

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 4 月 6 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05693

研究課題名(和文) 機能化ナノカーボンのメカノケミカル合成と電気化学エネルギー変換デバイスへの応用

研究課題名(英文) Mechanochemical Synthesis of Functionalized Nano-carbons for Electrochemical Energy Conversion Devices

研究代表者

湯浅 雅賀 (Yuasa, Masayoshi)

近畿大学・産業理工学部・准教授

研究者番号：50404075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、メカノケミカル反応で得られるグラフェン(MSG)について、「酸素の電気化学反応(酸素還元、酸素発生)に対する活性の向上」と、「酸素の電気化学反応以外の電気化学反応(グルコース酸化、二酸化炭素還元)への適用」に取り組んだ。その結果、 については、MSGは窒素や硫黄のドーピングで酸素発生活性が向上すること、そして、酸素還元活性には活性点数が影響するが酸素発生活性には活性点数ではなく活性点の質が大きく影響することがわかった。 については、MSGはグルコース酸化活性を有すること、そして、MSGは二酸化炭素還元活性を持たないが他の材料の二酸化炭素還元活性を補助する機能があることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により得られた異種元素ドーピングMSGは従来の材料より優れた酸素還元・発生二元触媒活性を有しており、金属空気電池、燃料電池、ソーダ工業、水電解などの酸素の電気化学反応を利用する電気化学デバイスのエネルギー効率向上に大きく貢献できる点に、本研究で得られた成果の社会的意義がある。また、酸素の電気化学反応以外にグルコース酸化や二酸化炭素還元にもMSGが適用できる可能性が見いだされた点にも、本研究で得られた成果の社会的意義がある。また、本研究で見出された、酸素還元・発生における活性点の数と質の関係は、酸素還元・発生二元触媒を設計するうえで重要な知見であり、学術的意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：Mechanochemically-synthesized graphene (MSG) was investigated as an electrode material for the oxygen reduction/evolution reaction, glucose oxidation and CO₂ reduction. As a result, nitrogen and sulfur-doping enhanced the oxygen evolution activity of MSG. Moreover, we found that the surface area is important for the fabrication of MSG with high oxygen reduction activity and that the intrinsic oxygen evolution activity rather than the surface area is important for in the fabrication of MSG with high oxygen evolution activity. MSG showed high glucose oxidation activity. Although MSG itself did not exhibit CO₂ reduction activity, it assisted the CO₂ reduction activity of other catalyts.

研究分野：無機材料化学

キーワード：グラフェン メカノケミカル反応 酸素還元反応 酸素発生反応 金属空気電池 グルコース燃料電池 二酸化炭素還元

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境保護やエネルギー安全保障の観点から重要視されている再生可能エネルギーを有効利用するためには、大容量蓄電デバイス(蓄電池、キャパシタ) 燃料電池、エネルギーキャリア生産(水電解、アンモニア電解合成など) 二酸化炭素還元(再生可能エネルギーによる電力を利用した、二酸化炭素の高エネルギー物質への変換)のなどの電気化学デバイスが不可欠である。このような電気化学デバイスが機能を最大限に発揮するためには、電極上で起こる電気化学反応に高い活性を示す材料が必要である。

2. 研究の目的

これまでに研究代表者は、メカノケミカル反応により合成したグラフェン(Mechanochemically-synthesized graphene: MSG)が高い酸素還元・発生活性を有しており、金属空気二次電池の空気極材料として有望であることを見出している¹⁾。しかし、この材料がなぜ高い酸素還元・発生活性を有しているのかは明らかになっていない。また研究代表者はこれまでに、この材料は酸素還元・酸素発生反応以外の電気化学反応にも活性を示す可能性があることを見出している。そこで本研究では、MSGについて、酸素還元・酸素発生に高い活性を示す要因は何か、酸素還元・酸素発生反応以外にどのような反応に適用可能か、の2点を明らかにするための研究を実施した。については、種々の合成条件によりMSGを合成し(主に異種元素のドーピング)合成条件と酸素還元・発生活性とを関連性を考察することで取り組んだ。については、グルコース酸化反応や二酸化炭素還元反応にMSGを適用することに取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) MSGの合成とキャラクタリゼーション

グラファイトと直径10 mmのステンレス球をアルゴン雰囲気下でステンレス容器(12 cc)に充填した。そして遊星型ボールミル装置を用いて700 rpmで粉砕処理してMSGを得た。窒素ドーピングMSG(N-MSG)および硫黄ドーピングMSG(S-MSG)を合成する場合は、ドーピング源(N-MSGの場合はメラミン、S-MSGの場合は硫黄)とグラファイトあるいはMSGを1:10(質量比)でステンレス容器(12 cc)に充填し、遊星型ボールミル装置を用いて700 rpmで粉砕処理を行った。合成したMSG、N-MSG、S-MSGは、粉末X線回折(XRD)により結晶構造を、ラマン分光により欠陥の状態を、X線光電子分光(XPS)により窒素あるいは硫黄の結合状態を、窒素吸脱着測定により比表面積を、電界放射走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により形状を評価した。

(2) MSGの電気化学特性評価方法

[空気極の酸素還元発生活性評価]

得られたMSG等の材料にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を20 wt.%添加し、これをガス供給層粉末(疎水性カーボン+30 wt.% PTFE)とNi金網上に積層して空気極を作製した。この空気極の酸素還元発生特性を、対極にPt金網、参照電極にHg/HgO電極、電解液に8 mol L⁻¹ KOH水溶液を用いて、空気極-対極間に電流を印加したときの電位を計測することで評価した。

[回転リングディスク電極による酸素還元酸素発生活性評価]

得られたMSG等の材料をアニオン交換樹脂とともに蒸留水に分散して試料分散ゾルを作製し、これを回転リングディスク電極(RRDE)のディスク電極上に滴下して製膜した。そして、白金線に対極、参照極をHg/HgO電極、電解液を1 mol L⁻¹ KOH水溶液として、RRDEを1600 rpmで回転させながらディスク電極のリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行った。そして、得られた酸素還元電流あるいは酸素発生電流を試料の表面積で割ることで、材料の酸素還元反応および酸素発生反応に対する比活性(材料単位面積あたりの活性)を算出した。また、酸素還元反応の評価においては、電位を0.3V vs. Hg/HgOに固定したリング電極上で過酸化水素イオンを検出し、酸素還元反応電子数を算出した。

[グルコース酸化活性の評価]

得られたMSG等の材料をアニオン交換樹脂とともに蒸留水に分散して試料分散ゾルを作製し、これをガラス状カーボン電極上に3μl滴下、乾燥させて試料電極を作製した。そして、グルコース0.1 mol/L添加した1 mol/L KOH水溶液中と、グルコース添加無しの1 mol/L KOH水溶液中で参照電極をHg/HgO電極としてリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行った。そして、グルコース添加溶液中とグルコース無添加溶液中での酸化電流の差をグルコース酸化活性の指標として評価した。

[二酸化炭素還元活性の評価]

上記「グルコース酸化活性の評価」と同様の方法でガラス状カーボン電極上に試料を製膜した後、窒素あるいは二酸化炭素飽和0.5 mol L⁻¹ KHCO₃水溶液中で参照電極をAg/AgCl電極としてサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。そして、二酸化炭素飽和溶液中と窒素飽和溶

液中での還元電流の差を、CO₂還元電流として評価した。

4. 研究成果

MSGの酸素還元活性および酸素発生活性

まず、MEGへの窒素及び硫黄のドーピング方法の検討を行った。ドーピング方法は、MSG生成と異種元素ドーピングを同時に行う方法（Concurrent法＝グラファイトとドーピング源を混合してボールミル処理する）と、MSGを合成した後に異種元素ドーピングを行う方法（Post-doping法＝MSGとドーピング源を混合してボールミル処理する）を試みた。図1に、それぞれの合成法で作製した異種元素ドーピングMSGを用いた空気極の酸素還元発生分極曲線を示す。図1より、窒素ドーピング、硫黄ドーピングいずれにおいても、酸素還元反応についてはConcurrent法の異種元素ドーピングMSGが高い活性を示した。一方で酸素発生反応については、窒素ドーピング、硫黄ドーピングいずれの場合においても合成法により活性に違いは見られなかった。酸素還元反応 - 酸素発生反応間の電位差が少ないのは窒素ドーピング、硫黄ドーピングいずれにおいてもConcurrent法であった。そこで、以後の異種元素ドーピングMSGの諸特性の検討は、Concurrent法で合成したものを用いて行った。

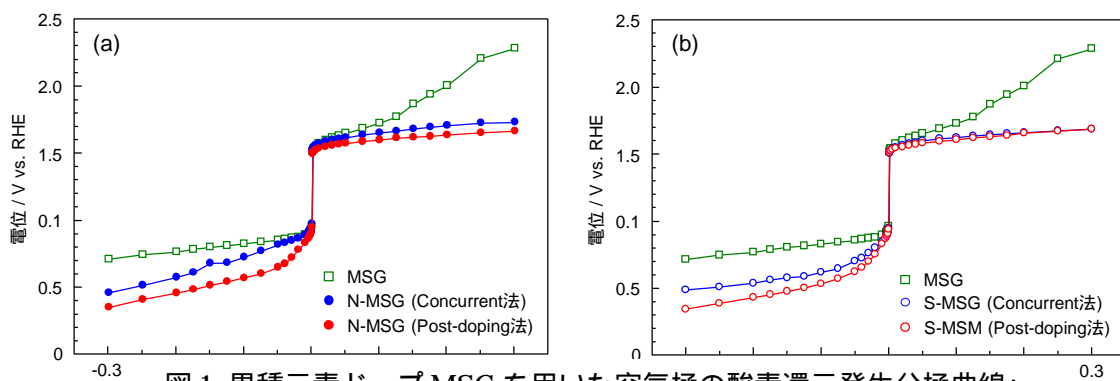


図1 異種元素ドーピングMSGを用いた空気極の酸素還元発生分極曲線：
(a) 窒素ドーピング、(b)硫黄ドーピング

図2にカーボンブラック、還元型酸化グラフェン（グラファイトを酸化して酸化グラファイトを生成し、酸化グラファイトを超音波で剥離して酸化グラフェンを生成し、得られた酸化グラフェンを高温水熱処理で還元したもの²⁾）、MSG、N-MSG、S-MSGの酸素還元比活性（単位面積当たりの酸素還元活性）を示す。MSGはカーボンブラックや還元型酸化グラフェンに比べて酸素還元比活性が高い。これは、MSGは多数の欠陥を含有することがラマン分光測定により明らかになっており、この多量に導入された欠陥が酸素還元反応に作用したためと考えられる。N-MSGとS-MSGはMSGに比べてさらに高い酸素還元比活性を有していた。XPS測定により、N-MSGにおいてはピリジン型窒素、ピロール型窒素、グラフィティック型窒素がMSGの炭素骨格に導入され、S-MSGにおいてはC-S-C結合とC-SO_x-C結合がMSGの炭素骨格に導入されていることが判明しており、これらの形態の窒素あるいは硫黄が、酸素還元反応に対して高い活性を示したものと考えられる。図3には、図2で示した材料の酸素還元反応電子数を示す。N-MSGおよびS-MSGはMSGよりも高い反応電子数を有している。これは、炭素骨格中に導入された窒素あるいは硫黄が4電子反応に対する活性を発現したためであると考えられる。

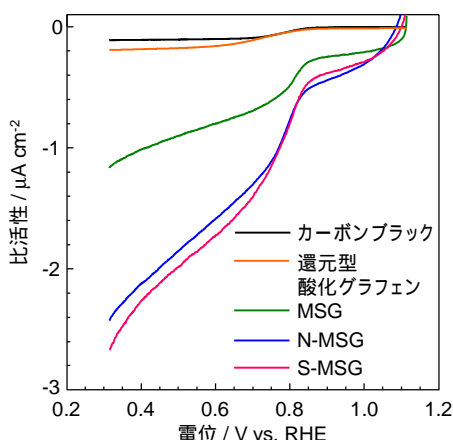


図2 各種電極材料の酸素還元比活性

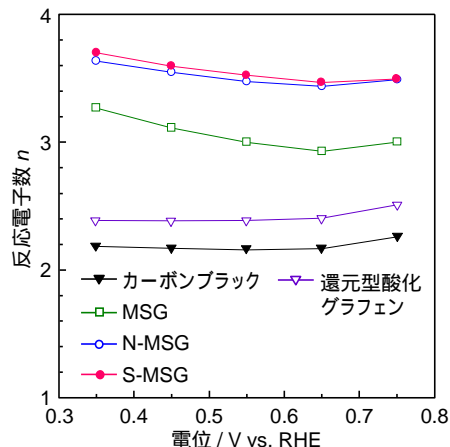


図3 各種電極材料の反応電子数

図4に、還元型酸化グラフェン、MSG、N-MSG、S-MSGの酸素発生比活性(=単位面積当たりの酸素発生活性)を示す。多くの欠陥を骨格内に保有しているMSGは還元型酸化グラフェンに比べて高い酸素発生活性を有しており、さらに、N-MSGとS-MSGはMSGと比較して格段に高い酸素発生比活性を有している。このことから、酸素還元反応と同様に酸素発生反応についても、骨格内に導入された欠陥や骨格中に導入された異種元素(窒素、硫黄)が活性点となるといえる。

表1に、MSG、N-MSG、S-MSGの比表面積、酸素還元比活性、酸素発生比活性、空気極の酸素還元電位、空気極の酸素発生電位、空気極の酸素還元反応-酸素発生反応間の電位差を示す。

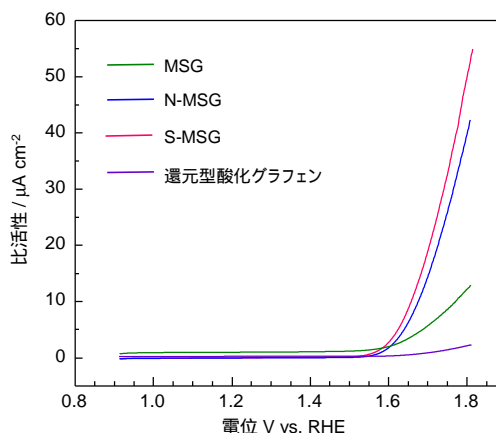


図4 各種電極材料の酸素発生比活性

表1 MSG、N-MSG、S-MSGの比表面積、比活性、空気極の電位

	MSG	N-MSG	S-MSG
比表面積 / m ² g ⁻¹	422.1	150.1	120.7
酸素還元比活性 / mA cm ⁻² @0.45V vs. RHE	-0.956	-1.991	-2.119
酸素発生比活性/ mA cm ⁻² @1.75V vs. RHE	9.687	24.523	32.826
空気極の酸素還元電位 / V @2.0 A cm ⁻²	674	576	534
空気極の酸素発生電位 / V @2.0 A cm ⁻²	2004	1706	1656
空気極の酸素還元-酸素発生電位差 / V @2.0 A cm ⁻²	1240	1130	1122

比活性は数値の絶対値が大きいほど高い

空気極の電位は、酸素還元については貴なほど活性が高いことを意味し、酸素発生については電位が卑なほど活性が高いことを意味する。

比表面積は窒素および硫黄ドーピングで低下している。これは、異種元素ドーピング源共存下のボールミル処理はグラフェンの凝集を引き起こすことを意味している。空気極の酸素還元活性は、窒素および硫黄のドーピングで低下している。これは、窒素および硫黄ドーピングで比表面積が低下し、反応活性点が減少したためと考えられ、酸素還元反応には活性点の数が重要であることを意味している。一方で酸素発生活性については、窒素および硫黄ドーピングにより比表面積が減少した(=活性点の数が減った)にもかかわらず向上している。これは、酸素発生反応は活性点の数ではなく活性点の質が活性を支配することを意味している。

MSGのグルコース酸化活性および二酸化炭素還元活性

グルコース無添加およびグルコース 50 mmol L⁻¹ 添加 KOH 水溶液中でのリニアスイープボルタメトリーにより、種々の材料のグルコース酸化活性を評価した。図5に、これまでの研究で大きなグルコース酸化活性が得られた金属酸化物(CaCuO₂)、MSG、S-MSGのリニアスイープボルタモグラムを示す。図5においては、グルコース添加溶液中とグルコース無添加溶液中での電流値の差を、その材料のグルコース酸化活性の大きさの指標とした。MSGのグルコース酸化活性はCaCuO₂よりも高く、MSGはグルコース酸化電極材料として有用であることが明らかとなった。MSGとS-MSGを比較すると、硫黄ドーピングの無いMSGのほうが高いグルコース酸化活性を示した。よって、グルコース酸化は酸素還元発生反応とは異なり、炭素骨格中に導入された異種元素ではなく異種元素の導入以外に起因する欠陥が重要であると考えられる。

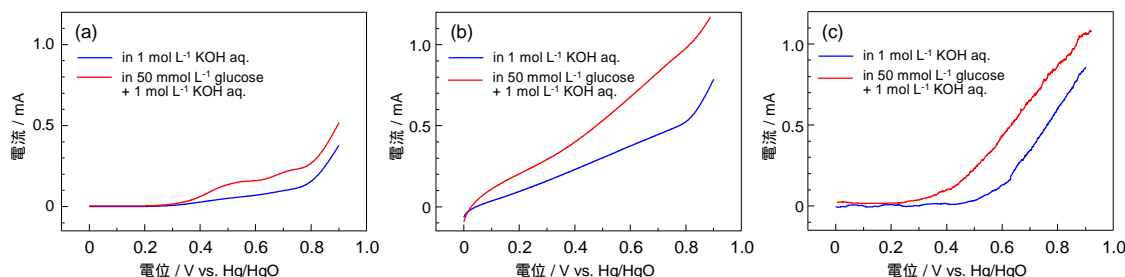


図5 検討した各種電極材料のグルコース酸化活性: (a) CaCuO₂, (b) MSG, (c) S-MSG

窒素飽和および二酸化炭素飽和 KHCO_3 水溶液中でのサイクリックボルタンメトリーにより、合成した材料の二酸化炭素還元活性を評価した。表 2 に、MSG、 SnO_2 、MSG- SnO_2 複合体の二酸化炭素還元電流（二酸化炭素飽和 KHCO_3 水溶液中と窒素飽和 KHCO_3 水溶液中での電流値の差。本研究ではこれを二酸化炭素還元活性の指標とした）を示す。測定の結果、MSG は酸素還元、酸素発生、グルコース酸化には活性を示すが二酸化炭素還元には活性を示さないことが明らかとなった。しかし、 SnO_2 と複合化した場合には SnO_2 の二酸化炭素還元活性は高まった。よって、MSG はそれ自体は二酸化炭素還元活性を持たないが、他の二酸化炭素還元触媒の活性を補助する機能があるといえる。

表 2 MSG、 SnO_2 、MSG- SnO_2 複合体の二酸化炭素還元活性

	CO ₂ 飽和溶液中 の電流値 / μA	N ₂ 飽和溶液中 の電流値 / μA	CO ₂ 飽和溶液中と N ₂ 飽和溶液中 の電流値の差 / μA
MSG	-125.2	-131.4	-6.2
SnO_2	-4.3	-1.6	2.7
MSG : SnO_2 = 1 : 1	-34.5	-25.0	9.5
MSG : SnO_2 = 2 : 8	-16.4	-9.2	7.2
MSG : SnO_2 = 1 : 9	-28.0	11.4	16.6

MSG と SnO_2 の比は重量比で表記
電流値は 0.9V vs. Ag/AgCl の値を表記

< 引用文献 >

- 1) M. Yuasa, M. Tanaka, M. Shimizu, M. Yoshida, Journal of the Electrochemical Society, 168, 070521 (2021).
- 2) M. Yuasa, Y. Suenaga, R. Nakamura, K. Abe, S. Watanabe, Journal of Applied Electrochemistry, 49, 1055-1067 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Masayoshi Yuasa, Miu Tanaka, Masayo Shimizu, Mamia Yoshida	4. 巻 168
2. 論文標題 Oxygen Reduction/Evolution Activity of a Mechanochemically Synthesized Multilayer Graphene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 70521
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac10f4	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 Yuasa Masayoshi, Tanaka Miu, Shimizu Masayo, Yoshida Mamia	4. 巻 169
2. 論文標題 Mechanochemical Synthesis of Nitrogen-Doped and Sulfur-Doped Multilayer Graphene for Use in Bifunctional Oxygen Electrodes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 064515 ~ 064515
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac7829	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8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 湯浅雅賀, 清水雅代, 田中未有
2. 発表標題 メカノケミカル処理により合成したN,Sドーブカーボンの酸素還元発生特性
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 座安朋成, 古賀優希, 湯浅雅賀
2. 発表標題 亜鉛により賦活化した窒素ドーブカーボンの酸素還元測定
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 湯浅雅賀, 清水雅代, 田中未有
2. 発表標題 メカノケミカル処理により合成したN,Sドーブカーボンの酸素還元発生特性
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 座安朋成, 古賀優希, 湯浅雅賀
2. 発表標題 亜鉛により賦活化した窒素ドーブカーボンの酸素還元測定
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春田龍樹, 湯浅雅賀
2. 発表標題 カーボン担持ペロブスカイト型酸化物の二酸化炭素還元活性
3. 学会等名 第58化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水雅代, 湯浅雅賀
2. 発表標題 メカノケミカル法による酸素還元発生触媒担持グラフェンの空気極への応用
3. 学会等名 第58化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水 雅代、湯浅 雅賀
2. 発表標題 メカノケミカル法によるグラフェンへの酸素還元触媒担持効果
3. 学会等名 2020年日本化学会九州支部秋期研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 春田 龍樹、湯浅 雅賀
2. 発表標題 La-Fe系ペロブスカイト型酸化物の二酸化炭素還元活性
3. 学会等名 2020年日本化学会九州支部秋期研究発表会
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

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