

令和元年6月19日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14546

研究課題名（和文）窒化炭素構造体を基盤とする新奇二次元物質を用いた高効率電極触媒の創製

研究課題名（英文）Two-Dimensional Carbon-, Nitrogen-based Frameworks towards Novel Highly Efficient Electrocatalysts

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・主任研究員

研究者番号：50756484

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：窒化炭素構造体を高結晶化させ、その物質を基盤に化学構造と結晶構造が精密に制御された非白金電極触媒の作製とその高活性化を試みた。結果として、X線回折パターンで比較し、従来の非晶質に近かった構造体と比較して、結晶性の高い窒化炭素構造体の合成に成功した。また、この高結晶窒化炭素構造体を二次元物質化することで、活性な電極触媒になることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、新奇な二次元物質の合成とそのエネルギー材料としての展開を志向した。新しい物質には、新しい物性が期待でき、その新物性を軸に更なる応用展開が期待できる。この様に、本研究成果の学術的意義とは、新材料を合成し、これまでになかった物性を開拓することによって、既存の物質には持ち得ない機能を持つ材料を獲得することである。

当該研究の社会的意義としては、エネルギー変換に関わる鍵材料である電極触媒の機能開拓に注力したことである。これは、電池や燃料電池の特性を飛躍的に向上させることを社会より求められており、それを本研究成果は新奇材料による新物性を開拓することによって、この要請に堪えることを目指した。

研究成果の概要（英文）：Highly crystalline carbon-, nitrogen-based Frameworks (CNF) were successfully synthesized and these were applied as electrocatalysts. Compared to CNFs in previous reports, the CNF in present study shows a high crystallinity confirmed by X-ray diffraction patterns. This compound in two-dimensional form can work as an electrocatalyst.

研究分野：物理化学・材料化学

キーワード：電極過程 エネルギー変換 多電子・多プロトン移動反応 電極触媒 窒化炭素構造体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェンに代表される二次元物質にさまざまな特異な物性が発見されて以来、新奇二次元物質の探索が注目を集めている。新奇二次元物質には、これまでになかった機能がしばしば見出される。そして、これら新奇機能を応用することで、卓越した特性を持つ次世代デバイスを作製することや高難度反応を効率化する触媒を設計できると期待されている。その中で、特に窒化炭素構造体は、出発モノマーの選択で様々な物性を制御できるバルク体を合成できることと、窒素と炭素というありふれた元素から構成されるため、それを母物質として二次元物質を作製することで、これまでになかった新規な物性が豊富な元素でできた固体から得られることが期待されていた。しかし、これまで窒化炭素構造体の多くは、結晶性が低く、その物性を検討が難しかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、様々な機能を持つ窒化炭素構造体を、これまで困難であった高結晶性を持たせて合成し、これを母材料として新奇二次元窒化炭素構造体(2DCN)を作製することである。そして、この新奇二次元物質を用いることで、燃料電池などエネルギー変換デバイスにおける重要反応を高効率化する電極触媒を創製することを目指した。

3. 研究の方法

本研究は平成 29・30 年度の二年間に渡って遂行した。各年度の大まかな実験の概要は、次の通りである。

平成 29 年度：窒化炭素構造体の高結晶化に必要な合成条件の最適化と二次元物質化を行った。
平成 30 年度：二次元窒化炭素構造体の基礎物性調査とその電極触媒としての特性の調査を行った。高結晶性な窒化炭素構造体の合成には、固相反応法と溶融法を用いた。窒化炭素構造体を二次元物質にするには、ソフト化学法を用いた。二次元物質の結晶構造や化学構造の調査には、透過型電子顕微鏡や X 線光電子分光法を用いた。

4. 研究成果

(1) 高結晶性 2DCN を合成できる実験手法・条件を見出した：

これまで、高結晶性窒化炭素構造体を合成することは困難であった。申請者は、合成条件を詳細に検討することで高い結晶性を持つ構造体を合成できる条件を発見した。この条件を元に、他の結晶構造を持つ窒化炭素構造体の高結晶化を図り、これらを元に高い結晶性を持つ 2DCN を合成するために必要な手法・条件を明らかにした。具体的な合成方法であるが、二通りあり、一つ目は、固相反応法において、これまで試みられていない圧力を合成条件のパラメータに加えることで、高圧高温条件で窒化炭素構造体が高結晶化することを見出した。また、二つ目は、溶融塩法を用いた。同法では、選択する溶融塩の融解温度とルイス酸触媒能の調節により窒化炭素構造体の高結晶化が可能であった。

(2) 二次元物質としての窒化炭素構造体の基礎物性を調査し、その機能を明らかにする：

上記の(1)で示した手法によって、高結晶性窒化炭素構造体を合成し、これまであまり知見のなかった二次元物質としての窒化炭素構造体(2DCN)の機能や物性を調査した。例えば、二硫化モリブデンの様に、これまで良く知られている物質でも、二次元物質にすると特異な物性を示し、活性な電極触媒となる。このことから、2DCN においてもバルクとは違う電子構造など、基礎物性の変化に由来する機能が発現すると期待される。このため、2DCN の初歩的な基礎物性を検討するため、その電子構造を解析した。その結果として、2DCN は、二次元物質特有の量子井戸型の電子状態を示した。

(3) 2DCN を基盤とする新奇電極触媒を創製する：

二次元物質の特異物性を電極触媒に展開することを試みた。実験系として、2DCN を様々な金属基盤と接合させることで、電子伝導性を付与し、二次元化したことによるバンドギャップの拡張の影響による絶縁体化の影響の解消をした上で、電極触媒としての特性を検討した。その結果、バルクでは不活性な窒化炭素構造体が、二次元化することによって水素発生反応に活性な電極触媒になることを見出した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

M. Eckardt, K. Sakaushi, A. Lyalin, M. Wassner, N. Hüsing, T. Taketsugu, R. J. Behm, The role of nitrogen-doping and the effect of the pH on the oxygen reduction reaction on highly active nitrated carbon sphere catalysts, *Electrochimica Acta*, **299** (2019) 736-748. (査読あり)

DOI: 10.1016/j.electacta.2019.01.046

Ken Sakaushi, Andrey Lyalin, Tetsuya Taketsugu, Kohei Uosaki, Quantum-to-Classical Transition of Proton Transfer in Potential-Induced Dioxygen Reduction, *Physical Review Letters*, **121** (2018). (査読あり)

DOI: 10.1103/physrevlett.121.236001

Ken Sakaushi, Markus Eckardt, Andrey Lyalin, Tetsuya Taketsugu, R. Jürgen Behm, Kohei Uosaki, Microscopic Electrode Processes in the Four-Electron Oxygen Reduction on Highly Active Carbon-Based Electrocatalysts, *ACS Catalysis*, **8** (2018) 8162-8176. (査読あり)

DOI: 10.1021/acscatal.8b01953

坂牛 健, 蓄電システムを最適化する充電電池, *現代化学*, **8** (2018) 14. (査読なし)
DOI なし

Keisuke Wada, Ken Sakaushi, Sono Sasaki, Hiroshi Nishihara, Multielectron-Transfer-based Rechargeable Energy Storage of Two-Dimensional Coordination Frameworks with Non-Innocent Ligands, *Angewandte Chemie International Edition*, **57** (2018) 8886-8890. (査読あり)

DOI: 10.1002/anie.201802521

マルクス アントニエッティ, 坂牛 健, 二次元共有結合性“グラファイト状”物質における層間隔の重要性, *現代化学*, **557** (2017) 38-40. (査読なし)

DOI なし

坂牛 健, 21 世紀の窒化炭素構造体: 19 世紀に生きた科学者の目標と現代科学における挑戦, *現代化学*, **557** (2017) 34-37. (査読なし)

DOI なし

坂牛 健, 波打つ構造が電極過程を変える!, *化学*, **72** (2017) 23-27. (査読なし)

DOI なし

[学会発表](計 9 件)

“Multielectron-Transfer-based Energy Storage Mechanism of Conductive Coordination Framework”, Ken Sakaushi, Keisuke Wada, Hiroshi Nishihara, 99th CSJ Annual Meeting, Konan University (Kobe, Japan), 2019 年 3 月、口頭発表.

“ 共役系二次元構造体を用いた微視的エネルギー変換機構の理解と開拓”、坂牛 健、ナノシート科学: ナノシートの表面・界面科学と機能創発、関西大学(大阪、日本) 2019 年 3 月、口頭発表.

“Influence of the Structure and the pH on the Oxygen Reduction Reaction on Nitrided Carbon as ORR catalysts” Markus Eckardt, R. Juergen Behm, Ken Sakaushi, Andrey Lyalin, Maximilian Wassner, Nicola Huesing, Tetuya Taketsugu, 16th Ulm Electrochemical Talks (UECT2018), Ulm Conventional Center (Ulm, Germany), 2018 年 11 月, 口頭発表 .

“Rationally-Assembled Frameworks as Model Material Systems for Basic Science of Energy Conversion/Storage Mechanisms” Ken Sakaushi, 6th WMRI Early Career Scientist Summit, National Physical Laboratory (Teddington, UK) 2018 年 6 月, 口頭発表 .

“Designer Materials to Unveil Microscopic Mechanisms of Energy Storage/Conversion Electrode Processes”, Ken Sakaushi, Special NECEM Seminar, Newcastle University (Newcastle, UK), 2018 年 6 月, 口頭発表 .

“Influence of the N-content on the ORR activity and mechanism on nitrogen doped carbon spheres” , Markus Eckardt, Ken Sakaushi, Maximilian Wassner, Nicole Huesing, R. Juergen Behm, 51st German Catalysis, Congress Centrum Neue Weimarhalle (Weimar, Germany) 2018 年 3 月, ポスター発表.

“Rationally-Assembled Frameworks as Model Material Systems for Basic Science of Energy Conversion/Storage Mechanisms: From Tunable-Electronic Properties to Controlled Electrochemical Reactions”, Ken Sakaushi, Asian International Symposium in CSJ Annual Meeting, Nihon University (Funabashi, Japan) 2018 年 3 月, 口頭発表.

“ 窒化炭素構造体による高効率エネルギー変換電極過程 ”、坂牛健、日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム、神戸大学(神戸、日本) 2017 年 9 月、口頭発表.

“Highly Efficient Energy Conversion Reactions of Carbon-, Nitrogen-based Frameworks”, Ken Sakaushi, The 9th International Symposium on Nitrides and Related Material, Hokkaido University (Sapporo, Japan) 2017 年 8 月、口頭発表 .

[図書](計 2 件)

Ken Sakaushi, Wiley-VCH, Two Dimensional Organic and Hybrid Porous Frameworks as Novel Electronic Material Systems: Electronic Properties and Advanced Energy Conversion Functions, *Functional Organic and Hybrid Nanostructured Materials. Fabrication, Properties and Applications*, 2018, 419-444.

Ken Sakaushi, Wiley-VCH, Engineering 2D Materials, *Materials Nanoarchitectonics*, 2018, 155-164.

[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://samurai.nims.go.jp/profiles/sakaushi_ken

6 . 研究組織

(1)研究分担者
特になし

(2)研究協力者
特になし

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、研究者個人に帰属されます。