

## 燃料電池正極用窒素含有カーボンアロイ触媒の酸素還元活性に寄与する鉄種の同定

### XAFS Analysis on Iron-containing Carbon-based Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells

丹羽 秀治<sup>a,b</sup>, 原田 慈久<sup>a,b</sup>, 日名子 英範<sup>c</sup>  
Hideharu Niwa<sup>a,b</sup>, Yoshihisa Harada<sup>a,b</sup>, Hidenori Hinago<sup>c</sup>

<sup>a</sup>東京大学物性研究所, <sup>b</sup>東京大学放射光連携研究機構,  
<sup>c</sup>旭化成ケミカルズ(株) モノマー・触媒研究所

<sup>a</sup>ISSP, the Univ. of Tokyo, <sup>b</sup>SRRO, the Univ. of Tokyo, <sup>c</sup>Asahi Kasei Chemicals Corporation

固体高分子形燃料電池の白金代替カソード触媒として注目を集めている鉄含有カーボンアロイ触媒の更なる高活性化を目的として、鉄アズルミン酸を前駆体とする触媒の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。焼成回数の異なる試料の XAFS スペクトルを比較した結果、最終段階の 900°C 熱処理において触媒に含まれる鉄の構造が大きく変化していることが明らかになった。

**キーワード：** 固体高分子形燃料電池、カーボンアロイ触媒、XANES、EXAFS

#### 背景と研究目的：

高エネルギー変換効率デバイスとして、燃料電池が注目を集めている。中でも、固体高分子形燃料電池(PEFC)は小型かつ低温動作が可能なことから、定置型燃料電池や燃料電池自動車として実用化されつつある。しかしながら本格的な普及のためには課題がいくつかあり、中でも正極触媒に白金を使用していることが問題である。白金は埋蔵量が少なく高価なため、資源豊富で安価な白金代替触媒の開発が急務である。現在、白金代替正極触媒として鉄を含むカーボンアロイ触媒が注目を集めている[1][2]。カーボンアロイ触媒の活性点の一つに鉄を含むサイトが提案されているが、通常の実触媒には複数の鉄種が存在し、触媒活性に直接寄与するサイトを同定することは困難である。そこで本研究では、窒素含有率の高いアズルミン酸を高温熱処理することにより得られる炭素原料に過剰な鉄を導入し、熱焼成した後に酸洗いで不要な鉄を取り除くという方法により、前駆体において導入する鉄量、熱焼成温度及び段数をパラメータとして残存鉄種の存在比をコントロールした試料について XAFS 測定を行った。その結果から触媒活性な鉄種の同定を行うことで、更なる高活性カーボンアロイ触媒の開発の指針を得ることを目的とした。

#### 実験：

今回測定を行う試料は、前駆体中の鉄量  $x$  を  $x=0.1, 0.3, 25, 51$  wt% で調製し、多段焼成を行った鉄電着炭化アズルミン酸である(試料名: multi-0.1 wt%, multi-0.3 wt%, multi-25 wt%, multi-51 wt%)。今回の多段焼成は四段であり、四段目の焼成温度は 900°C である。鉄量  $x=25, 51$  wt% のものについては合成プロセス途中である一段～三段焼成した試料についても測定を行った(試料名: 1x-25 wt%, 2x-25 wt%, 3x-25 wt%, 1x-51 wt%, 2x-51 wt%, 3x-51 wt%)。

上記の各粉末試料を BN を用いて  $\phi 7$ mm に成形した錠剤とし、室温、大気中での測定を行った。XAFS 測定は SPring-8 の BL14B2 において、Fe K-edge 吸収を透過法にて測定した。

#### 結果および考察：

図 1(a)に透過法で測定した各試料の XANES スペクトルを示す。多段焼成試料と各段数焼成試料の比較から、最終段階の 900°C 熱処理において鉄の化学状態が大きく変化していることが明らかになった。試料に含まれる鉄の化学状態を詳しく調べるために、標準試料の Fe foil, Fe<sub>3</sub>C[3], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, FePc(鉄フタロシアニン)、(FePc)<sub>2</sub>O(FePc のオキソダイマー)を用いてリニアコンビネーションフィッティングによる成分分析を行った。3x-25 wt% と multi-25 wt% のリニアフィッティング結果を図 1(b), (c)に示す。3x-25 wt% では金属鉄や Fe<sub>3</sub>C の成分が含まれていないのに対し、

multi-25 wt%では含まれていたことから、最終段階の熱処理で0価の鉄が形成されていることが明らかになった。また、FePc や(FePc)<sub>2</sub>O の標準試料に見られる Fe-N<sub>4</sub> サイト成分が、最終段階の熱処理後も一定量含まれていることがわかった。

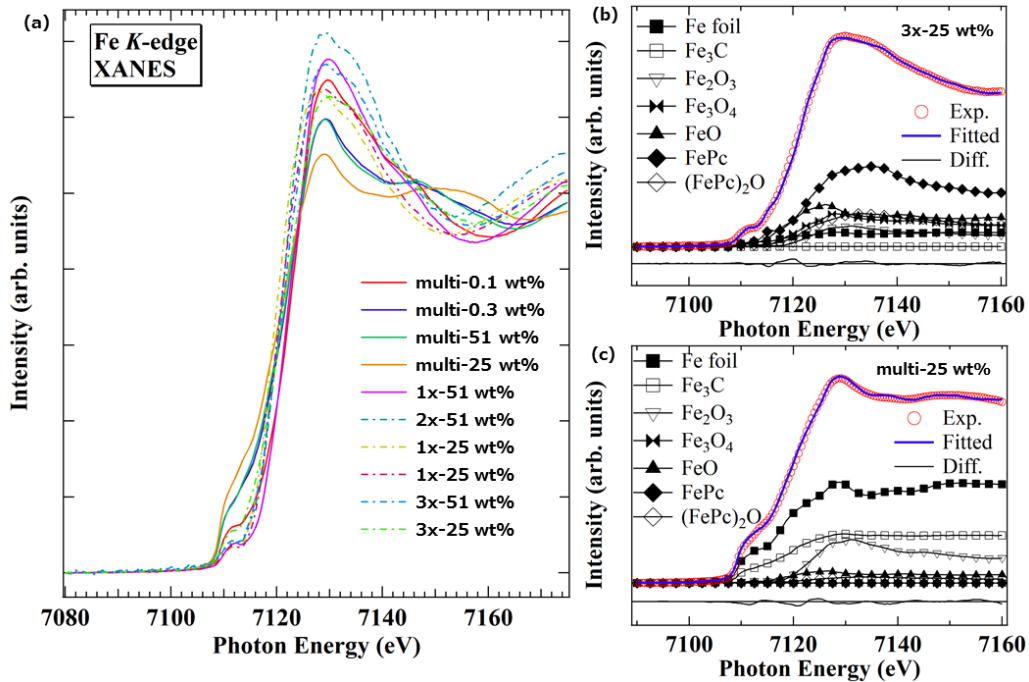


図1. (a)カーボンアロイ触媒の XANES スペクトル, (b)3x-25 wt%試料のリニアフィッティング結果, (c)multi-25 wt%試料のリニアフィッティング結果

図2に前駆体鉄量 x=25 wt%の各段数焼成試料の EXAFS スペクトルを示す。EXAFS の測定結果から、800°C 以下の一から三段熱処理試料には金属鉄、Fe<sub>3</sub>C、窒化鉄に特徴的な第二近接 Fe-Fe ピークが見られないことから、これらの試料には0価の鉄はほとんど含まれていないことが分かった。これは XANES の測定結果とも一致している。最終段階の900°C熱処理の試料では、仕込み鉄量が多い試料において金属鉄に加え、窒化鉄の存在が示唆された。窒化鉄が多く含まれる試料では、窒化鉄中の Fe-N 結合距離が活性点候補の Fe-N<sub>x</sub> 結合距離と近いために、Fe-N<sub>x</sub> の配位数や結合距離を議論することは困難である。これまでの鉄を前駆体を含むカーボンアロイ触媒では高温焼成後に金属鉄や鉄カーバイドの形成が観測されていたが、今回の試料はそれらと比べて前駆体の窒素及び鉄量が多いために、窒化鉄が形成されたと考えられる。

今回は高い酸素還元反応活性を示す鉄含有多段焼成試料の合成プロセス途中の試料の XAFS 測定を行った。その結果、最終段階の熱処理において鉄の化学状態が大きく変化していることが XANES 及び EXAFS スペクトルから明らかになった。

#### 今後の課題：

今後の更なる解析で各プロセスにおける酸素還元活性と化学状態を対応させることで、活性に直接寄与する鉄種の価数や構造を詳細に明らかにしていく予定である。

#### 参考文献：

- [1] Y. Shao et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **79**, 89 (2008).
- [2] G. Liu et al., *Catal. Sci. Technol.* **1**, 207 (2011).
- [3] N.S. Kopelev et al., *Chem. Mater.* **7**, 1419 (1995).

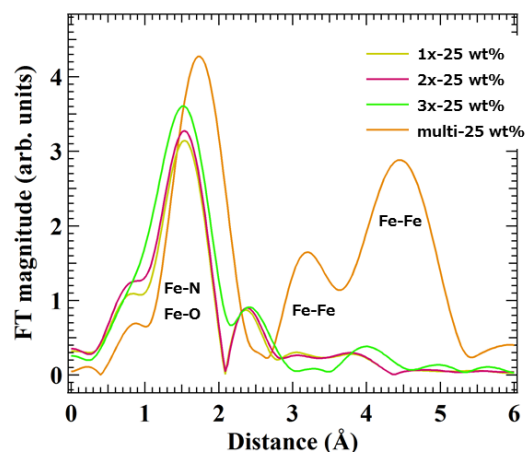


図2. 前駆体鉄量 25 wt%試料の EXAFS スペクトル