



カーボン担持 14 員環 Co 錯体の酸素還元反応下における Co 溶出挙動の in situ XAFS 分光法による評価

大山順也¹, ヒョウシツケイ², 岡野 幹生³, 難波江裕太³

¹熊本大学先端科学研究部, ²熊本大学工学部, ³ 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, 非白金, コバルト, 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た結果、Fe/N/C は比較的高活性かつ高耐久性を示すことがわかっている。我々はこの Fe/N/C の活性点構造に注目し、14 員環 Fe 錯体を用いた ORR 触媒の開発した^{2,3}。その結果、従来の 16 員環 Fe 錯体触媒よりも活性・耐久性ともに向上した。そこで最近、中心金属を Co に変化させた 14 員環 Co 錯体(Co-14MR)を合成した。本課題では、カーボン担持 Co-14MR 触媒(Co-14MR/C)の構造を XAFS 分光法によって調べ、さらに、ORR 中の Co-14MR/C の Co の溶出挙動を評価した。

2. 実験内容

含浸法によって Co-14MR を Ketjen black に担持させた。窒素流通下 Co-14MR/C を 600℃で熱処理した。熱処理後の粉末を φ7 mm のペレットにし Co K edge XAFS 測定を行った。Co の溶出挙動については我々のこれまでの Fe-14MR/C の研究と同様に、蛍光 X 線の強度から評価した。³

3. 結果および考察

Co の各種リファレンスサンプルの XANES スペクトルを取得し規格化した後、吸光度 0.5 の時のエネルギーを吸収端エネルギーとして調べた。リファレンスサンプルの Co の形式酸化数が上がるにつれて吸収端エネルギーは増加する関係があった。この関係を基に Co-14MR/C の酸化数を評価した。熱処理前および 600℃で熱処理した Co-14MR/C の吸収端エネルギーはいずれも 7118 eV 程度であり、Co-14MR/C の Co は 2 価と 3 価の間の状態であると示された。

In situ XAFS 測定によって ORR 中の Co-14MR/C の Co の溶出挙動を評価した。その結果、600℃熱処理によって Co の溶出に対する耐久性は向上し、さらに、Fe-14MR/C よりも溶出しにくいことが明らかになった。

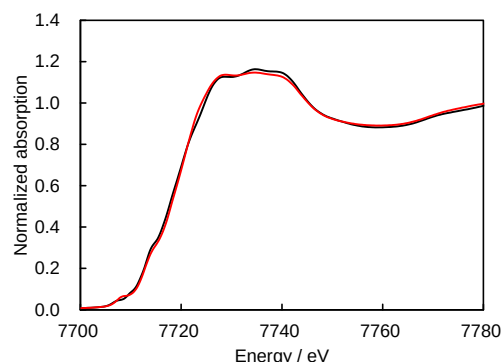


Fig. 1 熱処理前(黒)および 600℃熱処理後(赤)の Co-14MR/C の Co K edge XANES スペクトル.

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.; Ohya, J., *Catal. Sci. Tech.* **2020**, 10, 493-501.
- Moriya, M.; Takahama, R.; Kamoi, K.; Ohya, J.; Kawashima, S.; Kojima, R.; Okada, M.; Hayakawa, T.; Nabae, Y., *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 20730-20735.
- Ohya, J.; Moriya, M.; Takahama, R.; Kamoi, K.; Kawashima, S.; Kojima, R.; Hayakawa, T.; Nabae, Y., *JACS Au* **2021**, 1, 1798-1804.