

S17033

## ZIF 前駆体として得られる Co 担持カーボンアロイ (C-N) の XAFS による局所構造解析

### Local structure analysis of Co/C-N carbon alloy prepared from ZIF by soft X-ray absorption fine structure

西山 憲和<sup>a</sup>, 三宅 浩史<sup>a</sup>, 朱 叶欣<sup>a</sup>, 太田 岬<sup>a</sup>, 片山 真祥<sup>b</sup>, 稲田 康宏<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>  
Norikazu Nishiyama<sup>a</sup>, Koji Miyake<sup>a</sup>, Yexin Zhu<sup>a</sup>, Misaki Ota<sup>a</sup>, Misaki Katayama<sup>b</sup>, Yasuhiro Inada<sup>b</sup>,  
Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>b</sup>立命館大学生命科学部, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, <sup>b</sup>College of Life Science, Ritsumeikan University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: nishiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

Co の濃度を調整した ZIF を炭化することによって、Co 担持 N 含有カーボンアロイを合成した。本触媒は燃料電池の酸素還元反応 (ORR) において優れた活性を示す。本触媒の触媒活性と構造との関係を調べるため、Co の K 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。微量の 0 価の金属コバルト由来のシグナルを検出したものの、Co の濃度が高い ZIF-67 を原料としたサンプルと異なり、2 価や 3 価のコバルトが生成しており、これらは ORR 活性サイトとなりうる Co-N-C 結合を有したコバルト種である可能性が示唆された。

Co/C-N carbon alloy was synthesized by carbonization of ZIF whose Co concentration was tuned. This catalyst shows a high catalytic activity for oxygen reduction reaction (ORR). To investigate the relationship between its catalytic activity and the structure, Co K-edge XANES measurements were performed. Even though trace amount of 0 valent Co metal was observed, the sample contained mostly trivalent and bivalent Co metal species, which is different from the sample prepared using ZIF-67 (high Co concentration). These results suggest the formation of Co-N-C species which should be an active site for ORR.

**Keywords:** ZIF, Co K-XANES, Oxygen Reduction Reaction

#### 背景と研究目的

近年、金属担持カーボンは electrocatalyst として注目を集めている。その一つの前駆体として、Zeolitic Imidazole Framework (ZIF)が近年多く用いられるようになった<sup>1,2)</sup>。その大きな理由の一つとして、炭化後に金属と窒素とカーボンの界面を容易に形成されるためである。しかし、ZIF は金属の密度が高いため、炭化後に金属の粒子径の増大および凝集してしまい、その結果、金属と異種元素とカーボンの界面を十分に生かすことができないという問題がある。そこで、本研究では、炭化の際に除去される Zn と炭化後に触媒として働く Co の双方をもつ(Co,Zn)-ZIF を前駆体とすることで、金属イオンの密度を下げて、金属の粒子径の増大および凝集を防ぐことを試みた。その結果、(Co,Zn)-ZIF を前駆体としたサンプルは Co を含んでいるものの、TEM では明確にコバルトの粒子が確認できないほど高分散な状態であった。また、そのサンプルはコバルトの含有量が非常に少ないにも関わらず、Oxygen Reduction Reaction(ORR)において非常に優れた触媒性能を示した。今回、この特異なコバルト種を有したサンプルに対して、より微細な解析を行うために XANES 測定を行った。

## 実験

### <合成>

(Co,Zn)-ZIFは以下の手順で合成した

- (1) 250 mLのメタノールに3.4 mmolの硝酸コバルトおよび13.6 molの硝酸亜鉛を溶解
- (2) 250 mLのメタノールに40 mmolの2-メチルイミダゾールを溶解
- (3) (1)および(2)で調製した溶液を混合し、室温で24 h攪拌
- (4) 攪拌後、沈殿した粉末をメタノールで洗浄
- (5) 333 Kで一晩乾燥
- (6) 乾燥後、窒素雰囲気下にて1073 Kで炭化处理

比較として、Znを含まないZIF-67を調製し、それを前駆体としたカーボンも同様に調製した。

### <XAFS測定>

立命館大学SRセンター BL-3にて、構成成分であるCoのK吸収端XANES測定をおこなった。ZIF-67を前駆体とする試料および(Co, Zn)-ZIFを前駆体とする試料については蛍光収量法、参照試料であるCo箔、CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>については透過法で測定した。

## 結果、および、考察

Figure 1にCo K吸収端XANES測定の結果を示す。ZIF-67を前駆体としてサンプルは、Co foilと非常に似たスペクトルであった。よって、ZIF-67を前駆体としたサンプルのコバルトは0価の金属コバルトであることが示唆された。一方、(Co, Zn)-ZIFを前駆体としたサンプルに関しては、0価のコバルトの吸収端に相当する7700 eV付近でわずかに吸光度の上昇が見られるものの、ZIF-67を前駆体としたものとは異なり、吸収端エネルギーはCoOおよびCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に近い。つまり、2価や3価のコバルトが大半を占めていることが確認された。一方、今回の(Co,Zn)-ZIFを前駆体としたサンプルのスペクトルの形状は酸化物の参照試料とは異なっており、Co-N-Cの結合を有したサンプルのXANESスペクトルと類似している<sup>1)</sup>。今回のサンプルはCo-N結合を有する前駆体を用いているため、2価あるいは3価のコバルト化学種は酸化コバルトでなく、Co-N-C結合を有したコバルト種であると考えられる。そして、このCo-N-CがORRにおいて非常に高効率な活性点であることも示唆された。

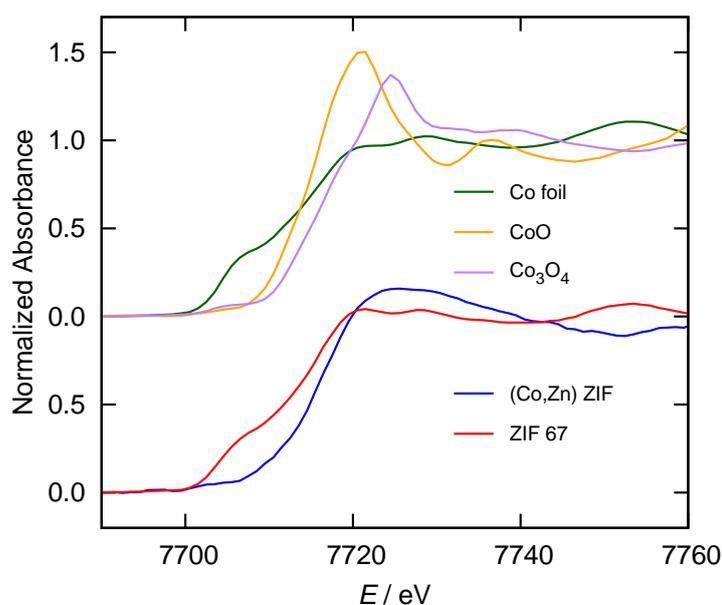


Figure 1 Observed Co K-edge XANES spectra.

参考文献

- [1] N. L. Torad *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **20**, 7895 (2014).  
[2] Y.-N. Hou *et al.*, *Chem. Commun.*, **53**, 7840 (2017).  
[3] K. Nakatsuka *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 4967 (2017).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は Carbon2018 (2018 年 7 月、スペイン)にて成果公開予定である。合成手法については、すでに特許出願している。