

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14047

研究課題名(和文)階層的細孔構造の制御による高性能な炭素電極触媒の開発

研究課題名(英文)The development of high performance carbon electrocatalyst by controlling the hierarchical porous structure

研究代表者

朱 春宇 (ZHU, Chunyu)

北海道大学・工学研究院・特任助教

研究者番号：30749255

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：白金等の貴金属を代わる安価で資源豊富な炭素材料が新規な電極触媒材料として、高い酸素還元特性を持つため注目されている。階層的多孔質炭素はその特有な構造から、最も有望である。本研究の目的は、電極触媒のための階層的多孔質炭素の新規な合成プロセスを開発することである。具体的に、化学発熱反応(金属硝酸塩酸化剤と炭水化物還元燃料の間で発生する液体燃焼合成)を利用して、バイオマス原料であるセルロースを剥離・分解され、階層的多孔質炭素を創出する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は再生可能なバイオマスセルロースを原料とした新規な合成手法により、安価かつ簡便で高性能な階層的多孔質炭素電極触媒を創製することである。空気極におけるPt代替酸素還元電極触媒としてバイオマス炭素系材料を使用することで、金属空気電池や燃料電池等高効率発電デバイスの本格的な普及に大きく貢献すると確信される。一方、本研究で得られる特異な炭素材料は、電極触媒の用途以外に、各種ガス吸蔵・吸着材、熱伝導・放熱材、ろ過材等にも極めて有用である。

研究成果の概要(英文)：The development of low-cost and abundant carbon-based electrode materials which have high oxygen reduction electrocatalytic activity, to substitute precious metals such as platinum, has received great attentions. Hierarchical porous carbon is one of the most promising candidates because of the unique structure. This study is to explore a new process for synthesize hierarchical porous carbon for electrocatalyst. In detail, an exothermic reaction that occurs between the metal nitrate oxidant and organic reductant is used for the exfoliation and pyrolysis of biomass cellulose to hierarchical porous carbon.

研究分野：エネルギー

キーワード：電極触媒 多孔質炭素 酸素還元反応

1. 研究開始当初の背景

近年、白金等の貴金属に代わる安価で資源豊富な炭素材料(非金属元素 N や遷移金属 Fe,Co 等を含むカーボンアロイ)が、金属空気電池や燃料電池用の新規な電極触媒材料として、高い酸素還元特性を持つため注目されている。酸素還元反応は主として固体/溶液界面で進行しているため、その活性を向上させる手段として、物質移動を増加させること、及びより高密度で有効な活性点を形成することが挙げられる。これらの目標を実現するために、Chung ら^[1]、Liang ら^[2] 及び申請者の最近の研究成果^[3-4]により、「階層的多孔質炭素」は、その特有な構造及び機能性から、最も有望であることが分かった。階層的多孔質炭素は、数 Å から数百 nm の範囲で多様な細孔(マイクロ・メソ・マクロ)を持つ多孔質構造であり、開放かつ連結した細孔構造・高い比表面積のことから、容易な物質移動及び露出した有効活性点の増加が期待される。

既往の研究によると、多孔質炭素の製造はメソポーラスシリカ・ゼオライト等の無機多孔質材料を鋳型とした鋳型法が報告されている。但し、シリカ等鋳型の除去が困難であるうえに、高比表面積を得るためにアルカリ等薬品賦活処理が必要となり、鋳型・アルカリのリサイクルや装置腐食の問題から工業化が困難である。特に、従来の製造法により、マイクロ・メソ・マクロ細孔を併せて持つ階層的多孔質構造の制御が困難である。一方、炭素の原料としては、石炭やバイオマス等の天然資源系とフェノール樹脂等石油系に分類されるが、今後の石油枯渇を鑑みると、天然資源系原料は安価で最も期待できる。特に、地球上で最も多く存在し、食糧とは競合しない非可食性のセルロース原料から階層的多孔質炭素材料に変換する技術が重要である。

別の問題として、炭素材料に非金属元素 N や遷移金属 Fe,Co 等を導入することによって電極触媒反応の活性点(例 N-C、Fe-N-C)を作ることが期待されているが、従来の方法によって、N や Fe,Co 等の導入を同時に行うのは困難であり、活性点の制御が難しい。

2. 研究の目的

本研究の目的は、液体燃焼合成(SCS,酸化還元発熱反応)の促進によってセルロース繊維束を剥離し、高比表面積かつ階層的細孔構造を持つ多孔質炭素を創出すること、及び電極触媒への応用である。金属硝酸塩・有機燃料(尿素等)からなる SCS 水溶液原料をセルロース繊維(図 1、繊維束の中空・多孔構造中、及び分子鎖官能基-OH、-O-との結合)に浸み込ませて、乾燥し、脱酸素雰囲気下で加熱すると、硝酸塩(酸化剤)と有機燃料(還元剤)の間で急激な自己発熱反応が生じる。反応時に瞬時的に大量のガス・熱が発生し、繊維束を剥離・分解され、セルロース由来の炭素母材に数十 nm から数百 nm のメソ・マクロ孔を形成される。同時に、硝酸塩由来の金属酸化物を鋳型として炭素に均一的に分散し、高温下で熱処理して、酸洗浄で鋳型を除去することによって、数 Å から十数 nm のマイクロ・メソ孔を形成される。一方、非金属元素 N 等を含む有機燃料と Fe,Co 等の遷移金属硝酸塩を SCS 原料として使用する場合は、



図 1 セルロース繊維の構造

得られた炭素に N,S 及び Fe,Co 等を同時に導入することが可能となり、活性点の制御ができる。加えて、触媒反応前後の材料の構造・化学状態の変化等を詳細に解析することによって、触媒反応活性点を解明し、電極特性のさらなる改善を試みる。

3. 研究の方法

1. SCS 反応の基礎調査：(1) 先行研究に基づいて、SCS 用金属硝酸塩(酸化剤)・有機燃料(還元剤)の選定する。周期表により各硝酸塩の物性、コスト、生成酸化物の溶解性・腐食性等を調査した結果、硝酸マグネシウム及び Fe・Co 等の遷移金属硝酸塩を SCS の酸化剤として選定した。燃料として、尿素・グリシン等を選定した。(2) SCS 反応の基礎調査：熱力学の計算及び熱重量分析(TG)や示差走査熱量計(DSC)等の熱分析実験により、各 SCS 反応特性を調査する。

2. SCS によるセルロース繊維束構造の剥離、非金属異種元素(N 等)を含む階層的多孔質炭素の合成：硝酸マグネシウムと各種燃料を組み合わせ、セルロース繊維束中に含浸し、アルゴン中で急激な発熱反応により、セルロース繊維束を構造剥離・熱分解させる。SCS 時大量のガスが発生し、セルロース由来の炭素母材に数十 nm から数百 nm のメソ・マクロ細孔を形成される。次に、アルゴン中 700 度以上で熱処理を行い、MgO 等の酸化物ナノ粒子が炭素母材に均一的に分散された複合体を合成する。最後に、酸溶液により酸化物鑄型を溶かし、マイクロ・メソ・マクロ細孔を併せて持つ階層的多孔質炭素を生成する。研究には、最適な硝酸塩・燃料種類及び添加割合、熱処理温度等が生成炭素の特性(細孔構造、比表面積、異種元素の化学状態等)へ与える影響を明らかにする。

3. 遷移金属(Fe 等)と複合した階層的多孔質炭素の合成：遷移金属硝酸塩を使用する場合は、生成酸化物は炭素還元により金属となり、金属の形成は炭素の局所的なグラファイト化を促進し、N, S 等非金属元素との結合することによって、これが電極触媒反応の活性点(例 Fe-N-C)となることが期待される。そして、各種燃料或いは硝酸塩との組み合わせにより、生成した炭素の形状、比表面積、細孔分布、活性点等の制御が期待できる。その最適な合成条件を明確にする。

4. 材料特性評価及び電極触媒への応用：(1) 材料特性評価：得られた材料の形態・構造等を XRD, SEM, TEM, BET, XPS 等の分析技術を利用して同定する。(2) 電極触媒への応用：炭素触媒の酸素還元特性を、回転円盤電極 RDE 法及び垂鉛空気電池の全電池法により、評価する。

4. 研究成果

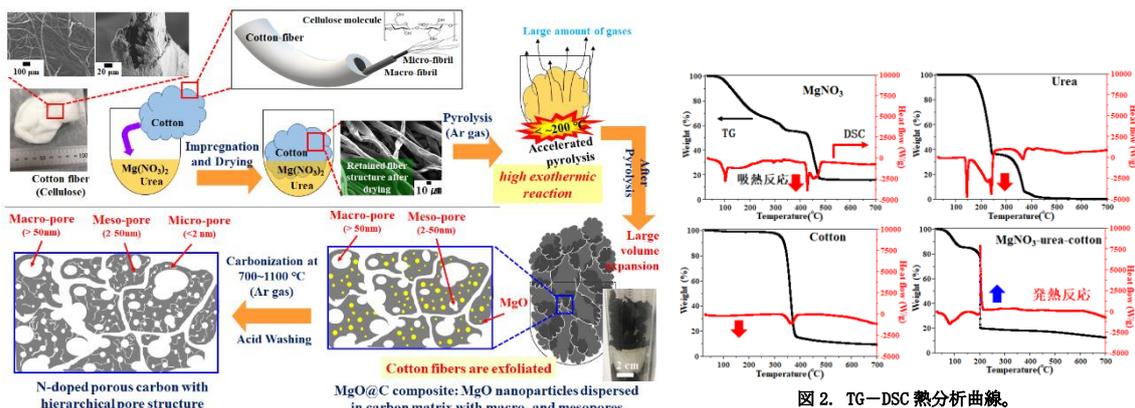


図1. 硝酸マグネシウム・尿素—セルロース燃焼合成により多孔質炭素の合成例。[6]

図1は硝酸マグネシウム・尿素—セルロース燃焼合成による多孔質炭素の典型的な合成プロセスを示す。図2は硝酸マグネシウム、尿素、セルロース及び三者の混合物の熱分析 TG—DSC 曲線を示す。よって、アルゴン雰囲気下での熱分解プロセスについて、硝酸マグネシウム、尿素、セルロースに対していずれでも吸熱反応であるが、三者の混合物は急激な吸熱反応であることが分かった。

図3は得られた典型的な炭素触媒の材料特性及び電極触媒特性を示す。(a)のTEM写真及び(b)の窒素吸着等温線及び細孔分布により、得られた炭素は階層的な多孔性構造であることが分かった。(c)及び(d)の触媒測定結果により、得られた窒素ドーパ階層的多孔質炭素は優れた酸素還元反応特性を持つことが分かった。一方、Fe等遷移金属のドーピングにより、更なる触媒特性を示した。

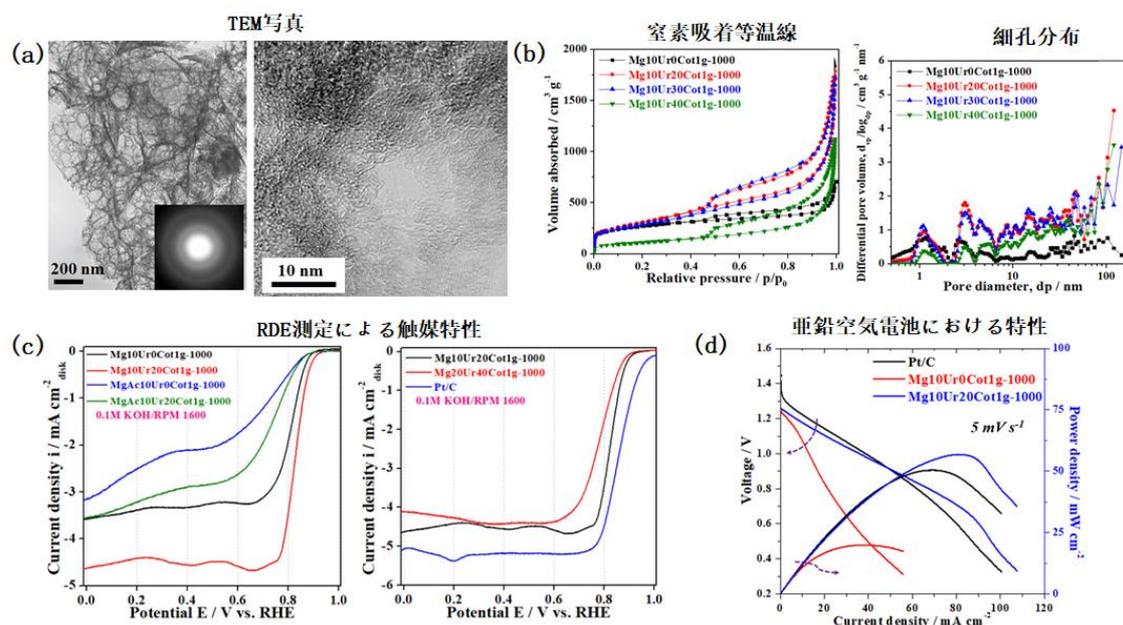


図3. 特性評価結果。(a)TEM写真, (b)窒素吸着等温線及び細孔分布, (c)RDEによる電極触媒特性, (d)亜鉛空気電池特性。

引用文献

- Hoon T. Chung; David A. Cullen; Drew Higgins; Brian T. Sneed; Edward F. Holby; Karren L. More; Piotr Zelenay. Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst. *Science* 2017, 357 (6350), 479-484.
- Hai-Wei Liang; Xiaodong Zhuang; Sebastian Brüller; Xinliang Feng; Klaus Müllen. Hierarchically porous carbons with optimized nitrogen doping as highly active electrocatalysts for oxygen reduction. *Nature Communications* 2014, 5, 4973.
- Chunyu Zhu; Cheong Kim; Yoshitaka Aoki; Hiroki Habazaki. Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon Architecture Incorporated with Cobalt Nanoparticles and Carbon Nanotubes as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Advanced Materials Interfaces* 2017, 4 (19), 1700583.
- Chunyu Zhu; Yoshitaka Aoki; Hiroki Habazaki. Co₉S₈ Nanoparticles Incorporated in Hierarchically Porous 3D Few-Layer Graphene-Like Carbon with S, N-Doping as Superior Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Particle & Particle Systems Characterization* 2017, 34 (11), 1700296.
- Cheong Kim; Chunyu Zhu; Yoshitaka Aoki; Hiroki Habazaki. Exothermically Efficient Exfoliation of Biomass Cellulose to Value-Added N-Doped Hierarchical Porous Carbon for Oxygen Reduction Electrocatalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2019, 58 (8), 3047-3059.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kim, Cheong Zhu, Chunyu Aoki, Yoshitaka Habazaki, Hiroki	4. 巻 58
2. 論文標題 Exothermically Efficient Exfoliation of Biomass Cellulose to Value-Added N-Doped Hierarchical Porous Carbon for Oxygen Reduction Electrocatalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 3047-3059
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.8b06410	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 -

1. 著者名 Zhu, Chunyu Takata, Manami Aoki, Yoshitaka Habazaki, Hiroki	4. 巻 350
2. 論文標題 Nitrogen-doped porous carbon as-mediated by a facile solution combustion synthesis for supercapacitor and oxygen reduction electrocatalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 278-289
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2018.06.001	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 -

1. 著者名 Cheong Kim; Chunyu Zhu; Yoshitaka Aoki; Hiroki Habazaki	4. 巻 314
2. 論文標題 Heteroatom-doped porous carbon with tunable pore structure and high specific surface area for high performance supercapacitors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 173-187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2019.05.074	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 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 高田 愛実, 金 清, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 階層的な多孔質構造をもつ窒素ドーパド炭素の作製とそのスーパーキャパシタ電極特性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2018年冬季研究発表会
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 C. Kim, C. Zhu, Y. Aoki, and H. Habazaki
2 . 発表標題 Facile synthesis of N-doped porous carbon as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction
3 . 学会等名 化学系学協会北海道支部2018年冬季研究発表会
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 C. Zhu, M. Takata, C. Kim, J. Cao, Y. Aoki, H. Habazaki
2 . 発表標題 Exothermic reaction promoted production of hierarchical porous carbon for electrochemical energy storage and conversion
3 . 学会等名 22nd Topical Meeting of ISE, 15-18 April, Waseda University, Tokyo (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 M. Takata, C. Kim, C. Zhu, Y. Aoki, and H. Habazaki
2 . 発表標題 Nitrogen-Doped Carbon with Hierarchical Porous Structure as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction
3 . 学会等名 22nd Topical Meeting of ISE, 15-18 April, Waseda University, Tokyo (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 C. Kim, C. Zhu, Y. Aoki, and H. Habazaki
2 . 発表標題 Nitrogen-containing porous carbon electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction
3 . 学会等名 22nd Topical Meeting of ISE, 15-18 April, Waseda University, Tokyo (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 C. Kim, C. Zhu, Y. Aoki, H. Habazaki
2. 発表標題 Hierarchically porous N-doped carbon for electrocatalysts of Zinc-air batteries
3. 学会等名 ECSJ Fall Meeting 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金 清, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 Novel exothermic synthesis of N-doped porous carbon as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction
3. 学会等名 第34回ライラックセミナー・第24回若手研究者交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高田 愛実, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 酸素還元触媒用窒素ドーパ多孔質炭素の作製
3. 学会等名 第34回ライラックセミナー・第24回若手研究者交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 C. Kim, C. Zhu, Y. Aoki, H. Habazaki
2. 発表標題 Preparation of N-doped porous carbon with adjustable pore size for supercapacitors
3. 学会等名 電気化学会第86回大会, 3月27-29日, 京都大学, 京都
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田 愛実, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 多孔質炭素の階層的細孔構造の制御とその酸素還元特性
3. 学会等名 電気化学会第86回大会, 3月27-29日, 京都大学, 京都
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田 愛実, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹
2. 発表標題 硝酸塩補助燃焼合成による階層的多孔質炭素の合成と電極特性
3. 学会等名 第4回材料WEEK 材料シンポジウム, 10月15-16日, 京都テルサ, 京都
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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