

## 電極上に担持した多核銅錯体における酸素還元機能の XAFS による解明 Investigation on Oxygen Reduction Reaction Activity of Multi-Copper Complex Deposited on Electrodes by XAFS

八木一三<sup>1,2\*</sup>, 君島堅一<sup>2</sup>, 太田鳴海<sup>2</sup>, 野津英男<sup>2</sup>, 上原広充<sup>1</sup>, 高草木 達<sup>1</sup>, 朝倉清高<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北海道大学 〒001-0021 札幌市北区北 21 条西 8 丁目

<sup>2</sup>技術研究組合 F C-C u b i c 〒135-0064 江東区青海 2-3-26

### 1 はじめに

酸素還元反応 (ORR) を利用するカソード (空気極) は、電池外部の空気を直接利用することでエネルギー密度を飛躍的に向上できるため、各種燃料電池の他、金属-空気電池などに利用されている。また、得られる電流密度もまた空気極の性能により制限され、空気極の性能向上はエネルギーデバイスのさらなる高効率化に欠かせない。近年、生体内で酸素の活性化に用いられている金属酵素 (多核銅酵素) を電極表面に固定すると、一般に燃料電池で使用されている白金触媒よりも過電圧が低い (ca. 1.2 V vs. RHE からの) ORR を実現できることが示唆され、バイオカソードの研究の活性化に繋がっている。金属酵素自体の耐久性や精製過程を含めた材料コストの問題があるため、反応中心部を模倣した銅錯体触媒の電極応用に関する研究が行われている。その結果、単核銅錯体については最近、Chidsey らの研究グループによって様々な官能基を有するフェナントロリン銅錯体の ORR 活性が研究され、0.68 V vs. RHE (可逆水素電極、pH 4.8) という結果が得られている[1]。また、最近、Gewirth らは、カーボンブラック (CB) 粉体の表面に複核銅錯体を固定するだけで極めて高い ORR 性能を示すことを報告している[2]。

我々もごく最近、非白金系ではほぼ最高の ORR 性能 (アルカリ性溶液中) をもつ複数のトリアゾール系配位子を用いた複核銅錯体 (CuII<sub>2</sub>[3,5-diamino-1,2,4-triazole]<sub>2</sub> 錯体) の調製に成功した。この試料は、きわめて、調製条件に対して敏感にその性能が変化する。X 線光電子分光 (XPS) による表面分析や FE-SEM による形態観測によってもその違いを明らかにできなかった。すなわち、炭素表面との相互作用で生じるわずかな複核銅錯体の局所構造の変化が ORR 性能に影響を及ぼしていると考えられる。そこで本研究では、Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>[3,5-diamino-1,2,4-triazole]<sub>2</sub> 錯体の Cu K 端の XANES ならびに XAFS を測定することでカーボン担体表面上での構造や電子状態を調べ、その調製条件による構造の差違と ORR 活性の関係を明らかにすることを試みた。

### 2 実験

本研究では基本的にカーボンブラック (CB) 担体に複核銅錯体を固定した試料を透過 XAFS で測定した。既報[2]に従い、CB 担体と Cu<sup>2+</sup>イオンを混合した状態で配位子 (3,5-diamino-1,2,4-triazole: Hdatrz) を添加することで複核銅錯体担持 CB を調製した。CB 担体の種類としても、既報で用いられている Vulcan XC-72 を標準とし、ケッチェンブラック (KB) を用いた試料も調製した。Cu と CB の比あるいは Cu と配位子の比を変えて調製を行うことで ORR における触媒性能の変化が期待され、触媒活性変化と XAFS で得られる結果の対比を行うことで相関が得られることを想定し、実験を進めた。また、複核銅錯体 Cu<sub>2</sub>(Hdatrz)<sub>2</sub> の結晶も既報[3-5]に従って調製し、参照試料の1つとして使用した。また、調製時の錯体形成・担持の過程で意図的に遅延をはさみ、錯体担持濃度を高めた試料も調製した。その他の参照試料として、Cu 箔、CuO、Cu<sub>2</sub>O、Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O 等を用意した。試料・参照試料ともに粉末であるため、samplem を用いてエッジジャンプが 1 程度になるように計算して得られた量を秤りとり、窒化ホウ素 (BN) 粉末と混合・粉碎し、錠剤成形器を用いて直径 10 mm のペレットとした。試料測定時には、ポリ袋に試料を入れ、試料枠にそのポリ袋ごと貼り付けた状態で保持した。

透過 XAFS 実験は、震災優先枠として SPring-8 BL14B2 ならびに SAGA-LS BL11 で行った他、復旧後の KEK-PF BL9C にて Cu K 端の透過 XAFS 測定を実施した。SPring-8 では Cu-Cu 間に存在する可能性のある水を脱離させるために、真空下加熱による変化の計測に取り組んだほか、KEK-PF では EXAFS 振動の精密解析のため、クライオスタットを用いて低温での透過 XAFS 測定を実施した。SAGA-LS では事前に実施した SPring-8 における透過 XAFS 測定結果を参照し、比較可能なレベルでスペクトルが測定できるよう、エネルギー範囲で積算時間を長くした。XAFS スペクトルは (株) リガク製の REX2000 を用いてバックグラウンド処理し、EXAFS 振動の抽出、k<sup>2</sup> の重み付けをし、フーリエ変換することで動径構造関数を導出した。

### 3 結果および考察

図 1 は、SPring-8 BL14B2 ならびに SAGA-LS BL11 にて測定した参照試料 CuO の EXAFS 振動を比較したものである。前者はクイック XAFS で若干

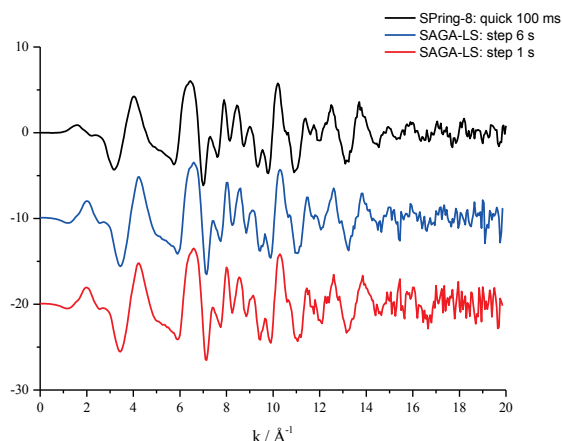


図1 CuO 参照試料で得られた EXAFS 振動の比較 (SPring-8 クイック 100 ms, SAGA-LS でそれぞれ 1step あたりの積算を 1s, 6s でそれぞれ測定した結果。

チャンネル毎の積算時間を増やし、測定時間 8 分で取得したものであり、後者は比較可能な S/N 比になるよう、高エネルギー側の積算時間を長くすることで取得した。このため、1 スペクトルあたりの測定時間は 35 分程度になった。クイック XAFS で積算することも試したが、S/N は図 1 の真ん中の振動より向上することはなかった。

図 2 は、 $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$  錯体を  $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Hdatrz}]$  比を変えて KB に担持した一連の試料の動径構造関数を示している。 $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Hdatrz}]$  が 0.25 の場合は他の試料と比較して大きな変化が認められるが、この値が 0.5 以上になるとほぼ同じ構造であることが推察される。 $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$  錯体の形成のためには  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Hdatrz}] = 1$  である必要があるが、実際には Cu 量が少なくともほぼ同じ構造の複核錯体が形成されている可能性がある。文献[2]でも、高性能触媒のレシピとして  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Hdatrz}] = 0.5$  を報告しており、カーボンブラックを担体として用いることが、表面に形成される錯体の構造自体に影響することを示唆している。

今回調製した触媒の Cu 源として硫酸銅を、溶媒

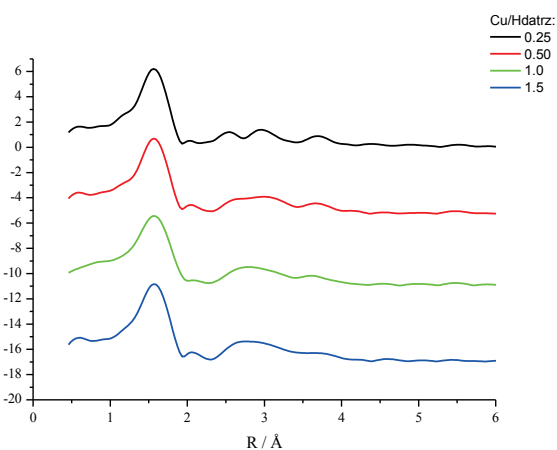


図 2  $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$  錯体の  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Hdatrz}]$  比を変えて KB に担持した一連の触媒の EXAFS 振動から求めた動径構造関数

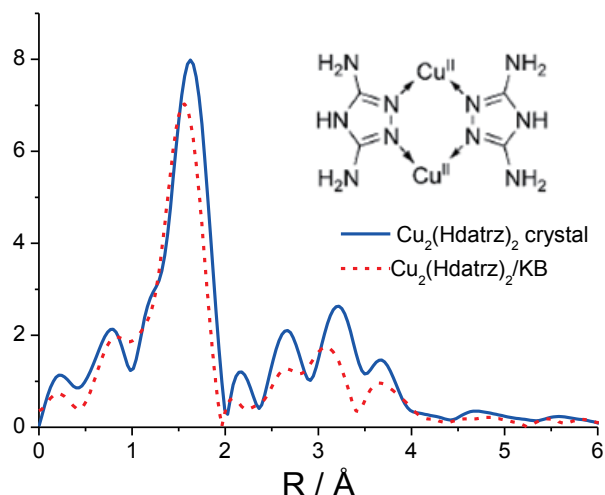


図 3 70 K で測定した  $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$  錯体結晶 (実線) と KB 担持触媒 (破線) の透過 EXAFS 振動から求めた動径構造関数と錯体の分子構造。

として水を利用しているため、Cu にはトリアゾール環の窒素の配位以外にも硫酸根や水が配位していることが予想される。EXAFS では O と N を分離することが難しいため、動径構造関数において 1.85~1.99 Å に現れるピークが Cu-O/N であると考えられるが、2~4 Å に複数のピークが観測され、構造評価のため、低温での測定を実施した。

70 K での測定により、図 3 のようによりシャープなピークが観測され、結晶では 3.2~3.4 Å に Cu-Cu に同定されるピークが観測されている。また、担持触媒では明らかにピーク位置のシフトが観測され、結晶とは異なる構造でカーボン表面に固定されていることも示唆される。しかし予想に反して低温でもピークが多く観測され、第一配位、第二配位を含めて FEFF による構造推定を進めている。

#### 4 まとめ

空気極触媒として高活性な Cu 複核錯体担持触媒を調製し、その結晶ならびに担持状態の構造解析のため、XAFS 測定を実施した。結晶と担持状態では錯体分子構造が異なることが明らかになったが、詳細は依然解析中である。現在、蛍光 XAFS による in situ 測定を実施している。

#### 謝辞

本研究の実施において、特に震災優先枠のビームタイムを利用させていただき、かつ測定時のサポートをいただいた方々に深く感謝致します。

#### 参考文献

- [1] McCrory et al., J. Phys. Chem. A, **111** (2007) 12641
- [2] M.S. Thorum, J. Yadav, A. A. Gewirth, Angew. Chem. Int. Ed., **48** (2009) 165
- [3] E. Aznar et al., Euro. J. Inorg. Chem. (2006) 5115
- [4] R.B. Zhang et al., Cryst. Growth Des., **8** (2008) 3735
- [5] A. Ray, S. Mitra, G.M. Rosair, Inorg. Chem. Comm., **11** (2008) 1256

\* i-yagi@aist.go.jp