

遷移金属フタロシアニンをベースにした炭素材料触媒における
遷移金属の酸素還元活性に対する役割
Roles of Transition-Metal Atoms for Oxygen Reduction Reaction in
Transition-Metal Phthalocyanine-Based Carbon Catalysts

小林 正起^{a,b}, 丹羽 秀治^a, 齋藤 信^a, 原田 慈久^{a,b}, 尾嶋 正治^{a,b},
大淵 博宣^c, 寺倉 清之^d, 池田 隆司^e, 腰越 悠香^f, 尾崎 純一^f, 宮田 清蔵^g
Masaki Kobayashi^{a,b}, Hideharu Niwa^a, Makoto Saito^a, Yoshihisa Harada^{a,b}, Masaharu Oshima^{a,b},
Hironori Ofuchi^c, Kiyoyuki Terakura^d, Takashi Ikeda^e, Yuka Koshigoe^f, Jun-ichi Ozaki^f, Seizo Miyata^g

^a 東京大学 大学院工学系研究科, ^b 東京大学放射光連携研究機構, ^c (財)高輝度光科学研究センター,
^d 北陸先端科学技術大学院大学, ^e 日本原子力研究開発機構, ^f 群馬大学 大学院工学系研究科,
^g 新エネルギー・産業技術総合開発機構

^aSchool of Engineering, University of Tokyo, ^bSRRO, The University of Tokyo, ^cJASRI, ^dJAIST, ^eJAEA,
^fGraduate School of Engineering, Gunma University, ^gNEDO

遷移金属(Fe, Co)フタロシアニンを原料に含む炭素材料触媒における遷移金属の電子構造を X線吸収端微細構造によって調べた。Co フタロシアニン由来炭素触媒では、約 8 割の Co が金属状態で存在していた。Fe フタロシアニン由来炭素触媒では、半分の Fe が Fe₃C となっていた。両方の試料において金属を取り除くための酸処理をしても酸素還元活性がほぼ変化していないことから、遷移金属自身が活性点になっているのではなく、炭素構造の発達に寄与していることが示唆された。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、正極触媒、炭素材料触媒、遷移金属

背景と研究目的：

将来のエネルギー問題を解決する最旗手として、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するために、理論効率が低い燃料電池が脚光を浴びている。中でも、固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)は低温で作動することから幅広い材料を用いることが出来るため、実用化、普及が期待されている。PEFC は、2 枚の電極でプロトン伝導性電解質を挟み込んだ構造からなり、正極に酸素ガス、負極に水素ガスを供給し、電極で生じる化学反応から直接電気エネルギーを得ることができる。両極共に反応を進行させるために白金触媒が用いられている。中でも正極の酸素還元反応(ORR: Oxygen Reduction Reaction)は反応速度が遅いため多量の触媒を必要とし、希少で高価な白金の使用が PEFC 普及の最大の妨げとなっている。さらに白金は、PEFC 作動時の強酸性下で長期間使用すると、劣化してしまうことが知られている。これらの問題を解決するためには、非白金系触媒の開発研究が必須である。そのような中、高い酸素還元活性を示す炭素材料が近年数多く報告され、期待が集まっている[1-4]。これらの炭素材料は原料に遷移金属を含むものが多いが、合成プロセスにおいて金属を除去した後も高い活性を示すことが知られている。炭素由来であるために資源量が豊富で安価であることから、PEFC 本格普及期における白金代替触媒として有力視されている。

白金の性能に匹敵する非白金系触媒を実現するには、その指針となる非白金系触媒の酸素還元活性メカニズムを解明することが重要である。炭素材料触媒における活性中心として、sp² ネットワークに起因する炭素のナノ構造[5,6]、炭素サイトにドーピングされた窒素[7,8]、炭素・窒素と混成した遷移金属の複合体[9,10]が候補として考えられているが、炭素材料触媒における ORR 発現機構は未だ明らかになっておらず議論の最中にある[11]。活性中心の中でも遷移金属に関しては二種類の寄与が提案されている。一つは複合体が直接的な活性中心となっているというもの、もう一つは炭素構造の発達の触媒として作用するというものである[12]。前者は化合物だが後者は多くの場合、その化学状態は金属である。よって、炭素材料触媒における遷移金属の化学状態を同定することで区別が可能であると考えられる。そこで、本研究は炭素材料触媒における遷移金属

の ORR 活性に対する役割を明らかにすることを目的とし、Co フタロシアニン(Pc)及び FePc を原料に含む炭素材料触媒における遷移金属の電子構造を X 線吸収端微細構造(XANES)により調べた。CoPc と FePc は直接的な活性中心と考えられている $TM-N_4$ (TM :遷移金属)構造を有している。炭素材料触媒の金属の役割を解明すれば、非白金触媒の材料探索、触媒合成手法の最適化に大いに役立つと考えられる。また、酸素還元反応の活性点が解明すれば、合成した触媒の効果的な担持方法などの最適化に役立つことが予想される。

実験：

炭素材料触媒は、CoPc と FePc それぞれをフェノール樹脂と混合したものを 1000 °C、800 °C で焼成して作製した。遷移金属を取り除くための酸処理は塩酸により行った。試料の評価は、電気化学特性を回転ディスク電極(RRDE)測定で、局所構造観測を透過電子顕微鏡(TEM)測定により行った。XANES 測定は蛍光法を用いて室温で行った。

結果および考察：

図 1 に CoPc 由来炭素材料触媒における Co K XANES スペクトルを示す。酸処理の前後で比較すると、化学状態に大きな変化がないことが見て取れる。これは酸処理によって化学状態によらず全体的に Co が除去されたことを示唆する。図 1(a)には比較のため様々な Co 化合物のスペクトルを載せている。ここで比較しているのは、Co 金属、CoPc、 Co_3O_4 、CoO、 $LaCoO_3$ である。CoPc 由来炭素材料触媒のスペクトルに特徴的な構造は、Co 金属や酸化 Co に見られる。そこで、これらのスペクトルを用いて成分分離を行った。結果を図 1(b)及び 1(c)に、それぞれの成分比を表 1 に示す。解析結果は、約 8 割の Co が金属状態にあることを示唆した。

図 2 に FePc 由来炭素材料触媒における Fe K XANES スペクトルを示す。CoPc 由来炭素材料触媒と同様に、スペクトルの形状が酸処理には依存しなかったことから、酸処理によって化学状態によらず全体的に Fe が取り除かれていることが分かった。図 2(a)には比較のために、Fe 金属、FePc、 Fe_3C [13]、FeO、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 のスペクトルを載せている。これらを用いて成分分離を行った結果を図 2(b)及び 2(c)に、成分比を表 2 に示す。FePc 由来炭素材料触媒において、約半分の Fe は Fe_3C 状態にあることが分かった。

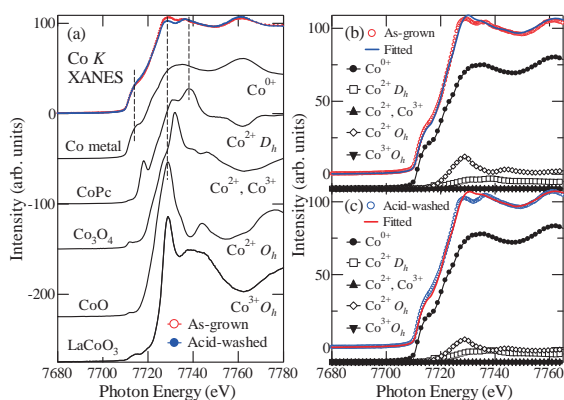


図 1. CoPc 由来炭素材料触媒の Co K XANES スペクトル。
(a) Co 化合物との比較、(b), (c) 成分分離

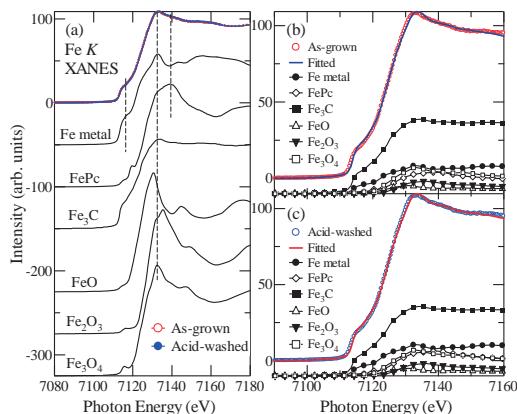


図 2. FePc 由来炭素材料触媒の Fe K XANES スペクトル。
(a) Fe 化合物との比較、(b), (c) 成分分離

表 1. CoPc 炭素触媒における Co の成分比

CoPc catalysts	Co metal	CoPc	CoO	Co_3O_4	$LaCoO_3$
As-grown	82 %	5 %	13 %	~ 0 %	~ 0 %
Acid-washed	85 %	6 %	9 %	~ 0 %	~ 0 %

表 2. FePc 炭素触媒における Fe の成分比

FePc catalysts	Fe metal	FePc	Fe_3C	FeO	Fe_2O_3	Fe_3O_4
As-grown	18 %	12 %	47 %	4 %	6 %	13 %
Acid-washed	19 %	14 %	44 %	4 %	6 %	13 %

CoPc 及び FePc 由来炭素材料触媒は酸処理によってその酸素還元電位は変化していなかった。酸処理により遷移金属が除去されたこと(量の減少は光電子分光で確認)を考慮すれば、試料中に存在する遷移金属は直接的な活性中心ではないと予想される。一方で、これまでに金属微粒子がカーボンナノチューブの成長に関して触媒として働くことが報告されている[14, 15]。カーボンナノチューブの成長温度(～1250 °C)以下で焼成した場合、金属微粒子が多数のグラファイト層に囲まれることが報告されている[16]。また Fe₃C 微粒子も Fe 金属微粒子と同様にカーボンナノチューブの成長に対する触媒となることが報告されている[17]。以上の報告を考慮すれば、TMPc 由来炭素材料触媒において、遷移金属は活性な炭素構造を作ることに貢献していると考えられる。

今後の課題：

炭素構造と金属の化学状態の関連性を示唆したが、これに関する実験的な検証が必要である。例えば、焼成温度を変えた試料において、炭素と金属の電子構造を調べて比較することで、炭素構造の発達と遷移金属の金属化の間にどのような相関があるかを調べることができる。また、活性とも比較すれば、活性点についての知見が得られると予想される。これにより、より性能の高い炭素材料触媒の作製が可能になることを期待する。

参考文献：

- [1] K. Gong, D. Du, Z. Xia, M. Durstock, and L. Dai, *Science* **323**, 760 (2009).
- [2] R. Bashyam and P. Zelenay, *Nature* **443**, 63 (2006).
- [3] B. Winther-Jensen, O. Winther-Jensen, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *Science* **321**, 671 (2008).
- [4] E. J. Biddinger, D. von Deak, and U. S. Ozkan, *Top. Catal.* **52**, 1566 (2009).
- [5] P. H. Matter, L. Zhang, and U. S. Ozkan, *J. Catal.* **239**, 83 (2006).
- [6] J. Ozaki, K. Nozawa, K. Yamada, Y. Uchiyama, Y. Yoshimoto, A. Furuichi, T. Yokoyama, A. Oya, L. J. Brown, and J. D. Cashion, *J. Appl. Electrochem.* **36**, 239 (2006).
- [7] P. H. Matter and U. S. Ozkan, *Catal. Lett.* **109**, 115 (2006).
- [8] H. Niwa, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, J. Ozaki, and S. Miyata, *J. Power Sources* **187**, 93 (2009).
- [9] H. Tributsch, U. I. Koslowski, and I. Dorbandt, *Electrochim. Acta* **53**, 2198 (2008).
- [10] M. Lefevre, E. Proietti, F. Jaouen, and J.-P. Dodelet, *Science* **324**, 71 (2009).
- [11] T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, and J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14706 (2008).
- [12] N. M. Rodriguez, A. Chambers, and R. T. K. Baker, *Langmuir* **11**, 3862 (1995).
- [13] N. S. Kopelev, V. Chechersky, A. Nath, Z. L. Wang, E. Kuzmann, B. Zhang, and G. H. Via, *Chem Mater.* **7**, 1419 (1995).
- [14] J. Gavillet, J. Thibault, O. Stephan, H. Amara, A. Loiseau, C. Bishara, J.-P. Gaspard, and J. Ducastelle, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **4**, 346 (2004).
- [15] F. Ding, A. Roz'en, E. E. B. Campbell, L. K. L. Falk, and K. Bolton, *J. Phys. Chem. B* **110**, 7666 (2006).
- [16] N. Sano, H. Akazawa, T. Kikuchi, and T. Kanki, *Carbon* **41**, 2159 (2003).
- [17] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma, *Nano Lett.* **8**, 2082 (2008).