

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14533

研究課題名（和文）多段水熱炭素化・ヘテロ原子ドーピングによるバイオマス由来電極材料の創製

研究課題名（英文）Creation of Biomass-derived Electrode Materials by Multi-step Hydrothermal Carbonization and Heteroatom Doping

研究代表者

中安 祐太（Nakayasu, Yuta）

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：20827042

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本年度は、鉄を含有する鉱山廃棄物を一段階目の水熱処理で鉄イオン水溶液へと変換し、その水溶液、もみ殻、尿素を混合して二段階目の水熱処理を行うことにより、炭素、鉄、窒素、シリコンがドーピングされた燃料電池用の電極触媒の作製を行った。LSV測定の結果から、アルカリ性から酸性のすべての領域において、高いオンセットポテンシャルを示した。通常、酸性条件では高いORR活性や耐久性は発現しないが、本研究においては、もみ殻にもともと含有しているアモルファスシリカがFe-N4部位の安定性に寄与していることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、環境低負荷な水熱炭化プロセスを用いて、再生可能エネルギー社会に必要な燃料電池用カソード触媒を未利用バイオマスから創製することを目的とした。希少金属資源の代替となるだけでなく、バイオマスに含有されているアモルファスシリカがFe-N系触媒の安定性に寄与することも示唆された。天然物を用いて先端デバイス材料を作製することは、最終製品の低コスト化や資源問題の解決につながるだけでなく、もともと含まれている物質や元素による新たな材料特性を発現することが示された。

研究成果の概要（英文）：In this year's study, we prepared electrocatalysts for fuel cells doped with carbon, iron, nitrogen, and silicon by first-step hydrothermal treatment of iron-containing mine waste to aqueous iron ion solution and second-step hydrothermal treatment of the mixture of the solution, rice husks, and urea. The LSV measurement results show that the electrocatalysts have a high onset potential in the alkaline to high onset potentials in all acidic regions. Normally, high ORR activity and durability do not occur under acidic conditions, but in this study, it was suggested that the amorphous silica originally contained in the rice husk contributed to the stability of the Fe-N4 moiety.

研究分野：化学工学

キーワード：水熱炭化 電極触媒 燃料電池 バイオマス 未利用資源

## 1. 研究開始当初の背景

大気中に存在する酸素をエネルギー源として利用可能な燃料電池は、化石燃料に頼らない新エネルギーとして期待されている。通常、燃料電池の陰極には、Pt 等の貴金属が酸素還元反応 (ORR) の最も効率的な電極触媒として用いられる。しかし、価格と資源制約上の問題から、高い活性と安定性を備えた低価格の代替材料を開発することが求められている。近年、フタロシアニン鉄系電極では Pt の活性を超える触媒活性が報告された。また、Fe, N, P がドーブ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 (R. Zhang *et al.*, *J. Mater. Chem A*, 2016.)。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、日本においてはおが粉や間伐材などの未利用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、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。

既報 (Y. Li *et al.*, *J. Energy Chem.* 2021.) によると、木質バイオマスをリン酸と塩化鉄水溶液に漬けて乾燥させた後に、1000°C のアンモニア雰囲気下で炭素化することで、良好な ORR 電極が作製可能なが示された。このとき、各ヘテロ原子が単一に分散した Fe-N-P-C 系複合体の存在が、ORR 活性を増大させるためには重要であることが示された。しかしながら、同時に ORR 活性が 3 桁ほど落ちる Fe<sub>x</sub>P 化合物が形成されることが課題となっていた。これは、炭素化時の固体内拡散により、リンと鉄が凝集してしまうことが原因であると予想される。したがって、本研究課題の革新をなす学術的「問い」は、バイオマスに対して、ヘテロ原子を均一に分散させながら炭素化する手法は何か？ 創成されたバイオカーボンは ORR 触媒として高活性を示すのか？ という二点である。

## 2. 研究の目的

本研究では、バイオマスの水の浸透性に着目して、予め水に溶解させたヘテロ原子前駆体をバイオマス内に分散させたまま、亜臨界水熱場、超臨界水熱場の二段階で炭素化反応を行うことで、炭素化と同時にヘテロ原子を均一にドーブさせることを目的とする。水熱場を利用することで、ヘテロ原子がイオンとして水に分散したまま炭素前駆体との反応が振興すると推測される。

水熱炭素化法は、低温 (300°C 以下) のバイオマスの炭素化手法として知られており、発熱反応でありエネルギー的に自立可能であることから、エネルギー投入量の少ない炭素化手法である。これまで水熱炭素化法は主として、バイオマスの燃料用途としての利用に焦点が置かれており、エネルギーデバイス用電極材料への応用は近年注目され始めた (S. A. Nicolae *et al.*, *Green Chem.* 2020.)。しかしながら、前駆体として工業生産された有機物が用いられることが多く、バイオマスが前駆体として利用された事例は僅少である。当該申請研究では、バイオマスを原料とした水熱炭素化を行う事例として先駆的である、かつヘテロ原子をドーブすることに学術的独自性がある。加えて、通常は低温での水熱炭素化後に、一度半炭素化物を取り出し、乾燥後に再度、高温の気相で完全炭素化することが一般的であるが、当該研究では、二段階目の精錬処理を水熱場のまま行うことで、ヘテロ原子の凝集の抑制を行うことに創造性がある。さらに、超臨界水熱場として、最大 800°C、100 MPa という条件を使用する。この領域での材料合成の事例は僅少であり、超高温・高圧水熱場での新規反応工学的な知見を得ることも可能である。

さらに、ORR 電極の性能を向上させるためには、反応表面を増やすために炭素材料の比表面積の増大、電極表面での電気化学反応速度を増大させるために、高い電子伝導性の付与も重要な指標である。これらの条件を理想的に達成するためには、比表面積が大きく、電子伝導性の高いグラフェン構造を維持するのが理想的である (X. X. Wang *et al.*, *Nat. Catal.*, 2019.)。比表面積が大きいグラフェン構造に窒素と鉄の双方をドーピングするためには、グラフェンテンプレートに対して、金属酸化物とアンモニアを反応させる方法が知られている (Q. Dong *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2015.)。この工程は、高品質なグラフェンを製造した上で、高温のアンモニア雰囲気での焼成プロセスを伴うため、高コストかつ複雑なプロセスである。

他方、既報 (K. Suzuki *et al.*, *Tanso*, 2017.) によると、Ni, Co, Fe イオンを木質バイオマス中に含浸させて 2 段階 (窒素雰囲気 500°C, 2h / 窒素雰囲気 850~900°C, 2h) の炭素化処理を行うと、それらの金属表面が触媒となり、002 面が配向したグラファイトシェルチェーンが形成されることが知られている。一方で、高密度の超臨界水はグラフェンシートの積層の抑制効果があることが知られている (D. Rangappa *et al.*, *Chem. Euro. J.*, 2010.)。また、高温の水は炭素原子と反応し、賦活化

することで比表面積を増加させる。

以上のことから、本工程のように、二段階目の精錬工程を超臨界水熱場にすることにより、Fe、N、Pがドーピングされた比表面積の高いグラフェン類似構造が得られる可能性がある。

本研究では、まず水に可溶性なヘテロ原子前駆体を用いて半炭素化を行う。その後、乾燥を行わずに超臨界水熱場(500~800°C, 10~100 MPa)で熱処理することで、精錬工程と賦活工程を同時に進行させ、高い電子伝導性と高比表面積を兼ね備えた、ヘテロ原子ドーピングカーボンの創成を実現する。

これらを達成することにより、ORR 用電極材料に適した炭素材料を得るとともに、エネルギー投入量を減少させることが可能となる。また近年、水素発生反応(HER)電極や酸素発生反応(OER)電極に関しても、有機物材料が注目されていることから(Z. Zhang *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2017.), これらの電極材料への展開も考えられる。一方で、本プロセスは木質バイオマスだけにとどまらず、その他のバイオマス原料にも適用が可能であると考えられることから、さらなる発展も見込める。

### 3. 研究の方法

#### (1) 亜・超臨界水熱場でのバイオカーボン創成・構造特性評価(2022~2023年度)

既存のオートクレーブを用いて、杉のおが粉に対して、亜臨界水熱条件で半炭素化を行う。このとき、Fe、N、Pの前駆体として、ヘム鉄、フィチン酸などを用いる。分散性や生成物の構造評価の結果をフィードバックすることにより、前駆体の種類の検討を行う。調製された半炭素化合物は、乾燥させることなく、購入予定のオートクレーブに投入され、超臨界水熱条件(500~800°C, 10-100 MPa)で処理が行われる。調製されたバイオカーボンは、X線回折、Raman分光法、XPS、IR測定、XANES測定法などにより、構造評価を行い、ヘテロ原子の導入が行われているか？どのような炭素材料が創成されているのか？を明らかにする。このとき、従来法で創成された炭素材料との比較を行う。さらに、溶媒、発生ガス、についても既存のGC-MSを用いて分析を行う。また、温度、時間、圧力などを変化させて生成される炭素化合物の組成等の違いを明らかにする。オートクレーブを開封してからに移すことで、不自由が生じる場合は、始めからオートクレーブで亜臨界水熱処理を行い、そのまま容器を開封せずに、超臨界水熱処理を行う。また、反応物濃度の経時変化を調べることで、炭素化反応機構の解明を行う。

#### (2) ORR/OER特性評価、その他の電極特性の測定(2021~2022年度)

調製されたバイオカーボン材料に対して、ロテーションリングディスク電極(RRDE)を用いて、ORR活性評価を行う。具体的には、グラッシーカーボン電極の上に調製されたバイオカーボン材料を塗布し、中性からアルカリ性の水溶液中で、ORR活性を明らかにする。トップデータを目標に、ORR特性結果をバイオカーボン調製にフィードバックすることで性能を向上させていく。その際、なぜ高い活性が出るのかについてDFT計算により素反応における活性化エネルギーを調べることで、解析を行う。なお水素発生反応(HER)、酸素発生反応(OER)、二酸化炭素還元反応触媒にも応用し、本創成材料が多様な用途に使えるかどうかについての検証も行う。

### 4. 研究成果

木質バイオマスを原料として用いた結果、Fe-N系触媒はFeが水溶液中に溶解してしまうため、性能が向上しなかった。したがって、鉄を安定化させるためのドーピング材料が必要となる。そこで、シリコンがもともと含まれているもみ殻バイオマスを用いることで、C-N-Si-Fe系酸素還元反応(ORR)電極触媒を水熱場で合成した。結果として、アルカリ条件において、バイオマス由来のORR電極触媒としては、世界トップの特性が得られた。さらに、中性・酸性条件においてもPt/Cに匹敵する特性が得られ、バイオマス由来電極としては世界トップクラスの特性であった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大岡千恵, 中安祐太, 阿部博弥, 芳賀一寿, 渡邊賢
2. 発表標題 水熱炭化・ヘテロ原子ドーブ法によるバイオマス由来炭素電極材料の開発
3. 学会等名 第13回資源・素材学会東北支部若手の会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Edwin Osebe Nyangau, Yuta Nakayasu, Chie Ooka, Hiroya Abe, Kazutoshi Haga and Masaru Watanabe
2. 発表標題 Bio-derived Oxygen Reduction Reaction Catalyst Using a Two-Step Hydrothermal Carbonization
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Edwin O Nyangau, Hiroya Abe, Yuta Nakayasu, Masaki Umetsu, Masaru Watanabe and Chika Tada
2. 発表標題 Woody electrochemical cell for energy devices
3. 学会等名 化学とマイクロ・ナノシステム学会 第47回研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Edwin Osebe Nyangau, Yuta Nakayasu, Chie Ooka, Kazutoshi Haga, Hiroya Abe and Masaru Watanabe
2. 発表標題 Eco-friendly oxygen reduction reaction electrocatalyst for high-performance green biofuel cells
3. 学会等名 8th Asia Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 酸素還元反応触媒の製造方法および酸素還元反応触媒	発明者 中安祐太, エドウィン ニャンガウ オセ ベ, 阿部博弥, 渡邊	権利者 東北大学
産業財産権の種類、番号 特許、2024-62555	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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	ニャンガウ エドウィン オセベ  (Nyangau Edwin Osebe)		
研究協力者	阿部 博弥  (Abe Hiroya)		

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
---------	---------