金属種を複合したポリピロール錯体担持炭素粒子の酸素還元触媒活性

湯浅 真^{a,b}, 小柳津研一^b, 村田 英則^{a,b}, 田中 健^a, 山本 昌邦^a, 佐々木真一^a^a東京理科大学理工学部 (〒278-8510 野田市山崎2641)^b東京理科大学総合研究機構 (〒162-8610 東京都新宿区神楽坂1-3)

Electrocatalytic Activities for the Reduction of Oxygen of Carbon Particles Modified with Polypyrrole Including Various Metal Ions as Electrocatalytic Sites

Makoto YUASA, Kenichi OYAIZU, Hidenori MURATA, Ken TANAKA, Masakuni YAMAMOTO, and Shinichi SASAKI

^aDepartment of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510, Japan)^bResearch Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science (1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8510, Japan)

Received May 14, 2007 ; Accepted July 11, 2007

We reported that carbon black modified with cobalt and various transition metal ions (M) incorporated in a polypyrrole film (Co+MPPy/C) were good electrocatalysts for the reduction of oxygen (O₂). After heat treatment of the catalysts at 600 to 650 °C under argon atmosphere, which were prepared using with iron and iridium ions as M, the resulted catalysts gave rise to the reduction of O₂ at a remarkably positive potential ($E_p > 0.40$ V vs SCE). Rotating ring disk voltammetry (RRDV) revealed that Co+IrPPy/C reduced O₂ completely with four electrons ($n_{av} = 4.0$). X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction indicated that the cobalt and M ions were coordinated with nitrogen as the donor atoms and the active sites were maintained even after the heat treatment under argon atmosphere without aggregation of metals and formation of alloys.

Key Words : Electrocatalyst, Polypyrrole Film, RRDV, Heat Treatment

1 緒 言

固体高分子形燃料電池のカソード触媒として用いられている白金担持炭素粒子 (Pt/C) は、稀少資源であることからコスト高という問題を抱えている。そのため、白金の担体上への高分散担持や遷移金属との合金化などが検討・評価されるとともに、新材料の開発が切望されている¹⁻³。代替材料の研究として、大環状金属錯体であるコバルトポルフィリン (CoP) が、酸素 (O₂) から水までの4電子還元を効果的に触媒することが報告されており⁴⁻¹⁹、これ以来、O₂配位の動的過程や中間体の構造解析など基礎的な研究も含め、現在でも幅広く検討されている²⁰。これまでに著者らは、CoPの活性中心であるコバルト-窒素 (Co-N₄) 構造に着目した分子設計と、燃料電池の実用レベルで問題になる触媒の安定性および耐久性を考慮して、流動床電解重合により炭素粒子表面に導電性高分子のポリピロールを修飾し、コバルトイオンとの不均一系反応からCo-N₄構造を高分散に担持させた触媒を合成した²¹。このような触媒では、炭素粒子表面において活性点が原子レベルで形成されているために、金属原子当たりの触媒活性は既存のPt/Cに比べ高くなる。さらに、得られた高分子錯体を不活性ガス雰囲気下において熱処理した触媒

が、O₂還元反応に対して高い選択度を示し、各種X線分光法による解析からCo-N₄構造に基づく触媒特性であることを見出している²¹。本報では、コバルトポリピロール担持炭素粒子 (CoPPy/C) に多種の遷移金属および貴金属を導入させることで、添加した金属種の複合効果 (π電子の逆供与効果など) に基づく多電子移動系の構築から、O₂還元反応に対する選択度の向上を試みた。この際に複合化させる金属イオンの導入比を詳細に精査し、最適化された導入比で調製した触媒に熱処理を施すことで、活性中心であるCo-N₄構造の高密度化に基づく飛躍的な触媒活性の向上を期待し、新たなカソード触媒材料への展開を目的とした。本報では特に、鉄とイリジウムをCoPPy/Cに導入した触媒について詳細に報告する。

2 実験方法

2.1 触媒の調製

2.1.1 担体の前処理

円筒ろ紙に触媒担体である炭素粒子 (Ketjen Black EC, BET比表面積: 800 m², 粒径: 30 nm, 三菱化学製) を約10 g入れ、ソックスレー抽出装置にセットした。洗浄溶媒 [ベンゼン (1級, 純度99.0%,

和光純薬工業製)／ヘキサン(特級, 純度96.0%, 和光純薬工業製), 1/1 (v/v)] を300 mL添加し, 6時間洗浄した。その後, 120℃で減圧乾燥を3時間行った。使用前に瑪璃乳鉢で完全に粉碎したものを触媒調製に用いた。

2.1.2 ピロールの流動床電解重合 2.1.1で得られた炭素粒子3.0 gをモノマーであるピロール5.6 mL(特級, 純度98.0%, Aldrich製)と支持電解質として過塩素酸アンモニウム(NH_4ClO_4) (0.1 mol/L) (特級, 純度98.0%, 和光純薬工業製)を含む電解液[水/メタノール(1級, 純度99.5%, 和光純薬工業製), 4/1 (v/v)] 250 mLに分散させ, この溶液を流動床電解装置(Fig. 1)の作用電極室に投入した。その後, 各種電極[作用極: 白金線($\phi 1$ mm, 全長30 cm), 対極: ステンレス板(電極面積35 cm^2), 参照極: Ag/AgCl]を電解セルに挿入させ, 一定かくはん, Ar雰囲気下において, 作用極にピロールの酸化に相当する電位(1.8 V vs Ag/AgCl)を印加することで, 炭素粒子が白金線に接触した瞬間だけ炭素粒子上にピロールの電解重合が進行して, 粒子表面にポリピロール膜が生成する。同時に作用極上にもポリピロールが生成するが, 導電性があるため次の炭素粒子が衝突した時も作用極として働く。電解重合(45 min)後の炭素粒子を吸引ろ過によって捕集し, メタノールで繰り返し洗浄後, 120℃, 3時間の条件で減圧乾燥を行った。乾燥後, 瑪璃乳鉢で粉碎することでポリピロール修飾炭素粒子(PPy/C)を得た。

2.1.3 配位子ポリピロールへのコバルト(II)および補助金属イオン(M^{n+} : 遷移金属)の導入 PPy/C 1.5 gを酢酸コバルト(II)四水和物3.0 g(特級, 純度99.0%, 和光純薬工業製)および各種遷移金属酢酸塩($\text{M}^{n+} = \text{Mn}^{2+}$,

Mo^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} および Cu^{2+})を所定の仕込み比で溶解させたメタノール溶液中に分散させ, 酸トラップ剤としてトリエチルアミンを1 mL(特級, 純度99.0%, 和光純薬工業製)添加した。この溶液をAr雰囲気下で還流(65℃, 2時間)し, 室温まで放冷後, 生成物を吸引ろ過によって捕集し, 水とメタノールで繰り返し洗浄後, 120℃, 3時間の条件で減圧乾燥をすることで多核金属ポリピロール修飾炭素粒子(Co+MPPy/C)を得た(同時法, 以後, 方法1とする)。なお, M^{n+} に Fe^{2+} を用いた触媒では, 金属種のポリピロールに対する配位力を考慮して還流を二回に分けて行い, それぞれ Co^{2+} および Fe^{2+} を別々に錯形成させる方法も検討した(別法, 以後, 方法2とする)。

2.1.4 配位子ポリピロールへのコバルト(II)および補助金属イオン(M^{n+} : 貴金属)の導入 2.1.3項の方法1を用いて, M^{n+} として Pt^{2+} および Rh^+ を導入させた。金属錯塩には, それぞれ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \leq 1$, 純度98%, SIGMA-Aldrich製)および $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (純度97%, SIGMA-Aldrich製)を用いた。また, M^{n+} に Ir^+ を用いた触媒の錯形成反応は方法2により行い, 反応溶媒に α -キシレン(特級, 純度99.0%, 和光純薬工業製), 金属錯塩として $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (純度97%, SIGMA-Aldrich製)を用いた。

2.1.5 不活性ガス雰囲気下における熱処理 既報^{22,23)}を参考に, 最適担持比で調製された Co+MPPy/C の熱処理を行った。熱処理の際, 触媒自体の酸化や, 担体であるカーボンブラックの燃焼などの様々な問題が予想されるため, 反応系をロータリーポンプで十分に排気し, 不活性ガスのArを充てんさせる操作を繰り返すことで厳密な純Ar雰囲気下にしてから熱処理を行った。この時の熱処理温度(熱処理時間: 2時間および昇温速度: 5℃/minは固定)による触媒活性への影響について詳細に検討し, 処理条件と触媒活性の関連を考察した。

2.2 酸素還元触媒活性の評価

合成した各種 Co+MPPy/C をNafionTM溶液250 μL (5 wt%, Aldrich製)に分散させ, エッジ面パイロリテックグラファイト(EPG)電極(半径=0.3 cm, 電極面積=0.28 cm^2)上にキャストすることにより擬似MEAを作製した。作製した修飾電極を作用極として, 対極に白金線, 参照極にはSCEを用いた三電極法により電気化学測定(CV, RDE法およびRRDE法)を行った。電解液には1 M過塩素酸(純度60%, 和光純薬工業製), 電位掃引速度はCVにおいて100 mV s^{-1} , RDEおよびRRDE法では5 mV s^{-1} を用いて600~−200 mVの範囲で電流-電位曲線を測定した。CVの酸素飽和下において得られる溶存酸素由来のピーク電位(E_p)により, 触媒活性を評価した。反応電子数(n)はRDEの各電極回転速度($\omega = 100, 200, 400, 600$ および900 rpm)における限界拡散電流密度(i_L)の逆数を縦軸に, ω の平方根の逆数を横軸にとったKoutecky-Levichプロット[(1)式]より得られる直線の傾きから算出した。

$$i_L^{-1} = i_K^{-1} + (0.620nFAD_{\text{O}_2}^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_{\text{O}_2}^*)^{-1} \quad (1)$$

プロットの傾きは最小二乗法より算出し, 溶存酸素の濃度($C_{\text{O}_2}^* = 1.5 \times 10^{-3}$ mol/L)と拡散係数($D_{\text{O}_2} = 2.0 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)および過塩素酸水溶液の動粘度($\nu = 0.01$ cm^2/s)を使用した²⁴⁾。

Fig. 1 Fluid-bed electrolysis apparatus. (a) stainless steel plate ($A = 35 \text{ cm}^2$) as an auxiliary electrode, (b) coiled platinum wire ($\phi = 1 \text{ mm}$, $l = 30 \text{ cm}$) as a working electrode, (c) Ag/AgCl , (d) sintered glass separating membrane, (e) stirring bar, (f) magnetic stirrer.

さらに詳細な酸素還元機構の解析を目的として、RRDE法を用いた。作用極に用いた白金リング-カーボンディスク電極の捕捉率 (N) は、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を用いて実測したところ、 ω に依らず一定の値 ($N = 0.37$) が得られた。この値は、流体力学の関係式を用いて導出された理論式より算出した計算値 (0.369) とほぼ一致している。

酸素還元反応では、酸素が式 (2) および (3) のような2種類の電極反応を生じ、副生物である過酸化水素が続けて式 (4) により電極反応を行う機構が想定される。

ここで式 (1) の反応による電流が式 (2) の x 倍とすると、得られる電流-電位曲線のディスクにおける限界拡散電流 ($i_{D,L}$) とそのときのリング電流 (i_R) の比 (N_k) の逆数と ω の平方根には式 (6) の関係がある。

$$i_D/i_R = N_k^{-1} = (x+1)/N + (x+2)k/(N\omega^{1/2}) \quad (6)$$

ここで速度定数 (k) は $k = 1.61D^{-2/3}\nu^{1/6}k_3$ で表され、式 (4) の速度定数 (k_3) が含まれている。

本評価では式 (6) の関係を用いて、酸素還元反応機構を検討すると同時に、得られる N_k と形状パラメータ N を用いて過酸化水素発生率 ($\% \text{H}_2\text{O}_2$) および反応電子数 (n_{av}) を下記の式⁵⁾より算出し、酸素還元触媒能の評価指標とした。この際、上述の $N = 0.37$ を用いて計算した。

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = N_k/N \times 100 \quad (7)$$

$$n_{av} = 4 - 2(N_k/N) \quad (8)$$

2.3 触媒活性点のキャラクタリゼーション

合成した Co+MPPy/C について、X線光電子分光法 (XPS, AXIS-HI, MgK α , 島津製作所製) により担体表面に修飾さ

Fig. 2 Relationship between composition of metals (Co^{2+} and Fe^{2+}) incorporated into a PPy film and electrocatalytic activities of oxygen reduction. Co+FePPy/C prepared by method I (● and ○) and by method II (▲ and △).

Table 1 Structural parameters around cobalt atoms in Co+FePPy/C determined by EXAFS analysis.

Abs.-Scat.	Coordination number	Interatomic distance (nm)
Co-N	4.5 ± 0.5	2.10 ± 0.02
Co-Co	1.7 ± 1.0	3.10 ± 0.03
Co-Fe	1.9 ± 0.6	3.13 ± 0.03
Fe-N	4.6 ± 0.5	2.11 ± 0.02
Fe-Co	1.9 ± 0.4	3.14 ± 0.02

Fig. 3 Presumed Structure of Co+FePPy/C.

Fig. 4 Relationship between heating temperature and electrocatalytic activities of Co+FePPy/C for O_2 reduction.

Fig. 5 (a) Current-potential curves for the reduction of O_2 at a rotating platinum ring-graphite disk electrode (RRDE) modified with Co+FePPy/C after heat treatment at 650 °C under argon atmosphere in O_2 saturated 1 M $HClO_4$. The platinum ring was maintained at 1.2 V vs SCE. The collection efficiency of the RRDE was measured as 0.36 using the $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ couple. $\omega = 100$ rpm. Scan rate = 5 mV s^{-1} . (b) N_k^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ plots for the reduction of O_2 at the RRDE in Fig. 4 (a) (solid line). The dotted line corresponded to the plots for the reduction of O_2 at the electrode coated with CoPPy/C after heat treatment at 600 °C under argon atmosphere. $\omega = 100, 200, 400$, and 600 rpm.

せたポリピロールおよび金属イオンの確認を行った。導入した各種金属の担持比をエネルギー分散型蛍光X線分析 (ED-XRF, JSX-3200, RhK α , JEOL 製) より決定した。Co-N $_4$ および M-N $_4$ 構造の確認のため、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS, BL-12C, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学所 放射光研究施設) を用いた。測定は透過法で行い、Co の K 吸収端スペクトルを用いて、UWEXAFS により解析した。熱処理に伴う金属凝集の有無を確認するために、粉末 X

Fig. 6 Relationship between heating temperature and electrocatalytic activities of Co+IrPPy/C for O_2 reduction.

Fig. 7 (a) Cyclic voltammograms for the reduction of O_2 at an EPG electrode modified with the pristine Co+IrPPy/C catalyst (dotted curve) and the catalyst after heat treatment at 600 °C under argon atmosphere (solid curve) in O_2 saturated 1 M $HClO_4$. Scan rate = 100 mV s^{-1} . (b) Current-potential curves for the reduction of O_2 at a RRDE modified with Co+IrPPy/C after heat treatment at 600 °C under argon atmosphere in O_2 saturated 1 M $HClO_4$. The electrochemical condition was the same as Fig. 4 (a).

線回折 (XRD, X'pert pro, CuK α , Philips 製) を用いた。

3 結果および考察

3.1 Co+M(M=Fe $^{2+}$)PPy/C の最適担持比の決定

2.1.3 項において、M に Mn $^{2+}$, Mo $^{2+}$, Fe $^{2+}$, Ni $^{2+}$ および Cu $^{2+}$ を第 2 金属として調製した触媒の CV を行ったところ、

Mに Fe^{2+} を用いたCo+FePPy/Cにおいて、仕込み比がCo : Fe = 10 : 1.0のときに E_p が極大値を示した。このことより本報では、 Fe^{2+} の触媒特性について詳細に報告する。またKoutecky-Levichプロットから得られる n についても同様の傾向となった (Fig. 2)。このときの金属種の担持比は、ED-XRFからCo : Fe = 1.0 : 1.3となった。特に方法2で調製した触媒では E_p が0.27 V vs SCEまで向上した (Fig. 2の▲プロット)。これはCoPPy/Cの触媒活性 ($E_p = 0.23$ V vs SCE)を上回り²¹⁾、複合金属による効果が示唆された。酸素還元能が高いCo : Fe = 1.0 : 1.3の触媒を最適担持比と定義し、以後、更なる性能向上を目的に熱処理条件を精査した。

3.2 触媒活性点のキャラクタリゼーション

3.1項で決定した最適担持比 (Co : Fe = 1.0 : 1.3) による触媒の炭素粒子表面における原子状態をXPSにより解析した。高分子錯体を構成するN, CoおよびFeを想定して解析したところ、各元素に対応するスペクトルを観測し、炭素粒子上に触媒層が形成されていることを確認した。さらに、CoのK吸収端EXAFSスペクトル (Table 1) を用いた解析から、金属-窒素間距離 ($R_{\text{M-N}}$) は 2.10 ± 0.02 Åとなり、これは既報²⁵⁾にあるCoPやフタロシアニンと同様のCo-N結合間の距離に相当する。また金属-窒素間の配位数が 4.5 ± 0.5 という結果を併せ、Co-N₄およびFe-N₄構造 (Fig. 3) が確認された。さらにコバルト-鉄原子間距離 ($R_{\text{Co-Fe}}$) は 3.13 ± 0.03 Åを保っていることから、酸素を架橋配位して μ -パーオキシ錯体の形成が可能となることが明らかとなり、酸素還元活性の向上にはCo-N₄およびM-N₄構造を有する高分子錯体が起因していることが分かった。

3.3 最適担持比で調製したCo+M (M = Fe^{2+}) PPy/Cの熱処理条件の検討

最適担持比において調製したCo+FePPy/Cを各熱処理温度 (400~800 °C) において焼成したところ、650 °Cまで著しい E_p および n の増加 ($E_p = 0.40$ V vs SCE, $n = 3.5$) し、700 °C以上の高温で処理した触媒では減少していく傾向が観測された (Fig. 4)。650 °Cで焼成した触媒のRRDE法による電流-電位曲線 (Fig. 5 (a)) から $\% \text{H}_2\text{O}_2 = 21\%$, $n_{\text{av}} = 3.6$ が得られ、酸素の1段階4電子還元機構が支配的に進行していることが明らかとなった。各 $\omega^{-1/2}$ に対して得られた N_k の逆数をプロットした結果から、その挙動は右上がりの直線関係 (Fig. 5 (b)) を示し、CoPPy/C (Fig. 5 (b) 破線) とは異なる酸素還元機構が見られた。CoPPy/Cにおいては、 N_k^{-1} が ω に対して変化していないことから、式 (4) の反応がほとんど進行していないか、または非常に遅いことが分かる。これに対してCo+FePPy/Cでは、式 (2) に加えて式 (4) の反応が進行していることが推定される。これは複合化させた Fe^{2+} のフェントン機構に基づく過酸化水素の還元反応によるものと考えられる。3.2項のXPSスペクトルのケミカルシフト (C 1sスペクトルの284.5 eVを基準とした) が金属のFe (706.8 eV²⁶⁾) に比べ高エネルギー側へのシフトが観測されたこと、またXRDパターンから650 °Cまでの触媒においては金属種による回折が見られないこと、さらに触媒活性評価におけるpH条件 (pH $\approx$ 0) に対し、FeのPourbaixダイアグラムを併せると、ポリピロール中のFeは二価の錯体として機能していることが支持される。

3.4 Co+M (M = Pt^{2+} , Ir^+ および Rh^+) PPy/Cの最適担持比の決定

2.1.4項において、各種貴金属塩 (M = Pt^{2+} , Ir^+ および Rh^+) の仕込み量を調整することでポリピロールへの金属導入比を変化させたところ、Mに Ir^+ を用いた系において、CVの溶存酸素還元によるピーク電流が $E_p = 0.22$ V vs SCEに観測された。そこで、本報では Ir^+ について詳細に報告する。Co²⁺を全く添加しないIrPPy/Cの場合、その酸素還元活性はCoPPy/Cに比べ低く ($E_p = 0.01$ V vs SCE)、Coイオンと共存させることで複合効果が見られた。既存のIrポルフィリン錯体における酸素還元反応では、 Ir^{2+} の原子価状態において酸素が中心金属にサイドオン型の配位をするため、一分子で酸素の4電子還元反応を生起することが報告されており^{27,28)}、その $\text{Ir}^{2+/+}$ のレドックス電位²⁷⁾ ($E^\circ (\text{Ir}^{2+/+}) = 0.14$ V vs SCE) を考慮するとIrPPy/Cでは Ir^+ の状態が想定され、高い酸素還元活性を示さなかったと考える。ED-XRFより最適担持比はCo : Ir = 1.0 : 1.0と決定した。

3.5 最適担持比で調製したCo+M (M = Ir^+) PPy/Cの熱処理条件の検討

3.4項で決定した最適担持比によるCo+IrPPy/Cの熱処理温度による触媒特性の変化を検討した。その結果、熱処理温度600 °Cで焼成したときに酸素還元活性が極大値を示し、それ以上の温度では活性の低下を招いている (Fig. 6)。600 °Cで熱処理後のCo+IrPPy/Cを修飾させたEPG電極による溶存酸素還元による E_p は、顕著に貴側へシフトしている (Fig. 7 (a))。さらにRRDEによる電流-電位曲線 (Fig. 7 (b)) から、半波電位 ($E_{1/2} = 0.57$ V vs SCE) において $n_{\text{av}} = 4.0$ が得られ、酸素から水への4電子還元触媒として機能することが分かった。貴金属にロジウムを用いたCo+RhPPy/Cでは熱処理後のXRDから金属結晶の生成が確認されたが、600 °Cまでの昇温に対してCo, Irおよびそれらの合金に由来する回折パターンは検出されず、担体の炭素粒子によるアモルファス相のみが見られた (Fig. 8)。さらにXPSから、活性点を構成するN, CoおよびIrの存在を確認し、Coの2p_{3/2}およびIrの4f_{7/2}スペクトルにおけるケミカルシフト値は、各元素の金属状態 (Co : 778.4 eV, Ir : 61.1 eV)²⁶⁾ に対して高エネルギー側へシフトしている (Fig. 9)。Nの1sスペクトルが約400.0 eVに単一ピークとして観測されていることから、被覆されたポリピロールのNHに由来するN原子と考えられ²¹⁾、Nと各金属との電気陰性度 ($\chi_{\text{N}} = 3.0$, $\chi_{\text{Co}} =$

Fig. 8 Powder X-ray diffraction patterns of Co+IrPPy/C before (a) and after (b) heat treatment at 600 °C under argon atmosphere. Diffraction peaks from amorphous carbon were shown at about 25° and 40°.

Fig. 9 XPS narrow-scan spectra of (a) N 1s, (b) Co 2p_{3/2}, and (c) Ir 4f_{7/2} for the Co+IrPPy/C catalyst, showing the presence of nitrogen, cobalt and iridium atoms at the surface of carbon black.

1.8および $\chi_{\text{Ir}} = 2.2$)を考慮すると、先述のケミカルシフトは妥当性があり、Co-NおよびIr-Nの結合形成が示唆された。

Fig. 10 Comparison of electrocatalytic activities of Co+MPPy/C after heat treatment at optimized temperatures under argon atmosphere for the reduction of O₂. Solid lines represented theoretical formal potentials for the reduction of O₂ by four electrons ($E^0 = 1.23$ V vs NHE) and by two electrons ($E^0 = 0.70$ V vs NHE).

特にCoの2p_{3/2}スペクトルのケミカルシフトに着目すると、熱処理後では低エネルギー側へシフトしており(782.4から781.7 eV)、このことから活性点の結合状態の変化が予想され、活性中心のCo²⁺における電子密度の向上が見られた。この傾向は既報²¹⁾にある熱処理後の活性点の構造変化と類似し、活性点と担体の密着性の向上に伴う電子状態の変化と考える。以上の結果から、熱処理後の著しい酸素還元活性の向上は高密度化された活性点に起因すると考えられる。

3.6 Co+MPPy/Cにおける酸素還元活性の比較

本報で調製したCo+MPPy/Cにおける補助金属の複合効果を、RRDEにおける $E_{1/2}$ を抽出して比較することから評価した。準静的な条件下($\omega = 100$ rpm)で得られる電流-電位曲線の $E_{1/2}$ を、電解液のpHに対してプロットすることにより(Fig. 10)、抵抗分極の小さい条件下で、触媒の燃料電池環境下における作動電位を系統的に比較できる。このプロットが酸素4電子還元の熱力学電位(Fig. 10の実線)に近いほど、触媒としての潜在能力が高いことになる。本報で用いた各種Mⁿ⁺の導入による酸素還元活性の変化を見てみると、遷移金属としてFe²⁺を用いた触媒が、酸素に対して4電子還元触媒として機能していることが分かった(Fig. 10の実線と破線の間)。一方、貴金属の場合では、Ir⁺を補助金属に用いたCo+IrPPy/Cにおいて、非常に高い電位($E_{1/2} = 0.57$ V vs SCE)で酸素の4電子還元のみが進行しており、%H₂O₂ $\approx$ 0となった(Table 2)。以上の結果から、白金フリーの新たなカソード触媒として有用な材料であることが明らかとなった。

4 結論

導電性高分子であるポリピロールで被覆された炭素粒子に対し、従来までのコバルトに加え、新たに遷移金属および貴

Table 2 Electrocatalytic activities of Co+MPPy/C for the reduction of O₂.

Sample	M ⁿ⁺	Co ²⁺ : M ⁿ⁺ ^{a)}	E _{1/2} ^{b)} /V vs SCE	% H ₂ O ₂ ^{c)}	n _{av} ^{d)} /-
CoPPy/C	-	-	0.45	32	3.4
Co+FePPy/C	Fe ²⁺	1.0 : 1.3	0.48	23	3.6
Co+IrPPy/C	Ir ⁺	1.0 : 1.0	0.57	1.5	4.0

^{a)} The ratio of loaded metal ions by ED-XRF.

^{b)} Potential for the electroreduction of O₂ in current-potential curve at RRDE rotated at 100 rpm.

^{c)} Percentage of H₂O₂ generated at RRDE rotated at 100 rpm as estimated by equation (7).

^{d)} Electrons consumed in the reduction of O₂ as estimated by equation (8).

金属を導入させた触媒を調製した。触媒調製における金属イオンの導入比を最適化することで、修飾電極を用いたCVにおけるE_pがCoPPy/Cに対して貴な電位を示し、複合金属による効果が示唆された。遷移金属としてFe²⁺を加えたCo+FePPy/Cでは、EXAFS解析からCo²⁺およびFe²⁺に対し、4つの窒素原子が配位してCo-N₄およびM-N₄構造が形成されていることを確認し、R_{Co-Fe}が約3.1 Åであることが明らかになった。最適化した熱処理温度（650℃）において、熱処理した触媒では、RRDEにおける電流-電位曲線から得られるE_{1/2}が0.48 V vs SCEに観測され、このときn_{av} = 3.6を示した。XRDにおいて金属および酸化物等の回折パターンが観測されず、またXPSにおいて各元素に由来するスペクトルが得られたことから、酸素を架橋配位可能な距離を維持した状態で炭素粒子表面にCo-N₄およびM-N₄構造が存在し、μ-パーオキシ錯体を経由した酸素4電子還元機構が示唆された。

貴金属にIr⁺を用いたCo+IrPPy/Cでは、最適化した熱処理温度（600℃）で処理することで、溶存酸素の還元波がE_p = 0.48 V vs SCEに観測され、RRDE法から得られるE_{1/2} (=0.57 V vs SCE)において4電子還元反応のみが進行することが明らかとなった。XPSおよびXRDにより、金属凝集や合金化による活性中心の損失は見られず、熱処理後も維持された錯体構造に起因する酸素還元活性の向上が示された。これらの結果から、非白金系カソード触媒として有効な材料に関する知見が得られ、今後はMEAによる分極特性評価や触媒寿命の検討が急務な課題となる。

文 献

- 1) T. Toda, H. Igarashi, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4185 (1998).
- 2) T. Toda, H. Igarashi, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **460**, 21 (1999).
- 3) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999).
- 4) M. Yuasa, A. Yamaguchi, K. Oyaizu, Y. Fujito, M. Kitao, and T. Sato, *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 702 (2005).
- 5) J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, and F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6027 (1980).
- 6) R. R. Durand Jr., C. S. Bencosme, J. P. Collman, and F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2710 (1983).
- 7) R. R. Durand Jr. and F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **105**, 273 (1982).
- 8) C. K. Chang, H. Y. Liu, and I. Abdalmuhdi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2725 (1984).
- 9) C. -L. Ni, I. Abdalmuhdi, C. K. Chang, and F. C. Anson, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1158 (1987).
- 10) C. J. Chang, Y. Deng, A. F. Heyduk, C. K. Chang, and D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **39**, 959 (2000).
- 11) C. J. Chang, Y. Deng, S. -M. Peng, G. -H. Lee, C. Y. Yeh, and D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **41**, 3008 (2002).
- 12) L. L. Chang, C. J. Chang, and D. G. Nocera, *J. Org. Chem.*, **68**, 4075 (2003).
- 13) Y. Deng, C. J. Chang, and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 410 (2000).
- 14) C. J. Chang, Z. -H. Loh, Y. Deng, and D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **42**, 8262 (2003).
- 15) C. J. Chang, Z. -H. Loh, C. Shi, F. C. Anson, and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10013 (2004).
- 16) Z. -H. Loh, S. E. Miller, C. J. Chang, S. D. Carpenter, and D. G. Nocera, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 11700 (2002).
- 17) C. J. Chang, E. A. Barker, B. J. Pistorio, Y. Deng, Z. -H. Loh, and D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **41**, 3102 (2002).
- 18) J. M. Hodgkiss, C. J. Chang, B. J. Pistorio, and D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, **42**, 8270 (2003).
- 19) B. J. Pistorio, C. J. Chang, and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7884 (2002).
- 20) K. Oyaizu and M. Yuasa, *Electrochemistry*, **73**, 1060 (2005) [in Japanese].
- 21) M. Yuasa, A. Yamaguchi, H. Itsuki, K. Tanaka, M. Yamamoto, and K. Oyaizu, *Chem. Mater.*, **17**, 4278 (2005).
- 22) I. T. Bae, D. A. Tryk, and D. A. Scherson, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4114 (1998).
- 23) H. Schulenburg, S. Stankov, V. Schünemann, J. Radnik, I. Dorbandt, S. Fiechter, P. Bogdanoff, and H. Tributsch, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9034 (2003).
- 24) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications 2nd Edition*, Wiley, New York (2001).
- 25) M. Yuasa, K. Oyaizu, A. Yamaguchi, and M. Kuwakado, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 11128 (2004).
- 26) J. C. Fuggle and N. Mårtensson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **21**, 275 (1980).
- 27) A. L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, and J. A. R. van Veen, *Electrochim. Acta*, **39**, 1641 (1994).
- 28) J. P. Collman and K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7847, (1986).