

S18012

有機金属錯体をイオン交換サイトへ固定化した前駆体から得られる CoNx 担持カーボンの局所構造解析

Local structure analysis of CoNx carbon prepared by anchoring metal-organic complex on ion-exchange materials

西山 憲和^a, 三宅 浩史^a, 朱 叶欣^a, 片山 真祥^b, 稲田 康宏^b, 太田 俊明^cNorikazu Nishiyama^a, Koji Miyake^a, Yexin Zhu^a, Misaki Katayama^b, Yasuhiro Inada^b, Toshiaki Ohta^c^a大阪大学大学院基礎工学研究科, ^b立命館大学生命科学部, ^c立命館大学 SR センター^aGraduate School of Engineering Science, Osaka University, ^bCollege of Life Science, Ritsumeikan University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

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

ゼオライトのイオン交換サイトに有機金属錯体 Co-2-メチルイミダゾールを固定し、化学気相蒸着 (CVD)によりカーボンを析出させ、Co-Nx 担持カーボンを合成した。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。2-メチルイミダゾールを配位させなかったサンプル(ZTC HY/Co)では CoO と同様な XANES スペクトルとなったが、2-メチルイミダゾールを配位させた ZTC HY/Co/N サンプルでは、高エネルギー側にピークがシフトした。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。

CoNx carbon was prepared by anchoring metal-organic complex (Co-2-methylimidazole) on ion-exchange materials. 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. The sample without using 2-methylimidazole (ZTC HY/Co) showed a similar XANES spectrum to CoO. On the other hand, the Co K absorption edge shifted to a higher energy for the sample using 2-methylimidazole (ZTC HY/Co/N). These results suggest the formation of Co-N-C species which should be an active site for ORR.

Keywords: Co K-XANES, CoNx catalyst, Oxygen Reduction Reaction, zeolite-templated carbon

背景と研究目的

ゼオライト鋳型カーボン (Zeolite template carbon: ZTC) は均一なミクロ孔を有し、高い比表面積を持つ[1]。また、導電性に優れることから、電極触媒としての触媒担体への応用も期待できる。一方、近年コバルトや鉄などの遷移金属と含窒素カーボンとの複合体が、白金に代わる電極触媒として注目されている。特に、カーボン上のCoNxなどが優れた触媒性能を示すことが知られている[2,3]。しかしながら、CoNxを持つZTCの合成手法は確立されていない。そこで、本研究では、CoNxを持つZTCの合成を目指す。具体的なアプローチとして、Co/2-メチルイミダゾール修飾ゼオライトの上に化学蒸着法により炭素を析出させる手法を用い、触媒能を持たせることで高比表面積を有するCo-N-C複合体の合成を行った。ゼオライト鋳型Co-N-Cの酸素還元反応における触媒性能を評価した。

実験

<合成>

イオン交換により Co イオンを HY 型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5$) に導入した。Y 型ゼオライト、硝酸コバルト(II)六水合物、および水を質量比 HY: $0.06 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $75 \text{ H}_2\text{O}$ の組成で混合した後、室温で 24 h 攪拌した。その後、洗浄した Co イオン交換 HY (HY/Co) を一晩、乾燥した。そして、2-メチルイミダゾールのメタノール溶液に加えて、4h で攪拌後、メタノールにより洗浄を行い、乾燥させた。得られた Co/2-メチルイミダゾール修飾ゼオライトは HY/Co/2-mIm とする。

HY/Co/2-mIm細孔内への炭素の析出は化学蒸着法（Chemical Vapor Deposition: CVD）を用いて行った。炭素源としてメタノール蒸気を用い、500 °Cで6 h加熱した。その後、炭化を進めるために窒素雰囲気下800 °Cで3 h加熱処理した。これをCVD HY/Co/Nとする。ゼオライト鑄型を除去するため、アルカリ処理と酸処理を行った。ろ過および洗浄後に得たカーボンをZTC HY/Co/Nとする。また、比較として、2-メチルイミダゾールを修飾しないもの（ZTC HY/Co）とCoのイオン交換をせずに合成したもの（ZTC HY）を合成した。

<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。ZTC HY/CoおよびZTC HY/Co/N試料については蛍光収量法、参照試料であるCoO、Co₃O₄については透過法で測定した。

結果、および、考察

ZTC HY/Co/N の TEM 画像から、ゼオライト HY と非常に似た形状の粒子が確認された。よって、メタノール CVD により、ゼオライトの細孔内にカーボンが密に充填されたと思われる。また、ZTC の XRD パターンでは、 $2\theta = 6\sim 7^\circ$ 付近にシャープなピークがみられることから、ゼオライトの三次元規則構造が転写された構造を有することが確認できた。

Co に関しては、TEM 観察からは、Co ナノ粒子の凝集体は確認できなかった。XRD パターンにおいて Co 粒子由来のピークが確認できないことから、Co は均一に高分散していると考えられる。

電極を作成し、酸素還元反応試験を行った。ZTC HY/Co に比べて、2-メチルイミダゾールを配位させて作成した ZTC HY/Co/N は高い電位において、大きな電流密度が得られていることがわかった。このように高い ORR 活性を示したのは、コバルトおよび窒素が共存し、ZTC 構造中に高分散しているためと思われる。

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。Figure 1 に Co K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。2-メチルイミダゾールを配位させなかったサンプル(ZTC HY/Co)では CoO (2 価のコバルト) と同様な XANES スペクトルとなった。一方、2-メチルイミダゾールを配位させた ZTC HY/Co/N サンプルでは、高エネルギー側にピークがシフトしており、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[4,5]。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が示唆された。

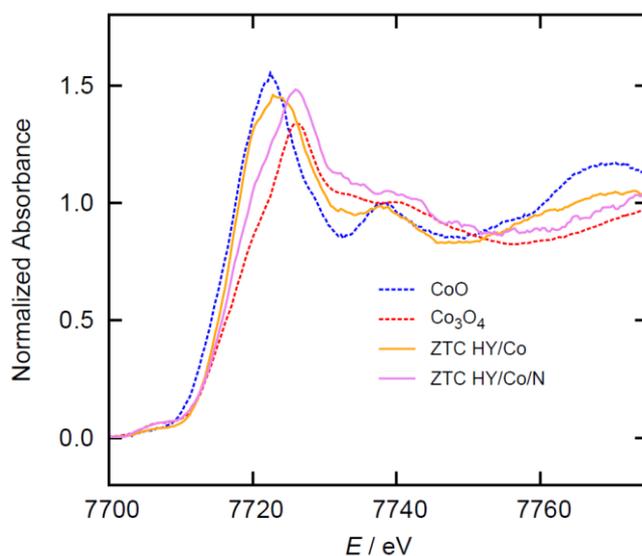


Figure 1 Co K-edge XANES spectra of ZTC samples.

参考文献

- [1] K. Takai et al., Phys. Rev. B: Solid State, 81, 205420(2010).
- [2] Y. Liang et al., nature materials, 10, 780-786 (2011).
- [3] A. Gabe et al., Applied Catalysis B., 217, 303–312 (2017).
- [4] H. Fei, et al., Nature Catalysis, 2018, 1, 63–72.
- [5] J. Xie, et al., ACS Catal., 2018, 8, 3875-3884.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は論文投稿および Carbon2019(2019年7月、Lexington, USA)にて成果公開を行う予定である。