

HERFD-XANES および XES による 燃料電池カソード用 14 員環 Fe 錯体触媒の構造効果の解析

熊本大学 大山順也

高効率でクリーンな発電システムであるプロトン交換膜形燃料電池(PEMFC)の普及のために電極触媒の省・非白金化が求められている。特に、PEMFC の空気極で進行する酸素還元反応(ORR)において大量の白金が必要であるため ORR 用の非白金触媒が望まれている。非白金触媒として Fe フタロシアニンなどの遷移金属錯体が ORR 活性を示し、さらにそれらを熱処理することで活性と耐久性が向上することが発見されて以来、Fe、N、C を含む前駆体の熱分解による ORR 触媒の開発が盛んにおこなわれてきた。現在の最先端の非白金触媒はこの熱分解法によって調製されている。この熱分解 Fe 触媒の構造解析が進み、活性種はグラフェン中に埋め込まれた FeN₄ サイトであること、また、その中でも 16 員環 FeN₄ サイトと 14 員環 FeN₄ サイトがあるが、14 員環 FeN₄ サイトの方が高い耐久性を示すことが明らかになってきた。ここで我々は、熱分解型触媒中に見出された耐久性の高い構造に着目し、14 員環 Fe 錯体触媒(Fe-14MR)を開発し性能を調べた[1]。その結果、従来の 16 員環 Fe 錯体である Fe フタロシアニンに比べて 14 員環 Fe 錯体は ORR 中に Fe の溶出が少なく高い安定性を示し、また、高い活性を示した[2]。さらに最近、この 14 員環 Fe 錯体をカーボンに担持させ(Fe-14MR/C)熱処理を施したところ、活性と耐久性が向上することを見出した。そこで、触媒解析を行い構造-活性・耐久性の関係を調査した。触媒解析の中で、従来良く用いられる XAFS、XPS、昇温脱離法などに加え、Fe K-edge HERFD-XANES および Fe K β XES を用いた。これにより、カーボン上の Fe 錯体構造の変化および電子状態を明らかにし、活性・耐久性向上の理由に迫った。今回の発表では、上記のカーボン担持 14 員環 Fe 錯体触媒の研究結果を紹介することで、固体触媒の構造効果の研究において HERFD-XANES および XES が有用であることを示したい。

[1] Moriya, M.; Takahama, R.; Kamoi, K.; Ohyama, J.; Kawashima, S.; Kojima, R.; Okada, M.; Hayakawa, T.; Nabaе, Y. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 20730–20735.

[2] Ohyama, J.; Moriya, M.; Takahama, R.; Kamoi, K.; Kawashima, S.; Kojima, R.; Hayakawa, T.; Nabaе, Y. *JACS Au* **2021**, *1*, 1798–1804.

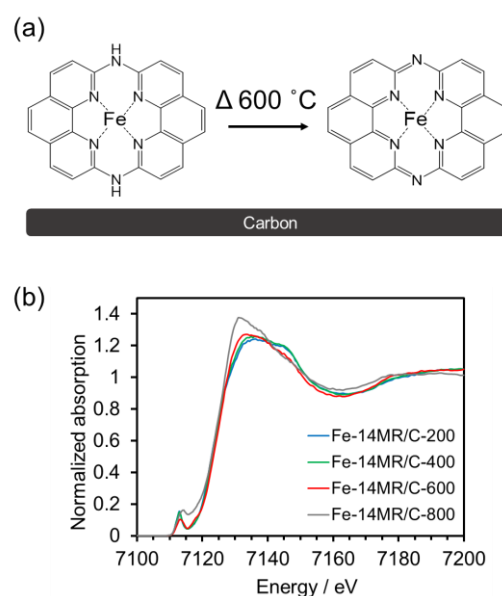


Fig. 1 (a) Proposed structural change in Fe-14MR on a carbon support by heat treatment. (b) Fe K-edge HERFD XANES spectra of heat-treated Fe-14MR/C catalysts.