

高温熱処理した金属含有炭素材料における
金属近傍局所構造の XAFS 測定による分析
Analysis of Local Structure around Metal by XAFS in Metal-containing
Carbonaceous Materials Treated in High Temperature

丸山 純^a, 神田 英嗣^b, 岸本 比呂志^b
Jun Maruyama^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.

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。最近、著者らは、ヘモグロビンなどの安価、安全でありふれた天然化合物から作製した炭素材料を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。アンモニアを含むガス中で熱処理した試料について、Fe-K 殻の XAFS を透過法により測定を行った結果、熱処理によって鉄近傍の微視的局所構造が変化することが明らかになり、活性向上との相関が示唆された。

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][2][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、耐久性がまだに低いことが問題となっている。

ごく最近になり、著者らは、これらの独自の原料から作製した炭素材料を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。炭素材料の多段階の熱処理により活性が向上することは最近報告されているが[4][5]、いずれも化石資源由来の有機化合物を原料とし、活性点が不明であったり、金属含有状態、金属-窒素結合距離、活性点構造の規則性などの詳細については明らかになっていない。本課題では、著者らが最近得た活性の高い触媒について XAFS 測定を行い、金属近傍の微視的局所構造を明らかにすることを目標とし、特徴的な構造の有無の確認、また、さらなる活性、耐久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鋳型となる。鋳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[6]。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、さまざまな温度で3時間、熱処理を行った。これらの試料の Fe-K 殻の XAFS を透過法により測定を行った。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：

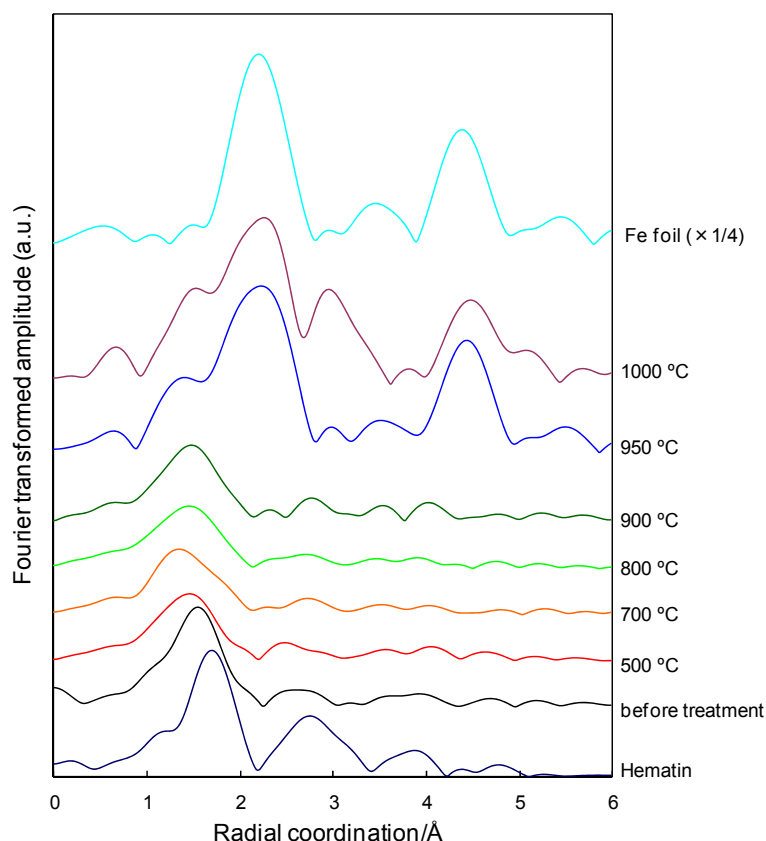


Figure 1. Pseudo-radial structural functions calculated by Fourier transformation of EXAFS spectrum at the Fe K-edge for hematin, Fe foil, and carbonized hemoglobin treated at various temperatures.

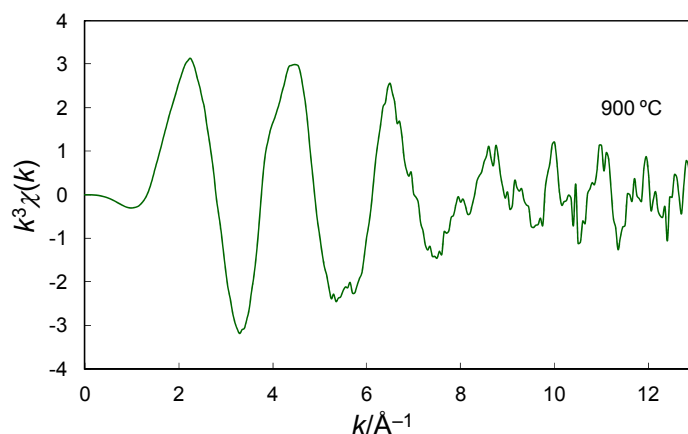


Figure 2. k^3 -weighted EXAFS spectrum, $k^3\chi(k)$, at the Fe K-edge for carbonized hemoglobin treated at 900°C.

さまざまな温度で熱処理を行った試料の動径構造関数を Figure 1 に、典型的な EXAFS 振動スペクトル $k^3\chi(k)$ を Figure 2 に示す。動径構造関数は $k = 3-12 \text{ \AA}^{-1}$ の $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換により求めた。比較のため、ヘモグロビン中のヘムであるヘマチンと、鉄箔の動径構造関数も示す。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しする炭素に起因する。Table1 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。

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・ワラー因子は増加する。この炭化物をさらにアンモニアを

含むガス中で熱処理した場合、鉄近傍の微視的局所構造は変化し、その変化は熱処理温度に依存していることがわかった。窒素配位数はほぼ4のままであったが、鉄-窒素間距離はさらに減少した。この距離の熱処理温度への依存性は見られなかった。デバイ・ワラー因子に関しては、熱処理温度が700°Cの試料まで増加し、その後、減少した。

Table1. 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 at various temperatures.

	N	$R_{\text{Fe-N}}/\text{\AA}$	$\sigma/\text{\AA}$
hematin	4.0	2.069	0.071
Before heat treatment	4.0	1.980	0.095
500 °C	3.7	1.923	0.113
700 °C	4.0	1.904	0.120
800 °C	3.9	1.940	0.116
900 °C	4.0	1.944	0.109
950 °C	4.0	1.892	0.103
1000 °C	3.9	1.937	0.085

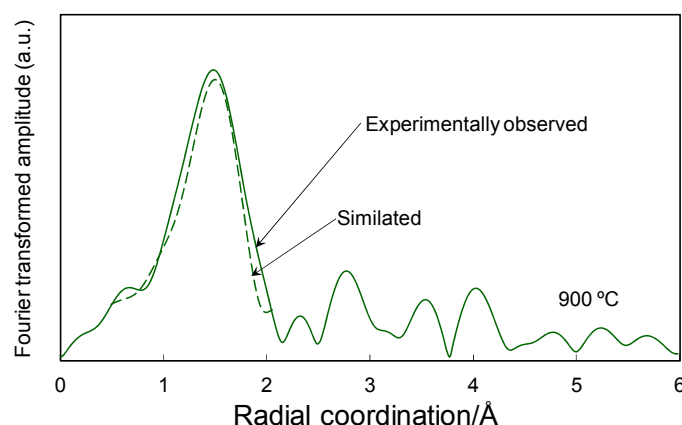


Figure 3. Pseudo-radial structural functions calculated by Fourier transformation of EXAFS spectrum at the Fe K-edge for carbonized hemoglobin treated at 900°C and simulated curve obtained using FEFF8.20.

950°C以上で熱処理した試料においては、鉄箔の動径構造関数との比較から、 Fe-N_4 構造が一部分解し、凝集した鉄となっていることがわかった。Figure 4にさまざまな温度で熱処理を行った試料のXANESスペクトルを示す。950°C以上で熱処理した試料のXANESスペクトルにおいても、鉄箔のスペクトル形状に類似した部分がみられる。触媒活性は熱処理温度が900°Cのとき最大となる。活性の減少は、活性点の分解によると考えられる。

熱処理温度が900°Cのときの触媒活性が、熱処理前と比較して増大する原因として、別途明らかになった比表面積の増加と、今回明らかになった鉄-窒素間距離の減少が考えられる。ただし、鉄-窒素間距離と活性の関連性については、異なる原料由来の触媒でも見られるのかなど、今後さらに研究を行い、より詳細に調べる必要があると思われる。

結論：

細孔の発達した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さらに熱処理すると、鉄近傍の微視的局所構造が変化することがわかった。今後より詳細に調べる必要があるものの、鉄-窒素間距離と酸素還元触媒能の関連性が示唆された。

今後の課題：

コバルトを含有する試料については、測定の結果、準備した試料が想定した状態とは異なることが判明したために予定していたデータを得ることができなかつたので機会を改めて再測定する。

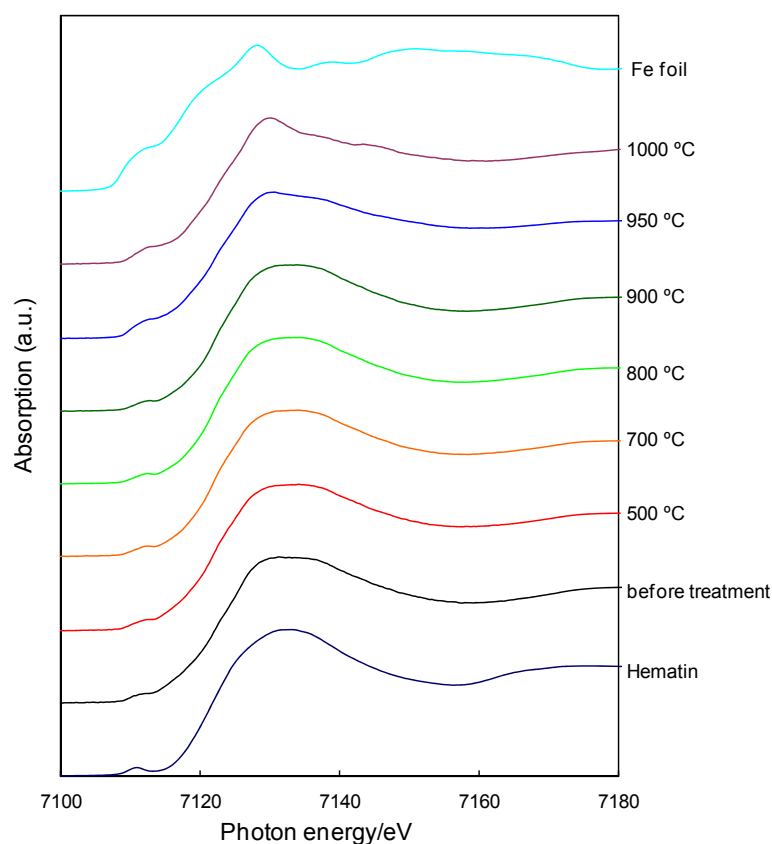


Figure 4. XANES spectra at the Fe K-edge for hematin, Fe foil, and carbonized hemoglobin treated at various temperatures.

参考文献：

- [1] J. Maruyama, I. Abe, *Chem. Mater.* **18**, 1303 (2006).
- [2] J. Maruyama, J. Okamura, K. Miyazaki, I. Abe, *J. Phys. Chem. C* **111**, 6597 (2007).
- [3] J. Maruyama, J. Okamura, K. Miyazaki, Y. Uchimoto, I. Abe, *J. Phys. Chem. C* **112**, 2784 (2008).
- [4] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, *Science* **324**, 71 (2009).
- [5] G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science* **332**, 443 (2011).
- [6] J. Maruyama, T. Hasegawa, T. Amano, Y. Muramatsu, E. M. Gullikson, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 4837 (2011).