier transformation of EXAFS spectrum at the Fe K-edge for carbonized hemoglobin treated in 50% NH_3 + 50% Ar at 1000 °C for 5 min and simulated curve obtained using FEFF8.20.

熱処理前のヘモグロビン炭化物においては、窒素配位数は 4 のままだが、鉄-窒素間距離はヘマチンと比較して小さくなり、デバイ・ワラー因子は増加した。 NH_3 混合ガス中における 1000 °C の熱処理により、デバイ・ワラー因子はさらに増加し、1.7 Å のピーク強度が減少することが分かった。また、鉄-窒素間距離は、熱処理前に比べて増加していた。熱処理時間が 30 分と長くなると、2.3 Å にピークが現れた。これは鉄箔の動径構造関数との比較から、試料中に Fe-N_4 活性点の分解により鉄が凝集しているためであると考えられる。 NH_3 混合ガス中 1000 °C で 5、15 分熱処理した試料で見られる 2.8 Å のピークは、ヘマチンの第二近接のピークに対応していると思われる。また、XANES スペクトル (Figure 4) においても、 NH_3 混合ガス中 1000 °C で 5 分以上処理した試料において、処理前より若干の違いが見られた。これらの詳細は不明であり、今後の研究が必要である。

Ar ガス中における 1000 °C での熱処理により得られた試料においても、 NH_3 混合ガス中における熱処理により得られた試料とほぼ類似した動径構造関数が得られ、熱処理による鉄-窒素間距離の増加、デバイ・ワラー因子の増加も同様であった。900 °C での熱処理で得られた試料に関しても、 NH_3 の有無にかかわらずほぼ類似した動径構造関数が得られた。

触媒活性は、(熱処理前の試料) < (NH₃ 混合ガス中 900 °C で 3 時間熱処理した試料) < (NH₃ 混合ガス中 1000 °C で 5 分熱処理した試料) の順で増加する。したがって、Fe-N₄ 構造の規則性は低下するものの、鉄-窒素間距離と活性の相関は見られず、窒素配位数に大きな変化がないことから、触媒活性の増加は、鉄近傍の微視的構造よりも、主に比表面積の増加に起因していると考えられる。ただし、NH₃ 混合ガス中 1000 °C で 5、15 分熱処理した試料で見られる 2.8 Å のピークや、デバイ・ワラー因子と活性の相関については、今後もさらに研究を行い、より詳細に調べる必要があると思われる。

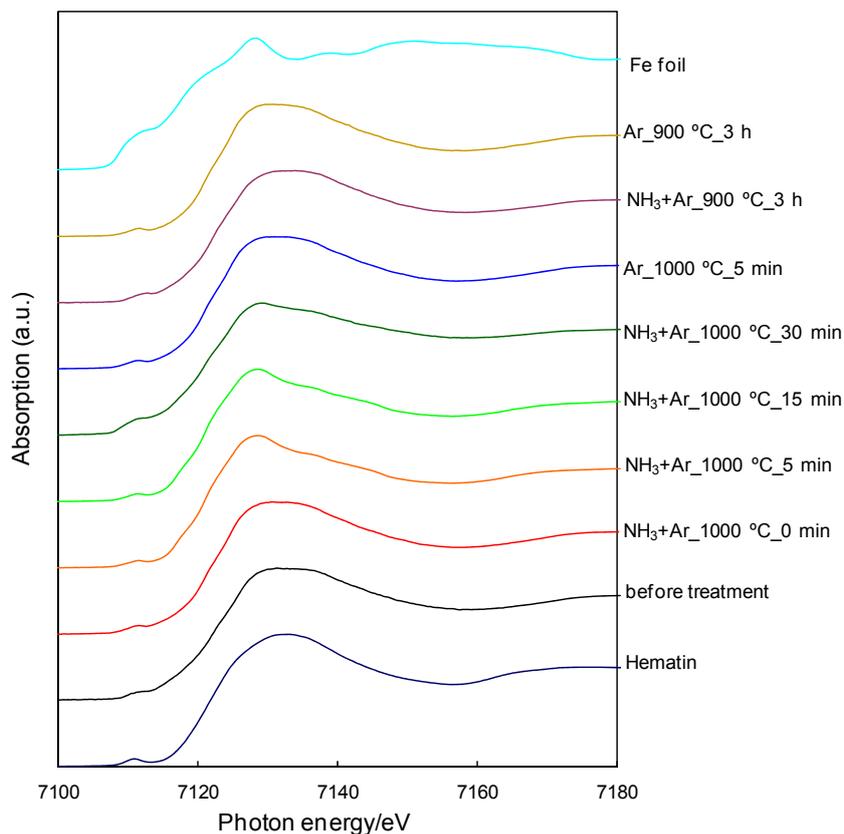


Figure 4. XANES spectra at the Fe K-edge hematin, Fe foil, and carbonized hemoglobin treated at various conditions.

参考文献：

- [1] J. Maruyama and I. Abe, *Chem. Mater.* **18**, 1303 (2006).
- [2] J. Maruyama, et al., *J. Phys. Chem. C* **111**, 6597 (2007).
- [3] J. Maruyama, et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 2784 (2008).
- [4] J. Maruyama, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 4837 (2011).