

(様式第5号)

## 木質由来 Fe-N-C 複合材料の Fe K-edge XAFS 測定による構造解析 Structural analysis of wood-derived Fe-N-P-C composites by Fe K-edge XAFS measurement

中安祐太・阿部博弥  
Yuta Nakayasu, Hiroya Abe

東北大学学際科学フロンティア研究所  
Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University

- ※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）

本研究では、木材のおが粉を原料として、水熱炭化法により燃料電池の酸素還元反応（ORR）電極用 Fe-N-C 系材料の作製を行った。その結果、Pt に迫る ORR 活性を得ることが確認された。本実験では、作製された電極触媒の鉄の価数や配位状態を XANES により分析を行った。

#### （English）

In this study, Fe-N-C materials for oxygen reduction reaction (ORR) electrodes of fuel cells were produced by the hydrothermal carbonization method using wood powder as a raw material. As a result, it was confirmed that ORR activity approaching Pt was obtained. In this experiment, the iron valence and coordination state of the prepared electrode catalysts were analyzed by XANES.

### 2. 背景と目的

燃料電池のカソードにおいて、フタロシアニン鉄系電極では Pt の活性を超える酸素還元反応（ORR）触媒活性が報告された<sup>1</sup>。また、Fe, N がドーピングされたカーボン材料は、高活性、高耐久性、低コストの観点から注目されており、Pt に置き換わる ORR 触媒としての可能性が示されている<sup>2</sup>。通常、これらの合成には、工業生産された有機物や、高い比表面積や電気伝導性を得るために、グラフェンやカーボンナノチューブといった石油ピッチを原料とした前駆体が用いられる。一方で、天然バイオマス資源はその豊富さから、潜在的に安価な炭素原料である。特に、日本においては木材のおが粉(SD)や間伐材などの未利用木質バイオマスが豊富であることから、これらの資源の高付加価値利用法の開拓は、林業や環境の両面から期待されている。すなわち、木質バイオマスを ORR 電極として利用できれば、未利用資源の利用拡大と燃料電池の普及の双方に貢献可能であると言える。

本研究では、SD を原料として、水熱炭化法により燃料電池の ORR 電極用 Fe-N-C 系材料の作製を行い、作製された電極触媒の鉄の価数や配位状態を XANES により分析することにより、活性種を特定することを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

#### 試料の合成

本研究では低温・低毒性を志向し、木質バイオマスから ORR 電極触媒材料を合成すべく水熱・不活性ガス炭素化による合成を試みた。オートクレーブ内に  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液中の鉄、メラミン、および SD の重量比が 2:10:10 となるように 100ml の懸濁液を仕込み、250°C で 4 h 水熱処理を行った。その後濾別乾燥させた固体を、温度 800°C または 850 °C、1 h、 $\text{N}_2$  雰囲気化で焼成した。焼成後のサンプルを HCl, 超純水によって洗浄した後、105°C で乾燥させた。このとき、重量比ならびに焼成温度を Fe/N/SD(2:10:10)-HTC-Temp(800 or 850)と表記した。

#### XAFS 測定

水熱炭化後の木質由来 Fe-N-C 系複合材料①、800°Cで焼成後の木質由来 Fe-N-C 系複合材料②、850°Cで焼成後の木質由来 Fe-N-C 系複合材料③をそれぞれ BN で希釈し、錠剤成形を行った。BL11 にて、Fe K-edge の透過法 XAFS 測定による XANES 領域のスペクトルを取得した。比較として、鉄単体と各種鉄酸化物および鉄フタロシアニンのスペクトルも取得した。入射 X 線エネルギー範囲は、Fe K-edge 吸収端領域 (7.1 ~ 7.2 keV 程度) に設定した。

図 1. 本実験に用いられた ORR 触媒合成のための実験条件  
水熱炭化条件

Sample	Fe [g]	Melamine [g]	SD [g]	Temperature [°C]	Time [h]
① Fe/N/SD(2:10:10)-HTC	2	10	10	250	4
水熱炭化後の①に対する $\text{N}_2$ 雰囲気での焼成条件					
② Fe/N/SD(2:10:10)-HTC- $\text{N}_2$ 800				800	1
③ Fe/N/SD(2:10:10)-HTC- $\text{N}_2$ 850				850	1

#### 4. 実験結果と考察

水熱炭化後の木質由来 Fe-N-C 系複合材料① (Fe<sub>HTC</sub>)、800°Cで焼成後の木質由来 Fe-N-C 系複合材料② (Fe<sub>HTC-N2\_800</sub>) の Fe K 吸収端における XANES スペクトルを図 1 に示す。①のスペクトルの形状は、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と似た特徴を得られた。したがって、水熱炭化前後で鉄(III)イオンはほとんど酸化還元をせずに存在することが確認された。

他方、②は、標準サンプルである、Fe 箔、鉄 (II) フタロシアニン、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、および  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のいずれとも特徴とは明らかに異なっていた。一方で、その形状は既報<sup>3</sup>で示された  $\text{Fe}_3\text{C}$  とよく一致していた。さらに、この傾向は、XAFS 測定前に分析された XRD の結果とも一致する。また、850°Cで焼成された③のサンプルも②と同様の結果であった。したがって、本研究で得られる ORR 触媒は、 $\text{Fe}_3\text{C}$  由来の活性であることが示唆された。

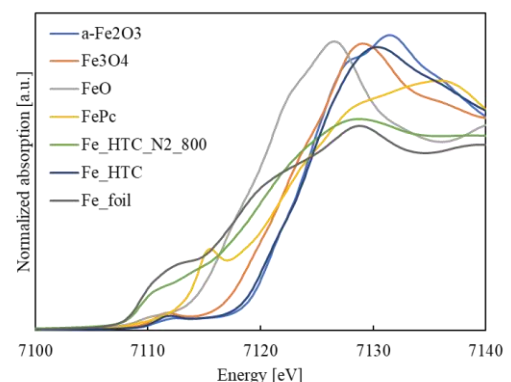


図 1 ①、②およびその他の鉄関連の標準サンプルの XANES スペクトルの測定結果

#### 5. 今後の課題

ORR 知りたいデータについては測定ができた一方で、 $\text{Fe}_3\text{C}$  の標準サンプルを測定していればより説得力のある結果を得られたと考える。今後は、それを再測定するとともに、鉄フタロシアニンの構造に近いサンプルの合成も行っていく必要がある。

#### 6. 参考文献

1. H. Abe *et al.*, *NPG Asia Mater.*, **11**, 57, 2019.
2. R. Zhang *et al.*, *J. Mater. Chem A*, **4**, 12658–12666, 2016.
3. Y. Tanaka *et al.*, *ChemCatChem*, **10**, 1867–3880, 2018.

#### 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. Goto, Y. Nakayasu, H. Abe, Y. Katsuyama, T. Itoh and M. Watanabe, *Philos. Trans. R. Soc. A*, *accepted*.

**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）

ORR, XANES

**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。

**論文（査読付）発表の報告**

**（報告時期： 2021年8月）**