



グラフェン担持多核銅錯体の構造評価

加藤 優,^{1,2} 武藤 鞠佳,² 八木 一三^{1,2}

1 北海道大学大学院地球環境研究院, 2 北海道大学大学院環境科学院

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソードでは、酸素還元反応(ORR)電極触媒として白金系合金(PGM)が用いられているが、PEFCの普及化のためにはPGM代替触媒として非白金系ORR電極触媒の開発が急務である。近年、高温加熱処理による金属ドーパカーボン系ORR電極触媒調製法が注目されており、様々な出発物質から非白金系電極触媒調製が試みられている。^[1] 我々も金属酵素であるラッカーゼの金属反応部位にヒントを得て、銅(II)イオンと1,2,4-triazoleからなる三核銅錯体(Cutrz)^[2]と酸化グラフェン(GO)を短時間高温加熱処理することで新規銅ドーパ炭素ORR電極触媒(r[Cutrz/GO])を調製し、その電極触媒は銅系ORR電極触媒の中では高い触媒活性を示し、塩基性条件下では白金をよりも高い触媒活性を示すことを見出している。このように比較的高いORR電極触媒活性を示す非白金系電極触媒が報告されてはいるものの、電極触媒の活性部位構造の理解はあまり進んでいない。

そこで本研究では、新規銅ドーパ炭素ORR電極触媒の触媒反応部位である銅イオン周辺の構造情報を入手するために、Cu K 端のX線吸収分光(XAFS)測定を行ったので報告する。

2. 実験内容

新規銅ドーパ炭素ORR電極触媒であるr[Cutrz/GO]は、GO担持Cutrz(Cutrz/GO)を加熱処理(1000°C)することで調製した。XAFS測定用サンプルは、Cutrz/GOまたはr[Cutrz/GO]を窒化ホウ素を入念に混ぜ合わせたのちにペレット成形することで調製した。実験はBL5S1で行い、Cutrz/GOは透過法により、r[Cutrz/GO]は19素子ゲルマニウム検出器SSD(CANBERRA)を用いた蛍光法により、クラオスタットを用いて70 Kに冷却した条件でCu K 端の広域X線吸収微細構造(EXAFS)領域のXAFS測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1にCutrz/GOとr[Cutrz/GO]のEXAFSスペクトルからEXAFS振動を抽出した結果およびそれらをフーリエ変換した結果を示す。

EXAFS振動の波形が異なることから、加熱処理前後でCu周りの配位構造が変化していることを示唆している。また、これらをフーリエ変換したところ、どちらも約1.6 Åにピークを観測したが、r[Cutrz/GO]のピーク強度がCutrz/GOのものに比べて明らかに小さいことが明らかとなった。この結果は、加熱処理前後でCu N結合は保持されるものの、加熱処理後には配位数が減少することを示唆している。

EXAFSの結果から、加熱処理によってCu周りの配位数が減少し、この低配位数構造がr[Cutrz/GO]の比較的高いORR電極触媒活性に起因するものと考えている。

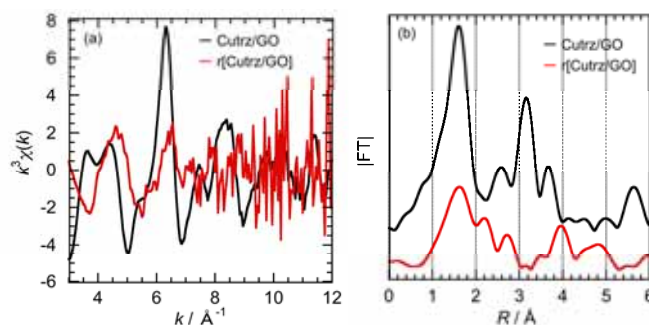


Fig.1 70 K で測定した Cutrz/GO(黒線)と r[Cutrz/GO](赤線)の(a)EXAFS 振動と(b)FT スペクトル

4. 参考文献

- [1] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3167–3192.
 [2] T. Yamada, G. Maruta, S. Takeda, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 653–655.