

ナノ粒子上に被覆した酸素還元能を有する炭素薄膜における  
活性点構造の XAFS 測定による分析  
Analysis of active site by XAFS in nanoparticles coated by carbon thin film  
with catalytic activity for oxygen reduction

丸山 純<sup>a</sup>, 嶺重 温<sup>b</sup>, 城間 純<sup>c</sup>  
Jun Maruyama<sup>a</sup>, Atsushi Mineshige<sup>b</sup>, Zyun Siroma<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(地独)大阪市立工業研究所, <sup>b</sup>兵庫県立大学大学院, <sup>c</sup>(独)産業技術総合研究所  
<sup>a</sup>Osaka Municipal Technical Research Institute, <sup>b</sup>University of Hyogo, <sup>c</sup>National Institute of Advanced  
Industrial Science and Technology

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新たな製法として、簡易的ではあるが鉄フタロシアニンからハイブリッド物理化学気相成長法によりナノ粒子上に炭素薄膜を作製したところ、酸素還元反応に対する触媒活性を有しており、実用的な高比表面積の触媒が作製できたことがわかった。透過法 XAFS 測定により、触媒中の鉄近傍の局所構造を測定した結果、炭素薄膜の作製法条件によって局所構造が異なっており、0 価の鉄の凝集もしくはその凝集しつつあるとおもわれる構造が含まれるものの、部分的ながら FePc 由来の Fe-N<sub>4</sub> 構造が保持されていることが明確となった。

キーワード： 燃料電池正極触媒、ハイブリッド物理化学気相成長法、活性点構造、XAFS

#### 背景と研究目的：

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、Fe-N<sub>4</sub> 構造を触媒活性点として表面に組み込まれた炭素材料が注目されている。この炭素材料は鉄フタロシアニン(FePc, Fig.1)や鉄ポルフィリンなどを熱処理して作製するのが一般的である。しかし、触媒表面上に活性中心の鉄は多くても 0.36 atom %ほどしかなく、その結果、触媒層体積当たりの活性が最大でも白金触媒の 1/10 と、いまだに低い。また、耐久性も十分ではない。その原因として、熱処理中の原料の昇華による損失、鉄の凝集が考えられる。ごく最近になり、われわれは、上記の問題を解決可能な、ハイブリッド物理化学気相成長(HPCVD)法に着目した。HPCVD 法は 2002 年に発表された比較的新しい薄膜成長法で [1]、Fe-N<sub>4</sub> 構造を有する炭素材料の合成への応用は初めてとなる。HPCVD 法において、FePc を原料として昇華させ、加熱した基板の上に Fe-N<sub>4</sub> 構造を有する炭素材料を作製すると、問題となっていた熱処理時における炭素材料側からの昇華による損失は起こらず、逆に析出していくことになる。また、基板の上に分散して析出させることにより鉄の凝集を抑える効果が期待できる。われわれは、初めに実用的な触媒を作製する前に、高配向性熱分解黒鉛(HOPG)のベール面を基板としてモデル触媒の作製を行うことを試みた。その結果、Fe-N<sub>4</sub> 構造を有する炭素材料の担持が不可能であった HOPG ベール面上に、簡易的な

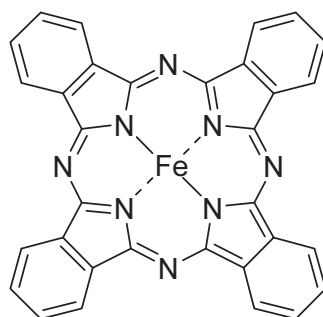


Fig.1 Molecular structure of iron phthalocyanine.

HPCVD 法により、FePc を原料に用いて、酸素還元反応に対する活性を有する炭素薄膜の作製に初めて成功した。この活性点構造は 2010B 第 1 期(課題番号: 2010B1780)において分析を行った。さらに申請者は、同様な HPCVD 法により、粒径が 20-40 nm 酸化物ナノ粒子やカーボンブラック表面を基板として比表面積の大きい実用的な触媒の作製に成功した。ナノ粒子上に被覆された炭素薄膜中の活性点構造は、原子レベルで平滑な平面を数マイクロメートル規模で有する HOPG 上に被覆した炭素薄膜中とは異なっている可能性がある。今回の実験では、この新たに作製した炭素薄膜中の活性点構造を XAFS により明らかにすることが目的である。

#### 実験：

FePc を原料として、簡易的な HPCVD 法により、粒径が 20-40 nm 酸化物ナノ粒子やカーボンブラック表面を基板として、アルゴン雰囲気中、大気圧下 800 °C で炭素薄膜の作製を行った。800 °C までの昇温速度を 5 °C min<sup>-1</sup>、1 °C min<sup>-1</sup> のとし、酸化物ナノ粒子を用いて得られた試料をそれぞれ、CFePc800\_L5C、CFePc800\_L1C、カーボンブラックを基板、昇温速度を 1 °C min<sup>-1</sup> とし、原料とカーボンブラックの比率をカーボンブラックの重量比が 50、33、25、14% と変えて得られた試料をそれぞれ CFePc800KB50、CFePc800KB33、CFePc800KB25、CFePc800KB14 とする。また、比較のため FePc をアルゴン雰囲気中、大気圧下 800 °C で熱処理した試料(CFePc800ns)も作製した。これらの試料の Fe-K 殻の XAFS を透過法により測定を行った。得られた EXAFS スペクトルのフーリエ変換により動径分布関数を求めた。

#### 結果および考察：

炭素薄膜の動径分布関数を Fig.2 に示す。比較のため、FePc と鉄箔の動径分布関数も示す。FePc の動径分布関数において、1.6 Å の第一近接のピークは、鉄に配位する 4 つの窒素に起因し、2.7 Å の第二近接のピークは、第一近接原子の窒素に結合するピロール環内の炭素とピロール環を橋渡しする窒素に起因する。

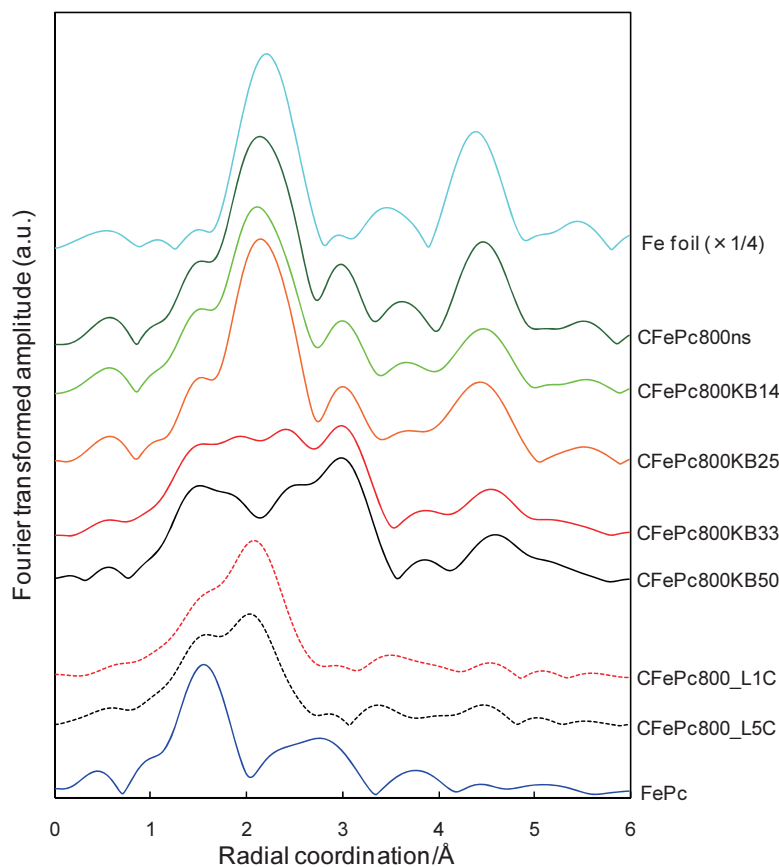


Fig.2 Pseudo-radial distribution functions calculated by Fourier transformation of extended X-ray adsorption fine spectra at the Fe K-edge for carbon thin films formed on nano-particles at 800 °C, FePc, carbonized FePc, and Fe foil.

炭素薄膜の動径分布関数は、作製条件によって異なっていた。ただし、どの動径分布関数においても 1.6 Å のピークが見られることから、Fe-N<sub>4</sub> 構造が保持されていると考えられる。CFePc800\_L5C、CFePc800\_L1C の動径分布関数においては 1.6 Å 以外に 2.1 Å にピークが見られた。鉄箔の動径分布関数と比較し、これは鉄の凝集によるとおもわれる。また、炭素薄膜析出量は CFePc800\_L1C のほうが多いが、2.1 Å のピークが大きいことから、より鉄の凝集も進んでいると思われる。CFePc800KB50、CFePc800KB33 における 1.6 Å 以外のピークの帰属は現時点では不明であるが、CFePc800KB25、CFePc800KB14、CFePc800ns を加えた一連の炭素薄膜の動径分布関数を比較すると、この順に 2.1 Å 付近のピークが大きくなる傾向がある。鉄箔の動径分布関数との比較により、また、CFePc800\_L5C、CFePc800\_L1C の結果からも、CFePc800KB50、CFePc800KB33 では鉄が凝集しつつあり、基板の比率が低くなると鉄の凝集が進むことを意味していると思われる。

#### 結論：

鉄フタロシアニン为原料として、HPCVD 法により粒径が 20-40 nm 酸化物ナノ粒子やカーボンブラック表面上に作製した炭素薄膜中に含まれる鉄周囲の局所構造を透過法 XAFS 測定により調べた。その結果、鉄周囲の局所構造は、炭素薄膜の作製条件によって異なることがわかった。鉄フタロシアニンが分解し、薄膜中に 0 価の鉄の凝集もしくはその凝集しつつあるとおもわれる構造が含まれるものの、部分的ながら FePc 由来の Fe-N<sub>4</sub> 構造が保持されていることが明確となった。

#### 今後の課題：

今回の課題で分析した炭素薄膜の作製法は、あくまで簡易的な HPCVD 法であった。今後は基板と原料温度を精密に制御するなど、本格的な HPCVD 法を開発し、FePc を効率的に析出させ、さらに、Fe の凝集を防いで Fe-N<sub>4</sub> 構造を極力保持することが課題である。

#### 参考文献：

- [1] X. Zeng, A. V. Pogrebnyakov, A. Kotcharov, J. E. Jones, X. X. Xi, E. M. Lyszczek, J. M. Redwing, S. Xu, Q. Li, J. Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, X. Pan and Z.-K. Liu, *Nat. Mater.*, **1**, 35 (2002).