

平成30年 6月19日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00600

研究課題名(和文) 発電と物質合成を同時に行う化学システムを目指したカーボンアロイ複合カソードの開発

研究課題名(英文) Development of carbon alloy cathode materials realizing the simultaneous power generation and organic synthesis

研究代表者

尾崎 純一(Ozaki, Jun-ichi)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：30214125

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、標題のシステム構築に必要な二種類のカーボンアロイ触媒の開発を目的とした。過酸化水素生成選択性をもつ触媒の開発では、第4周期金属を添加したポリマーを炭素化し、その過酸化水素生成を評価した。第2の触媒は、ヘテロポリ酸を固定化するための塩基性カーボンアロイであり、この触媒のキャラクタリゼーションと3-methyl-3-buten-1-ol酸化反応特性を評価した。その結果、表面塩基性をもつカーボンがヘテロポリ酸の固定化に有効であること、担持されたヘテロポリ酸の電子状態と酸化触媒活性および選択性をカーボン担体の表面特性でコントロールできる可能性を見出した。

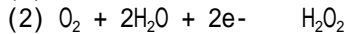
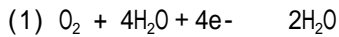
研究成果の概要(英文)：This research was aimed at the development of two types of carbon alloy catalysts necessary for constructing the system shown in the title. As for the preparation of the first type catalysts, we prepared carbon materials from mixtures of a starting polymer and different types of transition metal complexes and evaluated the hydrogen peroxide formation. The second type catalysts were the heteropolyacid (HPA) fixed on the carbon alloys with surface basicity. We conducted the characterization and activity test using 3-methyl-3-buten-1-ol as the reactant to be oxidized by hydrogen peroxide. We found the possibilities to control the electronic state and the catalytic activity of HPA by tuning the surface properties of the carbon substrates.

研究分野：炭素材料科学

キーワード：カーボンアロイ ナノシェルカーボン BNドープカーボン 過酸化水素 酸素還元活性 表面塩基性
ヘテロポリ酸

1. 研究開始当初の背景

定置用電源や自動車用電源として注目されている燃料電池として、固体高分子形燃料電池 (PEFC) がある。そのカソード触媒では、酸素分子の電気化学的還元反応 (ORR) が進行する。ORR には次の 2 つの反応がある。



反応(1)および(2)は、4電子(4e)反応および2電子(2e)反応と呼ばれている。反応(1)は、燃料電池部材の酸化劣化をもたらす過酸化水素の発生がないこと、反応(2)に比べ分子当たり2電子分に相当する電流が得られること、以上2つの利点をもつ。PEFCのカソード触媒開発では、酸素分子から水分子を生成する4e反応(反応(1))を選択的に進行させるかに力が注がれてきた。白金触媒は、反応(1)を選択的に促進する触媒としてこれまで用いられてきた。しかし、白金触媒には高コストかつ資源希少性という問題点がある。そのため、高価な白金触媒に代わる代替触媒の開発が精力的になされており、その実用化に向けた努力が多くなされている。金属錯体を表面に配置したカーボン系触媒や窒素ドーブカーボン系触媒がこれまで開発されてきた。

カーボン材料の機能性拡大の方策として、「カーボンアロイ」という概念がある。このカーボンアロイの概念に基づき、我々は ORR 活性を有するカーボン触媒材料の開発を行ってきた。カーボン材料は sp^2 炭素原子を主成分とする材料である。これに対し、カーボンアロイとは、 sp^2 炭素原子以外の元素などを導入することで、従来にはない機能発現を狙ったカーボン材料である。カーボンアロイ触媒の ORR 活性は年々向上し、現在白金触媒に肉薄するレベルにまで達している。それと同時に 4e 反応への選択率も、90%を上回るまで向上している。しかしながら、白金と比較すると、いまだ過酸化水素の発生量は多く、さらなる改良が望まれている。

2. 研究の目的

上述の背景のもと、本研究では、過酸化水素をより多く発生する ORR 触媒と、過酸化水素を酸化剤として作用するヘテロポリ酸 (HPA) を固定化するための塩基性触媒担体を、カーボンアロイの概念を駆使して作り上げることを目的としている。これらのカーボンアロイ触媒を駆使し、発電を行いながら物質生産を行うシステムの開発を目指す。このシステムは、水素 - 酸素燃料電池カソードに過酸化水素を酸化剤とする有機化学反応系を組み合わせたものである。燃料電池カソードには、過酸化水素を高選択率かつ高効率で生成する触媒を用いる。一方、有機化合物の酸化反応に用いる触媒は、酸と酸化の両特性を有するヘテロポリ酸をカーボンアロイに固定化したものである。いずれの触媒も、こ

れまで我々が築き上げてきたカーボンアロイ技術を駆使し検討が進められる。

(1) 過酸化水素生成 ORR 触媒の開発

カーボンアロイ触媒の一つであるナノシェル含有カーボン (NSCC) をベースとした触媒の開発を行った。NSCC とは 20 ~ 30 nm の直径を持つ球殻状構造のナノシェルを含むカーボン材料で、酸素還元活性を持つ。この材料の調製には、鉄やコバルトなどの遷移金属元素触媒が必要である。本研究では、第4周期遷移元素を2種類組み合わせる複合化を検討し、高い ORR 活性と過酸化水素選択性をもつ NSCC を合成することを目的とする。

(2) 過酸化水素を酸化剤とする酸化触媒

ヘテロポリ酸 (HPA) を固定化したカーボンアロイ触媒の開発をおこなう。HPA は金属酸化物クラスター分子で、酸性と酸化性を持つ材料である。ただし、この物質は高い水溶性を有するため、その固定化が重要である。本研究では、我々が開発した塩基性を持つ窒素・ホウ素を導入したカーボンアロイ触媒の調製とその担体としての特性を評価することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 過酸化水素生成 ORR 触媒の調製とキャラクタリゼーション

酸素還元を2電子的に進行させ、過酸化水素を選択的に生成するナノシェル含有カーボン (NSCC) の調製を行う。ナノシェル構造の調製は、以下の手順で行った。カーボンの前駆体となるポリマーとして、フェノール樹脂などの炭素化収率の高い樹脂を用い、ここに第4周期遷移金属塩もしくは錯体を混合した。これを、窒素流通下 800 ~ 1000 の温度で熱処理することにより、炭素化を行った。その後、粉碎、表面金属除去のための酸処理を行うことで、カーボンアロイ触媒を得た。これらに対して、XRD、TEM、XPS によるキャラクタリゼーションを行った。

得られた触媒に対して、回転リングディスク電極法を用いたボルタンメトリーで酸素還元活性および過酸化水素生成の活性を評価した。

(2) ヘテロポリ酸用担体として BN ドープカーボンの調製とキャラクタリゼーション

我々は、ホウ素と窒素を同時にドーブしたカーボンの表面塩基性を見出している。しかし、その比表面積は低く、触媒担体としては不相当である。そこで、本研究では高い比表面積を持つカーボンブラックであるケッチェンブラック (KB) を土台として、そこにドーブカーボンを析出させる手法の開拓を試みた。KB は 1390 m^2/g の比表面積をもつカーボンブラックである。そこに、炭素源となるポリマー (ポリアクリロニトリル (PAN) ま

たはフェノール樹脂 (PFR) を溶液から含浸した。なお、BN 同時ドープ試料は、PAN にホウ酸を添加したものをを用いた。これらの含浸担持した試料は乾燥後、800 で炭素化処理に供された。なお、PAN + ホウ酸より調製したカーボンを BN-C、PAN のみから調製したカーボンを N-C、そして窒素を全く含まない原料である PFR より調製したカーボンを C とする。

これらの担体材料表面に導入された窒素及びホウ素のドープ量およびそれらの化学状態を、X 線光電子分光法 (XPS) で解析した。比表面積は窒素吸着測定より求めた。調製した担体材料の表面塩基性を、予め窒素バブリングで溶存酸素を除去した KCl 水溶液に分散させ、その溶液の pH を測定することで評価した。

(3) ヘテロポリ酸担持触媒の調製とキャラクタリゼーション

ヘテロポリ酸としてはリンモリブデン酸 (PMo) を取り上げ、これを 3 (2) で調製した担体に、水溶液からの含浸法により担持した。PMo の初期投入量は、担体材料重量に対して 50% と設定した。エバポレーターで 60 min 真空含浸を行い、その後吸引ろ過を行い、PMo 担持カーボンを得た。

PMo 担持量の測定は、プラズマ灰化処理を組み合わせた原子吸光光度法により行った。ヘテロポリ酸の担持状態は、XPS、X 線回折およびサイクリックボルタンメトリーの各手法により評価した。

(4) ヘテロポリ酸担持触媒の酸化触媒特性の評価

反応基質として 3-methyl-3-buten-1-ol (MBOL) を用い、その水溶液中における過酸化水素による酸化反応に対する調製した触媒の酸化活性を評価した。上記物質と触媒を秤量し、攪拌子付き小型反応装置に投入し、系の温度を 40 に、6 h 保持することで反応を実施した。反応終了後、生成物混合液をろ過にかけると触媒を除去し、液体成分をガスクロマトグラフィーで分析した。また、対照系として、遊離 PMo を用いた反応も検討した。このときの遊離 PMo の添加量は PMo/N-C および PMo/BN-C 系と同レベルになるように設定した。

4. 研究成果

(1) 過酸化水素生成 ORR 触媒

過酸化水素を生成する酸素還元触媒の探索は、我々が開発しているナノシェル含有カーボンをベースとし、ナノシェル構造を形成するために用いる金属の種類を変えることで行った。その結果、過酸化水素を多く発生するのはチタン、コバルトであった。酸素還元反応の開始電位は、チタンよりもコバルトの方が高い。

本研究を進めていく中で、鉄と銅の二種類

の金属を同時に用い調製したカーボンが、高い ORR 活性を示すことを見出した。この現象に興味を持ち、この触媒系の研究を、過酸化水素発生触媒の探索に優先して実施した。その結果、Fe/Cu 比が 1:1 で最大になること、そして、その活性は乱れたカーボン構造に由来することが明らかにし、論文として公表した。このような二元金属を用いたカーボン構造制御を研究することで、目的とした過酸化水素を選択的に生成するカーボン触媒を開発できると考えている。

(2) ヘテロポリ酸用担体としての BN ドープカーボン

XPS 測定より BN-C には窒素とホウ素が、N-C には窒素が、それぞれ当初の予定通りドープされており、両者の N/C 原子比は同程度であった。未ドープカーボンである C には、窒素もホウ素も含まれないことも確認した。BN-C、N-C および C はポリマーを KB に含浸し炭素化することで得られるが、その BET 比表面積は KB (1390 m²/g) よりも小さくなった。特に BN ドープカーボンを担持した BN-C は、もとのケッチェンブラックの比表面積の 8 分の 1 程度まで減少している。

次に、導入されたドーパントの化学状態を、XPS スペクトルより検討した結果について記す。N1s スペクトルは、BN-C、N-C いずれも 398 eV と 400.3 eV 近傍に 2 つのピークをもつ特徴的な二峰性波形を示す。各ピークに対応する化学状態は、それぞれピリジン型およびピロール・ピリドン型窒素である。N-C に比べ、BN-C の N1s スペクトルの 2 本のピークが互いに中央に寄る傾向を示している。つまり、BN-C に含まれる窒素は、その量は N-C とほとんど変わらないが、その化学状態は幾分変化していることを意味している。BN ドープカーボンは B-N-C 結合に由来する N1s ピークを 399.5 eV に示すことを我々は報告している。BN-C の N1s ピーク形状の変化は B-N-C 成分により引き起こされたと考えられる。B1s スペクトルは 192 eV にピークを示し、見かけ上は単一のピークのように見える。192 eV は、その一部がカーボンで置き換わった 3 個の窒素原子に囲まれたホウ素原子に相当しており、このような状態のホウ素が担体表面に形成されていることが示された。

ヘテロポリ酸の一種であるリンモリブデン酸 (PMo) の担持量は以下の通りであった。BN-C: 0.99 wt%、N-C: 0.85 wt%、C: 0.24 wt%。このようにドープカーボン担体への PMo の担持量は、未ドープカーボン担体へのそれに比べて 3 ~ 4 倍高い値であった。KCl 水溶液中に BN-C、N-C および C を浸漬したときの平衡 pH はそれぞれ、8.0、8.2、6.0 であり、BN-C および N-C が表面塩基性を持つことを確認した。つまり、PMo は表面塩基性の表面により多く担持されており、表面塩基性を用いて PMo を固定することができたことを示している。PMo 担持カーボンの XRD には、PMo 結晶

特有の回折線は全く見られず、 $2\theta = 5 - 12^\circ$ にかけてブロードな回折線のみ観測された。これは高分散状態にある PMo であるとの報告がある。このように各担体上で PMo は高度に分散していることが示された。

Mo 3d XPS スペクトルにより担持された PMo 由来の Mo の酸化状態を確認した。PMo/C には Mo(VI)に加え、より低結合エネルギー側に Mo(V)が含まれていた。PMo/N-C では Mo(V)の寄与が小さくなり、PMo/BN-C の Mo(V)は無視できる程度に減少した。

それぞれの PMo 担持カーボン試料をガラス状ディスク電極に塗布したものを作用極とし 0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液中で取得したサイクリックボルタモグラムは、PMo の酸化還元に対応する複数のピークを示した。PMo/C は 0.62 V に最高酸化状態に対応する酸化ピークが見られた。PMo/N-C、PMo/BN-C の順番でその酸化ピークはより高電位へとシフトし、カーボン担体の種類により Mo の酸化状態が変化した。

XPS と CV は真空中と水溶液中という測定環境の差はあるものの、どちらの測定結果もカーボンに B や N をドーピングすることで、その上に担持された PMo に含まれる Mo がより高い酸化状態へと変化することがわかった。

(3) ヘテロポリ酸担持触媒の酸化触媒活性

PMo をカーボン担体に担持することにより、3-methyl-3-butene-1-ol (MBOL) に対する酸化触媒活性は増加した。遊離 PMo を用いた反応系の 6 h 反応後の転化率は 32 %であった。これに対し PMo/C は 47 %、PMo/N-C は 60 %、そして PMo/BN-C は 57 %であった。PMo/C の PMo 担持量は 0.24 wt%と、他の担持触媒に比べて少なく、反応系内に投入された実質的な PMo 量は最も少ないにもかかわらず、遊離 PMo よりも高い転化率を示している点、興味深い。

ターンオーバー頻度は担持量に依存しない PMo の実質的な触媒活性を示す指標である。その値は遊離 PMo が最も低く、PMo/C が最大となった。PMo/N-C、PMo/BN-C の TOF はほぼ同程度であり、その値は遊離 PMo と PMo/C の中間に位置した。

PMo の担体への固定化という観点から考えると、遊離 PMo は全く固定されておらず、PMo/N-C および PMo/BN-C は酸塩基相互作用により強固に固定されている。そして PMo/C はその中間に位置することになる。このことより、PMo の触媒活性が担体への固定化の程度に依存し、活性を最大にする最適な固定化の程度があることを示している。この議論はあくまでも、担持量と活性というマクロな観点からのものであり、もちろん分子論のミクロな立場から、PMo と担体の相互作用と、それが PMo の酸化触媒活性に及ぼす影響を解明していく必要がある。これらは、今後の課題となる。

反応生成物の分布は担体の種類に依存し

て変化しており、ドーパカーボン担体では、より酸化の進んだ反応生成物が生成した。反応基質 MBOL の過酸化水素による酸化反応の主生成物は γ -valerolactone (GV) であった。MBOL からの生成経路は不明であるが、炭素数 5 を維持しているため、酸化反応により生成したヒドロキシ基とカルボキシル基の分子内エステル化反応によりラクトン構造が形成されたと推定される。PMo/C を用いた反応で 2 番めに生成量の多い物質は、*amy*l acetate (AA) であった。この分子は $C_7H_{14}O_2$ の組成を有し、原料 MBOL 単独では生成しない。一般的な AA の合成経路が酢酸と 1-ペンタノールの縮合であることを考えると、原料中の C-C 結合の切断が起こっていることを示唆している。これより AA の生成が、GV よりも強い酸化作用により引き起こされると解釈できる。

PMo/N-C および PMo/BN-C を用いた MBOL の酸化反応では、AA の生成率が GV に匹敵する程度まで増加しており、これらの触媒には、PMo や PMo/C には存在しない、より高い酸化力をもつ活性点が導入されていることがうかがえる。この事実は、XPS と CV においてこれらの触媒に担持された PMo 中の Mo が高い酸化状態にあることと関連するものと考えられている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

Takuya Maie, Jun-ichi Ozaki,
Mechanochemical Treatment of
Precursors of
Carbon-Nanoshell-Containing
Catalysts for the Oxygen Reduction
Reaction, *J. Electrochemical Society*,
査読有, 163 巻, 2016, 3189-3196

DOI : 10.1002/slct.201600662

Takafumi Ishii, Keita Yamada, Noriko
Osuga, Yasuo Imashiro and Jun-ichi
Ozaki, Single-Step Synthesis of W2C
Nanoparticle-Dispersed Carbon
Electrocatalysts for Hydrogen
Evolution Reactions Utilizing
Phosphate Groups on Carbon Edge Sites,
ACS Omega, 査読有, 1 巻, 2016, 689-695
DOI : 10.1021/acsomega.6b00179

T. Ishii, T. Maie, M. Hamano, T.
Kishimoto, M. Mizushiri, Y. Imashiro,
J. Ozaki, Synergistically enhanced
oxygen reduction activity of
iron-based nanoshell carbons by
copper incorporation, *Carbon*, 査読有,
116 巻, 2017, 591-598

DOI : 10.1016/j.carbon.2017.02.035

Takafumi Ishii, Takuya Maie, Naofumi
Kimura, Yuki Kobori, Yasuo Imashiro,

Jun-ichi Ozaki, Enhanced catalytic activity of nanoshell carbon co-doped with boron and nitrogen in the oxygen reduction reaction, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, 42 巻, 2017, 15489 - 15496
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.003

〔学会発表〕(計 15 件)

根岸純平, 成塚久美, 真家卓也, 神成尚克, 石井孝文, 尾崎純二, 窒素・ホウドープカーボンブラックの酸素還元活性とその発現要因, 化学工学会群馬大会 2015, 2015 年

浜野幹也, 真家卓也, 石井孝文, 尾崎純二, 金属フタロシアニンをを用いて調製したカーボンアロイ触媒の酸素還元活性, 化学工学会群馬大会 2015, 2015 年
近藤匡, 石井孝文, 尾崎純二, モリブデン系カーボンアロイ触媒の酸素還元反応特性, 第 42 回炭素材料学会年会, 2015 年

松永 康傑, 神成 尚克, 石井 孝文, 尾崎 純二, ポリアクリロニトリルを原料とする窒素/ホウ素含有カーボンアロイの塩基触媒反応特性, 第 42 回炭素材料学会年会, 2015 年

Keita Yamada, Takafumi Ishii, Osuga Noriko, Yasuo Imashiro, Jun-ichi Ozaki, Single-step synthesis of W2C nanoparticle-dispersed carbon electrocatalysts for hydrogen evolution reactions, 2016 Japanese-French Seminar on Carbon Materials (国際学会), 2016 年

Takafumi Ishii, Mikiya Hamano, Takuya Maie, Mayumi Mizushiri, Takeaki Kishimoto, Yasuo Imasiro, Jun-ichi Ozaki, Oxygen reduction activity of catalytically carbonized phenol resins with iron and copper phthalocyanines, 2016 Japanese-French Seminar on Carbon Materials (国際学会), 2016 年

浜野 幹也, 真家 卓也, 石井 孝文, 水尻 まゆみ, 岸本 武亮, 今城 靖雄, 尾崎 純二, Fe と Cu を用いて調製したカーボンアロイ触媒の酸素還元反応活性, 第 43 回炭素材料学会年会, 2016 年

山田 啓太, 石井 孝文, 大須賀 紀子, 今城 靖雄, 尾崎 純二, タングステン系カーボンアロイの合成と水素発生反応触媒活性, 第 43 回炭素材料学会年会, 2016 年

Takafumi Ishii, Keita Yamada, Jun-ichi Ozaki, SINGLE-STEP SYNTHESIS OF W2C/C ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTIONS UTILIZING PHOSPHATE GROUPS ON CARBON EDGE SITES,

Carbon2016 (国際学会), 2016 年
尾崎純二, 固体高分子形燃料電池用カーボンアロイ触媒: 物質探求とメカニズム解明, 第 131 回燃料電池研究会セミナー (招待講演), 2016 年

Jun-ichi Ozaki, Non-Pt catalysts for polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells, The International Carbon Industry Forum 2016 & Spring meeting of Korean Carbon Society (招待講演), 2016 年

尾崎純二, 低炭素社会実現のためのカーボンアロイ触媒 ~ 炭素表面の触媒特性とその機能発現のための材料設計 ~, 第 17 回 石炭化学コロキウムおよび第 44 回 ケミカルエンジニアリング交流会 (招待講演), 2016 年

松井謙治・瀧上真知子・今城靖雄・尾崎純二, アミノ酸と塩化コバルトから調製したカーボンアロイ触媒の酸素還元反応特性, 第 44 回炭素材料学会年会, 2017 年

浅倉 峻一, 石井 孝文, 今城 靖雄, 尾崎 純二, 酸素還元反応により発生した過酸化水素を用いる酸化反応触媒の調製, 第 44 回炭素材料学会年会, 2017 年

〔図書〕(計 1 件)

石井孝文, 小林里江子, 神成尚克, 尾崎純二, (分担), R&D 支援センター, カーボンブラックを上手に使用する処方箋 ~ 種類, 製法, 用途から最先端技術まで ~, 2017 年, 386 頁 (担当部分: 173-190 頁)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等
<http://jozaki-carbon-lab.ees.st.gunma-u>

ac.jp/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾崎 純一 (OZAKI Jun-ichi)
群馬大学・大学院理工学府・教授
研究者番号：30214125

(2) 研究分担者

石井 孝文 (ISHII Takafumi)
群馬大学・大学院理工学府・助教
研究者番号：50750155

神成 尚克 (KANNARI Naokatsu)
群馬大学・大学院理工学府・助教
研究者番号：90743336

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()