

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15356

研究課題名（和文）4電子酸素還元反応カーボンフレーム触媒の開発

研究課題名（英文）Development of carbon flame catalysts for oxygen reduction reaction with 4 electron process

研究代表者

武安 光太郎（Takeyasu, Kotaro）

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：90739327

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）：均一な構造を持つモデル触媒を用いることで、窒素ドーパカーボン触媒における酸素還元反応の初期過程および活性低下のメカニズムを明らかにすることに成功した。窒素ドーパカーボン触媒の活性点であるピリジン型窒素は、酸性溶液中ではプロトンが吸着したピリジニウムと呼ばれる状態で存在しているが、電圧をかけて反応を進行させると、熱反応である酸素分子の吸着と電気化学反応であるピリジニウムの還元反応がカップルして同時に起こることを見出した。酸性環境下でもこの協調反応を高効率に起こすためには、酸化還元電位を高電位側にシフトさせることが重要で、そのためには活性点近傍の疎水性を高めることが有効であると分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃料電池カソード極の白金代替触媒として期待される窒素ドーパカーボン触媒において、熱的な酸素吸着と電気化学的な還元反応が同時に進行するメカニズムが明らかになりました。このメカニズムに基づき、動作時の酸性環境下で窒素ドーパカーボンの活性を向上させるためには、活性点であるピリジン型窒素近傍の親水・疎水環境を制御することが重要であることも分かりました。この設計指針のもと、疎水性を向上させた実用窒素ドーパカーボン触媒の開発にも着手しています。実際に燃料電池の正極触媒として運用可能な触媒性能を得られる日も遠くないと考えています。

研究成果の概要（英文）：We have elucidated the initial reaction step of oxygen reduction reaction and the mechanism of the activity decrease in acidic medium for nitrogen-doped carbon catalyst by using a model catalyst with homogeneous active sites. The main active site of nitrogen-doped carbon catalysts is pyridinic nitrogen which exists as a pyridinium in acidic medium. The application voltage caused the simultaneous promotion of the thermic oxygen adsorption and the electrochemical reduction of the pyridinium. The effective promotion of the reaction in acidic medium was clarified to require the shift of the redox potential to the higher voltage by the introduction of hydrophobicity around the active site.

研究分野：表面化学

キーワード：窒素ドーパカーボン触媒 燃料電池 酸素還元反応

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は水のみを排出することに加え、発電効率が高く騒音も小さい。このため、宇宙開発においていち早く実用化され、現在ではエネファームや燃料電池自動車が社会に実装されるに至った。しかしながら、現行の燃料電池には高価で希少な Pt が触媒として使用されており、将来に渡る持続的な利用のためには白金フリー触媒の開発が不可欠である。

高活性、低コストで耐久性も高いことから、白金フリーのカソード極 ($O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$) 触媒材料の候補として窒素ドーブカーボン触媒が注目されている。研究代表者の現所属グループは、ドーブ窒素の中でも特にピリジン型の局所構造を持つ窒素が活性点を持つことを表面科学的手法を用いて明らかにした[Guo et al., Science 351 (2016) 361.]. さらに、ピリジン型窒素を均一かつ高密度に配するために、ピリジン型窒素を有する芳香族分子をカーボンのモデル表面 (HOPG) 上に配置するアプローチを試み、成功している[R. Shibuya et al., ChemCatChem 10, 2019 (2018)].

2018 年度より、このボトムアップ型の触媒設計アプローチを確立すべく研究を開始した。カーボン担体 (カーボンブラック) に吸着させたピリジン型窒素が活性を持つことが分かったが、問題は酸性環境下での活性低下である。アルカリ性環境下では活性が高いものの、酸性中では活性が低下することが分かってきた。これは窒素ドーブカーボン触媒に共通の問題であり、このモデル触媒を用いて、酸性環境下における活性低下の原因をつきとめ、効率的に 4 電子還元反応を進行させるための方針を得ることが重要であると考えるに至った。

2. 研究の目的

本研究では、モデル触媒を用いて、ピリジン型窒素における反応メカニズムを明らかにする。これによって、酸性環境下で効率的に 4 電子還元反応を進行させるための指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

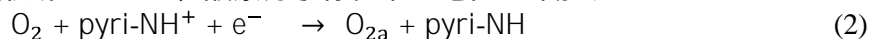
均一で高活性な活性点を持った粉末触媒を構成するため、7 種類のフェナントレン型およびアントラセン型の骨格を持つピリジン型窒素含有分子 (図 1) をカーボンブラック担体に吸着させ、その活性を測定した。また、硫酸水溶液中に浸漬させ、電位印加した際の電子状態変化を X 線光電子分光により測定し、さらに第一原理計算との比較検討を行った。

4. 研究成果

i) 1,10-phenanthroline が最も高い活性を示す ii) 2 つの N を持つ分子触媒が、1 つの N を持つ分子触媒よりも概ね活性が高い iii) 窒素の数が同じ場合には、アームチェア型の pyri-N を持つ分子の方が活性が高い ことが明らかになった。1,10-phenanthroline をはじめとした各分子由来触媒について、まず硫酸水溶液中に浸漬させ、その後 X 線光電子分光スペクトルを取得すると、ピリジン型窒素 (pyri-N) にプロトンが吸着して、ピリジニウム (pyri-NH⁺) として存在していることが確認された。次に、硫酸水溶液を窒素飽和させて電位印加を行ったところ、このピリジニウムに由来する電子状態には変化が見られなかった。一方、酸素飽和させた硫酸水溶液中で電位を印加し、X 線光電子分光による測定を行うと、0.6-0.4 V vs. RHE の電位印加で新たなピークが 399.2 eV 付近に成長した (図 2)。これは、反応中に pyri-N の電子状態が変化することを露わに示している。第一原理計算と比較を行い、この電子状態が、水素化したピリジン型窒素の隣接炭素原子に酸素分子が吸着した状態に由来することが分かった。これらの結果に基づくと、以下の反応が進行していることが分かる。まず



が起きて pyri-NH^+ が形成しており、酸素分子存在下で電位を印加すると



のように酸素分子吸着と pyri-NH への還元が同時に起きる。つまり、熱的な酸素吸着と、電気化学的な還元反応が協調して進行することが明らかになった。さらに、(2)の酸化還元電位は pyri-NH^+ の安定性とも密接に関係しており、疎水的な環境であるほど進行しやすいことも分かった。つまり、*軌道への電子注入が酸素分子吸着と協調して進行し、さらに疎水的な環境で促進されるということである。つまり、酸性環境下で活性を向上させるためには、 pyri-NH^+ の安定性を制御することが必要で、活性点周辺の環境を疎水化することが重要であることが分かった。以上の成果を *Angew. Chem. Int. Ed.* 61, 5121 (2021) にて報告した。

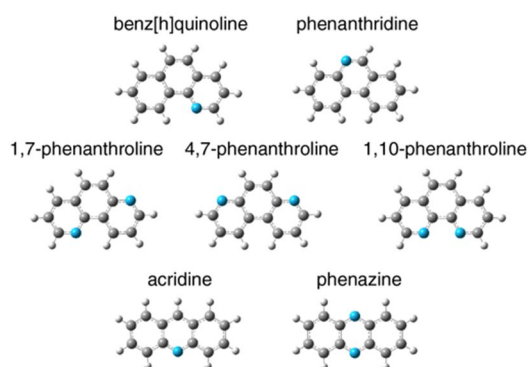


図 1 活性の比較を行ったピリジン型窒素含有分子。

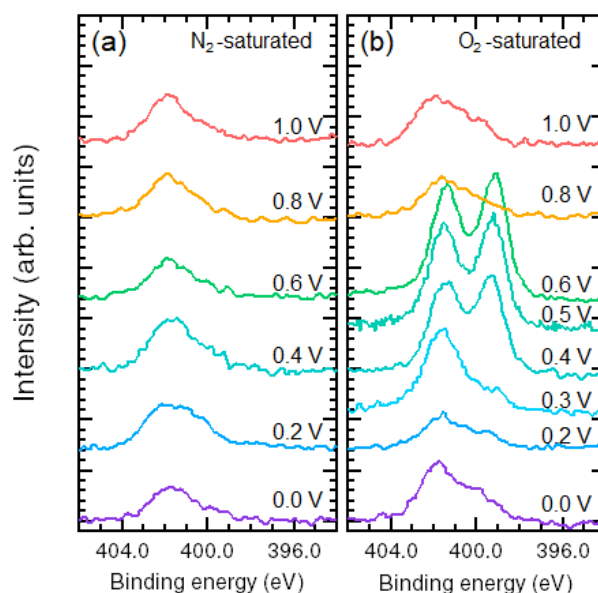


図 2 (a) N_2 および (b) O_2 導入条件で電位を印加した後に測定した 1,10-phenanthroline モデル触媒の X 線光電子分光スペクトル。

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 Takeyasu Kotaro, Furukawa Moeko, Shimoyama Yuto, Singh Santosh K., Nakamura Junji	4. 巻 60
2. 論文標題 Role of Pyridinic Nitrogen in the Mechanism of the Oxygen Reduction Reaction on Carbon Electrocatalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5121 ~ 5124
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202014323	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 Singh Santosh K., Takeyasu Kotaro, Paul Bappi, Sharma Sachin K., Nakamura Junji	4. 巻 5
2. 論文標題 CoOx electro-catalysts anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes for the oxygen evolution reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 820 ~ 827
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0SE01285H	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 K. Takeyasu, J. Nakamura	4. 巻 290
2. 論文標題 Local structure and activity of nitrogen-doped carbon	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 TANSO	6. 最初と最後の頁 204-210
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7209/tanso.2019.204	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17件（うち招待講演 4件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 武安光太郎、鯨岡郁雄、中村潤児
2. 発表標題 ミトコンドリア呼吸鎖における燃料電池反応のエナジェティクス
3. 学会等名 第126回 触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武安光太郎、鯨岡郁雄、中村潤児
2. 発表標題 ミトコンドリア電子伝達系の熱産生解析
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 引田悠介、秋光上歩、渋谷 陸、武安光太郎、近藤剛弘、中村潤児
2. 発表標題 ビリジン型窒素 ドープカーボンモデル触媒にお ける酸素還元反応素過程
3. 学会等名 第126回 触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 遠藤悠人、SINGH Santosh、武安光太郎、中村潤児
2. 発表標題 窒素ドープグラ フェン触媒における酸化還元反 応での疎水性の効果
3. 学会等名 第126回 触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久保 一史、SINGH, Santosh、武安光太郎、中村潤児
2. 発表標題 籠状窒素ドープ グラフェン触媒の高活性化メカ ニズム
3. 学会等名 第126回 触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武安光太郎、中村潤児
2. 発表標題 ミトコンドリア電子伝達系の反応モデルと熱産生解析
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 引田悠介、武安光太郎、近藤剛弘、中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーパカーボン触媒の酸・塩基電解質溶液中における窒素の機能
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Takeyasu, Y. Shimoyama, M. Furukawa, S. K. Singh, J. Nakamura
2. 発表標題 Effective local structure and reaction mechanisms for bottom-up designed metal-free ORR catalyst
3. 学会等名 International Congress on Pure and Applied Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武安光太郎
2. 発表標題 Recent improvement of N-doped graphene catalysts for oxygen reduction reaction by hydrophobization
3. 学会等名 ポスト「京」重点課題5 第2回若手勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武安光太郎, Singh K. Santosh, 下山悠人, 古川萌子, 中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーブカーボン触媒の構造制御による酸素還元反応律速段階の変化
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武安光太郎, Bappi Paul, 齋藤竜一, 中村潤児
2. 発表標題 CO ₂ の水素化によるエタノール生成機構
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Takeyasu, B. Paul, R. Saito, J. Nakamura
2. 発表標題 Catalysts for CO ₂ conversion to ethanol and its mechanistic aspects
3. 学会等名 Joint Symposium on Nanomaterials for Energy Applications (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武安光太郎
2. 発表標題 窒素ドーブカーボン材料のORR活性点
3. 学会等名 第12回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武安光太郎, 齋藤竜一, 鯨岡郁雄, 中村潤児
2. 発表標題 ミトコンドリア内膜表面における反応システムの速度論的解析
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Takeyasu, B. Paul, R. Saito, T. Fujitani, J. Nakamura
2. 発表標題 Low temperature synthesis Catalysts for CO2 conversion to ethanol and its mechanistic aspects
3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武安光太郎, S. K. Singh, 古川萌子, 下山雄人, 中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーピンググラフェン触媒における酸素吸着
3. 学会等名 NIMSナノシミュレーションワークショップ2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武安光太郎, 鯨岡郁雄, 中村潤児
2. 発表標題 ミトコンドリア内エナジェティクスの電気化学反応速度論的解析
3. 学会等名 アカデミスト学会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 触媒学会	4. 発行年 2020年
2. 出版社 触媒学会	5. 総ページ数 407
3. 書名 触媒年鑑：触媒技術の動向と展望2020	

〔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
研究協力者	中村 潤児 (Nakamura Junji) (40227905)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------