



グラフェン担持多核金属触媒の構造評価

加藤 優,¹ 米内 翼,² 松橋 博美,² 八木 一三¹

1 北海道大学大学院地球環境研究院, 2 北海道教育大学函館校

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は燃料電池自動車用電源として注目を集めているエネルギーデバイスである。PEFCのエネルギー効率を低下させている要因として、カソードにおける酸素還元反応(ORR)に由来する活性化過電圧が挙げられる。現在、PEFCの電極触媒には活性化過電圧低下のために白金系合金触媒が用いられているが、白金は高価であるため、燃料電池普及化のために安価で高活性な電極触媒の開発が望まれている。近年、金属錯体構造を導電性グラフェンナノシートに組み込んだ電極触媒が盛んに研究されており、白金系合金電極触媒と同等あるいはそれ以上のORR活性を示すことが知られているが、その活性サイトの構造評価は十分になされていないのが現状である。

本研究では、コバルトポルフィリン錯体(CoP)と酸化グラフェン(GO)を高温加熱処理することで、カーボンシート内に触媒反応サイトを組み込んだ新規コバルトドーパ炭素電極触媒を調製し、その触媒活性部位に関する知見を得るためにCo K端のX線吸収分光(XAFS)測定を試みたので、その結果について報告する。

2. 実験内容

CoP^[1]とGO^[2]は既知の方法に従って合成し、それらの混合物であるGO担持CoP(CoP/GO)を高温加熱処理(900°C)することで新規コバルトドーパ炭素電極触媒(Co/C)を調製した。Co K端の広域X線吸収微細構造(EXAFS)領域の蛍光XAFS測定を行うために、グラッシーカーボン(GC)上にNafionとともにCo/Cを固定化することで測定用サンプルを調製した。比較のために、同様の方法で出発物質であるCoPもGC上に固定してサンプル調製を行った。これらのサンプル蛍光XAFS測定をBL5S1でシリコンドリフト検出器(SDD)を用いて行った。

3. 結果および考察

今回はGC上にサンプルを固定して蛍光XAFS測定するという初めての試みであった。出発物質であるCoPの蛍光XAFSスペクトルは取得でき(Fig. 1)、EXAFS関数 $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換し、第一配位圏(Co-N結合)のみ解析した結果、原子間距離が2.04 Åで配位数が4となった。この結果はCoPの配位構造と矛盾がなく、サンプルをGC上に固定することでも十分に測定可能であることが示唆された。Co/Cにおいても蛍光XAFS測定を行ったが、残念ながら解析に耐えうるデータは取得できなかった。

今後はCo/Cの収量やCo/C中のCoドーパ量などを増加させる触媒調製法を検討し、Co/Cの蛍光XAFS測定および触媒活性部位の構造評価を試みたい。

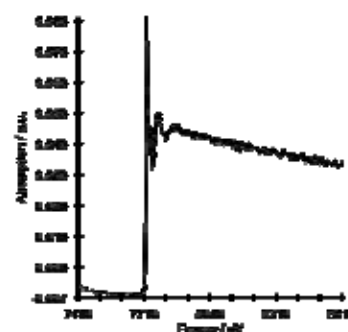


Fig.1 CoPの蛍光XAFSスペクトル

4. 参考文献

- [1] A. J. Olaya, D. Schaming, P.-F. Brevet, H. Nagatani, T. Zimmermann, J. Vanicek, H.-J. Xu, C. P. Gros, J.-M. Barbe, H. H. Girault, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 498–506.
- [2] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806–4814.