

鋳型法により高比表面積化した  
非貴金属系燃料電池正極触媒としての炭素材料中の  
活性点構造の XAFS 測定による分析  
**Analysis of active site by XAFS in carbon material as  
noble-metal-free fuel cell cathode catalyst with specific surface  
area enlarged by template method**

丸山 純<sup>a</sup>, 宮崎邦典<sup>b</sup>  
Jun Maruyama<sup>a</sup>, Kuninori Miyazaki<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(地独)大阪市立工業研究所, <sup>b</sup>(株)日本触媒  
<sup>a</sup>Osaka Municipal Technical Research Institute, <sup>b</sup>Nippon Shokubai Co., Ltd.

固体高分子型燃料電池の本格的普及の実現に貢献すると期待される非貴金属系正極触媒のうち、ヘモグロビンを原料とし鋳型法により高比表面積化した炭素材料の活性点構造を XAFS (X-ray Absorption Fine Structure、X線吸収微細構造) 測定により調べ、活性の異なる炭素材料の EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure、広域 X線吸収微細構造) スペクトルから求めた動径分布関数の比較により、活性向上のための指針を得た。

キーワード： 燃料電池正極触媒、炭素材料、活性点構造、XAFS

#### 【背景と研究目的】

固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) は電気自動車用の電源として、また、家庭用のコジェネレーションシステムの電熱源として既に実用化され、新しいエネルギーシステムとして導入段階にある。その本格的普及のためには低コスト化が解決すべき課題として残されている。現時点では PEFC の電極には、カーボンブラックに白金もしくは白金とルテニウムなどの貴金属との合金微粒子を担持した触媒が用いられているが、白金は高価な金属であり、また本格的普及を考えると、資源的に限界があるため、産業界から非貴金属系触媒の開発への強い要望が寄せられ、非貴金属系触媒の研究が活発化している。

われわれはこれまで、鉄たんぱく質のカタラーゼ、ヘモグロビン等を原料として熱処理し炭化物とすると、残留したヘム中心部分 (Fe-N<sub>4</sub> 部分) が活性点となり非貴金属系触媒として酸素還元反応に対する活性を有することを明らかにしている [1,2]。しかしこの炭化物の触媒活性、耐久性は白金触媒より劣っていた。一方、前回の SPring-8 における XAFS 測定により (2007A1470)、炭素材料中の鉄の状態と活性点構造が活性及び耐久性と強い相関があることが明らかになっている [3-5]。今回は、鋳型法により高比表面積化した炭素材料の触媒活性が、回転電極による評価により、これまでわれわれが作製した触媒において最も高かった活性をさらに 50% 上回ることがわかったため、その XAFS 測定による分析を行い炭化物中の鉄の状態と活性点構造を明らかにすることを目標とし、さらなる活性、耐久性向上のための指針を得ることを目的とする。

#### 【実験】

本研究で使用した鋳型法は、炭化物原料と酢酸マグネシウムを混合して不活性雰囲気中で熱処理し、熱処理中に生成する極微小な酸化マグネシウム結晶を鋳型としてその周囲に炭化物を生成させた後、酸化マグネシウムを除去して高比表面積の炭化物を作成する方法である [6]。

これまでの研究において、ヘモグロビンを 600 度以下で一旦熱処理し炭化物前駆体を作製した後、再度 900 度で熱処理する方法により、活性の高い触媒が作製できたことから、本研究でもその方法にのっとり作製した。以下、例えば 200 度で作製した炭化物前駆体を CHbMg200、この前駆体から作製した炭化物を CHbMg200900 と表し、その他の温度で作製した前駆体、及びその

前駆体からの炭化物も同様に表す。

XAFS 測定は炭化物前駆体、および炭化物について行った。試料をペレット状に成型し透過法で測定した。

### 【結果および考察】

炭化物前駆体と炭化物の EXAFS スペクトルのフーリエ変換により求めた動径分布関数を、それぞれ Figure 1、2 に示す。比較のため、ヘマチン、鉄フタロシアニン (FePc)、以前われわれが作製した触媒のうち最も活性の高い触媒である CHb200900 [4]、ヘモグロビンを 825 度で熱処理して得られた触媒 CHb825A [2] の動径分布関数も示す。Figure 1 からヘムの中心構造 Fe-N<sub>4</sub> 部分が炭化物中に残存し活性点となりうること、また、熱処理温度の増加とともに Fe-N<sub>4</sub> 部分の周囲の構造に規則性が現れることがわかった。ただし、Fe-N 間の結合距離はもともと含まれるヘムより短くなり FePc における結合距離に近づくことが示唆された。

Figure 2 から、これらの前駆体の炭化により、Fe-N<sub>4</sub> 部分の周囲の構造に規則性が失われ、また、Fe-N 間の結合距離がさらに短くなることがわかった。

CHbMg400900 は、これまでわれわれが作製した触媒のなかで最大の活性を示した。活性は CHb825A < CHb200900 < CHbMg400900 の順である。これまでの研究により、触媒活性は、(1) 鉄含有量、(2) 活性点となっている鉄の割合、(3) 比表面積 (活性点の細孔表面への露出)、(4) 活性点の中心の鉄の酸化状態 [7,8]、に依存することがわかっている。これらの 3 種類の触媒中には凝集した鉄など、活性点である Fe-N<sub>4</sub> 構造以外の鉄は観察されなかった。また、CHbMg400900 の比表面積は CHb825A と同程度であった。しかし、鉄分は CHb200900、CHb825A よりも少なく、また、X 線光電子分光法でも、鉄は 3 価であり、CHb200900 などの高活性な触媒にみられる 2 価の鉄が CHb825A と同じく観察されなかった。したがって、これまでの研究でわかっている要因では CHbMg400900 の高活性の理由が説明できない。一方、Figure 2 において、CHbMg400900 では Fe-N<sub>4</sub> 部分に起因するピーク強度、幅がヘマチンやフタロシアニンと同程度であり、Fe-N<sub>4</sub> 構造の規則性が高いことがわかる。したがって、活性点となる Fe-N<sub>4</sub> 部分の高い規則性が CHbMg400900 における高い活性をもたらしていると考えられる。また、耐久性についても、これまでの研究によ

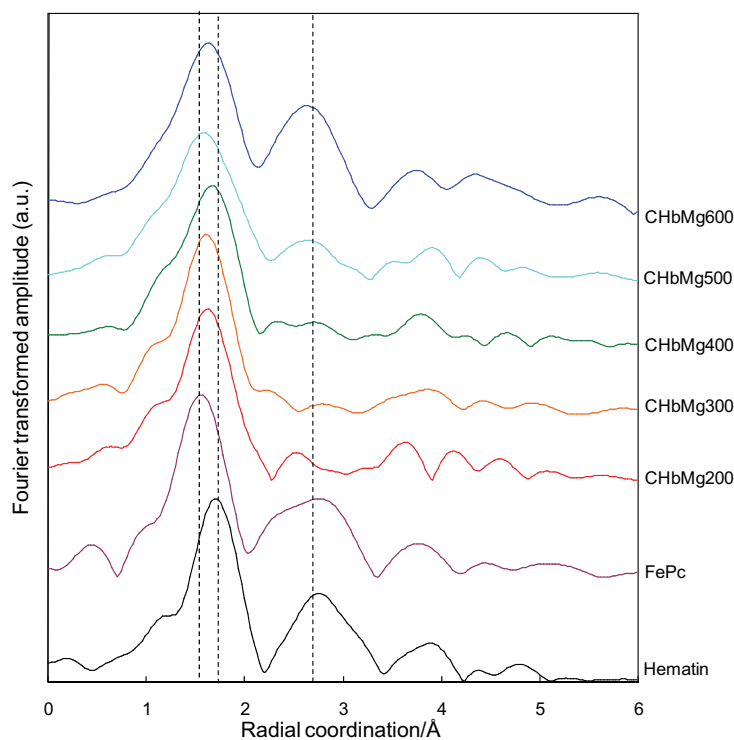


Figure 1. Pseudo-radial distribution functions calculated by Fourier transformation of extended X-ray absorption fine spectra at the Fe K-edge for CHbMg200, CHbMg300, CHbMg400, CHbMg500, CHbMg600, Fe phthalocyanine, and hematin.

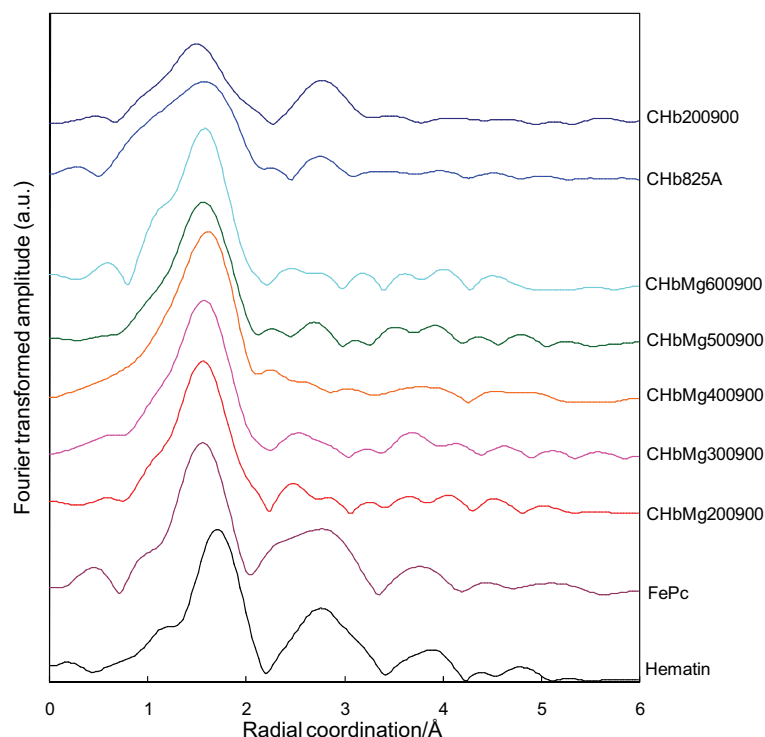


Figure 2. Pseudo-radial distribution functions calculated by Fourier transformation of extended X-ray absorption fine spectra at the Fe K-edge for CHbMg200900, CHbMg300900, CHbMg400900, CHbMg500900, CHbMg600900, CHb825A, CHb200900, Fe phthalocyanine (FePc), and hematin.

り、Fe-N<sub>4</sub> 部分の周囲の部分の規則性が高いほど耐久性が高いという結果が得られていたが、CHbMg400900 を用いて作製した PEFC の連続運転の結果から、CHb200900 には若干劣るものの、CHb825A よりは優れていることがわかった。これも Fe-N<sub>4</sub> 部分の規則性の高さによるものと思われる。

#### 【結論】

酢酸マグネシウムから熱分解により生じる酸化マグネシウムを鋳型として用いて高比表面積化した、ヘモグロビンを原料とした炭素材料においては、炭素材料中に含まれ活性点となる、ヘム由来の Fe-N<sub>4</sub> 部分の規則性が高いことがわかった。このことが高い活性をもたらすと思われる。

したがって、Fe-N<sub>4</sub> 部分が活性点となる非貴金属系燃料電池正極触媒の活性向上のためには、Fe-N<sub>4</sub> 部分の規則性向上が重要であることが本研究課題の実施により新たにわかった。

#### 【今後の課題】

本研究課題の結果により、鋳型法を用いて作製した正極触媒のさらなる活性、耐久性向上の方法として、以下の項目について検討することが今後の課題である。

1. 活性向上のため、活性点中の鉄の酸化状態の制御による 2 価の鉄イオンの増加
2. 耐久性向上のため、Fe-N<sub>4</sub> 部分の周囲の構造の規則性の維持

#### 【参考文献】

1. J. Maruyama, I. Abe, Chem. Mater., 17, 4660 (2005).
2. J. Maruyama, I. Abe, Chem. Mater., 18, 1303 (2006).
3. J. Maruyama, I. Abe, J. Electrochem. Soc., 154, B297 (2007).
4. J. Maruyama, J. Okamura, K. Miyazaki, Y. Uchimoto, I. Abe, J. Phys. Chem. C, 112, 2784 (2008).
5. J. Maruyama, N. Fukui, M. Kawaguchi, I. Abe, J. Power Sources, 182, 489 (2008).
6. T. Morishita, Y. Soneda, T. Tsumura, M. Inagaki, Carbon, 44, 2360 (2006).
7. J. Maruyama, J. Okamura, K. Miyazaki, I. Abe, J. Phys. Chem. C, 111, 6597 (2007).
8. J. Maruyama, I. Abe, Chem. Commun., 2879 (2007).