

(様式第 5 号)

Cu と Fe の K 端 XAFS 測定による、金属サレン錯体焼成により調製した PEFC カソード触媒中の Cu, Fe の電子状態と配位環境の解明

Cu and Fe K-edge XAFS study on the elucidation of the electronic state and coordination environment of Cu and Fe species in PEFC cathode catalysts prepared by the calcinations of metal-salen complexes.

北野 友之、伊藤 実、松元 香樹、小野田 晃
Tomoyuki Kitano, Minoru Ito, Koki Matsumoto, Akira Onoda

(株)日本触媒、大阪大学大学院
Nippon Shokubai Co.,Ltd., Osaka University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

固体高分子型燃料電池（PEFC）カソードでの 4 電子還元を伴う酸素還元反応（ORR）のための非貴金属カーボン触媒材料の性能向上が望まれている。我々は Cu 及び Fe サレン錯体を原料に調製したカーボン触媒群（Cu-Nx/C, CuFe-Nx/C）が高い活性を示すことを見出しており、その金属成分の構造に関する知見を得るために XAFS 測定を実施した。カーボン触媒は Cu K 端 XANES, XAFS 測定結果より、Cu 成分は、Cu と CuO から構成されることが示された。一方で、2 種の Cu サレン錯体では、FT スペクトルにおいて 1.5 Å に肩ピークが観測されたことから、Cu と CuO に加えて、O か N が配位した種が存在することが示唆された。Cu、および Cu と Fe サレン錯体を前駆体としたカーボン触媒は、Cu と CuO を主成分とするナノ粒子と O か N が配位した Cu サイトを有することが明らかとなった

(English)

Toward the development of a platinum-free fuel cell cathode catalyst, oxygen reduction reaction (ORR) carbon catalysts containing non-precious metals and nitrogen (M-Nx/C) have been studied as a promising target. In this study, Cu-Nx/C catalysts were prepared by pyrolysis of a carbon support immersed with a series of non-precious copper salen complexes as copper and nitrogen sources. Cu and Fe K-edge XANES and EXAFS measurements indicate that the -containing Cu-Nx/C catalysts contain Cu and CuO as a copper species. The result indicates that the nanoparticle consisting of Cu and CuO, and O- or N- containing Cu sites were generated in Cu-Nx/C catalyst.

2. 背景と目的

エネルギー・環境問題の克服に向けて高いエネルギー変換効率の実現が期待される技術が固体高分子型燃料電池（PEFC）であり、ボトルネックとなるカソードでの 4 電子還元を伴う酸素還元反応（ORR）に照準を絞り、高活性な電極触媒の開発が国内外で活発に行われている。すでに実用化され

ている高価な白金触媒の代替材料として、カーボン材料や非貴金属触媒が次の重要なターゲットとなっている。古くは含窒素N4カーボン材料を担体として、金属原料と窒素原料を添加して高温焼成することにより、環状化合物であるフタロシアニンの金属錯体が、耐久性は低いもののORR 活性を持つことが報告された。その後、グラファイト表面上に金属あるいは窒素が取り込まれたカーボン触媒 (M-Nx/C触媒) へと変換することが可能であり、酸性条件でのORR 反応における耐久性を付与可能であることが見出された。しかしながら依然として白金触媒に比べると電流密度は低く、さらなる M-Nx/C触媒の性能向上が望まれている。我々は前述の金属錯体原料を最適化することで調製したカーボン触媒群(Cu-Nx/C, CuFe-Nx/C)が白金触媒に迫る活性を発現することを見出した。本課題では XAFS測定から前述の金属原料を最適化することで作成したカーボン触媒群 (Cu-Nx/C, CuFe-Nx/C)の電子状態や配位環境を明らかにすることを目的とした。活性中心であるこれら元素の状態を明らかにすることでより高活性な触媒設計指針を得ることが出来る。具体的には吸収端位置から価数を、XANESのプレッジ解析及びEXAFS解析から配位環境を明らかにした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

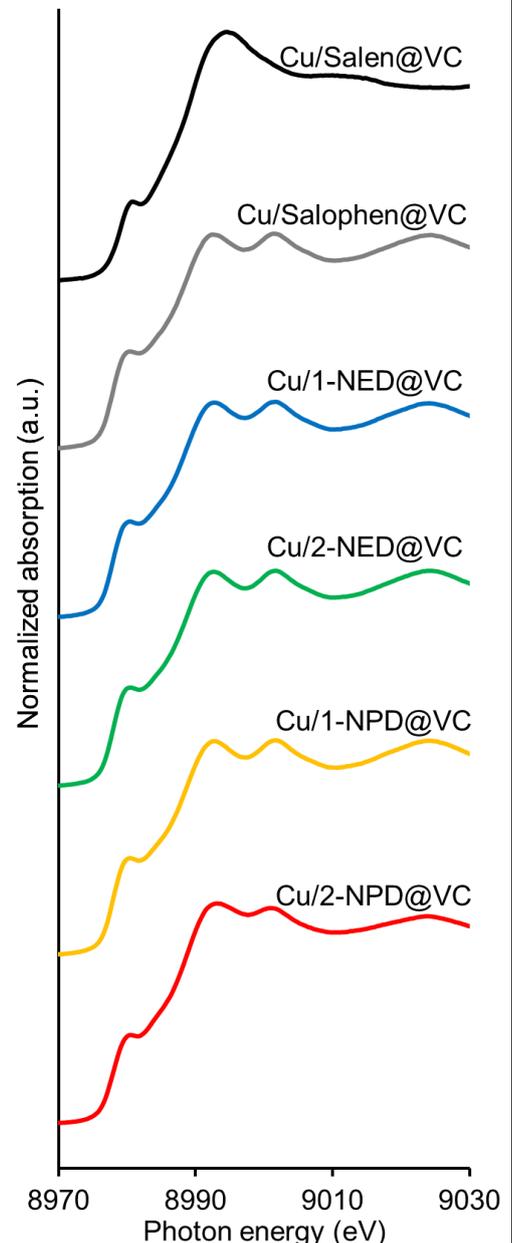
カーボン触媒の調製を以下の通りに行った。銅サレン錯体6種を、それぞれ 60 μmol を最小量の塩化メチレンで溶解後に、カーボンブラック (Vulcan XC-72R, 20 mg) を混合し、超音波処理により分散、さらに溶媒を留去して触媒前駆体を得た。これを1000 $^{\circ}\text{C}$ で焼成後、硫酸洗浄、純水洗浄、乾燥によりカーボン触媒を得た。Cu-Nx/C触媒と窒化ホウ素の割合が3 : 1になる様に混合させた後、乳鉢を用いて試料を入念に均一化した。混合物は錠剤成型器に投入し、8 MPaで3分間圧縮することでペレットを調製した。

測定はカーボン触媒また、原料の錯体を、良好なエッジジャンプが得られる濃度・厚みにペレット成型したのについて通常の室温大気下の透過法にて行った。Cu-K端、Fe-K端についてXAFS測定を行い、XANESスペクトル及びEXAFS振動を得た。解析の際にはフリーソフトのAthena、Artemis及びRigaku製ソフトウェアのREX2000を利用した。

4. 実験結果と考察

6種類の配位子構造が異なる Cu サレン錯体前駆体 (Cu(Sal), Cu(Salophen), Cu(1-NED), Cu(2-NED), Cu(1-NPD), Cu(2-NPD)) により調製した Cu-Nx/C 触媒、Cu/Sal@VC, Cu/Salophen@VC, Cu/1-NED@VC, Cu/2-NED@VC, Cu/1-NPD@VC, Cu/2-NPD@VC の XANES スペクトルの結果を示す(右図)。前駆体である Cu サレン錯体 Cu(2-NPD) および焼成後の触媒 Cu/2-NPD@VC の XANES 測定の結果において、吸収端エネルギーおよび White line の形状に違いがあり、焼成後には Cu メタルが主成分であることが判明した。また、酸洗浄前後のサンプルの測定結果を比較すると、スペクトル形状の変化は僅かであることから、焼成直後の主成分である Cu メタル粒子は、酸洗浄により、その一部が除去されるものの、大半が保持されていることを確認した。

これら触媒の XANES の結果において、Cu/Salen@VC を除いてスペクトル形状が概ね一致した。また、それぞれのスペクトルを重ね合わせたところ、等吸収点を通ることから、触媒中の銅成分は、Cu と CuO が混合物であると推察された。これら Cu-Nx/C 触媒の EXAFS 領域の振動の結果も、同様に Cu と CuO の混合物である結果を支持した。また、焼成温度を上げるに伴って、Cu の割合が増えることも分かった。EXAFS の結果からも、Cu メタルの第一配位圏距離に帰属される 2.2 \AA および第二配位圏に帰属される 4.1 \AA のピークが、Cu-Cu 距離として観測されている。一方で、一部の錯体では、1.5 \AA のピークが弱いながらも観測されており、Cu-N あるいは、Cu-O 結合に由来するピークであると推察される。本結果から、前駆体の Cu 錯体の熱安定性と、粒子形成に相関があるという知見も得られた。以上の測定結果により、Cu サレン錯体を前駆体に利用した Cu-Nx/C カ



ーボン触媒の Cu 成分は、Cu メタルと CuO を主成分とする微粒子であり、Cu-N あるいは Cu-O 結合サイトも少量含んでいることが明らかとなった。

5. 今後の課題

今回の測定において、我々が調製した Cu、Fe を含むカーボン触媒の Cu K 端および Fe K 端の XAFS 測定条件を確立し、効率的に多数のサンプルについて測定する手順が整った。次回以降は、Ni などを含む同系のサンプルについても測定条件を確立する予定である。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)
非金属カーボン触媒、XAFS、透過法

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期： 2019 年 3 月)