

## 極微細表面構造を有する黒鉛質炭素材料－金属酸化物複合体における 金属周囲の局所構造解析

### Analysis of Local Structure Around Metal Contained in Graphitic Carbon － Metal Oxide Composite with Fine Surface Microstructure

丸山 純, 丸山 翔平

Jun Maruyama, Shohei Maruyama

(地独)大阪産業技術研究所

Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology

黒鉛質炭素繊維表面を極微細エッチングした上で鉄フタロシアニン由来炭素薄膜を被覆すると、極微細エッチングをしなかった場合と比較して、極微細な表面構造が形成され、金属空気電池の正極反応となる酸素還元反応、酸素発生反応が促進されることが分かっている。また、さらにマンガン酸化物を担持すると、酸素発生反応が促進されることもわかっている。本実験課題では、極微細表面構造と、鉄、マンガン周囲の微視的局所構造の関連性が明らかとなり、さらに反応活性との相関が明らかとなった。

キーワード： 金属空気電池、正極触媒、XAFS

#### 背景と研究目的：

亜鉛空気電池は安全性、エネルギー密度が高く、再生エネルギー導入拡大に向け、小型化・分散設置に適した蓄電池(二次電池)の最有力候補の一つであるが、効率と信頼性の点で課題がありこれまで実用化には至っていない。特に効率に関しては、空気極における充放電反応となる酸素発生(OER)、還元(ORR)反応が遅いことが問題であり、また、空気極の安定性(サイクル特性)も不十分である。

空気極には、これまで基礎的な研究が行われてきた金属酸化物などに加えて、導電性、反応活性、コスト等、実用性の面から、炭素材料の使用が有効とされている。しかし、炭素材料では、反応活性と、安定性は本質的に相反する因子であり、実用化に向けた大きな障害となってきた。そこで、報告者等は、安定性については、黒鉛化度の高い炭素材料を採用することで解決し、触媒活性については、効率的な反応を可能とする微視的3次元活性点構造構築、及びその高集積化により解決を図ることを試みてきた。

黒鉛化度の高い炭素材料として黒鉛質炭素繊維からなるカーボンペーパー(TGP)を用い、コバルトフタロシアニン(CoPc)由来炭素薄膜被覆後、空気酸化を行うことにより極微細エッチングし、さらに鉄フタロシアニン(FePc)由来炭素薄膜被覆した場合、直接TGPに被覆した場合と比較して、極微細な表面構造が形成され、ORR、OERが促進されることがわかっている。また、さらにMn酸化物を担持するとORRでは促進効果がないものの、OERでは促進効果が見られた。この触媒におけるFeならびにMn周囲の極微細表面構造と微視的局所構造の関連性を明らかにし、極微細表面構造制御による触媒高活性化への指針を得ることが目的である。

#### 実験：

TGPにCoPc由来炭素薄膜被覆後、空気酸化することによってTGPを構成する炭素繊維表面を極微細エッチングした。得られた試料をeTGPとする。TGPとeTGPにFePc由来炭素薄膜を被覆し、極微細表面構造中にFe-N<sub>x</sub>構造を有する黒鉛質炭素材料(eTGP-CFePc)と、極微細表面構造は有しないがFe-N<sub>x</sub>構造を有する材料(TGP-CFePc)を作製した。それぞれの試料にマンガン酸化物を担持した試料(eTGP-CFePc-Mn, TGP-CFePc-Mn)も作製した。19素子SSD検出器を使用した蛍光法により、大気中、室温で、Fe-K殻およびMn-K殻のX線吸収微細構造の測定を行った。

#### 結果および考察：

Figure 1 に TGP-CFePc、eTGP-CFePc における Fe-K 殻の X 吸収端近傍微細構造 (XANES) スペクトルを示す。実測スペクトルは、FePc、Fe 箔、Fe への N の平面 4 配位構造 (Fe-N<sub>4</sub> model) と、その構造から隣接する N を 2 つ除いた構造 (Fe-N<sub>2</sub> model) に基づいて FEFF8.2 により求めた XANES スペクトルの加重和により計算された XANES スペクトルとよく一致した。この結果により、eTGP-CFePc のほうが Fe-N<sub>2</sub> model 成分をより多く含むことがわかった。eTGP-CFePc は極微細表面構造を有しているためエッジ部が多くなり、それに伴って Fe がエッジに位置し、その周囲の N の配位数が 2 となったためであると考えられる。eTGP-CFePc-Mn、TGP-CFePc-Mn における Mn-K 殻の XANES から Mn 酸化物は主に MnOOH であり、その他 Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が含まれることがわかった。また、Fe-K 殻の XANES から、Mn 酸化物担持により Fe-N<sub>2</sub> model 成分が失われることがわかった (Figure 2)。ORR 活性は Fe-N<sub>2</sub> 構造のほうが Fe-N<sub>4</sub> よりも高いとも考えられており、今回の結果は、その仮説と一致した。したがって、さらなる高活性化のためにはより微細な表面構造形成と、Fe-N<sub>2</sub> 構造の保持が重要であることがわかった。以上、表面構造によって Fe に配位する N の数が増えることが初めて明らかにし、さらなる高活性化のための指針を得た。

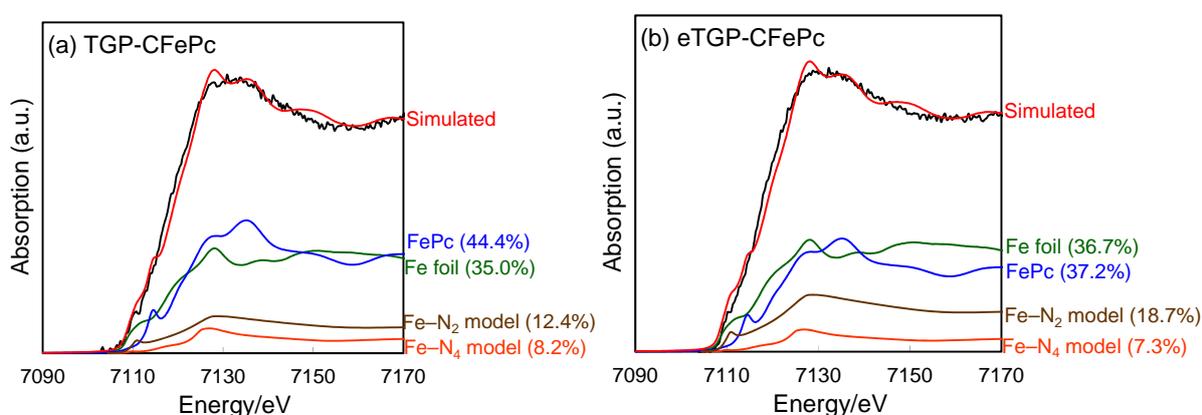


Figure 1. XANES spectra at Fe-K edge for (a) TGP-CFePc and (b) eTGP-CFePc. The simulated XANES curve (red line) obtained by the weighted addition of those for FePc, Fe foil, and that calculated using FEFF8.2 for the 5-atom model consisting of Fe surrounded by 4 nitrogen atoms in a square-planar coordination (Fe-N<sub>4</sub> model), and that for the 3-atom model obtained by removing two neighboring N from the Fe-N<sub>4</sub> model (Fe-N<sub>2</sub> model) are also shown.

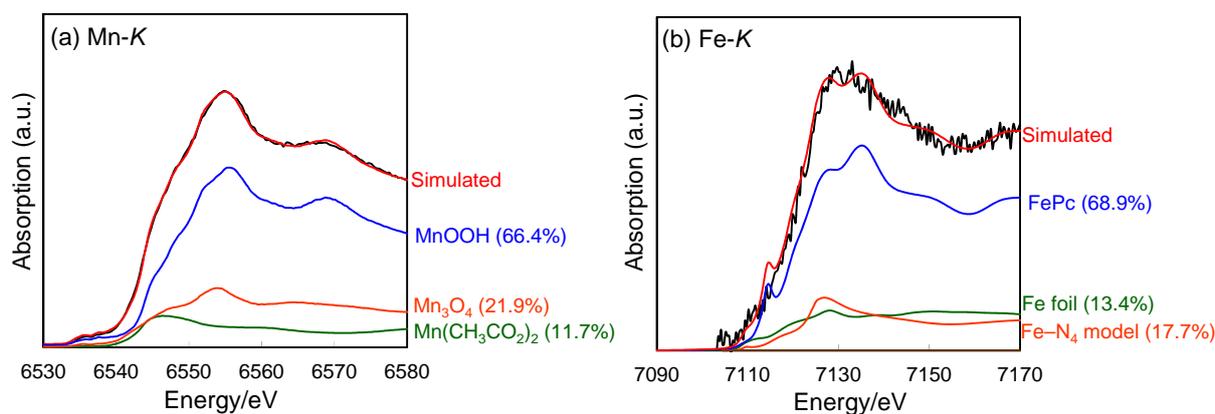


Figure 2. XANES spectra at (a) Mn-K edge and (b) Fe-K edge for eTGP-CFePc-Mn. The simulated XANES curves (red line) obtained by the weighted addition of those for MnOOH, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, FePc, Fe foil, and that calculated using FEFF8.2 for the 5-atom model consisting of Fe surrounded by 4 nitrogen atoms in a square-planar coordination (Fe-N<sub>4</sub> model, orange line) are also shown.

典型的な EXAFS 振動スペクトル  $k^3\chi(k)$  を Figure 3 に示す。 $k = 3-10 \text{ \AA}^{-1}$  の  $k^3\chi(k)$  のフーリエ変換により動径構造関数 (PSF) を求めた。eTGP-CFePc の動径構造関数を Figure 4 に示す。第一近接ピークは XANES の結果に対応して複数のピークから構成されているとおもわれるが、構成成分が複雑であることから、PSF からの Fe 周囲の原子間結合距離、配位数の算出は行わなかった。

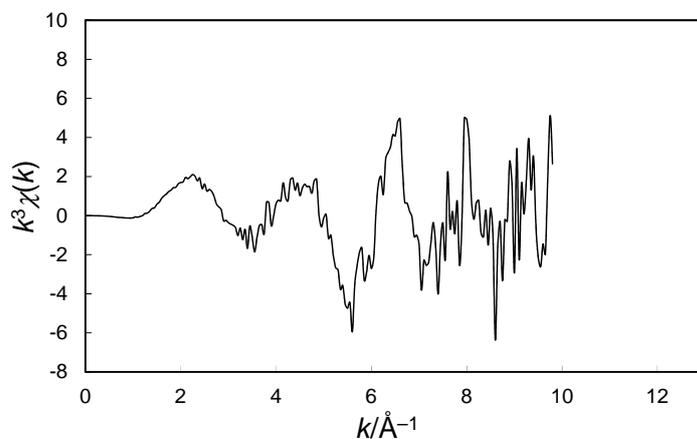


Figure 3.  $k^3$ -weighted EXAFS spectrum,  $k^3\chi(k)$ , at Fe K-edge for eTGP-CFePc measured at room temperature.

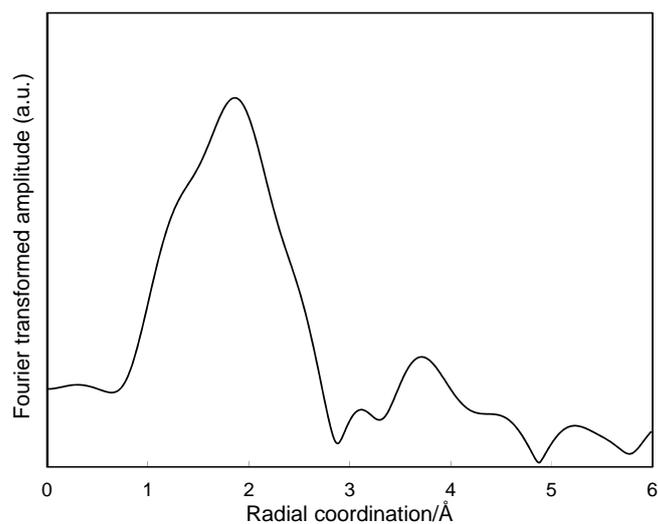


Figure 4. Pseudo-radial structural functions calculated by Fourier transformation of EXAFS spectrum at Fe-K edge for eTGP-CFePc.