



# 燃料電池用非白金触媒の電気化学測定下での in situ XAFS 分析

大山順也<sup>1</sup>, 難波江裕太<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 熊本大学先端科学研究部, <sup>2</sup> 東京工業大学物質理工学院材料系

キーワード：固体高分子形燃料電池, 鉄, 酸素還元

## 1. 背景と研究目的+

燃料電池自動車 (FCV) の大量普及のために、固体高分子形燃料電池 (PEFC) のカソード触媒の非白金化が強く求められている。これまでに、ポリイミドの微粒子を前駆体とした Fe/N/C 系非白金カソード触媒が開発され、グラフェン中に組み込まれた FeN<sub>4</sub> ユニットが高活性・高耐久性を有することが示唆された<sup>1</sup>。しかし熱処理では FeN<sub>4</sub> ユニートを高密度に導入することは困難である。そこで FeN<sub>4</sub> をビルドアップ的に高密度に作製することを目的とし十四員環 Fe 錯体が合成された<sup>2</sup>。本課題では、XAFS 分光法によって Fe 錯体の価数・局所構造を確認し、in situ XAFS 分析による安定性を評価した。ここでは Fig. 1 に示す十四員環 Fe 錯体 **1** の価数と局所構造の解析について報告する。

## 2. 実験内容

十四員環 Fe 錯体 **1** の Fe K edge XAFS スペクトルは透過法で得た。標準試料として、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、αおよびγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、シュウ酸鉄 II (Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>))、シュウ酸鉄 III (Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、鉄フタロシアニン(FePc)、鉄テトラフェニルポルフィリン(軸配位子に Cl を持つ、FeTPPCI)、水酸化鉄(FeO(OH))、Fe foil の Fe K edge XAFS スペクトルを得た。

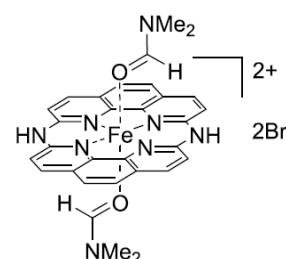


Fig. 1 十四員環 Fe 錯体 **1**

## 3. 結果および考察

標準試料の XANES スペクトルで吸光度が 0.5 のときのエネルギー ( $E_{\text{abs}0.5}$ ) をピックアップし Fe の形式価数に対してプロットした。その結果、形式価数の増加に伴って  $E_{\text{abs}0.5}$  が大きくなる傾向が見られた。この関係を基に、十四員環 Fe 錯体 **1** の  $E_{\text{abs}0.5}$  から価数評価を行った結果、2 価であることが確認できた。

Fig. 2 は十四員環錯体 **1** のフーリエ変換後の XAFS スペクトルである。カーブフィッティングにより Table 1 に示す構造パラメータを得た。Fe-N 結合の距離について、十六員環錯体である標準試料の FeTPPCI と比較すると、十四員環 Fe 錯体 **1** の方が短いことが明らかになった。

## 4. 参考文献

1. Nabae, Y.; Nagata, S.; Kusaba, K.; Aoki, T.; Hayakawa, T.; Tanida, H.; Imai, H.; Hori, K.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Ohshima, J., *Catal. Sci. Tech.* **2020**, *10*, 493-501.

2. Moriya, M.; Takahama, R.; Kamoi, K.; Ohshima, J.; Kawashima, S.; Kojima, R.; Okada, M.; Hayakawa, T.; Nabae, Y., *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 20730-20735.

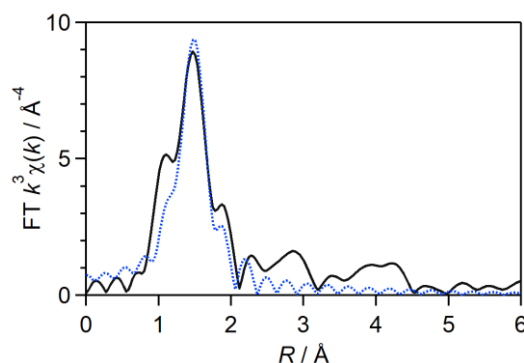


Fig. 2 十四員環 Fe 錯体 **1** の FT-EXAFS スペクトル(黒 実線)とカーブフィッティングの結果(青点線).

Table 1. 十四員環 Fe 錯体 **1** の構造パラメータ.

Atom	$N^b$	$R^c / \text{Å}$	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	R-factor
N	4	1.89(2)	0.0030(10)	0.0379
O	2	2.09(11)	0.016(21)	

<sup>a</sup> FT range: 3-14 Å<sup>-1</sup>, curve fitting range: 1.0-2.0 Å.

<sup>b</sup> Coordination number. <sup>c</sup> Atomic distance. <sup>d</sup> Debye-Waller factor.