



## XAFS によるカーボン担持 Fe 錯体触媒の構造解析

大山順也<sup>1</sup>, 本田創太郎<sup>2</sup>, 難波江裕太<sup>3</sup>

<sup>1</sup>熊本大学先端科学研究部, <sup>2</sup>熊本大学工学部, <sup>3</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+

高効率発電システムである燃料電池の普及拡大のために固体高分子形燃料電池の非白金化が求められている。特に、カソードでの酸素還元反応(ORR)用の触媒の非白金化が切望されている。これまでに ORR 用にさまざまな非白金触媒が試され、活性点として FeN<sub>4</sub> ユニットを有する Fe/N/C が比較的高活性かつ高耐久性を示すことが明らかになってきた<sup>1</sup>。しかし従来の Fe/N/C は活性点密度が低い。そこで我々は FeN<sub>4</sub> 活性点を高密度化することを目的とし Fe 錯体を用いた触媒開発を進めている<sup>2,3</sup>。本課題では、カーボンに担持した Fe テトラフェニルポルフィリン(FeTPP)の加熱処理による構造変化について XAFS 分光法を用いて調べた。ここでは FeTPP/C の熱処理による Fe K edge XANES スペクトルの変化と Fe の価数の変化について報告する。

### 2. 実験内容

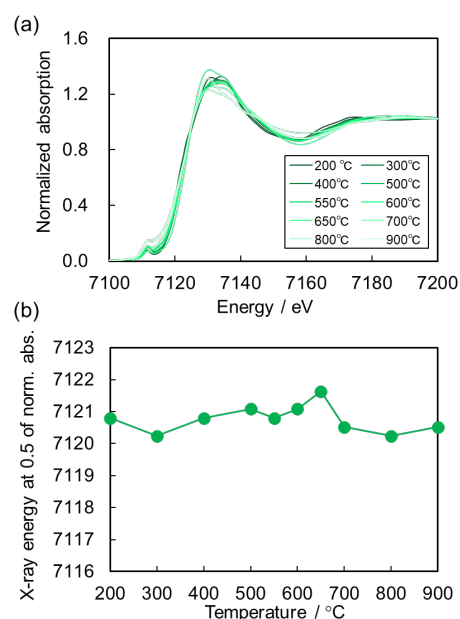
FeTPP を 20 mg を Ketjen black を 50 mg と混合し、12 時間ボールミル処理して FeTPP/C を得た。窒素流通下 FeTPP/C を 200°C から 900°C で熱処理した。熱処理後の粉末を φ7 mm のペレットにし Fe K edge XAFS 測定を行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 1(a)に各温度で熱処理したときの FeTPP/C の XANES スペクトルを示す。熱処理によってスペクトルの形状が変化することから、Fe 周りの構造が熱処理によって変化することがわかった。Fe の価数の変化を調べるために Normalized absorption が 0.5 の時の X 線のエネルギーを吸収端エネルギーとして評価した。Fig. 1(b)に示すように、650°C までは吸収端エネルギーが増加し、700°C 以上で低下した。既報の標準試料の吸収端エネルギーとの比較から 650°C までは Fe は 3 価であることが示唆された<sup>2</sup>。700°C 以上での吸収端エネルギーの低下は、FeTPP の分解による Fe 金属の生成のためと考えられ、高温熱処理後の FeTPP/C の EXAFS スペクトルで Fe 金属の Fe-Fe 間の散乱が確認された。

### 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.
- Ohyama, J.; Moriya, M.; Takahama, R.; Kamoi, K.; Kawashima, S.; Kojima, R.; Hayakawa, T.; Nabae, Y., *JACS Au* **2021**, *1*, 1798-1804.



**Fig. 1** (a) 200°C から 900°C で熱処理した FeTPP/C の XANES スペクトル. (b) 熱処理温度による吸収端エネルギーの変化。