

令和 3 年 5 月 28 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22202

研究課題名(和文)カーボンエッジ配位化学に立脚した非貴金属カーボン電極触媒の開拓

研究課題名(英文)Development of Non-precious Metal Carbon Catalysts on the Basis of Coordination Chemistry on the Edge of Carbon Materials

研究代表者

小野田 晃(Onoda, Akira)

北海道大学・地球環境科学研究所・教授

研究者番号：60366424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電気化学的酸素還元のための非貴金属電極触媒となるFe/N/C触媒を高活性化するために、Fe-Nx活性点の精密な構築手法を開拓した。具体的には、平面的に縮環するように並んだ芳香環が焼成時に優先的に酸化され、熱的に安定なグラフェン構造を構築する性質を利用した。2,3-ビスピリジルトリフェニレン構造を有するモノマーからボトムアップ合成により調製されるポリマーを前駆体に利用し、含窒素グラフェンナノリボン構造上にFe-Nx活性点をもつFe/N/C触媒を調製した。この触媒の構造同定を行うとともに、高い酸素還元反応活性を示すことを電気化学的手法により明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体高分子形燃料電池は、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であり、白金電極材料に代わる非貴金属材料を基盤とした高効率かつ高耐久性を兼ね備えたカソード電極材料の開発が望まれている。本研究では、高電導性・高耐久性を兼ね備えたグラフェン材料に、酸素還元を触媒する精密な金属活性点を組み込んだ非貴金属カーボン電極触媒の開発に取り組んだ基礎研究として意義がある。

研究成果の概要(英文)：Pyrolytically-prepared iron and nitrogen co-doped carbon (Fe/N/C) catalysts are promising non-precious metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in fuel cell applications. Fabrication of the Fe/N/C catalysts with Fe-Nx active sites having precise structures is now required. We developed a strategy for thermally-controlled construction of the Fe-Nx structure in Fe/N/C catalysts by applying a bottom-up synthetic methodology based on an N-doped graphene nanoribbon (N-GNR). The preorganized aromatic rings within the precursors assist graphitization during generation of the N-GNR structure with iron-coordinating sites. The Fe/N/C catalyst prepared from the N-GNR precursor, iron ion, and the carbon support provides a high onset potential and promotes efficient four-electron ORR.

研究分野：錯体化学、材料化学

キーワード：固体高分子形燃料電池 非貴金属カーボン電極触媒 酸素還元反応 カーボン材料 ジアザヘキサベンゾクロネン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池は、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。燃料電池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には、すでに高活性な白金系触媒が使用されているが、白金触媒は高価かつ稀少であるため、代替となる非貴金属触媒が重要となる<sup>1</sup>。なかでも、鉄および含窒素化合物をカーボンに担持し、焼成を介して調製される Fe/N/C 触媒は高い酸素還元触媒能を持つことで注目されており、より高活性な Fe/N/C 触媒が精力的に研究されている。Fe/N/C 触媒のさらなる酸素還元活性向上には、活性点を精密かつ均質に構築することが重要である。Dodeletらによって、酸素還元活性点として(Fe-N<sub>x</sub>)構造が提唱されているが<sup>2</sup>、触媒調製時の焼成処理をへて、触媒活性点の化学構造を設計通りに精密に制御することは困難であり、目的の活性点をより精密かつ高い生成率で構築する手法が求められている (Figure 1)。

### 2. 研究の目的

本研究では、電気化学的酸素還元反応のための非貴金属電極触媒となる Fe/N/C 触媒を高活性化するために、Fe-N<sub>x</sub> 活性点の精密な構築手法の開拓を目指した。これまでに我々は、精密な活性点の構築を指向し、焼成時に進行する前駆体のグラファイト化に着目した触媒調製法を報告した<sup>3,4</sup>。即ち、Fe サレン錯体を前駆体とした触媒調製において、サレン配位子に芳香環を多数導入した Fe 錯体を前駆体に用いると、熱安定性の向上によって、Fe-N<sub>x</sub> 活性点の生成率が向上、これに伴って触媒活性も向上することを見出した。本研究では、特に規則的に芳香環が配列した π 拡張型前駆体を新たに設計して、新たな触媒の作製に着手した。具体的には、平面的に縮環するように並んだ芳香環が焼成時に優先的に酸化され、熱的に安定なグラフェン構造を構築する性質を利用し、焼成時の縮環による化学構造変化を前駆体の分子内で制御することにより、活性点およびその周辺環境の精密な構築を目指した (Figure 2)。以上のアプローチにより、焼成による Fe/N/C 触媒の調製において、カーボンエッジに存在する活性点を精密に構築することを狙った。金属錯体とグラフェン骨格を巨大 π 拡張構造に組み込む形で融合し、精緻な構造と高い活性を達成する新規電極触媒を開発する点に特徴がある。配位構造を制御した金属錯体と、高い電導性をもつグラフェン構造を、精密に組み上げることにより、活性部位と電極との電子移動を飛躍的に向上することが期待される。

### 3. 研究の方法

π 拡張型前駆体として、トリフェニレン骨格の 2、3 位に鉄イオンと配位構造を形成するピリジン環を導入した化合物 1、キノリン環を導入した化合物 2、配位部位の環境が異なる類縁体 3、4、非含窒素の参照化合物 5、および 1 を重合化した化合物 6 を設計した (Figure 3)。化合物 1-5 は Diels-Alder 反応によるトリフェニレン骨格の形成時に、異なる芳香族化合物を有するアルキンを原料に用いることで合成した。また、1 のプロモ化体を Ullmann カップリングにより重合

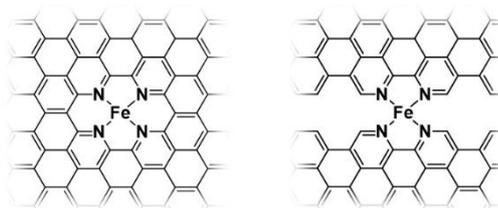


Figure 1. Proposed active site structures of Fe/N/C catalysts.

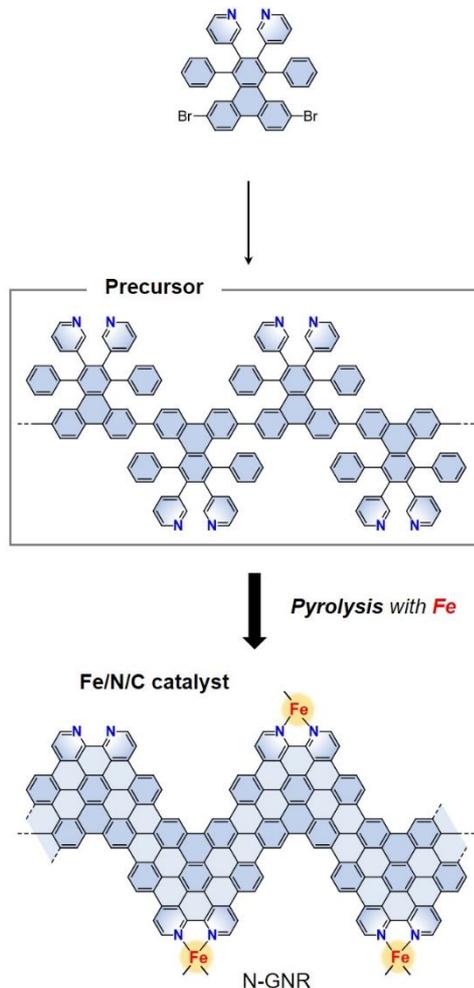


Figure 2. The strategy for the construction of the Fe-N<sub>x</sub> active sites in the Fe/N/C catalyst via a thermally controlled annulation reaction of the N-GNR precursor during pyrolysis.

化することで **6** を得た。化合物 **1-6** を、鉄原料と混合後、カーボン担体 (VC) に吸着させ、窒素気流下、1000 °C で焼成した。焼成後の試料を硫酸洗浄し、Fe/N/C 触媒 (Fe/1@VC-Fe/6@VC) を得た。

#### 4. 研究成果

調製した Fe/N/C 触媒の ORR 活性を回転リングディスク電極法 (RRDE) により測定した (Figure 4)。ORR 活性は  $E_{\text{onset}}$  (触媒電流の流れ始める電位) と  $j$  (触媒電流値) から評価した。Fe/3@VC、Fe/5@VC と比較して、化合物 Fe/1@VC、Fe/2@VC、Fe/4@VC では、ORR による触媒電流が顕著に増加して観測された。さらに、前駆体化合物内に鉄とキレート配位可能な部位を有することが、高活性な活性点の生成には重要であることが明らかとなった。特に Fe/1@VC は高い ORR 活性を示した ( $E_{\text{onset}} = 0.86 \text{ V}$ 、 $j_{\text{at } 0.6 \text{ V}} = -2.3 \text{ mA/cm}^2$ )。

この結果を踏まえ、化合物 **1** を単位構造とする重合体 **6** を合成した。重合化により、極端に拡張された  $\pi$  共役系は高い熱耐久性を示す。その結果、焼成時の熱分解が抑制され、より精密かつ効率的な活性点の構築が期待される。活性評価においても、Fe/6@VC はより高い ORR 活性をもつことを見出した ( $E_{\text{onset}} = 0.88 \text{ V}$ 、 $j_{\text{at } 0.6 \text{ V}} = -3.9 \text{ mA/cm}^2$ )。またリング電極の酸化電流から ORR の還元電子数を算出したところ、いずれも選択的に酸素から水への 4 電子還元を触媒することが明らかとなった。

次に Fe/1@VC と Fe/6@VC の X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析を用いて触媒中に含まれる Fe 周辺の配位環境を、X 線光電子分光 (XPS) から窒素の化学結合状態をそれぞれ評価し、化合物 **1** と **6** をそれぞれ前駆体とした場合の活性種 (Fe-N<sub>x</sub> 構造) の生成率を比較した。Fe/1@VC と Fe/6@VC の EXAFS 解析結果を Figure 5 に示す。また、Fe-N 結合、Fe-Fe 結合の比較のために FeTPP と Fe フォイルも合わせて測定した。Fe/6@VC は、Fe/1@VC と比較して、Fe-N 結合に帰属されるピークが顕著に検出された。Fe/1@VC と Fe/6@VC に含まれる 4 種の化学結合状態の窒素 (Fe-N、ピリジニック-N、グラフィティック-N、N-オキッド) の存在比を XPS の結果より算出した。鉄に配位した窒素 (Fe-N) の割合は Fe/1@VC では 11.6% であるのに対して、Fe/6@VC では 31.6% に増加した。以上より、前駆体の  $\pi$  共役系を拡張することにより、焼成時における Fe-N<sub>x</sub> 構造の生成確率が向上することが判明した。

さらに、本触媒調製の鍵となる、焼成時の化合物 **6** の化学構造変化を、カーボン担体を使用しない触媒調製法を適用することによって追跡した。具体的には、酸化マグネシウムを担体として使用し、焼成後、酸処理によって担体を除去することで、化合物 **6** と鉄のみを構成要素とする触媒 (Fe/6@MgO) を異なる焼成温度で調製した。触媒の ORR 活性評価、元素分析、XPS 測定により、温度上昇に伴う化合物 **6** の化学構造変化と ORR 活性の関係を調べた。異なる焼成温度で調製した Fe/6@MgO の炭素に対する水素のモル比

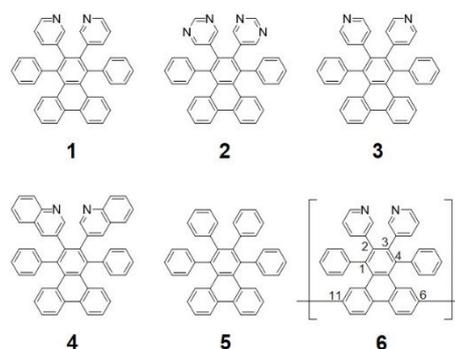


Figure 3. Chemical structure of precursors.

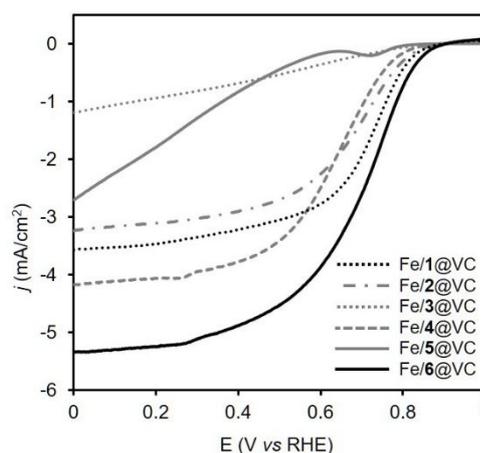


Figure 4. ORR polarization curves in an O<sub>2</sub>-saturated 0.1 M HClO<sub>4</sub> solution at 5 mV·s<sup>-1</sup> with 2000 rpm.

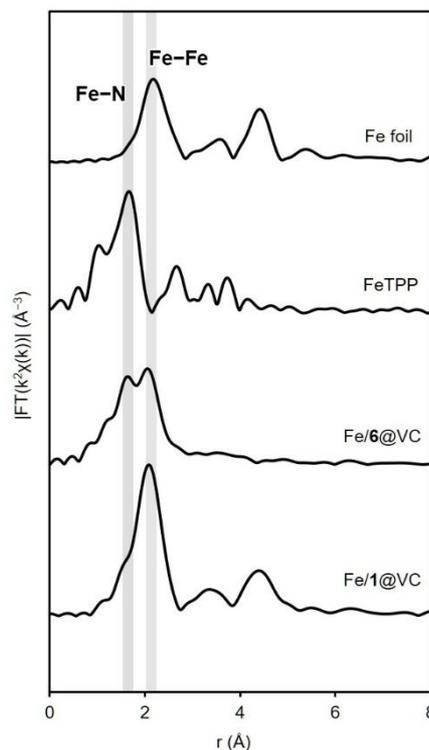


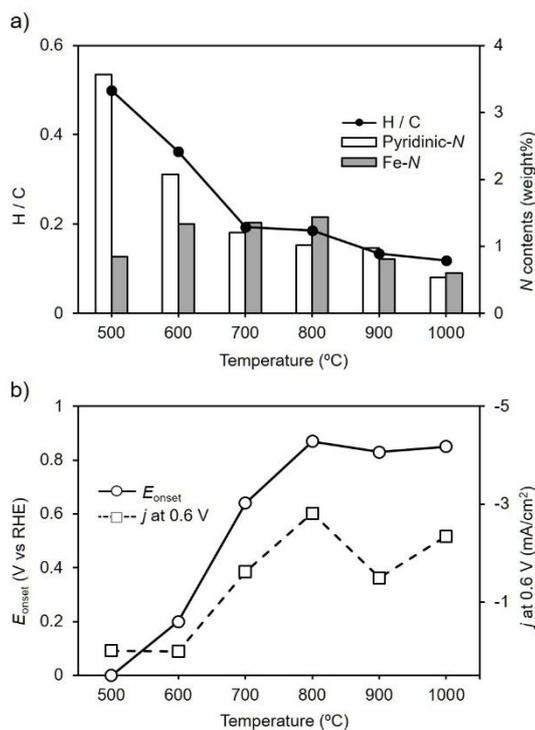
Figure 5. FT-EXAFS spectra of Fe/1@VC, Fe/6@VC, Fe foil and FeTPP (TPP = tetraphenylporphyrin).

(H/C)、および、Fe-N、ピリジニック-Nの重量比の推移を Figure 6a に示す。H/Cの減少より化合物 6 の縮環が進行していることが示された。さらに、ピリジニック-N の重量比が減少する一方、Fe-N は増加し、800 °C で  $E_{\text{onset}}$  値が最大となることが明らかとなった。以上の結果は、化合物 6 の縮環に伴って、鉄との配位構造がグラフェン構造のエッジに生成されたことを示唆する。焼成温度ごとの ORR 活性を評価した結果、焼成温度 800 °C の Fe/6@MgO では  $E_{\text{onset}}$  の正側シフトと  $j$  の増加が観測された。この挙動と、前駆体の縮環に付随して起こる Fe-N<sub>x</sub> 構造の構築には明らかな相関がみられた (Figure 6b)。以上の結果から、焼成時における化合物 6 の縮環による化学構造変化が、Fe-N<sub>x</sub> 構造の構築を促し、触媒の ORR 活性向上に寄与することを実験的に実証した。

以上、本研究では、焼成時の熱による前駆体の構造変化の過程を考慮の上で設計した  $\pi$  拡張型化合物 6 を前駆体に用いて、含窒素グラフェンナノリボンのエッジに Fe-N<sub>x</sub> 活性点を生成することに成功した<sup>5</sup>。前駆体の高い熱安定性と、焼成時の縮環反応の制御により、Fe-N<sub>x</sub> 活性点の生成率を高め、Fe/N/C 触媒の ORR 活性の向上を達成した。本触媒調製法は前駆体の単位構造を合成的に変換することが可能であり、金属種との組み合わせにより、多様な反応への応用が期待される。

## References

- 1) Jahnke H, Schönborn M, Zimmermann G., *Top. Curr. Chem.*, **1976**, 61, 133–181.
- 2) Lefèvre M, Proietti E, Jaouen F, Dodelet JP., *Science*, **2009**, 324, 71–74.
- 3) Y. Tanaka, A. Onoda, S. Okuoka, T. Kitano, K. Matsumoto, T. Sakata, H. Yasuda, T. Hayashi, *ChemCatCem*, **2018**, 10, 743–750.
- 4) A. Onoda, Y. Tanaka, K. Matsumoto, M. Ito, T. Sakata, H. Yasuda, T. Hayashi, *RSC Adv.* **2018**, 8, 2892–2899
- 5) K. Matsumoto, A. Onoda, T. Kitano, T. Sakata, H. Yasuda, S. Campidelli, T. Hayashi *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 15101–15112.



**Figure 6.** (a) The ratio of hydrogen per carbon and nitrogen contents, and (b) electrochemical ORR performance of the Fe/6@MgO catalysts pyrolyzed at different temperatures.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsumoto Koki, Onoda Akira, Kitano Tomoyuki, Sakata Takao, Yasuda Hidehiro, Campidelli Stephane, Hayashi Takashi	4. 巻 13
2. 論文標題 Thermally Controlled Construction of Fe-Nx Active Sites on the Edge of a Graphene Nanoribbon for an Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 15101 ~ 15112
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.0c21321	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Koki Matsumoto, Yosuke Takagi, Akira Onoda, Takashi Hayashi
2. 発表標題 Oxygen Reduction Reaction Activity of Fe/N/C Catalysts Prepared by Pyrolysis of Fe Complexes Containing 1,12-Diazatriphenylene Moieties as a Ligand Structure
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松元 香樹, 小野田 晃, 林 高史
2. 発表標題 含窒素グラフェンナノリボン構造を有するFe/N/C触媒の調製と評価
3. 学会等名 オンライン研究会「錯体化学に基づく分子の構造変換設計と機能制御」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松元 香樹, 小野田 晃, 林 高史
2. 発表標題 1,12-ジアザトリフェニレン骨格を有する鉄錯体を原料としたFe/N/C触媒の調製
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Koki Matsumoto, Akira Onoda, Takashi Hayashi
2. 発表標題 Oxygen Reduction Reaction Activity and Characterization of Fe/N/C Catalysts Prepared by Pyrolysis of Fe Complexes Containing 1,12-Diazatriphenylene as a Ligand Structure
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野田 晃, 松元 香樹, 林 高史
2. 発表標題 カーボンエッジ配位化学に立脚した非貴金属電極触媒の創製
3. 学会等名 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 大阪大学ナノテクノロジー設備供用拠点 微細構造解析プラットフォーム 2020年度 第1回地域セミナー(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Koki Matsumoto, Akira Onoda, Takashi Hayashi
2. 発表標題 Electrocatalytic Activity of Non-precious Metal Carbon Catalysts Prepared from N- or S-containing Expanded Precursors
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koki Matsumoto, Yosuke Takagi, Akira Onoda, Takashi Hayashi
2. 発表標題 Oxygen Reduction Reaction Activity of Fe/N/C Catalysts Prepared by Pyrolysis of Fe Complexes Containing 1,12-Diazatriphenylene Moieties as a Ligand Structure
3. 学会等名 The 100th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koki Matsumoto, Akira Onoda, Takashi Hayashi
2. 発表標題 Oxygen Reduction Reaction Activity of Fe/N/C Catalysts with Precisely Constructed Active Site Structure
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属複合体、含窒素多環式化合物、焼成体及びその製造方法、酸素還元触媒、酸素発生触媒、及び、水素発生触媒	発明者 林 高史、小野田 晃、松元 香樹、郷田 隼、米原 宏司	権利者 国立大学法人大阪大学、株式会社日本触媒
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-037053	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

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

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------