

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06850

研究課題名(和文) 異原子含有炭素の持つ電極触媒能の起源解明とその知見に基づく新規炭素系触媒の創製

研究課題名(英文) Unveiling the origine of activity of carbon-based electrocatalysts and synthesis of highly active abundant-element-based catalysts

研究代表者

坂牛 健 (Sakaushi, Ken)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・研究員

研究者番号：50756484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学的エネルギー変換デバイスの基本かつ鍵反応の高効率化を炭素と窒素を基盤とした材料群で試みた。結果として、Nitrile-Chemistryを基盤に新規な多孔性異原子含有炭素の合成法の確立をした。また、異原子含有炭素における材料設計に最も必要な異原子の化学構造と触媒活性に相関に関する知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Highly efficient electrocatalyst based on abundant elements is key for wide spread of renewable energies. This study describes a one-step and simple synthetic strategy to obtain graphitic, nanoporous C-,N-architectures (CNAs) consisted of porous nanosheets with controlled catalytic activity. Those materials were examined on the oxygen/hydrogen electrocatalytic reactions in order to unveil their electrode processes as the multifunctional electrocatalyst, and show that the CNAs can undergo the ORR in H2SO4 solution with the four-electron process together with a high electrocatalytic activity. The results show that the combination of porosity and the specific chemical structure of nitrogen is the key for the selectivity of the electrochemical reaction and a high ORR/HER activity using C-, N-based catalysts.

研究分野：材料科学

キーワード：材料科学 電極過程 化学物理

1. 研究開始当初の背景

世界のエネルギー消費が大きく増える中、環境汚染の原因の一つである化石燃料の使用を減らし、太陽光など再生可能エネルギーを使おうとする動きが加速している。効率的に再生可能エネルギーを使用するには繰り返し充放電が可能な化学二次電池（以下、電池）や酸素から水を生成する過程で電気を生産する燃料電池が必要不可欠である。市販化された電池のなかで最も高い特性を持つリチウムイオン電池（LIB）の研究が現在でも精力的に行われている。一方で、近年では更なる大容量化や高出力化が可能な次世代電池の研究も盛んに進められている。一方、燃料電池の分野では、燃料電池自動車が生産化されるなど実用化が進んでいるが、白金に依存した電極触媒が、大量生産を阻んでいる。上記の様に、エネルギーを貯蔵したり、変換したりする反応、即ちエネルギー貯蔵・変換反応の重要性は益々高くなる一方であるが、その高効率化や高選択性を持った非白金電極触媒の開発や、現在の二次電池のエネルギー密度を大きく凌駕する次世代二次電池の開発が急がれている。このためには、電極で進む反応の微視的機構を理解し、その知見を基盤とし、反応を制御することで高効率化や高選択性を達成するための戦略を考案する必要がある。

2. 研究の目的

内燃機関に匹敵するエネルギー密度を持つ金属空気電池が注目を集めている。次世代電池は、LIB よりもただ高い特性を実現するだけでなく安価で豊富な元素を用いることで価格を低くし広く社会に頒布することが可能であることが望まれている。金属空気電池を効率よく動作させるには ORR と OER 共に活性な二元機能電極触媒が必要である。現在、高い特性を持つ電極触媒は主に貴金属である。しかし、この様な高価な触媒を大量に利用している限り、安価で高性能な金属空気電池の開発は困難である。そこで、安価でかつ、貴金属と同等の電気化学特性を示す、電極触媒が求められている。申請者は、安価な元素である炭素を中心に構成された異原子含有炭素（HDC）が ORR と OER 共に活性な電極触媒としてリチウム空気電池の正極に用いることができることを発見した。しかし、HDC がなぜ ORR・OER 活性な触媒なのか、その原理の理解には至っていない。また、電極触媒の寿命もまだ十分とは言えない。そこで本研究は、前述の課題を踏まえ「なぜ」HDC が高い ORR と OER 活性を持つ二元機能触媒なのか、「なぜ、どの様に」電極触媒が劣化しているのか理解することが目的である。

3. 研究の方法

酸素還元反応 (ORR: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) や水素発生反応 (HER: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) などのエネルギー変換反応の高効率化は、燃料電池

自動車などクリーンエネルギーを用いるデバイスの実用化拡大に重要である。これら、ORR や HER における電極過程の理論的描写や最適化された電気化学実験法、表面科学的解析手段が、理想的なモデル触媒表面に応用され、制御された環境におけるその反応機構の解明手段は、一段と発展している。一方で、一般に理想的条件と実条件では反応機構が異なると示唆され、燃料電池など実際のデバイスで用いられる、粉末状態やナノサイズである実用触媒と、バルクで特定の表面のみの特性を調査するためのモデル触媒とは、その電極過程に差異が生じていると考えられる。

本研究では、我々が開発した化学構造を制御しながら炭素に窒素を導入する方法 (Nitrile-Chemistry) を基盤に、窒素含有炭素 (以下 N-doped carbon; NC) の ORR 電極過程を解析し、それを検討した。触媒の同定には X 線光電子分光法と誘導結合プラズマ質量分析計などを用いた。ORR 活性の測定には、二種類の電解液を用いた、*i.e.* 0.05 M H_2SO_4 (pH 1) と 0.1 M KOH (pH13)。

合成した電極触媒は、TEM や SEM、比表面積測定装置を用いて、その形態を調査した。また、ラマン分光法と X 線回折法を用いて、得られた炭素材料を検討した。

電極触媒の活性の検討には、回転リング・ディスク電極または、単に回転リング電極を用いた。

4. 研究成果

Nitrile-Chemistry を基盤に新規な多孔性異原子含有炭素の合成法の確立をした。材料に大型のメソ細孔を付与する方法は限られており、またあるとしても鋳型を使う方法が一般的である。また、鋳型はしばしば材料に触媒活性を付与する不純物を与えてしまい、清浄なモデル炭素系電極触媒を合成するのに不適格であった。そのような背景のなか、本研究では Nitrile-Chemistry に基づく多孔性材料の合成戦略を提案した。この合成戦略により、多孔性炭素電極触媒を純粋な有機分子のみから得られる様になった。また同方法では、鋳型を取り除く作業などを必要としないなど、清浄なモデル多孔性炭素を得るのに最適であり、今後の研究の基盤材料が得られるようになった。

上記の成果に加えて、炭素に含まれる異原子の窒素の化学構造を制御可能にする合成方を確立した。この合成法を基に、水系電解液中における高 ORR 活性に必要な異原子の化学構造を特定した。ORR 活性に必要なのはピリジン構造を持った窒素原子がグラフェン構造のエッジにあることであり、ピロール型の窒素は逆に ORR を不活性化させることが示唆された。また、窒素の含有量は多い必要がなく 20 at% のピリジン・ピロール型の窒素を共に含む異原子含有炭素よりも、6 at% でもピリジン型のみ窒素を持つ炭素の方が高活

性であることを見出した。この研究より、異原子含有炭素における材料設計に最も必要な異原子の化学構造と触媒活性に相關に関する知見が得られた。

この成果で得られた特に重要な点は、一般に考えられている様に、窒素のドーピング量が多いからといって活性が必ずしも高くはないという点である。むしろ重要な点は、炭素に存在する複数の異原子の組合せが高効率化や高選択性に寄与していることが示唆された。加えて、単純な理論モデルを用いて ORR 電極過程のダイナミクスを解析すると、これまでよく研究されてきた白金系材料などの貴金属電極触媒とは異なる電極過程で反応が進行していることが示唆された。

これら、上記に示した知見を基盤に不活性な物質を活性な電極触媒化させる手法を考案した。この研究では、構造が規制された窒素と炭素でできている材料を用いることで理論計算との協働を可能とし、ORR 電極過程の微視的機構に関する、より詳細な理解を深めた。

一方で、電極過程をより詳細に理解するには、得られたデータと第一原理計算を組み合わせることで反応モデルを構築し、実験のみでは解釈が困難な微視的機構を検討した上で、電極過程に関するより真に近い理論モデルを設計し、再度反応を解析する必要があることが分かった。

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 2 件)

“Two-Dimensional Corrugated Porous Carbon-, Nitrogen-Framework/Metal Heterojunction for Efficient Multielectron Transfer Processes with Controlled Kinetics.” K. Sakaushi, A. Lyalin, S. Tominaka, T. Taketsugu, K. Uosaki, *ACS Nano*, (2017) **11**, 1770-1779. 査読有

“Highly Efficient Oxygen and Hydrogen Electrocatalytic Activities of Self Morphogenic Nanoporous Carbon, Nitrogen Architectures.” K. Sakaushi, K. Uosaki, *ChemNanoMat*, (2016) **2**, 99-103. 査読有

[学会発表](計 7 件)

“In Search of Hydrogen Electrocatalytic Process” K. Sakaushi, K. Uosaki, Gordon Research Conference on Electrochemistry 2016, Ventura, United State of America, 2016 年 1 月, ポスター発表

“Emergence of Highly Active Oxygen Electrocatalytic Activities in Nanostructured Carbon- Nitrogen-Compounds: Synthetic

Strategy and Electrode Process” K. Sakaushi, M. Antonietti, K. Uosaki, The 96th Annual Meeting 2016 of the Chemical Society of Japan, Doshisha University, Kyotanabe Campus (Kyoto-Fu · Kyoto City), Japan, 2016 年 3 月, 口頭発表

“In Search of Carbon- Nitrogen- Compounds for Hydrogen and Oxygen Electrocatalytic Reactions: Correlation of Catalytic Activity Pore- and Chemical-Structures” 67th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry” K. Sakaushi, 67th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Den Haag, The Netherlands, 2016 年 8 月, 口頭発表

“化学構造制御された炭素系触媒の酸素還元電極過程解析” 坂牛健、魚崎浩平、第 36 回表面科学学術講演会、名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)、2016 年 11 月、口頭発表

“窒素含有炭素における電極触媒能の起源：自己形態制御法を用いた清浄な多孔性炭素系触媒合成とそれらを用いた酸素還元過程” 坂牛健、第 26 回日本 MRS 年次大会、横浜市開港記念会館 (神奈川県・横浜市)、2016 年 12 月、口頭発表

“Abundant-elements-based porous frameworks for highly efficient energy storage/conversion electrode processes” K. Sakaushi, 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (HYMA2017), Lisboa, Portugal, 2017 年 3 月、口頭発表

“On a Way toward Understanding Multielectron Transfer Reactions” K. Sakaushi, Ulm Catalysis Seminar of Institute of Surface Chemistry and Catalysis, Ulm University (Invited by Professor Dr. Rolf Juergen Behm), Ulm, Germany, 2017 年 3 月、口頭発表

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

[その他]
ホームページ等

<https://sites.google.com/site/sakaushiken/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者
坂牛 健 (SAKAUSHI KEN)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・工
ルギー環境材料研究拠点・研究員
研究者番号：50756484