

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810119

研究課題名(和文) ナノ炭素材料を用いたメタンからメタノールへの空気酸化触媒の創製

研究課題名(英文) Development of aerobic methane oxidation catalysis based on nano-carbon materials

研究代表者

神谷 和秀 (Kamiya, Kazuhide)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50716016

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：メタンはCO₂と比較して23倍もの高い温室効果を有するため効率的な除去が望まれている。本研究では鉄と窒素の配位構造を炭化ケイ素内に導入することで、効率的なメタン空気酸化触媒として機能することを見出した。このとき、Fe-N結合によって酸素が活性化されることで生成する活性酸素種がメタンの効率的な酸化を進行させていると考えられる。これはFe-N構造を導入された炭素材料ベース酸素還元電極触媒と同じ機構である。さらにこの金属-窒素活性中心の新規機能の発現を狙い、ニッケル-窒素構造を導入したグラフェン触媒を作製した。このニッケル-窒素グラフェンは高効率にCO₂をCOに還元できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized iron (Fe) and nitrogen (N)-modified silicon carbide (Fe/N-SiC) as a novel methane (CH₄) combustion catalyst by annealing Fe-deposited SiC under ammonia atmosphere at 900 °C for 3 h. The activity tests indicated that catalytic combustion of CH₄ was accelerated on Fe/N-SiC compared to Fe-modified SiC (Fe-SiC). Extended X-ray absorption fine structure and X-ray photoelectron spectroscopy analyses suggested that Fe was atomically distributed and coordinated with N atoms for Fe/N-SiC. N-ligated Fe centers might facilitate the activation of molecular oxygen and the generation of active oxygen species which react with CH₄, resulting in the enhancement of CH₄ combustion activity. In addition, we prepared nickel (Ni)-modified nitrogen (N)-doped graphene (Ni-N-Gr) as a selective electrocatalyst for the reduction of CO₂ to carbon monoxide (CO).

研究分野：電気化学

キーワード：金属-窒素結合 メタン酸化 二酸化炭素還元

1. 研究開始当初の背景

メタンは高い温室効果作用を有するため、鉱山やごみ処理場の排ガスからの効率的な除去が必要である。空気中の酸素を酸化剤に用いる空気酸化によるメタンの除去は環境や経済的な面から期待される手法であるが、この空気酸化反応の高効率な触媒は白金やパラジウムなどの貴金属に限られているのが現状である。非貴金属触媒が低活性であるひとつの理由として考えられるのが、酸素分子の活性化能が低いことである。一方で、酸素-酸素結合の活性化は、空気酸化反応だけでなく、燃料電池の空気極における酸素還元反応においても重要なステップである。我々は本課題開始前に炭素材料と鉄-窒素錯体を混合し、極短時間の熱処理を加えることで、高効率な酸素還元電極触媒として機能することを見出していた。この結果は鉄-窒素構造を有する触媒が高い酸素-酸素結合の活性化能を有することを示すものである。

2. 研究の目的

Fe-N 構造が高い酸素分子活性化能を有することが示唆されたことから、Fe-N 構造を無機材料に導入することでメタンの空気酸化触媒として機能させようと考えた。当初はナノ炭素材料を担体に用いたが、酸化耐性が低かったため、担体として炭化ケイ素を用いて研究を進めた。また、このような金属-窒素構造をもつ触媒材料の新展開として、ニッケル-窒素構造を導入したグラフェン材料を二酸化炭素還元電極触媒として用いようと考えた。

3. 研究の方法

Fe イオンを担持した炭化ケイ素(Silicon carbide; SiC)をアンモニア気流中で 900 °C・3 h 加熱することで、Fe-N 担持 SiC (Fe/N-SiC) を得た。空気酸化活性はメタンを基質とし、酸素との混合雰囲気下で質量分析法により評価した。Ni-N-グラフェンは酸化グラフェンとニッケル-ペンタエチレンヘキサミン錯体を混合し 900 °C・45 s で熱処理することで合成した。二酸化炭素還元活性は pH 6.8 の炭酸カリウム水溶液中での電気化学的手法により評価した。

4. 研究成果

(1) 鉄-窒素担持炭化ケイ素空気酸化触媒

図 1 に、酸素-メタンの混合気流中で測定したメタン酸化の生成物である二酸化炭素(m/z = 44)の発生量と反応温度との関係を示す。窒素を導入していない Fe-SiC では二酸化炭素の発生がほとんど見られないのに対して、Fe/N-SiC では 400 °C 付近から二酸化炭素が発生している。また、13C でラベルしたメタンを基質に用いることで、生成した二酸化炭素がメタンの酸化に由来していることを確認した。つまり、N 導入による空気酸化活性の向上が確認された。また、X 線解析より、

Fe/N-SiC において Fe-N 配位構造が SiC 骨格に導入されていることが示唆された(図 2a)。これらの結果から Fe/N-SiC においては以下のようなメカニズムで触媒反応が進行していると考えられる。まず、N 配位によって Fe の 3d 軌道に大きな配位子場分裂が生じる。その配位子場分裂によって高エネルギー側にシフトした Fe の d 軌道から酸素の反結合性 π 軌道への電子供与(π 逆供与)が促進される。その結果、酸素分子が活性化され、酸素還元活性および空気酸化活性が向上したと考えられる。(図 2b)。この成果は現在、学術誌へ投稿中である。

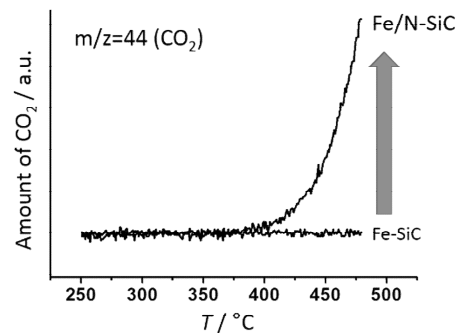


図 1. Fe/N-SiC, Fe-SiC での CO₂ 発生量-温度曲線

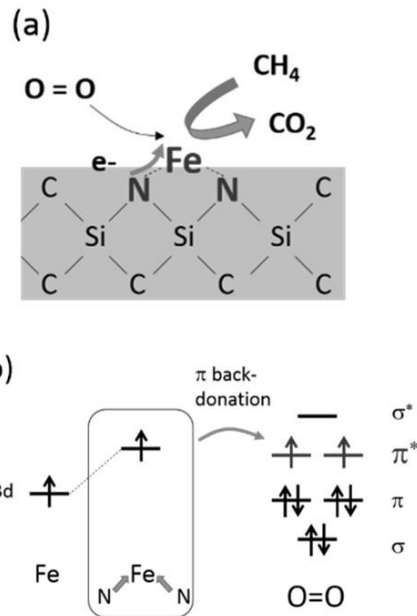


図 2. (a) Fe/N-SiC 上で進行するメタン空気酸化反応の模式図、(b) Fe/N-SiC における酸素分子の活性化

(2) ニッケル-窒素ドーブグラフェン電極触媒による二酸化炭素還元反応

また、本課題で扱う金属-窒素ドーブ触媒のさらなる展開を目指して、ニッケルベース CO₂ 還元触媒の合成を試みた。ニッケル窒素錯体は CO₂ を CO に高効率に還元できることが報告されているが、低い耐久性が課題であ

る。そこで無機材料中にニッケル-窒素構造の導入(図 3)することで高い CO₂ 還元活性と安定性の両立が可能になると考えた。

実際に作製した Ni-N-グラフェン触媒においては-0.7 V から -0.9 V 付近で CO の生成効率が 90 %にまで達することを見出した(図 4)。一方、金属ニッケル電極においては全電位領域において CO 生成効率は 5 %以下であり、主生成物は水素であった。つまり、期待したように Ni-N-グラフェンは高い CO₂ 還元活性を示した。また、本触媒は錯体触媒と比較して高い安定性を示した。この成果は、ACS Catalysis 誌に投稿し、現在改訂中である。

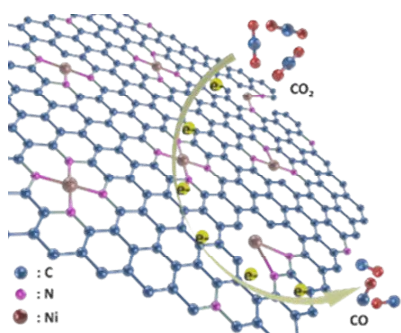


図 3 Ni-N-グラフェンのイメージ図

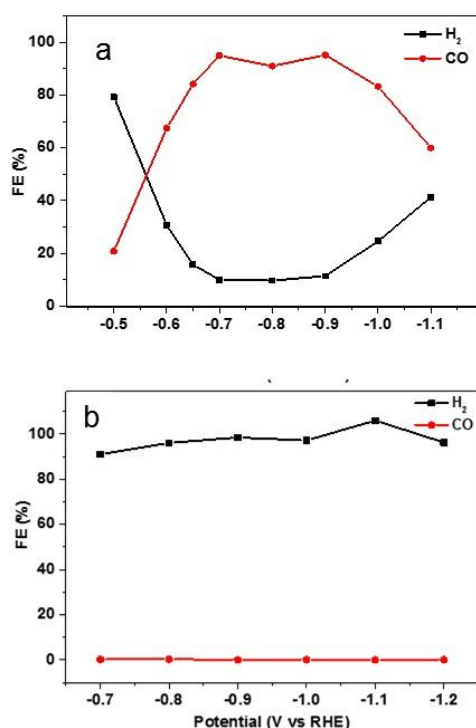


図 4 (a) Ni-N-グラフェンと(b)Ni 金属電極の二酸化炭素還元における CO(赤線)と水素(黒線)のファラデー効率

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 1 件)

1. K. Kamiya, R. Kamai, K. Hashimoto*, S. Nakanishi* "Platinum-modified covalent triazine frameworks hybridized with carbon nanoparticles as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts" Nature Commun. 2014, 5, 5040.

〔学会発表〕(計 7 件)

1. K. Kamiya, S. Nakanishi, K. Hashimoto 「Single Atom Modified Covalent Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts for Applications in Energy Conversion and Environmental Preservation」 The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, Jeju, Korea, 2015 September.
2. K. Kamiya, S. Nakanishi, K. Hashimoto 「Platinum-modified Covalent Triazine Frameworks as Methanol-tolerant Oxygen Reduction Electrocatalysts」 The 66 th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Taipei 2015 October.
3. 神谷 和秀、釜井 亮、橋本 和仁、中西 周次 「白金担持共有結合性有機構造体のメタノール耐性酸素還元触媒能」日本化学会 第 95 春季年会 (2015)、日本大学、船橋
4. 越川 裕幸、神谷 和秀、橋本 和仁、中西 周次 「鉄-窒素構造を活性中心に有するメタン空気酸化触媒の開発」日本化学会 第 95 春季年会 (2015)、日本大学、船橋
5. 神谷 和秀 「単核活性中心を有する不均一電極触媒の開発 ---原子レベルでの活性中心の制御とその多様な触媒能---」山梨大学サイエンスカフェ、山梨 2014 年 12 月
6. 神谷 和秀、釜井 亮、橋本 和仁、中西 周次 「白金担持共有結合性有機構造体の酸素還元触媒能とそのメタノール耐性」2014 年電気化学秋季大会、北海道大学、札幌
7. 神谷 和秀、越川 裕幸、木内 久雄、原田 慈久、尾嶋 正治、橋本 和仁、中西 周次 「鉄-窒素配位構造を導入したグラフェン電極における酸素還元特性」第 55 回電池討論会、国立京都国際会館、京都

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：共有結合性有機構造体を含む導電性ハイブリッド材料
発明者：神谷 和秀、中西 周次、橋本 和仁、岩瀬 和至、釜井 亮
権利者：同上
種類：特許
番号：PCT/JP2015/004423
出願年月日：平成 27 年 8 月 31 日
国内外の別： 国際

○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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神谷 和秀 (KAMIYA, Kazuhide)
東京大学・工学系研究科・助教
研究者番号：50716016

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：