



プロトン交換膜形燃料電池カソード用 Fe 錯体触媒の XAFS 測定

大山順也¹, 難波江裕太²

1 熊本大学先端科学研究部, 2 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+

燃料電池自動車の普及拡大のために、固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用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 FeN₄ ユニットが酸素還元反応に高活性・高耐久性を有することが示唆された¹。しかし熱処理では FeN₄ ユニートを高密度に導入することは困難である。そこで FeN₄ 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²。本課題では、XAFS 分光法によって Fe 錯体の価数と局所構造を解析した。今回は三核十四員環 Fe 錯体 (Fig. 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

三核十四員環 Fe 錯体の Fe K edge XAFS スペクトルは透過法で得た。標準試料として、FeO、Fe₃O₄、 α および γ -Fe₂O₃、シュウ酸鉄 II (Fe(C₂O₄))、シュウ酸鉄 III (Fe₂(C₂O₄)₃)、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。FeTPPCl)、水酸化鉄(FeO(OH))、Fe foil の Fe K edge XAFS スペクトルを得た。

3. 結果および考察

各種 Fe 標準試料について、Fe K edge XANES スペクトルの Abs = 0.5 における X 線のエネルギー(E_{abs0.5})を評価し、E_{abs0.5} と Fe の形式価数の関係を示すプロットを得た。この関係を基に、三核十四員環 Fe 錯体の E_{abs0.5} からその価数を評価した結果、3~4 価であることが示唆された。

Fig. 2 に三核十四員環 Fe 錯体のフーリエ変換後の EXAFS スペクトルを示す。三核十四員環 Fe 錯体の単結晶構造解析から得た構造パラメータで EXAFS スペクトルをシミュレーションしたところよく一致した。

4. 参考文献

- Nabae, Y.; Nagata, S.; Kusaba, K.; Aoki, T.; Hayakawa, T.; Tanida, H.; Imai, H.; Hori, K.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Ohyama, J., *Catal. Sci. Tech.* **2020**, *10*, 493-501.
- Moriya, M.; Takahama, R.; Kamoi, K.; Ohyama, J.; Kawashima, S.; Kojima, R.; Okada, M.; Hayakawa, T.; Nabae, Y., *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 20730-20735.

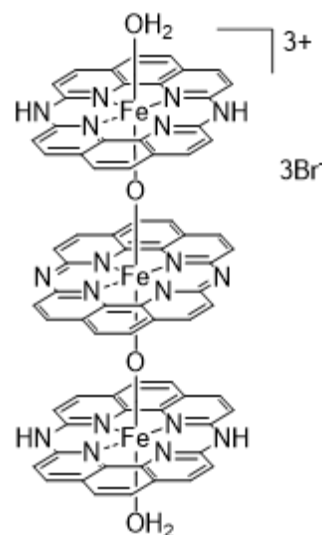


Fig. 1 三核十四員環 Fe 錯体

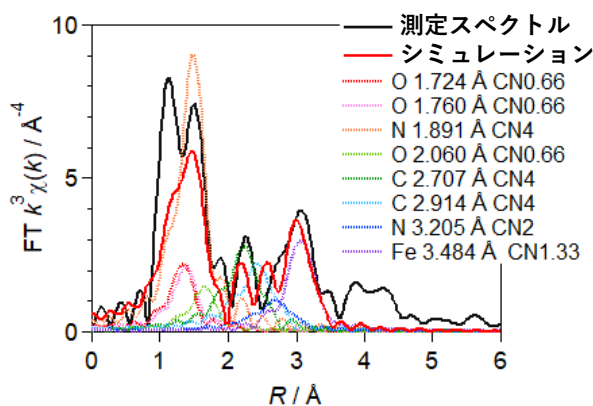


Fig. 2 三核十四員環 Fe 錯体の FT-EXAFS の測定スペクトル(黒)と単結晶構造解析結果を基に計算したスペクトル(赤)。