

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05465

研究課題名(和文)高電子移動ナノカーボン界面の創製

研究課題名(英文)Fabrication of Nanocarbon Interface with High Electron Transfer

研究代表者

保田 諭 (Yasuda, Satoshi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究職

研究者番号：90400639

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高電気伝導性を有する垂直配向カーボンナノチューブ表面上に酸素還元反応(ORR)活性を有するFe-N-C構造を被覆した、Fe-N-C/CNT触媒の開発に成功した。電気化学的評価により、その触媒はチューブの高電気伝導性に由来する高いORR活性を示した。また、作製過程における熱履歴を制御することで、Fe-N-C構造の質量密度を増加させ、ORR活性のさらなる向上に成功し、非白金系ORR触媒実現のための設計指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Iron-nitrogen-carbon (Fe-N-C) supported carbon nanotube (Fe-N-C/CNT) catalyst for the oxygen reduction reaction (ORR) was produced by employing vertically aligned carbon nanotubes (VA-CNT) with high electronic conductivity and iron(II) phthalocyanine (FePc) molecules. Pyrolyzing the composite easily transformed the adsorbed FePc molecules into a large number of iron coordinated nitrogen functionalized nanographene (Fe-N-C) structures, which served as ORR active sites on the individual VA-CNT surfaces. We found that the catalyst exhibited a high ORR activity, which is attributed to the efficient electron transfer between VACNT and Fe-N-C structure, and between VACNTs. We also found that fine control of the thermal history can effectively increase Fe-N-C catalytic site, and consequent ORR activity of the catalyst increase. Our results would provide guidelines for further activation of non-precious ORR electrocatalyst for fuel cells.

研究分野：電極触媒

キーワード：電極触媒 酸素還元反応 カーボンナノチューブ 燃料電池

### 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池のカソード極では、酸素がプロトンと電子が電気化学還元して水が生成する四電子の酸素還元反応 (ORR) が起きるが、その反応には、Pt 触媒が用いられている。しかしながら、Pt 触媒は、高価で資源的制約があるため、非貴金属系の代替触媒の開発が急務となっている。

窒素ドーピンググラフェンの N 原子部位に Fe 原子が配位結合した Fe-N-グラフェン (Fe-N-C) は、Pt 触媒と同様の ORR 活性を有することが報告され、貴金属を使わない安価な燃料電池用酸素還元触媒材料として注目されている。しかしながら、Pt 代替触媒として利用するためには、ORR 過電圧のさらなる低減が求められている。

一般的な、Fe-N-C を含む触媒は、カーボンブラックなどのカーボン担持材料に Fe および N、C を含む前駆体分子を混合加熱することで作製される。加熱により前駆体分子が熱分解してグラファイト化し Fe-N-C 構造がカーボン担持材表面上で形成、これにより Fe-N-C 構造が被覆されたカーボン触媒が作製される。

しかしながら、これらカーボン担持材料は本質的にグラフェン構造の結晶性が悪く、カーボン-カーボン担持材間や Fe-N-C 活性構造-カーボン担持材間における効率的な電子移動が抑制され、抵抗過電圧や電荷移動過電圧の増加の要因になるものと考えられる。また、ORR 活性能が高い Fe-N-C 構造の作製やその数密度を増加させることも過電圧低減のために必要不可欠であるが、これらの制御に関する設計指針が得られていない。

Pt 代替触媒として Fe-N-C/カーボン触媒を利用するためには、上記課題を解決して ORR 過電圧を低減することがカギとなる。

### 2. 研究の目的

本研究では、ORR 過電圧の低減を目指し、高結晶性・高電気伝導性のカーボンナノチューブ (CNT) 表面に Fe-N-C 構造を作製し、CNT-Fe-N-C 活性構造および CNT-CNT 間での高効率な電子移動パスを実現、過電圧を低減した Fe-N-C 触媒を創製する。また、Fe-N-C 活性構造に関する定量評価技術を確認し、ORR 活性な Fe-N-C 構造の作製とその数密度の最大化を試み、さらなる過電圧低減のための設計指針を得る。

### 3. 研究の方法

カーボン担持材には、高電気伝導性の垂直配向単層カーボンナノチューブ (VACNT) を用いた。前駆体分子には、Fe-N-C 構造の構成元素を含む鉄フタロシアニン (FePc) を用いた。FePc 分子が分散した溶液中に VACNT を混合分散し、FePc 分子が VACNT 表面に吸着した FePc/VACNT 複合体を作製した。得られた複合体を焼成処理することで Fe-N-C/VACNT 触媒を作製した (図 1)。触媒活性評価は、サイ

クリックボルタンメトリー (CV) および回転リングディスク電極 (RRDE) 測定といった電気化学的手法を用いて行った。参照極には可逆水素電極 (RHE)、対極には Pt 電極、作用極にはグラッシーカーボン電極に担持した Fe-N-C/VACNT (0.6 mg cm<sup>-2</sup>) を用いた。測定溶液は、O<sub>2</sub> 飽和もしくは Ar 飽和 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いた。

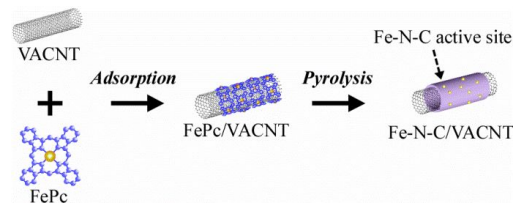


図 1 VACNT への鉄フタロシアニン分子 (FePc) の吸着と FePc/VACNT 複合体の作製、加熱による Fe-N-C/VACNT 触媒の作製の概念図。

### 4. 研究成果

#### (1) Fe-N-C/VACNT 触媒の作製

図 2 の上図は FePc/CNT 複合体の透過型電子顕微鏡像を示す。FePc 分散溶液中への VACNT の混合分散により、CNT 表面上に FePc 分子が数分子層の厚さで吸着しているのが確認された。この試料について焼成処理をすると FePc が熱分解によりグラファイト化し、1, 2 層からなるナノグラフェン状の構造物が CNT 表面上に形成するのが観察された (図 2 の下図)。得られた試料の X 線光電子分光 (XPS) 評価を行ったところ、Fe および N 由来のピークが観察されたこと、また、N<sub>1s</sub> のピーク解析から Fe-N-C 構造の形成に必要なピリジン型窒素-炭素結合の生成が確認された。これらの結果から、FePc/VACNT を熱焼成することで、CNT 表面上に Fe-N-C 構造が被覆された Fe-N-C/VACNT 構造の作製が可能であることを示した。

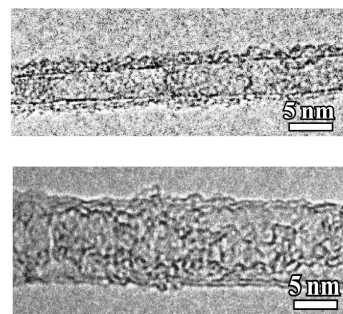


図 2 FePc/VACNT 複合体 (上図) と Fe-N-C/VACNT 触媒 (下図) の透過型電子顕微鏡像。

得られた Fe-N-C/VACNT について、ORR 活性能について評価を行った。図 3(a) は、市販の Pt 触媒である Pt/C と Fe-N-G/VACNT 触媒の対流ボルタモグラムを示す (Pt/C は O<sub>2</sub> 飽和 0.1M HClO<sub>4</sub> 中での結果)。

両触媒とも +1.0V<sub>RHE</sub> から負電位側への電位

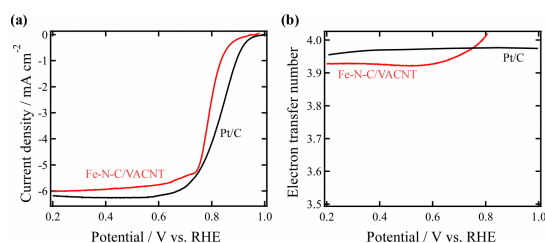


図3 (a)  $O_2$  飽和 0.5M  $H_2SO_4$  中での Fe-N-C/VACNT 触媒 (赤線) と  $O_2$  飽和 0.1M  $HClO_4$  中での Pt/C 触媒 (黒線) の RRDE カーブと (b) そのときの反応電子数。

掃引により、ORR によるカソード電流が観察される。拡散限界電流値が半分になる電位は半波電位と呼ばれ、ORR 活性を示す一つの指標であり、この値が正電位側に大きいほど高い ORR 活性を有することを意味する。Pt/C 触媒の半波電位は、 $0.83V_{RHE}$  であるのに対し、Fe-N-C/CNT 触媒のそれは  $0.79V_{RHE}$  であり、Pt/C 触媒に近い ORR 活性を有することが示された。反応電子数についても評価した結果、Pt/C 触媒は 4 電子 ORR を有するのに対し、Fe-N-C/VACNT 触媒もそれに近い値を有することが明らかとなった (図 3(b))。この結果は、高電気伝導性の VACNT を用いたことにより、CNT-Fe-N-C 間、CNT-CNT 間における高効率な電子移動が実現、過電圧が低減したことにより高い ORR 活性を示したことを示唆する。

## (2) 活性サイト定量評価と高活性化

さらなる高活性化の指針を得るため、Fe-N-C 活性構造に関する定量評価技術を確認し、活性構造やその数密度の最適化による高 ORR 活性化を行った。

一般的に電気化学的手法によって得られる ORR 由来の質量電流密度は以下の式で表される。

$$j_k = e \times TOF \times MSD \quad (1)$$

$j_k$  は活性化支配質量電流密度 ( $A g^{-1}$ )、 $e$  は電荷素量、TOF は触媒回転頻度 ( $e site^{-1} s^{-1}$ )、MSD は質量サイト密度 ( $sites g^{-1}$ ) である。 $j_k$  は ORR 活性を示し、TOF と MSD は  $j_k$  を決定づける重要因子である。はじめに、電気化学的手法により、MSD と TOF、 $j_k$  の定量評価を試みた。図 4(a) の点線は、 $O_2$  飽和希硫酸中における CV を示す。 $0.75V_{RHE}$  付近に Fe-N-C 活性サイトの ORR 由来のピークが観察される。一方、Ar 飽和中では  $0.65V_{RHE}$  付近に Fe-N-C 構造中の  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  由来の 1 電子酸化還元 (redox) ピークが明瞭に観察される (図 4(a) 実線)。この redox ピークは反応した電荷量、すなわち、Fe-N-C 活性サイトの数量に対応するため、その面積から Fe-N-C 活性サイト数を算出、担持した触媒質量で割ることで MSD を見積もることができる。また、図 4(b) の  $O_2$  飽和溶液中における対流ボルタモグラムから、拡散限界電流密度と  $0.8V_{RHE}$  における電流密度を求め、 $0.8V$  での  $j_k$  を算出、(1) 式から  $j_k$  と MSD から TOF を算出した。このプロセス

により、ORR 活性を示す  $j_k$  とそれらを決定づける MSD および TOF の定量評価が可能であることを示した。

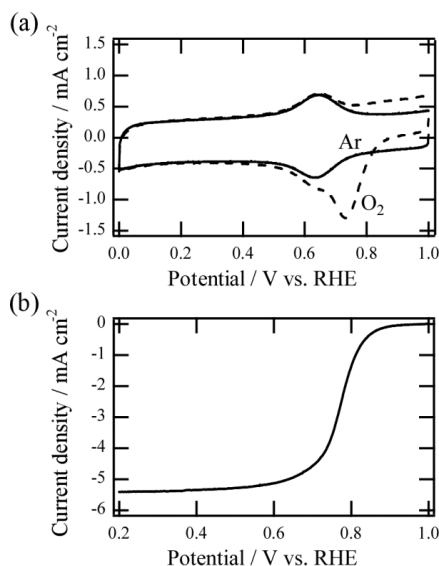


図4 (a)  $O_2$  および Ar 飽和 0.5M  $H_2SO_4$  中での Fe-N-C/VACNT 触媒の CV. (b)  $O_2$  飽和 0.5M  $H_2SO_4$  中での Fe-N-C/VACNT 触媒の RRDE カーブ。

この定量評価法をもとに、さらなる高 ORR 活性化のための知見を得ることを試みた。Fe-N-C 活性サイトの形成過程の制御が高 ORR 活性にカギとなると考え、Fe-N-C 構造形成に重要な焼成過程の熱履歴に着目した。焼成温度は  $900$  と固定し、任意の時間で連続的に焼成する“連続加熱プロセス”と、 $900$  で 1 分間加熱・冷却を繰り返す“短時間加熱繰返しプロセス”の 2 プロセスを比較し、焼成プロセスが  $j_k$  や MSD、TOF に与える影響について精査した。特に、連続加熱プロセスは、Fe-N-C 触媒の焼成方法として一般的に用いられている手法である。図 5(a) は、連続加熱プロセスの温度プロファイルで、(c)-(e) は各焼成時間における定量評価法から見積もった  $j_k$  と TOF、MSD である。ORR 活性を示す  $j_k$  は、加熱時間が 10 分程度で最大値をとり、その後は活性が低下するのが分かる (図 5(c))。一方、TOF は短時間の加熱で増加し、その後は  $0.4 (e site^{-1} s^{-1})$  程度で一定値をとること、MSD は加熱時間が増加するにつれ単調減少するのが明らかになった。この結果から、連続加熱プロセスでは、TOF および MSD は加熱時間の影響を受けること、結果として ORR 活性が最大となる最適な加熱時間が存在することが示された。

次に、短時間加熱繰返しプロセスの触媒活性評価を行った。図 5(b) は、短時間加熱繰返しプロセスの温度プロファイルであり、(f)-(h) はそれぞれ  $j_k$  と TOF、MSD である。横軸の加熱時間は  $900$  まで加熱した時間と繰返し数を掛け合わせた数値である。 $j_k$  は、1 分間の加熱と急冷を 5 回繰り返す、すなわち、合計で 5 分間の加熱時間 ( $1 min \times 5 回$ ) で最大値をとり、連続加熱プロセスのそれと同様



なトレンドを示したが、最大値の値は連続加熱プロセスのそれと比べ、およそ 2 倍程度、大きな値を示すことが明らかになった。TOF のトレンドと値は短時間で増加してその後は 0.4 ( $e \text{ site}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )程度で一定値をとり、連続加熱プロセスと同様に傾向を示した(図 5 (g))。一方、MSD は加熱時間が 5 分程度で最大値をとり、その後は単調減少する傾向が観察され、連続加熱プロセスのトレンドとは異なることが明らかとなった。また、MSD の最大値は、連続加熱プロセスの値よりも 2 倍程度増加することが示された。これらの結果から、短時間加熱繰返し加熱プロセスでは、その焼成時間の最適化により連続加熱プロセスよりも ORR 活性が 2 倍程度増加すること、また、この増加は TOF の増加ではなく、MSD の増加が関与していることが定量評価によってはじめて明らかとなった。

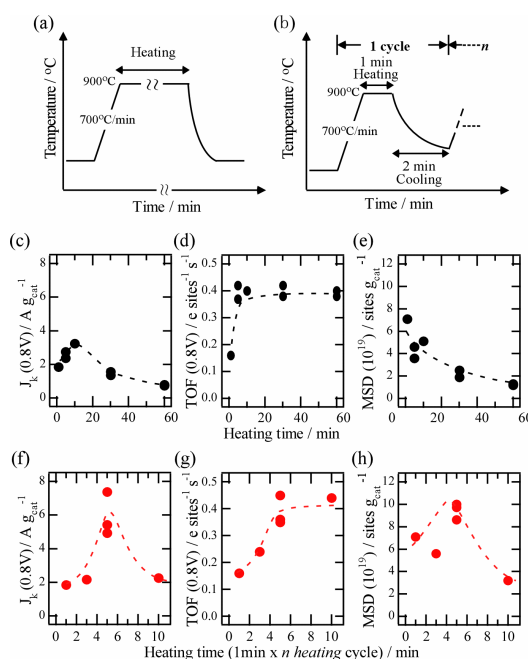


図 5 (a)連続加熱プロセスおよび(b)短時間繰返し加熱プロセスの温度プロファイル。連続加熱プロセスにおける(c) $j_k$  および(d)TOF, (e)MSD の加熱時間依存性。短時間繰返し加熱プロセスにおける(f) $j_k$  および(g)TOF, (h)MSD の加熱時間依存性。

焼成プロセスが  $j_k$  および TOF、MSD に与える影響について精査するため、 $^{57}\text{Fe}$  メスbauer および X 線光電子分光(XPS)による評価を行った。測定は、連続加熱プロセスである 1 min、5 min、60 min および短時間加熱繰返しプロセスの 1 min x 5 回の 4 試料について行った。初めにメスbauer 分光法を用いて、Fe-N-C 活性サイトの構造評価を行った。観察されたメスbauer スペクトルから、Fe-N-C 活性サイトに関与する 3 つの Doublets のピークが観察される。それぞれ D1、D2 および D3 と呼ばれるピークで、あり低スピン、中間、高スピン状態にある平面状 Fe-N-C 構造に由来する。過去の報告から、D1 および D3 ピー

ク由来の Fe-N-C 構造は、Fe 原子の  $3d^2$  軌道が非占有状態であり  $\text{O}_2$  吸着が可能なため、ORR 活性サイトとして機能するのに対し、D2 ピーク由来の Fe-N-C 構造は ORR 不活性であると示唆されている。各試料について、触媒中における ORR 活性な Fe-N-C 活性サイト数の割合 ( $(D1+D3)/(D1+D2+D3)$ ) について見積もった(図 6(a) 左軸)結果、連続加熱プロセスでは、1 min では ORR 活性な Fe-N-C サイト数の割合は小さいが、加熱時間が増加するとその割合が増加すること、短時間繰返し加熱プロセスである 1 min x 5 回の試料は、連続加熱プロセスの 5 min とほぼ同程度の値を示すことが明らかとなった。また、図 5(d)および(g)の TOF の結果と重ねてプロットすると、TOF と ORR 活性な Fe-N-C サイト数の割合に対する加熱時間の傾向が一致するが明らかとなった(図 6(a)右軸)。この結果は、TOF は ORR 活性な D1 と D3 の Fe-N-C サイト数に参与していること、また、焼成プロセスの違いは、D1 および D3 構造をもつ Fe-N-C サイト形成に影響が無いことが明らかとなった。

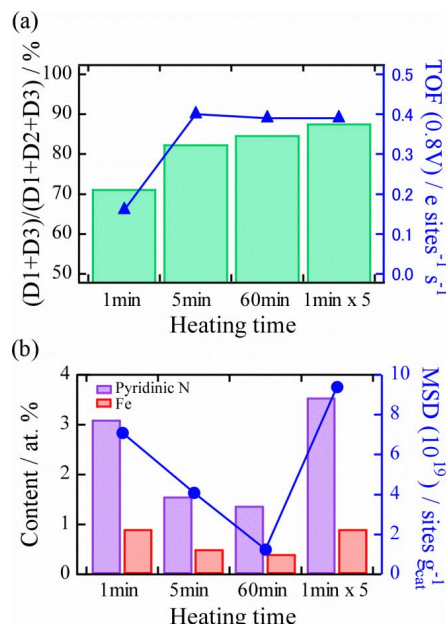


図 6 (a)加熱時間における  $(D1+D3)/(D1+D2+D3)$  と TOF のグラフ。(b)各加熱時間における Fe およびピリジン N の存在割合と MSD。

次に XPS により、Fe-N-C 構造の構成元素である  $\text{N}_{1s}$  および  $\text{Fe}_{2p}$  由来のピーク分析を行うことで、焼成プロセスが MSD に与える影響について精査した。 $\text{N}_{1s}$  のピークは、ピリジン型 ( $\sim 398.7\text{eV}$ )、ピロール型 ( $\sim 400.3\text{eV}$ )、クアテナリ型 ( $\sim 401.2\text{eV}$ ) の 3 つのピークが重なって観察される。これらのうち、ピリジン型 N は、Fe-N-C 構造の Fe と配位結合する要素構造であり、その存在量は MSD に影響を与える。また、 $\text{Fe}_{2p}$  のピーク解析から、触媒中に含まれる Fe 含有量を見積もることが可能である。Fe およびピリジン型 N の存在量と焼成時間についてプロットした結果を図 6(b) 左

軸)に示す。連続焼成プロセスにおいて、焼成時間が長くなると Fe およびピリジン型 N 原子の存在割合が共に減少し、図 5(e)および (h)から得られた MSD の焼成時間依存性と同等な傾向があるのが明らかとなった(図 6(b)右軸)。この結果は、長時間加熱では、Fe および N 原子の熱脱離や、ピリジン型 N の熱分解が進み、結果として MSD が減少することを示唆する。一方、短時間加熱繰返しプロセスである 1 min x 5 回の試料では、Fe およびピリジン型 N の存在割合は、連続加熱プロセスの 1 min とほぼ同程度の値を示し、連続加熱プロセスで同じ加熱時間である 5 min の試料よりも 2 倍程度大きな値を示した。また、MSD も同様に、1min x 5 回の試料の MSD は、連続加熱プロセスの 5 min の試料よりも 2 倍程度、1 min の試料とほぼ同様な値を示し、Fe およびピリジン型 N の存在割合と MSD の間に強い相関性があることが示された。この結果は、短時間加熱繰返しプロセスでは、最適な繰返し回数において、熱による Fe および N の脱離やピリジン型 N の分解が連続焼成プロセスと比べて抑制されること、結果的に MSD の増加に寄与していることを意味する。以上の結果から、熱履歴の違いが MSD に大きな影響を与えることを明らかにした。

このように観察された加熱時間および焼成プロセス(熱履歴)の違いが TOF および MSD に与える影響について、以下の活性サイト形成プロセスを考慮することで考察することができる。

一般的に考えられている Fe-N-C 活性サイト形成プロセスは、初期加熱過程で CNT 表面上の FePc 分子が熱分解し、その後、Fe および N、C 原子の拡散と熱脱離、Fe-N-C 活性サイトの形成と熱分解、Fe をベースにしたナノ微粒子形成が同時に進行するものと考えられている。

連続焼成プロセスにおいて、1 min といった短時間での加熱では、Fe や N 原子は触媒内に十分に存在し、多くの Fe-N-C 構造が形成するが、不十分な熱エネルギーにより ORR 活性な平面型構造をもつ D1 および D3 構造をもつ Fe-N-C 構造の形成量が少ない。加熱時間を長くすると ORR 活性な Fe-N-C 構造の形成が促進し、その割合は一定となる (TOF が一定) が、Fe-N-C 構造の分解と形成において、Fe および N の熱脱離や Fe ベースのナノ微粒子形成が促進され、Fe-N-C サイト数の減少 (MSD の減少) を招くものと考えられる。

短時間加熱繰返しプロセスでは、急冷効果による Fe および N 原子の中間状態形成の関与が示唆される。1 min の加熱時間の後の急冷は、Fe 原子が C もしくは N 原子と結合し中間状態を形成するものと考えられる。これら中間状態の化合物は一時的な熱的ピン止め効果として機能し、Fe および N 原子の熱脱離を抑制すると同時に、Fe-N-C 活性サイトの前駆体構造になるものと考えられる。最適な短時間加熱・急冷の繰返しは、ピン止め効果に

より Fe-N-C 構造形成が促進されると同時に ORR 活性な Fe-N-C 構造が形成するが、繰返し数が増え、長時間の加熱と同様な機構で、Fe-N-C 活性サイト数が減少 (MSD が減少) し、ORR 活性も低下するものと考えられる。観察された現象を完全に理解するためには、さらなる実験的証拠を得ることが必要不可欠であるが、短時間加熱繰返しプロセスといった焼成プロセスを制御することで、MSD を増加させ、Fe-N-C/VACNT 触媒の ORR 活性を向上させることが可能であることを明らかにした。

## 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 5 件)

satoshi Yasuda, Ryosuke Takahashi, Ryo Osaka, Ryota Kumagai, Yasumitsu Miyata, Susumu Okada, Yuhei Hayamizu, Kei Murakoshi “Out-of-Plane Strain Induced in a Moire Superstructure of Monolayer MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> on Au(111)” *Small*. 査読有 Vol. 13, 2017, pp.1700748-1700748

DOI:10.1002/smll.201700748

satoshi Yasuda, Takahiro Yoshii, Shohei Chiashi, Shigeo Maruyama, Kei Murakoshi “Plasmon-Induced Selective Oxidation Reaction at Single-Walled Carbon Nanotubes” *ACS Applied Materials & Interfaces*. 査読有 Vol. 9, 2017, pp.38992-38998

DOI:10.1021/acsami.7b07636

satoshi Yasuda, Shinji Hoshina, Shohei Chiashi, Shigeo Maruyama, Kei Murakoshi “Electronic Structure Characterization of Individual Single-Walled Carbon Nanotube by in-situ Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy” *Nanoscale*. 査読有 Vol. 8, 2016, pp.19093-19098

DOI:10.1039/c6nr05209f

satoshi Yasuda, Atom Furuya, Yosuke Uchibori, John Kim, Kei Murakoshi “Iron-Nitrogen-Doped Vertically Aligned Carbon Nanotube Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction” *Advanced Functional Materials*. 査読有 Vol. 26, 2016, pp.738-744

DOI:10.1002/adfm.201503613

satoshi Yasuda, Ryota Kumagai, Koji Nakashima, Kei Murakoshi “Electrochemical Potential Stabilization of Reconstructed Au(111) Structure by Monolayer Coverage with Graphene” *The Journal*

of Physical Chemistry Letters. 査読有  
Vol. 6, 2015, pp.3403-3409  
DOI:10.1021/acs.jpcllett.5b01488

〔学会発表〕(計9件)

保田諭 “ グラフェン 金属界面で形成した水素ナノバブル評価 ” 電気化学会第85回大会, 2018.

保田諭 “ グラフェン Au(111)界面に形成した水素ナノバブルのSTM観察 ” 電気化学秋季大会, 2017.

Satoshi Yasuda “ Fabrication of Graphene-Au(111) Interface for Proton Permeability Analysis of Monolayer Graphene at Nanometer Scale ” The 8<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science, 2017.

保田諭 “ Au(111)電極上に合成した単層グラフェンのプロトン透過能評価 ” 第64回応用物理学会春季学術講演, 2017.

保田諭 “ 単層グラフェンの電気化学的プロトン透過能評価 ” 電気化学会第84回大会, 2017.

保田諭 “ Fe-Nドーブ垂直配向カーボンナノチューブ酸素還元触媒の開発 ” 第65回高分子討論会, 2016.

Satoshi Yasuda “ Strain-Induced Electronic Structure Modulation in MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> Monolayers by Moire Superstructure Formation on Au(111) Surface ” AsianNANO2016, 2016.

Satoshi Yasuda “ Carbon Nanotube Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction ” The Collaborative Conference on 3D and Materials Research, 2015.

Satoshi Yasuda “ Iron-Nitrogen-Doped Nanographene Coated Carbon Nanotubes as Oxygen Reduction Reaction Catalyst ” The 16<sup>th</sup> International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2015.

〔その他〕

<https://asrc.jaea.go.jp/soshiki/gr/Nanoscale-gr/member.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

保田 諭 (Yasuda, Satoshi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究職

研究者番号：90400639