

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月21日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03857

研究課題名(和文) バイオミメティックで拓く燃料電池用非貴金属カーボン電極触媒の開発

研究課題名(英文) Development of non-precious metal carbon electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cell by biomimetic approaches

研究代表者

小野田 晃 (Onoda, Akira)

大阪大学・工学研究科 准教授

研究者番号：60366424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、燃料電池カソードでの酸素還元電極材料として、非貴金属活性点を組み込んだ含窒素カーボン電極触媒の開発を実施した。非貴金属原料に芳香環拡張型金属 salen 錯体を活用する新手法により、触媒活性点の設計技術を高め、高活性・高耐久性を実現した非貴金属カーボン電極材料の調製と酸素還元反応における触媒活性評価を行った。鉄 salen 錯体を含む原料を、バルカンX、ケツジャンブラック等のカーボン担体と混合した上で、焼成、酸洗浄により触媒を調製した。触媒活性の評価と同定の結果、芳香環を拡張したプリカーサーを使用した際に、効率的に Fe-N 活性点が形成され、4電子還元反応が効率的に進行していることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー・環境問題の克服が世界的に求められる中、固体高分子型燃料電池は、高効率なエネルギー変換を実現する技術として最も期待されている。しかし、カソードでの酸素から水への4電子還元を伴う酸素還元反応の高活性かつ安価な電極触媒の開発が依然としてボトルネックとなっている。特に現状の白金の電極材料はコストと供給量の点で問題があり、非貴金属材料を基盤とした高効率かつ高い耐久性を兼ね備えたカソード電極材料の開発が強く望まれている。本研究成果は、非貴金属カーボン触媒の活性点をより精密に構築し、高性能な燃料電池触媒の開発に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：As an alternative for a platinum-free fuel cell cathode catalyst, nitrogen-containing carbon electrode catalysts for an oxygen reduction reaction (ORR) were developed by using metal complexes with expanded salen ligands. The strategy improves tenability of the generation of the Fe-N active sites. The catalyst were prepared by pyrolysis of a carbon support immersed with a series of Fe(salen) complexes with a -expanded ligand as metal and nitrogen sources. Linear sweep voltammogram shows that the onset potential for ORR was positively shifted in the case of the carbon catalyst prepared from the expanded Fe(salen) complex relative to ones prepared from simple Fe(salen) complex. The result suggests that tuning the ligand frameworks of Fe(salen) complexes have a significant impact on the ORR activity of the carbon catalysts.

研究分野：錯体化学、生物無機化学

キーワード：燃料電池 酸素還元反応 カソード電極 非貴金属触媒

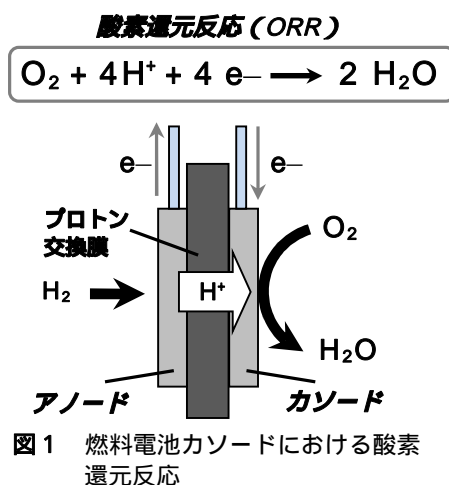
## 1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境問題の克服に向けて高いエネルギー変換効率の実現が期待される技術が固体高分子型燃料電池 (PEFC) であり、ボトルネックとなるカソードでの4電子還元を伴う酸素還元反応 (ORR) に照準に絞り、高活性な電極触媒の開発が国内外で精力的に行われている。すでに実用化されている高価な白金触媒の代替材料として、カーボン材料や非貴金属触媒が次の重要なターゲットとなっている。古くは1964年に含窒素 N4 環状化合物であるフタロシアニンの金属錯体が、耐久性は低いものの ORR 活性を持つことが報告された (R. Jasinski, *Nature*, 1964)。その後、カーボン材料を担体として、金属原料と窒素原料を添加して高温焼成することにより、グラファイト状表面に金属あるいは窒素が取り込まれたカーボン触媒 (M/N/C 触媒) へと変換することが可能であり、酸性条件での ORR 反応における耐久性を付与可能であることが見出された。国内では活性のカーボンナノシェルの研究 (J. Ozaki, *Carbon*, 2012) や、海外では炭素担体材料や含窒素グラファイト原料の選択により、触媒活性が大きく向上することが報告されているが (M. Lefèvre, *Science*, 2009, P. Zelenay, *Nat. Commun.*, 2013)、燃料電池車のコストダウンに向けて M/N/C 触媒のさらなる性能向上は喫緊の課題であり、その解決が強く望まれている。

## 2. 研究の目的

固体高分子型燃料電池は、高効率なエネルギー変換を実現する技術として最も期待されているが、カソードでの酸素から水への4電子還元を伴う酸素還元反応の高活性かつ安価な電極触媒の開発が依然としてボトルネックとなっている。特に白金の電極材料はコストと供給量の点で問題があり、非貴金属材料を基盤とした高効率かつ高い耐久性を兼ね備えたカソード電極材料の開発が精力的に進められている。本研究では、高効率に酸素還元反応を触媒している生体の金属酵素の金属中心を規範とし、非貴金属活性点を組み込んだ含窒素カーボン電極触媒の開発を実施した。原料となる金属錯体の配位子骨格が、焼成後の触媒活性点の形成に極めて重要であるという独自に見出した知見を踏まえて、錯体化学の観点から触媒活性点をプレオーガナイズする新手法で、高活性・高耐久性を実現した非貴金属カーボン電極材料の創製に挑戦した。

具体的には、単一あるいは異種の非貴金属原料を、予め活性点のプリカーサーを調製する。その後、この含窒素カーボンの原料を担体表面に分散固定化して複合体を焼成することにより、目的の金属反応点をプレオーガナイズし、効率的に導入した電極材料へと導く。従来のカソード材料作製法とは異なる新たな試みであり、これらの戦略により精緻な非貴金属 ORR 活性点の構築と触媒活性向上を達成することを本研究の目的である。



## 3. 研究の方法

$\pi$  拡張型鉄サレン錯体を前駆体とする Fe/Xsal/C 触媒を次の手順により調製した。鉄サレン錯体 (Fe(Salen)Cl) の他に芳香環を拡張した 5 種類の鉄サレン錯体類縁体 (Fe(Xsal)Cl)、Fe(Saloph)Cl, *N,N'*-bis(1-hydroxy-2-naphthylidene)ethylene diaminoiron(III) chloride (Fe(1NAED)Cl), *N,N'*-bis(1-hydroxy-2-naphthylidene)-1,2-phenylenediaminoiron(III) chloride (Fe(1NAPD)Cl), *N,N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthylidene)-ethylenedi-aminoiron(III) chloride Fe(2NAED)Cl, 及び *N,N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthylidene)-1,2-phenylenediaminoiron(III) chloride (Fe(2NAPD)Cl) を合成した (図2)。微分熱重量測定-示差熱文責 (TG-DTA) 測定により、炭素骨格に芳香環を導入した鉄サレン錯体は、分解温度が高いことが示された。最も芳香環を拡張した Fe(2NAPD)Cl の分解温度 ( $T_D$ : 417 °C) は Fe(Salen)Cl の分解温度 ( $T_D$ : 333 °C) に比べ、80 °C 上昇した。合成した鉄錯体 (84  $\mu\text{mol}$ ) を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶かし、カーボン担体、Vulcan XC-72R (30 mg) と混合後、溶媒を除去することで触媒前駆体を得た。得られた触媒前駆体を窒素気流下、1000 °C で焼成を行った。その後、80 °C の油浴中、0.5 M 硫酸で洗浄、及び、乾燥させることで Fe/Xsal/C 触媒 (Fe/Xsal@VC)、Fe/Salen@VC、Fe/Saloph@VC、Fe/1NAED@VC、Fe/1NAPD@VC、Fe/2NAED@VC、及び Fe/2NAPD@VC を得た。

## 4. 研究成果

## 鉄サレン錯体を前駆体とする Fe/Xsal/C 触媒の同定

各種鉄サレン錯体を前駆体に調製した Fe/Xsal/C 触媒について、元素分析及び ICP 発光分光分析により評価した結果、それぞれ 0.5–0.8 wt% の窒素及び 0.4–1.3 wt% の鉄を含むことが分かった。ラマン測定から、すべての Fe/Xsal/C 触媒は欠陥構造から由来する Dバンドとグラファイト構造から由来する Gバンドを有することを確認した。それぞれのピーク強度比 ( $I_D/I_G$ ) を計算したところ、すべての Fe/Xsal/C 触媒において 1.1 であることから、すべての Fe/Xsal/C 触媒の炭素構造はアモルファス構造であることが示唆された。X 線回折測定 (XRD) 測定においても  $26.0^\circ$  及び  $44.0^\circ$  のピーク強度比が 3.5–4.0 であることから、ラマン測定と同様にすべての Fe/Xsal/C 触媒の炭素構造はアモルファス構造であることが示唆された。

さらに、XRD では Fe/Xsal/C 触媒が酸化鉄及び鉄カーバイド種を含むことを確認した。参照強度比法を用いてピーク強度から鉄種の定量を行った結果、酸化鉄の割合は 2% 以下であり、Fe/Xsal/C 触媒には主に鉄カーバイド種が含まれていることが示唆された。透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定により、Fe/Xsal/C 触媒中に含まれる鉄種の観察したところ、鉄種の凝集は確認できず、Fe/Xsal/C 触媒中の鉄種は分散して存在することが判明した。また、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) マッピングにおいても同様に鉄種が分散していることが確認された。

Fe/Xsal/C 触媒中に含まれる鉄の化学種と配位構造についてより詳しく調べるために X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。得られた Fe/Xsal/C 触媒のスペクトルを他のサンプル (金属 Fe、FeO、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3C$ ) と比較した結果、金属 Fe、FeO 及び  $Fe_2O_3$  のスペクトルとは明らかに形状が異なり、 $Fe_3C$  のスペクトルの形状と類似していた。また Fe/Xsal/C 触媒それぞれのスペクトルの形状は大きな変化ないことから、Fe/Xsal/C 触媒に含まれる鉄成分は主に鉄カーバイド種として存在することが示唆された。また FT-EXAFS により、Fe/Xsal/C 触媒中の鉄原子の周囲環境を調べた。 $Fe_3C$  の第一配位圏 Fe–Fe 結合距離は約 2.5–2.7 Å であり、第二配位圏 Fe–Fe 結合距離は約 4.0 Å である。一方、Fe/Xsal/C 触媒は 2.1 Å 付近に強いピークがあり、4.0 Å 付近にはピークがない。このことから Fe/Xsal/C 触媒中に含まれる  $Fe_3C$  はサブナノクラスターとして存在していることが示唆される。また、2.1 Å 以下のピークは Fe–C 結合、また Fe–N 結合に帰属される。これらのことから Fe/Xsal/C 触媒中に含まれる鉄は広く分散し、また Fe–N<sub>x</sub> 構造を形成していることが考えられる。

X 線光電子スペクトル (XPS) 測定により Fe/Xsal/C 触媒中に含まれる窒素の化学状態を決定した。得られた N1s 軌道のスペクトルをピリジン窒素 (398.0–399.4 eV)、ピロール窒素 (399.5–400.4 eV)、グラファイト様窒素 (400.5–402.0 eV)、及び、酸化窒素 (> 402.0 eV) に帰属した。その結果、芳香環が拡張された鉄サレン錯体を前駆体に用いた Fe/N/C 触媒では、鉄イオンに配位し得るピリジニック窒素の含有率が増えることが確認された (Fe/Salen@VC : 11.8%、Fe/Saloph@VC : 12.5%、Fe/1NAED@VC : 20.4%、Fe/1NAPD@VC : 18.9%、Fe/2NAED@VC : 22.1%、Fe/2NAPD@VC : 24.9%)。

## 鉄サレン錯体を前駆体とする Fe/Xsal/C 触媒の酸素還元活性評価

回転リング電極 (RDE) 測定により Fe/Xsal/C 触媒の ORR 活性を評価した。酸素飽和下、0.1M HClO<sub>4</sub> 水溶液中で測定を行ったところすべての Fe/Xsal/C 触媒において触媒電流を観測した。これより、鉄サレン錯体を前駆体とする Fe/Xsal/C 触媒が酸素還元能を有することが示された。Fe/Xsal/C 触媒それぞれの触媒電流が流れた電位 (オンセット電位) を比較したところ、鉄サレン錯体を前駆体とする Fe/Salen@VC において 0.77 V (vs. RHE) であるのに対し、前駆体の芳

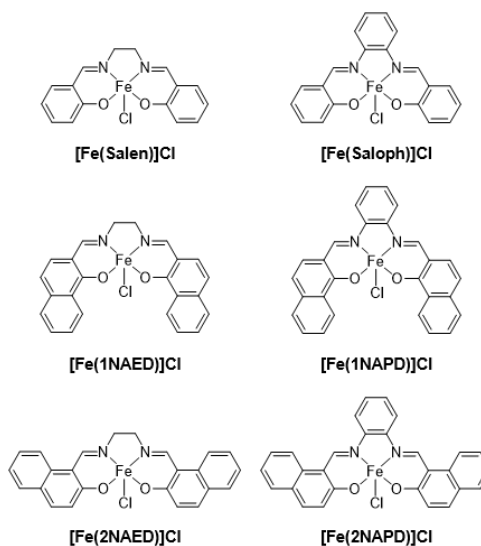


図2 燃料電池カソードにおける酸素還元反応

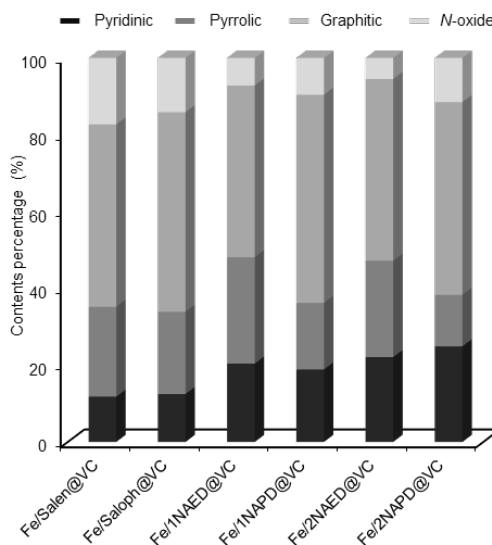


図3 Fe/Xsal/C 触媒に含まれる N 成分の化学構造

香環を拡張に従い向上し、Fe/2NAPD@VC では 0.82 V まで向上した ( 図 4 )。また Koutecky-Levich プロットから算出した還元電子数も Fe/Salen@VC の 3.0 から Fe/2NAPD@VC の 3.6 に向上し、より 4 電子還元を優先的に促すことが判明した。

## まとめ

本研究では、高活性非貴金属酸素還元触媒の開発をめざし、鉄サレン錯体の配位子骨格に芳香環を導入した $\pi$ 拡張型鉄サレン錯体を触媒前駆体とした Fe/Xsal/C 触媒を調製した。より拡張した芳香環を導入した触媒前駆体を用いて調製したカーボン触媒は、単純な Fe サレン錯体で調製した触媒に比べ、そのオンセット電位が 50 mV 正側にシフトすること、また、還元電子数が 4 電子に近づき ORR 活性が向上することを見出した。さらに、触媒前駆体に芳香環拡張型配位子を含む Fe と Cu 錯体を前駆体に用いた場合には、最も高いオンセット電位、ならびに還元電子数を示し、さらに優れた ORR 触媒を調製可能であることも見出した。以上、本研究では、触媒前駆体の金属錯体の配位子骨格を系統的に探索することによって、調製後の非貴金属 M/N/C 触媒の触媒活性を向上させる手法を確立した。酸素還元反応に加えて酸素発生反応のための触媒開発においても、同様のアプローチが有効であることを明らかにしており、本研究成果は非貴金属カーボン触媒の開発のための重要な指針を与えるものである。

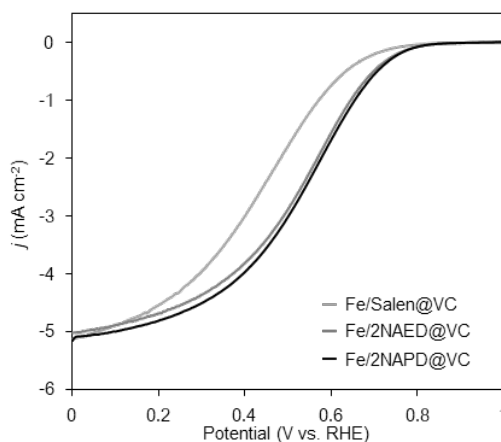


図4 非貴金属カーボン触媒による酸素還元反応の分極曲線 (酸素飽和 0.1 M HClO<sub>4</sub>、2000 rpm)

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

“Bimetallic M/N/C Catalysts Prepared from  $\pi$ -Expanded Metal Salen Precursors toward an Efficient Oxygen Reduction Reaction”

A. Onoda,\* Y. Tanaka, K. Matsumoto, M. Ito, T. Sakata, H. Yasuda, T. Hayashi\*

*RSC Adv.*, 8, 2892–2899. (2018). 査読有り

DOI: 10.1039/c7ra12657c.

“Nonprecious-metal Fe/N/C Catalysts Prepared from  $\pi$ -Expanded Fe Salen Precursors toward an Efficient Oxygen Reduction Reaction”

Y. Tanaka, A. Onoda,\* S. Okuoka, T. Kitano, K. Matsumoto, T. Sakata, H. Yasuda, T. Hayashi\*

*ChemCatChem*, 9, 743–750. (2018). **Front Cover**. 査読有り

DOI: 10.1002/cctc.201701629.

〔学会発表〕(計 7 件)

含窒素カーボンエッジに Fe 配位構造を有する Fe/N/C 燃料電池カソード触媒の調製と酸素還元活性評価

田中雄大、小野田晃、林高史、錯体化学会第 67 回討論会、2017/9/17

芳香環拡張型含窒素前駆体を用いた Fe/N/C 燃料電池カソード触媒の酸素還元活性評価

松元香樹、田中雄大、小野田晃、林高史

第 34 回合同シンポジウム (第 84 回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会、第 104 回計測自動制御学会力学量計測部会)、2016/6/23

芳香環拡張型鉄錯体を前駆体とした燃料電池用非貴金属カーボン触媒の酸素還元活性評価

田中雄大、小野田晃、林高史、第 5 回 JACI/GSC シンポジウム、2016/6/3

含窒素カーボンエッジに Fe 配位構造を有する Fe/N/C 燃料電池カソード触媒の調製と酸素還元活性評価

松元香樹、田中雄大、小野田晃、林高史、錯体化学会第 67 回討論会、

Cu サレン錯体を前駆体とする燃料電池用カーボン触媒の作製と酸素還元活性評価

伊藤実、田中雄大、小野田晃、林高史、日本化学会第 96 春季年会、京田辺市、2016/3/24

Oxygen Reduction Reaction Activity of Fuel Cell Cathode Catalyst Prepared from Cu Salen Complexes、Minoru Ito, Yuta Tanaka, Akira Onoda, Takashi Hayashi、Japan-Taiwan Bilateral Workshp on Nano-Science、吹田市、2015/11/13

Cu サレン錯体を前駆体とする燃料電池カソード触媒の調製と活性評価

伊藤実、田中雄大、小野田晃、林高史、錯体化学会第 65 回討論会、奈良市、2015/09/21

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：含窒素多環式化合物

発明者：林高史、小野田晃、松元香樹、郷田隼、小野博信、北野友之

権利者：国立大学法人大阪大学、株式会社日本触媒

種類：特許

番号：特願 2017-178162

出願年：2017

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~hayashiken/index.html>

## 6 . 研究組織

### (1)研究協力者

研究協力者氏名：林 高史

ローマ字氏名：Takashi Hayashi

研究協力者氏名：田中 雄大

ローマ字氏名：Yuta Tanaka

研究協力者氏名：伊藤 実

ローマ字氏名：Minoru Ito