

## 鉄・窒素含有炭素薄膜における鉄周囲局所構造に及ぼす 炭素基材ナノ構造の影響の解明

### Investigation on Influence of Nanostructure of Carbon Substrate on Local Structure around Fe in Fe-N-contained Carbonaceous Thin Film

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

黒鉛質であり、かつナノサイズの微細構造を有する材料を基材とし、鉄フタロシアニン由来炭素薄膜を被覆すると、金属空気電池の正極反応である酸素還元反応、酸素発生反応に対する触媒が得られ、その活性は、基材の種類によって異なることが分かっている。本研究課題において、触媒の Fe-K 殻の X 線吸収端近傍微細構造が複数の成分から構成され、基材によって成分比が異なり、特定の成分と触媒活性が相関することが明らかとなった。

**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還元反応（ORR）、酸素発生反応（OER）両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、われわれは、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。

これまで、ほぼ理想的な黒鉛材料である高配向性熱分解黒鉛（HOPG）を用いて、基底面に微細表面構造を構築し、その後、鉄フタロシアニン（FePc）由来炭素薄膜を被覆することにより、ORR、OER 両反応を促進させる微視的 3 次元活性点構造構築が可能であることを基礎的に検証した。より実際的な電極作製のため、黒鉛質炭素繊維からなるカーボンペーパー（TGP）を用い、HOPG と同様の処理を行ったところ、微視的 3 次元活性点構造が構築され、電極有効面積の大きさから、HOPG を用いた場合と比較して電流値は大幅に増加することもわかっている。

炭素薄膜中にはフタロシアニン中心部に由来する、Fe に 4 つの N が平面 4 配位した Fe-N<sub>4</sub> 構造が残存して活性点となり、さらに極微細表面構造の形成により窒素配位数が影響を受ける可能性が示唆され、この構造変化と、触媒活性の相関が見えつつある。このように、高性能電極の開発を行う上で非常に重要な知見が XAFS 測定により得られてきた。

今回、これまでの研究をもとに、さらなる触媒活性の向上を目指して、黒鉛質であり、かつナノサイズの微細構造を有する材料を基材とし、FePc 由来炭素薄膜を被覆して ORR、OER 触媒を作製した。基材として用いた炭素材料の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を Figure 1 に示す。ほぼ独立した粒子で凸面のみからなるサーマルブラック（N990）、同じく凸面のみからなり円柱状となっているカーボンナノファイバー（VGCF）、カーボンナノファイバー内に凹面も有するカーボンナノチューブ（crb）、中空状で凸面と凹面の双方を有する接続した微小な粒子となっている黒鉛化カーボンブラック（TKB）、微小な細孔を有し凹面が発達した黒鉛化多孔体（CNovel）、同じく凹面が発達しているが細孔がほぼ整列している黒鉛化多孔体（FVC3000）、以上の 6 種類の炭素材料

を基材とした。なお、TEM 像に加えて、これらのナノ構造は窒素吸着等温線にも反映されることが分かっている。FePc 由来炭素薄膜を被覆して得られた触媒の活性を測定したところ、活性は基材によって異なっていた。OER 活性は、6 種類の触媒全てが、最も高活性な材料の一つとされる Ir を上回り、ORR 活性も、低過電圧からの立ち上がりで見た場合、基材によっては、最も高活性な材料の一つである Pt を上回ることがわかった。これら一連の触媒における Fe 周囲の微視的局所構造を明らかにすることが測定の目的である。

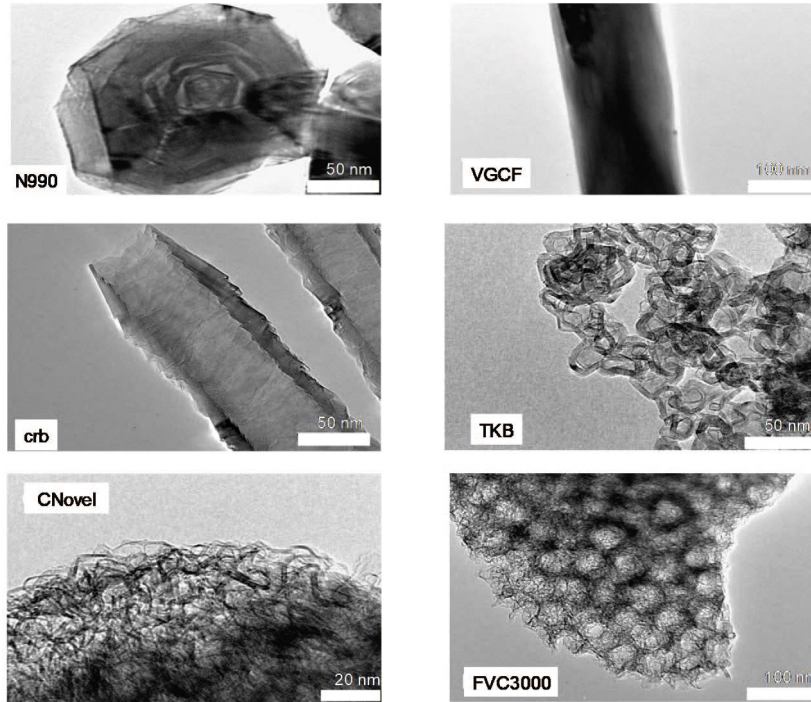


Figure 1. Transmission electron micrographs of nanostructured graphitic carbon materials.

#### 実験：

N990、VGCF、crb、TKB、CNovel、FVC3000 と FePc の混合物をるつぼに入れて蓋をし、Ar 中  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で昇温後、 $800^{\circ}\text{C}$  で 1 時間熱処理して、FePc の昇華、析出、熱分解によって炭素材料表面上に FePc 由来炭素薄膜被覆を行った。得られた試料をそれぞれ N990-CFePc、VGCF-CFePc、crb-CFePc、TKB-CFePc、CNovel-CFePc、FVC3000-CFePc とする。透過法により、大気中、室温で、Fe-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 2 に各試料における 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) 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。それらの成分比は炭素基材によって異なっており、FePc 成分が多いほど ORR、OER 活性が高い傾向がみられた。FePc 由来炭素薄膜形成時に炭素ナノ構造の影響を受け各成分比が異なっていると思われる。しかし、その傾向から外れている炭素材料もあり、ナノ構造の効果についても現時点では不明なため、今後、他の因子との相関など、より詳細に調べる必要がある。

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。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。

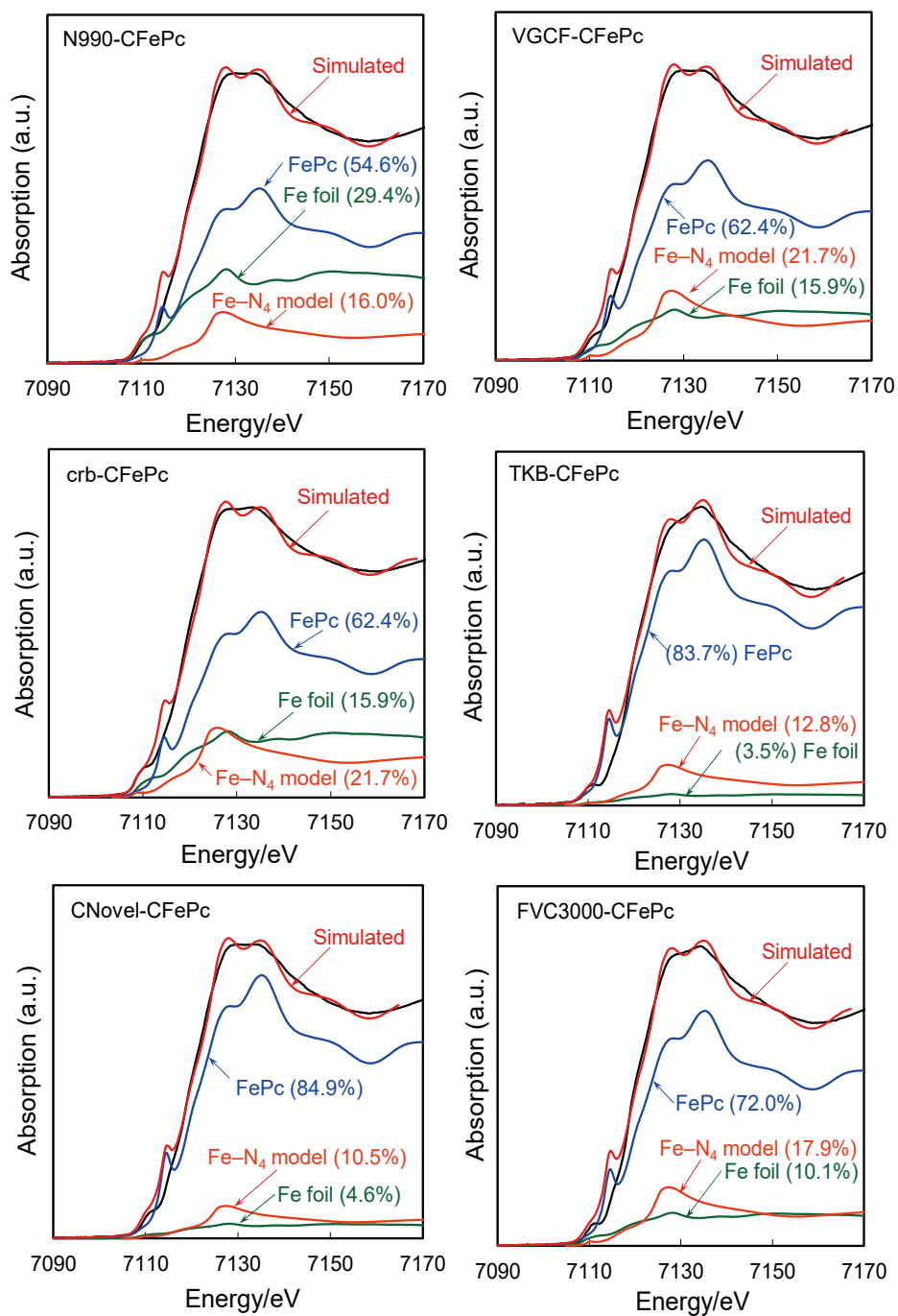


Figure 2. XANES spectra at Fe-K edge for N990-CFePc, VGCF-CFePc, crb-CFePc, TKB-CFePc, CNovel-CFePc, FVC3000-CFePc. The simulated XANES curves (red line) obtained by the weighted addition of those for FePc, Fe foil, and that calculated using FEFF8.2 for the 5-atom model consisting of Fe surrounded by 4 nitrogen atoms in a square-planar coordination (Fe-N<sub>4</sub> model, orange line) are also shown.

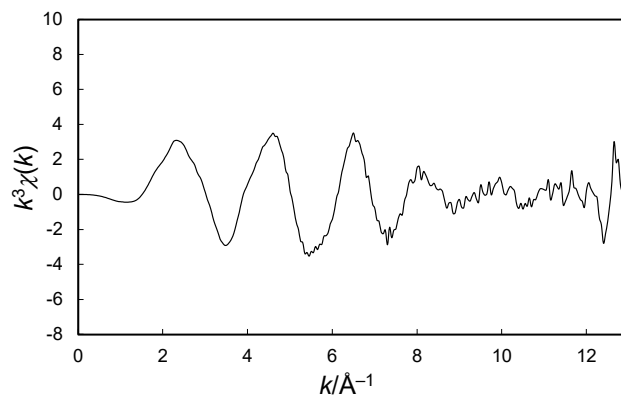


Figure 3.  $k^3$ -weighted EXAFS spectrum,  $k^3\chi(k)$ , at Fe K-edge for FVC3000-CFePc measured at room temperature.

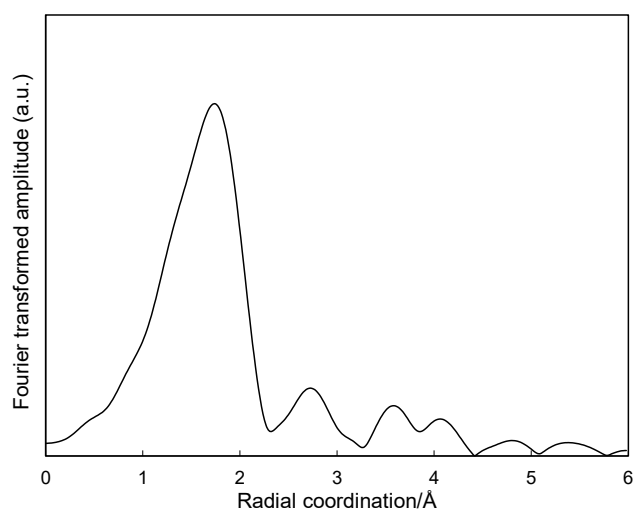


Figure 4. Pseudo-radial structural functions calculated by Fourier transformation of EXAFS spectrum at Fe-K edge for FVC3000-CFePc.