

(様式第5号)

## X線吸収分光を利用したカーボン系単原子金属触媒の微細構造の 解明

Study on the fine structure of single metal catalyst loaded on carbon by X-ray  
absorption spectroscopy

荻原 直希、永坂 心

Naoki Ogiwara, Cocoro A. Nagasaka

東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻

Department of Basic Science, School of Arts and Sciences, The University of  
Tokyo

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

酸素生成反応（OER）に対して高い触媒活性を有するカーボン担持された Fe 触媒の X線吸収測定を行うことにより、Fe 元素近傍の局所構造の解明を試みた。その結果、測定試料において第二近接以降に明確な規則性が観測されず、Fe が単原子触媒として存在する可能性が示唆された。

#### (English)

We have found that a carbon-supported Fe catalyst showed high catalytic activity for oxygen evolution reaction (OER). In this study, we collected X-ray absorption spectra for the catalyst to clarify the local structure around the Fe elements. The obtained spectra indicated that the catalyst had no clear order outside of the first proximity atoms, suggesting that the Fe elements exist as a single-atom state in the catalyst.

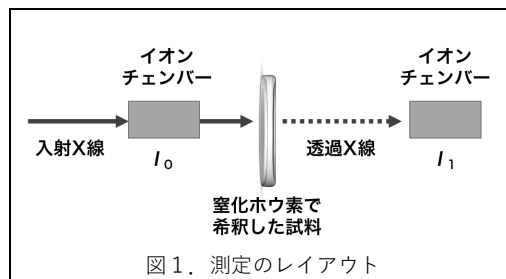
### 2. 背景と目的

地球上に豊富に存在する水の電気分解により水素を製造する技術の確立は、水素社会の実現において急務な課題となっている。現在、この技術のボトルネックとなっているのが酸素生成反応（OER）であり、この反応を促進させる触媒材料の開発が盛んである。これまでに、ルテニウム（Ru）やイリジウム（Ir）等の貴金属が高効率で OER を促進することが報告されているが、持続可能性・低コスト化の観点から貴金属フリーな触媒材料の探索が進められている。

このような背景から、申請者らは遷移金属を構成元素とした OER 触媒の開発を行ってきた。これまでに遷移金属として Co や Ni を含む多孔性金属錯体（MOF）は高性能な OER 触媒として機能することを見出してきたが、MOF の電気伝導性の低さゆえに、電流密度は乏しいという課題があった。そこで、MOF に伝導性を付与するために、MOF を焼成し、MOF の有機部位を導電性カーボンへと変換を行った。合成されたカーボン担持された単原子触媒は高い導電性を有し、焼成前の MOF と比較して、高い触媒機能を示すことがわかった。しかし、そのナノレベルの構造についての知見は未だ得られていない。本実験課題により、X線吸収測定を行うことで、遷移金属まわりの局所構造の解明を試みた。

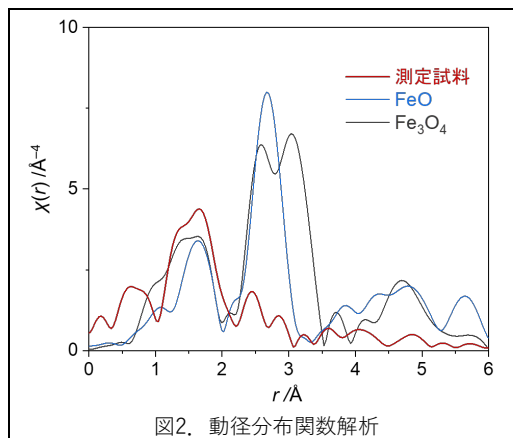
### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定対象とするカーボン担持されたFe触媒を窒化ホウ素と乳鉢を用いて固相混合し、適切な濃度に希釈した。希釈した試料をペレット成型し、フィルム封入したものを測定試料に用いた。図1に示すように、X線光源上流から、イオンチェンバー(I<sub>0</sub>用)、測定試料、もう一台のイオンチェンバー(I<sub>1</sub>用)と配置して、測定系を組んだ。透過法を用いて、FeのK端のX線吸収測定を行い、XAFSスペクトルを得た。実験結果の解析はAthenaを用いて行った。



### 4. 実験結果と考察

図2に測定試料のEXAFS領域のスペクトルのフーリエ変換 (フーリエ変換の範囲:  $k = 3 \sim 12$ ) によって得られた動径分布関数解析の結果を示す。参照試料であるFeOおよびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は $r = 1 \sim 2$  Å付近に第一近接のFe-Oおよび $r = 2 \sim 4$  Å付近に第二近接のFe-Feに由来するピークが観測された。その一方で、測定試料であるカーボン担持されたFe触媒においては、 $r = 1 \sim 2$  Å付近に第一近接に起因するピークが観測されるのみで、第二近接領域において明確なピークは観測されなかった。この結果は、測定試料は第二近接以降に明確な規則性を有さないことを示唆しており、測定試料においてFeが単原子触媒として存在するとしても大きな矛盾のない結果であると考えられる。



### 5. 今後の課題

今後の課題としては、Fe周りの配位環境について定量的に理解することが挙げられる。そのためにFEFFによるシミュレーションを行うための適切なモデルを構築し、EXAFSスペクトルのカーブフィッティングを行うことで、Fe周りの配位数および結合距離の見積もりを進めていきたいと考えている。

### 6. 参考文献

- [1] Y. Fan et al., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 1110–1118.
- [2] T. Zhu et al., *Small*, **2020**, 16, 2004526.
- [3] Y. Fan et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 6937–6941.

### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- [1] Y. Shimoyama et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144 (7), 2980–2986.
- [2] N. Ogiwara et al., *Nano Lett.*, **2020**, 20 (1), 426–432.
- [3] N. Ogiwara et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58 (34), 11731–11736.
- [4] Z. Xue et al., *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 5048.
- [5] W. Li et al., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7 (17), 10431–10438

### 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

OER触媒、遷移金属、カーボン

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |                |        |   |    |
|----------------|--------|---|----|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期: | 年 | 月) |