

非白金酸素還元触媒の現状と展望

Progress and Future Challenges in Non-Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction

加藤 優^{*1}・八木一三^{*2}

1. 固体高分子形燃料電池の非白金カソード触媒の現状

固体高分子形燃料電池 (PEFC) のアノードでは水素酸化反応 (HOR: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) が、カソードでは酸素還元反応 (ORR: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) が起こっており、それらを触媒するために Pt 合金電極触媒が用いられている。ORR は HOR に比べて遅く、ORR 触媒の活性が PEFC 性能を支配することが知られている。そのため、ORR 触媒開発が過去数十年に渡り精力的に進められ、その結果、金属の中では最も高い ORR 活性を示す Pt やその合金ナノ粒子をカーボン担体の表面に担持した触媒が ORR 触媒として用いられている^{1), 2)}。それら触媒の ORR 活性と耐久性を向上させるために、最近では、ナノフレームやナノワイヤーといったナノ構造制御や³⁾⁻⁵⁾、メラミン等の有機修飾分子による触媒表面修飾^{6), 7)}などが進められている。Pt は高価かつ希少であるが、現状の燃料電池車 (FCV) においても 1 台 11 g 以上の Pt を含む白金族金属 (PGM) が使用されており、将来的に現状の PGM 使用量で FCV が量産化されたときは PEFC スタックのコストの半分以上は PGM の材料費が占めるという試算がある^{2), 8), 9)}。そのため、Pt を一切用いない非白金 ORR 電極触媒の開発はコストや元素戦略の観点で重要である。

様々な非白金 ORR 電極触媒の中でも近年特に注目を集めているのが、シングルアトム触媒の一種で、金属錯体のような MN_4 配位構造をグラフェンシート面内に有する、金属、窒素ドーパカーボン (M-N-C, M = Fe, Co, Cu *etc.*) 触媒である。M-N-C 触媒の中でも、Fe と N をカーボンにドーパした Fe-N-C 触媒は非白金 ORR 触媒の中でも比較的高い ORR 活性を酸性水溶液中でも示すことから、特に

精力的に研究が進められている。

Fe-N-C 触媒は一般的には鉄、窒素、炭素源となる出発物質の混合物の高温加熱処理 (600 ~ 1000°C) により調製されるため、アモルファス構造である。また、>600°C の加熱条件では無機鉄化学種である FeC_x や $\alpha\text{-Fe}$ 、カーボン被覆 Fe ナノ粒子なども生成し、グラフェンシート面内にある FeN_4 サイトと共存することが知られている。そのため、分光学的に FeN_4 サイトに関する決定的な情報取得が困難であり、未だ FeN_4 サイトの配位環境、鉄の酸化数やスピン状態に関しては議論が続いている。なおカーボン被覆 Fe ナノ粒子と FeN_4 サイトのどちらが Fe-N-C 触媒の主要な ORR 活性サイトであるかという議論が過去 10 年ほど続いたが、現時点では、共に ORR には関与するが、 FeN_4 サイトが主な ORR 活性サイトである¹⁰⁾、というのが研究者での共通認識になりつつある。最近では、カーボン被覆 Fe ナノ粒子は、ORR で副生した過酸化水素 (H_2O_2) をほとんど還元除去せず¹¹⁾、また、膜劣化の原因となる Fe^{2+} の発生源となる^{12), 13)}との報告もあるため、生成物選択性や耐久性の観点で、Fe-N-C 触媒中への選択的 FeN_4 活性サイト構築法の検討も進められている¹⁴⁾。

現時点で提案されている FeN_4 活性サイト構造はいくつかある。1,10-phenanthroline 骨格の 2,9 位がカーボンで連結されたような $\text{FeN}_4\text{C}_{10}$ 構造 (N_4C_{10} は鉄周りの環の構成元素種と数に対応) (図 1a) や、ポルフィリンに似た、ピロール環を含む骨格を有する $\text{FeN}_4\text{C}_{12}$ 構造 (図 1b)¹⁵⁾ が代表的な構造である。また、最近では従来型 $\text{FeN}_4\text{C}_{12}$ サイトとはピロール

^{*1} 北海道大学 大学院地球環境科学研究所 准教授
Email: masaru.kato@ees.hokudai.ac.jp

^{*2} 北海道大学 大学院地球環境科学研究所 教授
Email: iyagi@ees.hokudai.ac.jp

環同士の連結様式が異なり、湾曲した $\text{FeN}_4\text{C}_{12}$ 構造も提案されており (図 1c)¹⁶⁾, Fe-N-C 触媒の活性サイト構造を明らかにするために、合成条件の改良と並行して、得られた触媒の電気化学条件下での *in situ* ^{57}Fe メスバウアー分光測定や X 線吸収分光 (XAS) 測定などが続けられている。

Fe-N-C 触媒開発の課題としては、触媒活性や耐久性の向上はもちろんであるが、 H_2O_2 副生の抑制も挙げられる。ORR で最も理想的な反応である 4 電子 4 プロトン移動反応による水 (H_2O) の生成が進行せず、2 電子 2 プロトン移動反応で完結してしまうことで H_2O_2 が生成する ($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$)。速度論解析により酸性水溶液中では Fe-N-C 触媒は逐次的に O_2 から H_2O_2 を経て H_2O へと還元される (2 + 2) 電子移動過程が支配的であることが明らかとなっているため¹⁷⁾, H_2O_2 の副生は不可避である。Co-N-C 触媒の例にはなるが、電気化学速度論を考慮した ORR 機構の第一原理計算において、酸性水溶液中では O_2 が Co イオンに end-on 様式で配位した後に、1 電子還元およびプロトン付加することで Co-O-OH 中間体が生成し、その後、CoO-OH 結合の開裂に伴う H_2O 生成ではなく、Co-O 開裂による H_2O_2 生成が支配的になる、という結果が報告されている (図 2)¹⁸⁾。これらの報告から Fe-N-C 触媒の FeN_4 活性サイトは、シングルアトム触媒であるが故に、基質である O_2 と 1 点で相互

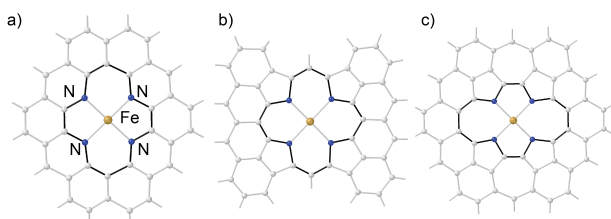


図 1 Fe-N-C 触媒の活性サイトとして提案されている局所構造。a) $\text{FeN}_4\text{C}_{10}$ 構造, b) $\text{FeN}_4\text{C}_{12}$ 構造¹⁵⁾, として新たに提唱されている c) $\text{FeN}_4\text{C}_{12}$ 構造¹⁶⁾。

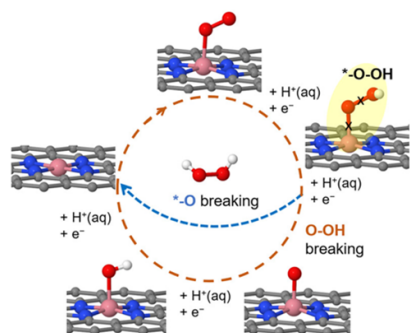


図 2 Co-N-C 触媒中の CoN_4 活性サイトによる ORR 機構。Adapted with permission from Ref. 18. Copyright 2021 American Chemical Society.

作用する (end-on 配位様式をとる) ため、 H_2O_2 の副生が避けられないと考えることもできる。

Fe-N-C 触媒の活性, 耐久性, そして, 生成物選択性 (H_2O_2 副生抑制) を向上させるために, 最近では, シングルアトム触媒である Fe-N-C 触媒に対して, 異種金属を共ドーピングした, デュアルアトム触媒と呼ばれる (M, Fe)-N-C 触媒 (M = Cu, Co, Mn *etc.*) の開発も活発になりつつある¹⁹⁾。このような触媒の活性サイト構造に関しては議論があるが, 異種金属の共存により, ORR 活性向上や H_2O_2 副生抑制が報告されているため, 非白金 ORR 電極触媒における重要な開発アプローチの 1 つであることは間違いない。

本稿では, M-N-C や (M, Fe)-N-C 触媒開発のアプローチの中でも, ORR 活性および生成物選択性の向上に対する有効性が実証されつつある「金属酵素インスパイアドアプローチ」に関して, 我々の 2 つの実施例を紹介する。

2. 非白金酸素還元カソード触媒開発: 金属酵素インスパイアドアプローチ

金属酵素とはタンパク質の中で触媒活性を示す酵素の中でも, 金属イオンを含有する酵素のことである。なぜ金属酵素が非白金 ORR 触媒開発に重要かという点, 金属酵素の laccase (Lac) や cytochrome c oxidase (CcO) は Fe や Cu などの非貴金属から構成される活性サイトを用いて効率よく ORR を触媒するからである (図 3)²⁰⁾。Lac や CcO の酵素反応機構は長年研究されており, それらの金属酵素の持つ多核金属錯体が多電子プールかつ基質の多点吸着サイトと

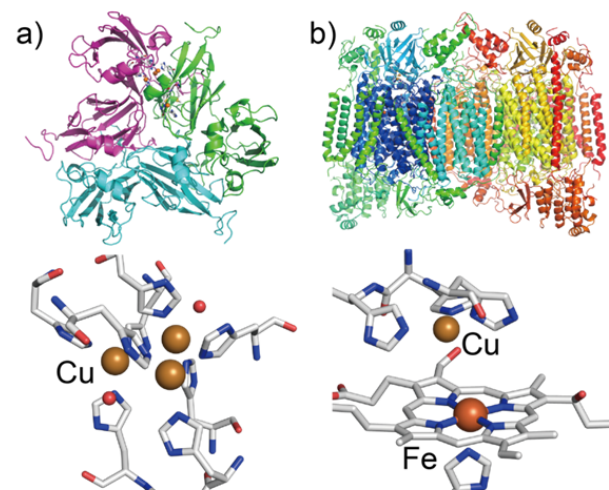


図 3 (a) Lac (PDB: 3CG8) と (b) CcO (PDB: 1OCC) の全体および活性サイトの結晶構造

して機能していることが明らかになっている。

金属酵素は触媒活性や選択性に優れるが、安定性や単位体積あたりの活性サイト数 (5 ~ 15 nm サイズの金属酵素に対して活性サイトが数個) が少ないため、実用には不向きな場合が多い。そのため、金属酵素の活性サイト構造を模倣した金属錯体も過去に多数合成されているが、構造模倣には成功しても、機能模倣 (金属酵素と同等の触媒活性発現) まで成功している例は残念ながら極めて少ない。これらを考慮すると、金属酵素の活性サイトの局所構造模倣だけでは不十分であり、活性サイト周辺構造も含めて電極触媒に適した触媒設計、開発をすることができれば、高活性非白金 ORR 電極触媒を開発できると予想できる。

そこで有効な触媒開発方針の一つが金属酵素インスパイアドアプローチによる M-N-C および (M, Fe)-N-C 触媒開発である。従来型 M-N-C 触媒は MN_4 反応サイトが導電性カーボンシート内に埋め込まれているため、安定性と電気伝導性の観点で優れているが、前述の通り生成物選択性に問題がある。M-N-C 触媒に対して金属酵素がもつような多核金属反応サイトを導入することができれば、金属酵素と M-N-C 触媒のいいところ取りした触媒の開発が可能になると期待できる。

Lac の多核銅活性サイト (図 3a) に学んだ Cu-N-C タイプの ORR 電極触媒として、多核銅錯体 (Cutrz) と酸化グラフェン (GO) の混合物を短時間高温加熱処理 (1273 K, 45 s) することで r[Cutrz/GO] 触媒を調製した (図 4a)²¹⁾。調製した r[Cutrz/GO] の ORR 活性を調べるために、酸素雰囲気下で回転ディスク電極 (RDE) を用いた対流ボルタメトリー測定を実施した結果、ORR に伴う還元電流を観測した (図 4b)。加熱処理前の Cutrz/GO がほとんど還元電流を示さなかったことから、加熱処理によって触媒活性サイトが形成されたと考えられる。なお r[Cutrz/GO] の ORR 活性は pH が高いほど高く、pH 13 では市販のカーボン担持 Pt 触媒 (Pt/C) に匹敵する ORR 活性を示した²¹⁾。

触媒中の活性サイトの構造および電子状態に関する情報を得るために各種機器分析を行った。得られた触媒の高角度環状暗視野-走査型透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像 (図 4c) より Cu 原子が複数集まった構造が確認できたことから、高温加熱処理後であっても、Cutrz の多核構造がある程度保持されていることが明らかとなった。Cu L_{III} 吸収端における XAS 測定の結果から、合成後の触媒は Cu^I

と Cu^{II} イオンを含むことが明らかとなった (図 4d)。Cu K 吸収端における *in situ* XAS における吸収スペクトルの電位依存性において等吸収点が観察され、更には、負電位側で 8983 eV 付近に Cu^I に特徴的な $1s \rightarrow 4p_{\pi}$ 遷移由来のピークを確認することができた (図 4e)。この結果は、 Cu^I が触媒活性種であることを示唆している。また、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 振動をフーリエ変換 (FT) し、得られた FT-EXAFS データのカーブフィッティング解析の結果から、還元状態 (0 V vs. RHE) の $Cu^{II}\cdots Cu^I$ 距離を $2.55 \pm 0.01 \text{ \AA}$ と算出できた (図 4f)。この距離は既報の多核銅 (I) 錯体の分子内 $Cu^{II}\cdots Cu^I$ 距離分布内²²⁾ であることから、r[Cutrz/GO] は多核銅錯体のような活性サイトを保持した状態で ORR 活性を示していると考えている。

Lac の活性サイト構造に学んだ Cu-N-C (r[Cutrz/GO]) 触媒はカーボンシート内に多核金属反応サイトを導入可能であることを実証したが、残念ながら

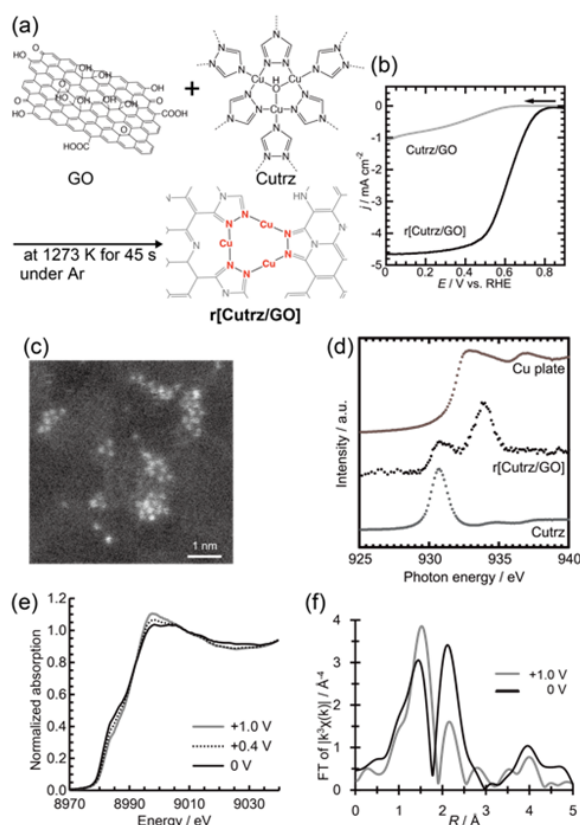


図 4 Cu-N-C 触媒である r[Cutrz/GO] の (a) 合成スキーム、(b) 酸素雰囲気下、0.1 M $NaClO_4$ を含む 0.04 M Britton-Robinson 緩衝液 (pH 7) 中、1600 rpm でのリニアスイープボルタモグラムの、(c) HAADF-STEM 像、(d) Cu L_{III} 吸収端の XAS データ、(e) Cu K -吸収端の XANES スペクトルの電位依存性、(f) FT-EXAFS の電位依存性。Adapted with permission from Ref. 21. Copyright 2018, American Chemical Society.

酸性条件での ORR 活性は低かった。そこで、CcO が Fe と Cu の 2 核錯体活性サイト (図 3b) を有することから、鉄錯体 hemin, 銅錯体 Cutrz, 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を出発物質として用い、高温加熱処理により (M,Fe)-N-C 触媒として銅, 鉄, 窒素ドーパカーボンナノチューブ ((Cu,Fe)-N-CNT) 触媒を合成した (図 5a)²³⁾。得られた (Cu,Fe)-N-CNT 触媒の HAADF-STEM 像から、出発物質として用いた SWCNT のチューブ形状が観察され、その表面には金属イオン由来のスポットを確認することができた (図 5b)。回転リング・ディスク電極 (RRDE) を用いた、酸素雰囲気下、酸性水溶液中で実施した対流ボルタンメトリー測定結果から、hemin と SWCNT から合成した Fe-N-CNT や Cutrz と SWCNT から合成した Cu-N-CNT と比べ、(Cu, Fe)-N-CNT が最も高い ORR 活性を示すことが明らかとなった (図 5c)。なお (Cu, Fe)-N-CNT

の酸化還元活性な金属サイトあたりのターンオーバー頻度 (TOF) は +0.80 V vs. RHE で $0.40 \text{ e}^- \text{ site}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。リング電流から算出した (Cu, Fe)-N-CNT の H_2O_2 発生率は、1% 以下であった (図 5c)。また、速度論解析より、(Cu, Fe)-N-CNT 触媒では 4 電子還元過程が支配的であることも明らかになっている²³⁾。これらの結果から、CcO の活性サイトに学び異種金属である Cu と Fe を共存させることで、酸性条件での ORR 活性が向上するだけでなく、生成物選択性も向上できることが明らかとなった。

3. 今後の展望

非白金 ORR 電極触媒開発の現状、金属酵素インスパイアードアプローチによる触媒開発例を紹介した。今までに開発されている Fe-N-C 触媒の TOF は約 $1 \text{ e}^- \text{ site}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (0.8 V vs. RHE) であるのに対し、Pt/C の TOF は $25 \text{ e}^- \text{ site}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (0.9 V vs. RHE) である²⁴⁾。TOF ベースで非白金 ORR 電極触媒の活性を 1 桁引き上げることができれば、実用化を視野に入れた研究開発がより活発になるであろう。実際、今回紹介した R (R) DE を用いたハーフセルでの ORR 活性評価に特化した電気化学測定だけでなく、PEFC の単セルのカソードに非白金 ORR 触媒を用いた場合の発電特性も調べ始められている。Fe-N-C や (M, Fe)-N-C 触媒の ORR 活性は合成に用いる出発物質の種類、加熱処理温度、昇温速度等の反応条件に非常に敏感であり、得られる活性サイト構造も反応条件に応じて変化している可能性もある。Fe-N-C 触媒の活性サイト構造の理解が更に進み、目的活性サイトを選択的にグラフェンシート内に埋め込むことが可能になれば、劇的な ORR 活性の向上、更にはセル発電性能の向上も期待できる。

PEFC の発電性能向上という観点では、TOF 向上以外にも触媒サイト数密度の向上も重要である。典型的な Fe-N-C 触媒中の FeN_4 サイトは約 0.5 wt% 程度と言われており、従来型の合成法では 3 wt% を超えることはないと言われている。しかしながら、最近ではインプリンティング法と称する窒素ドーパカーボンを配位子としてみなした Fe イオンとの溶融塩中での錯形成反応などが考案されており²⁵⁾、Fe-N-C 触媒中の FeN_4 活性サイトの高密度化も検討されている。TOF と活性サイト密度の双方をバランスよく向上させることができれば、非白金 ORR 電極触媒が Pt 代替触媒として使用される日はそう遠くはないのかもしれない。

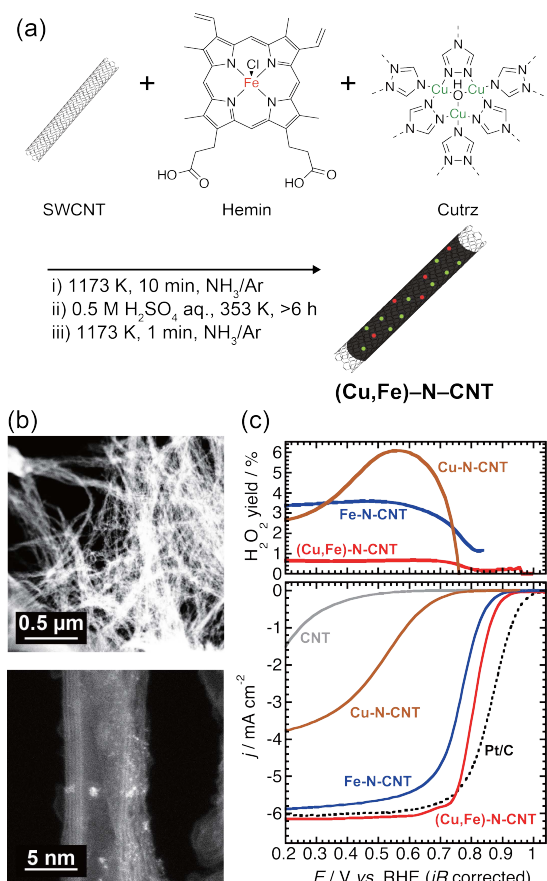


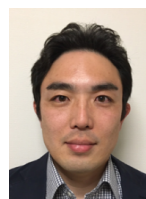
図 5 (Cu,Fe)-N-CNT の (a) 合成スキーム, (b) HAADF-STEM 像, (c) 酸素雰囲気下、0.05 M H_2SO_4 水溶液中 (非白金触媒の場合) および 0.1 M HClO_4 水溶液中 (Pt/C の場合)、1600 rpm で取得したリニアスイープボルタモグラム (下) と +1.2 V vs. RHE の電位印加状態で取得したリング電流より算出した H_2O_2 収率 (上)。Adapted with permission from Ref. 23. Copyright 2021, American Chemical Society.

参考文献

- 1) K. Kodama, T. Nagai, A. Kuwaki, R. Jinnouchi, Y. Morimoto, Challenges in applying highly active Pt-based nanostructured catalysts for oxygen reduction reactions to fuel cell vehicles, *Nat. Nanotechnol.*, **16**, 140-147 (2021).
- 2) C.-Y. Ahn, J. E. Park, S. Kim, O.-H. Kim, W. Hwang, M. Her, S. Y. Kang, S. Park, O. J. Kwon, H. S. Park, Y.-H. Cho, Y.-E. Sung, Differences in the Electrochemical Performance of Pt-Based Catalysts Used for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells in Liquid Half- and Full-Cells, *Chem. Rev.*, **121**, 15075-15140 (2021).
- 3) M. Kato, R. Nakahoshiha, K. Ogura, S. Tokuda, S. Yasuda, K. Higashi, T. Uruga, Y. Uemura, I. Yagi, Electronic Effects of Nitrogen Atoms of Supports on Pt–Ni Rhombic Dodecahedral Nanoframes for Oxygen Reduction, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 6768-6774 (2020).
- 4) M. Kato, K. Ogura, S. Nakagawa, S. Tokuda, K. Takahashi, T. Nakamura, I. Yagi, Enhancement of Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity and Durability of Pt–Ni Rhombic Dodecahedral Nanoframes by Anchoring to Nitrogen-Doped Carbon Support, *ACS Omega*, **3**, 9052-9059 (2018).
- 5) M. Kato, Y. Iguchi, T. Li, Y. Kato, Y. Zhuang, K. Higashi, T. Uruga, T. Saida, K. Miyabayashi, I. Yagi, Structural Transformation of Pt–Ni Nanowires as Oxygen Reduction Electrocatalysts to Branched Nanostructures during Potential Cycles, *ACS Catal.*, **12**, 259-264 (2022).
- 6) H. Daimon, S.-i. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi, M. Inaba, A Strategy for Drastic Improvement in the Durability of Pt/C and PtCo/C Alloy Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction by Melamine Surface Modification, *ACS Catal.*, **12**, 8976-8985 (2022).
- 7) S.-i. Yamazaki, M. Asahi, N. Taguchi, T. Ioroi, Y. Kishimoto, H. Daimon, M. Inaba, K. Koga, Y. Kurose, H. Inoue, Creation of a Highly Active Pt/Pd/C Core–Shell-Structured Catalyst by Synergistic Combination of Intrinsically High Activity and Surface Decoration with Melamine or Tetra-(tert-butyl)-tetraazaporphyrin, *ACS Catal.*, **10**, 14567-14580 (2020).
- 8) W. Wang, Q. Y. Jia, S. Mukerjee, S. L. Chen, Recent Insights into the Oxygen-Reduction Electrocatalysis of Fe/N/C Materials, *ACS Catal.*, **9**, 10126-10141 (2019).
- 9) A. Kongkanand, M. F. Mathias, The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 1127-1137 (2016).
- 10) H. T. Chung, D. A. Cullen, D. Higgins, B. T. Sneed, E. F. Holby, K. L. More, P. Zelenay, Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst, *Science*, **357**, 479-484 (2017).
- 11) C. H. Choi, W. S. Choi, O. Kasian, A. K. Mechler, M. T. Sougrati, S. Brüller, K. Strickland, Q. Jia, S. Mukerjee, K. J. J. Mayrhofer, F. Jaouen, Unraveling the Nature of Sites Active toward Hydrogen Peroxide Reduction in Fe-N-C Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 8809-8812 (2017).
- 12) C. H. Choi, C. Baldizzone, J.-P. Grote, A. K. Schuppert, F. Jaouen, K. J. J. Mayrhofer, Stability of Fe-N-C Catalysts in Acidic Medium Studied by Operando Spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 12753-12757 (2015).
- 13) C. H. Choi, C. Baldizzone, G. Polymeros, E. Pizzutilo, O. Kasian, A. K. Schuppert, N. Ranjbar Sahraie, M.-T. Sougrati, K. J. J. Mayrhofer, F. Jaouen, Minimizing Operando Demetallation of Fe-N-C Electrocatalysts in Acidic Medium, *ACS Catal.*, **6**, 3136-3146 (2016).
- 14) K. Matsumoto, M. Kato, I. Yagi, S. Xie, K. Asakura, S.-i. Noro, N. Tohnai, S. Campidelli, T. Hayashi, A. Onoda, One-Step Preparation of Fe/N/C Single-Atom Catalysts Containing Fe – N₄ Sites from an Iron Complex Precursor with 5,6,7,8-Tetraphenyl-1,12-Diazatriphenylene Ligands, *Chem. Eur. J.*, **28**, e202103545 (2022).
- 15) J. Li, M. T. Sougrati, A. Zitolo, J. M. Ablett, I. C. Oğuz, T. Mineva, I. Matanovic, P. Atanassov, Y. Huang, I. Zenyuk, A. Di Cicco, K. Kumar, L. Dubau, F. Maillard, G. Dražić, F. Jaouen, Identification of durable and non-durable FeN_x sites in Fe–N–C materials for proton exchange

- membrane fuel cells, *Nature Catalysis*, **4**, 10-19 (2021).
- 16) L. Ni, C. Gallenkamp, S. Wagner, E. Bill, V. Krewald, U. I. Kramm, Identification of the Catalytically Dominant Iron Environment in Iron- and Nitrogen-Doped Carbon Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 16827-16840 (2022).
- 17) Y. Wu, Y. Nabae, Rotating ring-disk electrode theory and method to correct quasi-four-electron oxygen reduction over Fe/N/C and N/C cathode catalysts, *Curr. Opin. Electrochem.*, **25**, 100633 (2021).
- 18) X. Zhao, Y. Liu, Origin of Selective Production of Hydrogen Peroxide by Electrochemical Oxygen Reduction, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 9423-9428 (2021).
- 19) A. Pedersen, J. Barrio, A. Li, R. Jervis, D. J. L. Brett, M. M. Titirici, I. E. L. Stephens, Dual-Metal Atom Electrocatalysts: Theory, Synthesis, Characterization, and Applications, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2102715 (2022).
- 20) M. Kato, I. Yagi, Electrocatalytic Oxygen Reduction at Multinuclear Metal Active Sites Inspired by Metalloenzymes, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, **18**, 81-93 (2020).
- 21) M. Kato, M. Muto, N. Matsubara, Y. Uemura, Y. Wakisaka, T. Yoneuchi, D. Matsumura, T. Ishihara, T. Tokushima, S.-i. Noro, S. Takakusagi, K. Asakura, I. Yagi, Incorporation of Multinuclear Copper Active Sites into Nitrogen-Doped Graphene for Electrochemical Oxygen Reduction, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 2358-2364 (2018).
- 22) M. A. Carvajal, S. Alvarez, J. J. Novoa, The Nature of Intermolecular CuI...CuI Interactions: A Combined Theoretical and Structural Database Analysis, *Chem. Eur. J.*, **10**, 2117-2132 (2004).
- 23) M. Kato, N. Fujibayashi, D. Abe, N. Matsubara, S. Yasuda, I. Yagi, Impact of Heterometallic Cooperativity of Iron and Copper Active Sites on Electrocatalytic Oxygen Reduction Kinetics, *ACS Catal.*, **11**, 2356-2365 (2021).
- 24) H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B*, **56**, 9-35 (2005).
- 25) D. Menga, J. L. Low, Y.-S. Li, I. Arčon, B. Koyutürk, F. Wagner, F. Ruiz-Zepeda, M. Gaberšček, B. Paulus, T.-P. Fellingner, Resolving the Dilemma of Fe-N-C Catalysts by the Selective Synthesis of Tetrapyrrolic Active Sites via an Imprinting Strategy, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 18010-18019 (2021).

著者略歴



加藤 優 (かとう まさる)

北海道大学大学院地球環境科学研究院
物質機能科学部門・准教授

1982年生。2010年3月埼玉大学大学院理工学研究科博士後期課程修了，博士(理学)。School of Chemistry, The University of Manchester 博士研究員，Department of Chemistry, University of Cambridge 博士研究員，愛媛大学プロテオサイエンスセンター特定研究員，北海道大学大学院地球環境科学研究院助教を経て，2019年1月より現職。



八木 一三 (やぎ いちろう)

北海道大学大学院地球環境科学研究院
物質機能科学部門・教授

1969年生。1997年3月北海道大学大学院理学研究科博士後期課程修了，博士(理学)。東京大学大学院工学系研究科助手，北海道大学大学院理学研究科講師および助教授，産業技術総合研究所固体高分子形燃料電池先端基盤研究センター研究チーム長，技術研究組合FC-Cubic研究グループ長を経て，2013年4月より現職。