

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H04145

研究課題名(和文) 高効率酸素還元反応触媒のための脱フッ素による曲率の異なる炭素材料への窒素置換制御

研究課題名(英文) Controlled nitrogen doping into carbon materials with different curvature by defluorination for highly efficient oxygen reduction reaction catalysts

研究代表者

佐藤 義倫 (Sato, Yoshinori)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：30374995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,100,000円

研究成果の概要(和文)：黒鉛などの「平面炭素骨格」とナノチューブの「曲率炭素骨格」のどちらの炭素骨格においても、「フッ素化-脱フッ素化」によって高濃度のピリジン窒素種(Pyri-N)を導入することに成功した。さらに不活性ガス中の熱処理によって、Pyri-Nは分解して安定構造のグラファイト窒素種(Grap-N)に構造転移し、Grap-Nの存在比率が高くなることもわかった。炭素材料の電子状態は炭素骨格の曲率に大きく依存し、酸素還元反応触媒活性を高めるには、ナノサイズのエッジにGrap-Nのドーピングを行い、電子密度を増加させることが必要不可欠であることを明かにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「フッ素化-脱フッ素化を経由した合成後異元素導入法」により、低エネルギーで異元素置換型炭素材料の合成が可能となり、「フッ素化-脱フッ素化を利用した炭素表面改質制御」という新しい学問分野を開拓した。本研究から得た触媒活性サイト・触媒発現機構の知見により、より低コストであるカーボンブラック等の炭素骨格に高効率な酸素還元反応(ORR)触媒活性サイトを導入することで、白金触媒相当のORR触媒活性を発現できると期待される。これにより、白金の約100分の1の低コストにして長寿命・高活性の校正の白金代替触媒材料の開発・実用化が加速し、固体高分子形燃料電池の大規模普及につながることを期待される。

研究成果の概要(英文)：In both planar carbon skeletons (graphite) and curved carbon skeletons (carbon nanotubes), a high concentration of pyridinic nitrogen species (Pyri-N) was successfully introduced into the carbon skeleton by the fluorination-defluorination method. It was also found that heat treatment in inert gas causes Pyri-N to decompose and undergo structural transition to graphitic nitrogen species (Grap-N), which is stable structure, and the ratio of Grap-N increases in the carbon framework. The electronic state of carbon materials is highly dependent on the curvature of carbon framework, revealing that the increase in the electron density by doping Grap-N around nanosized edges is essential to enhance oxygen reduction reaction catalytic activity.

研究分野：材料科学工学

キーワード：窒素置換型炭素材料 カーボンナノチューブ 黒鉛 カーボンブラック 固体高分子形燃料電池 酸素還元反応触媒 フッ素化-脱フッ素化 空孔欠陥

1. 研究開始当初の背景

人類が豊かさを損なわずに自然と共生しながら発展していくためには、最小限の環境負荷で安定にエネルギーを供給できる低炭素かつ持続可能型エネルギー社会の構築が不可欠であり、急務な課題である。この課題の解決策の1つとして水素エネルギーが挙げられる。固体高分子形燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell: PEFC) は水素と酸素の反応によって熱と電気エネルギーを発生する低炭素かつ高効率なエネルギーデバイスであり、水素エネルギーを利用する次世代社会に切望されている電池の1つである。PEFCの性能は空気極での酸素還元反応 (oxygen reduction reaction: ORR) に左右されるが、現状では高効率な ORR を示す白金担持した炭素電極 (Pt/C) が空気極に使われている。ORR 触媒電極には、高い酸素還元反応電位、4電子反応 ($4H^+ + O_2 + 4e \rightarrow 2H_2O$)、長寿命、の3つが求められるが、Ptは希少金属、短寿命の問題があり、白金代替触媒が求められている。そこで、「炭素原子と窒素原子から構成される2次元平面の炭素骨格に窒素原子が置換した窒素ドーパ炭素ナノ材料触媒」が注目されている (図1)。しかし、ORR 触媒活性と優れた寿命特性を示すものの、現状の触媒活性はPtより劣っている。

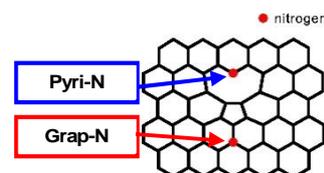


図1. 窒素ドーパ炭素材料. Pyri-N型とGrap-N型.

窒素ドーパ炭素ナノ材料触媒の問題点は、ORR 触媒能を発現させる「触媒活性サイト」が不明で、高性能触媒構造設計の指針が得られていないことにある。理論では、不完全に置換した「ピリジン型窒素種 (Pyri-N)」と、骨格炭素に完全に置換した「グラファイト型窒素種 (Grap-N)」の2種類 (図1) が触媒活性サイトに起因すると言われているが¹⁾、実験では高効率な触媒活性サイトがどちらであるかは特定されていない。その原因は2つある。1つは、従来の合成方法の「炭素源と窒素源を同時に供給して炭素骨格を形成しながら、窒素原子を炭素骨格に導入する合成時窒素導入法」では、Pyri-N と Grap-N の存在比率を制御できないため、触媒活性がどちらに起因するかわからないことである。もう1つは炭素骨格形態に原因がある。「平面の炭素骨格」と「曲率のある炭素骨格」の電子状態は炭素骨格の曲率により異なるため²⁾、曲率骨格に対する Pyri-N あるいは Grap-N の触媒活性は平面骨格に対するそれとは異なる。合成時窒素導入法で得られる炭素骨格は曲率骨格と平面骨格が混在しており、高効率な触媒活性サイトの特定をより一層複雑にしていると言える。

2. 研究の目的

本研究では、曲率炭素骨格である単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes: SWCNTs) と平面炭素骨格である黒鉛の異なる曲率を持つ炭素骨格それぞれに対して、「フッ素化 - 脱フッ素化」を経由した合成後窒素導入法を用いて、窒素ドーパ種が制御された Pyri-N あるいは Grap-N リッチな窒素ドーパ炭素ナノ材料を合成し、得られた試料の「高効率な ORR 触媒活性サイト」を特定する。「触媒活性サイトの表面電荷分布と電子状態」と「触媒活性」の関連性を調べ、触媒活性発現機構を明らかにし、高性能触媒構造設計の指針を得る。高効率な触媒活性を示す窒素ドーパ炭素ナノ材料触媒を用いて、実用環境条件での PEFC の単セル特性を明らかにすることを目的とした (本記述内容は申請時における当初の研究目的である)。

3. 研究の方法

(1) 「フッ素化 - 脱フッ素化」を経由した窒素ドーパ SWCNTs と欠陥導入 SWCNTs の合成 使用した試料は、申請者が開発したフッ素化 - 脱フッ素化を経由する窒素ドーパ法³⁾と高温アニールを組み合わせて調製した (図2)。最初に、アーク放電法で合成した SWCNTs を大気酸化と塩酸処理による精製と高真空中 1200 °C、3 時間のアニール処理による官能基の除去を施した高結晶 SWCNTs (hc-SWCNTs) を調製した⁴⁾。この hc-SWCNTs に 20% フッ素/窒素ガスをフロー (25 mL/min) しながら、250 °C で 4 時間処理し、フッ素化 SWCNTs (組成比 CF_{0.39}) を得た (F₂₅₀-SWCNTs)。「窒素ドーパ SWCNTs」は以下のように調製した。F-SWCNTs を 1.0% アンモニア/窒素ガスフロー (250 mL/min) しながら、反応温度 500 °C で、30 分間の窒素導入処理を行った (N₅₀₀F₂₅₀-SWCNTs)。その後、窒素ガスフロー中で 1000 °C、3 時間のアニール処理を行った (AN₅₀₀F₂₅₀-SWCNTs)。一方、「欠陥導入 SWCNTs」は、F₂₅₀-SWCNTs を窒素ガスフローしながら、反応温度 500 °C で、30 分間の脱フッ素処理を行った (deF₂₅₀-SWCNTs)。その後、窒素フロー中で 1000 °C、3 時間のアニール処理を行った (AF₂₅₀-SWCNTs)。得られた試料に対して、表面形状や構造 (走査電子顕微鏡・透過型電子顕微鏡、ラマン散乱分光)、窒素ドーパ種・置換濃度 (X線光電子分光) を観測・測定し、構造解析を行った。

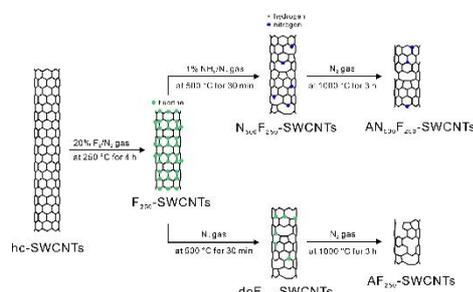


図2. 窒素ドーパ SWCNTs と欠陥導入 SWCNTs の合成工程.

(2)「フッ素化 - 脱フッ素化」を経由した窒素ドーブ黒鉛と窒素ドーブカーボンブラックの合成 黒鉛、数層のグラフェンが集合して形成されているカーボンブラックを平面炭素骨格の炭素材料として用いて、フッ素化 - 脱フッ素化を経由する窒素ドーブ法によって窒素ドーブ黒鉛、窒素ドーブカーボンブラックを合成した。黒鉛は ACB-50 (日本黒鉛工業 (株) 粒径: 40 ~ 50 μm /厚さ: < 5 μm 、SG と呼称) 粒径の異なる 30 層程度の iGurafen- α 、iGurafen- αS (株式会社アイテック、iG- α 、iG- αS と呼称) を用いた。iG- α は粒径 100 μm /厚さ 10 nm、iG- αS は粒径 10 μm /厚さ 10 nm である。これらに酸処理を施し、1500 $^{\circ}\text{C}$ 、3 時間のアニール処理した試料をそれぞれ、“anSG”、“aniG- α ”、“aniG- αS ”と表記する。カーボンブラックはケッチェンブラック (ライオン株式会社、ECP-600JD、粒径: 5.1 nm、厚さ: 1.4 nm、KB と呼称) を使用し、110 $^{\circ}\text{C}$ 、24 時間真空加熱して吸着水分除去処理を行った。フッ素化は 20% フッ素/窒素ガスを 25 mL/min でフローしながら、黒鉛は 400 $^{\circ}\text{C}$ - 4 時間、カーボンブラックは 100 $^{\circ}\text{C}$ - 4 時間処理した。窒素ドーブ処理は 1.0% アンモニア/窒素ガスフロー (250 mL/min) しながら、黒鉛は反応温度 400 $^{\circ}\text{C}$ - 30 分間、カーボンブラックは 600 $^{\circ}\text{C}$ - 30 分間の処理を行った。得られた試料に対して、表面形状や構造 (走査電子顕微鏡・透過型電子顕微鏡、ラマン散乱分光) 窒素ドーブ種・置換濃度 (X 線光電子分光) を観測・測定し、構造解析を行った。

(3) ORR 触媒活性評価 参照電極に Ag/AgCl 電極あるいは簡易水素電極、補償電極に炭素電極あるいは Pt 電極、作用電極にグラッシーカーボンの回転ディスク電極を装備した 3 電極型ハーフセルを用いて、サイクリックボルタモメトリー (CV) 測定、回転ディスク電極によるリニアスイープボルタモメトリー (LSV) 測定を行い、ORR 触媒活性を評価した。電解液には O_2 飽和させた 0.5 M H_2SO_4 を使用した。触媒電極は試料と 5% -Nafion エタノール溶液をグラッシーカーボン電極上に滴下し、乾燥させたものを使用した。比較触媒は Pt/C を用いた。CV 測定から ORR 還元電位、LSV 曲線から「オンセット電位 E_{onset} 」と「限界拡散電流密度」、Koutecky-Levich 式による酸素分子 1 分子の還元反応において移動した「電子数 n (2 ~ 4: 高効率反応の電子数は 4)」を算出した。計測電位は可逆水素参照電極表示 (vs RHE) に変換した。

4. 研究成果

(1) 窒素ドーブ SWCNTs の構造解析と ORR 触媒活性 $\text{AN}_{500}\text{F}_{250}$ -SWCNTs と AF_{250} -SWCNTs とも XPS F_{1s} のシグナルは検出されず、フッ素基は熱処理によって脱離していることを確認した。XPS N_{1s} のシグナルは $\text{AN}_{500}\text{F}_{250}$ -SWCNTs のみに現れ、ピリジン型窒素 (398.5 eV) 第 1 級アミノ基 (- NH_2) の窒素 (399.3 eV) ピロール型窒素 (400.0 eV) グラファイト型窒素 center 型 (401.2 eV) グラファイト型窒素 valley 型 (402.4 eV) ピリジン型窒素酸化物 (403.9 eV) とニトロ基 (405.3 eV) の 7 つのピーク (N1 ~ N7) に分離した (図 3a)。XPS 分析から、 $\text{AN}_{500}\text{F}_{250}$ -SWCNTs の窒素濃度は 0.83 at.% であり、各窒素導入形態の含有量の結果から、全含有窒素の 32% が Pyri-N、8% が Pyrr-N、49% が Grap-N であることが示された。一方、 $\text{N}_{500}\text{F}_{250}$ -SWCNTs の窒素濃度は 2.38 at.% であり、全含有窒素量に対して Pyri-N が 40%、Pyrr-N が 45%、Grap-N が 11% であることから、1000 $^{\circ}\text{C}$ のアニールによって窒素含有炭素物の脱離によって窒素量が減少し、かつ炭素骨格の再構成により、Grap-N がリッチな構造に変化したと言える。

hc-SWCNTs や F_{250} -SWCNTs の格子像は鮮明に観察されており (図 3b, 3c) フッ素化されてもチューブ構造が保たれていることがわかる。 $\text{AN}_{500}\text{F}_{250}$ -SWCNTs では、その格子像の直線性や明瞭性がやや失われており、骨格構造の波打ちや乱れ、局所的な空孔欠陥が導入されていることが示唆された (図 3d)。 AF_{250} -SWCNTs では、 $\text{AN}_{500}\text{F}_{250}$ -SWCNTs よりもさらに骨格構造の波打ちや乱れが観察され、欠陥導入量が多いことがわかる (図 3e)。特に $\text{AN}_{500}\text{F}_{250}$ -SWCNTs と AF_{250} -SWCNTs では、カッティングされた後に熱処理によって先端が閉じた端面 (エンドキャップ) も多数観察された。不活性ガス雰囲気中での 1000 $^{\circ}\text{C}$ のアニール処理は炭素骨格の再構成を促進するため、SWCNT 側壁に形成された炭素原子数個分の小さな空孔欠陥は、骨格再構成により非六員環が導入されながら閉じるが、それ以上の大きな欠陥は骨格再構成によっても閉じることができず、カッティングが促進されたと考えられる。このカッティングはフッ素が集団でナノチューブに修飾しており、熱によって炭素を伴って CF_x で脱離するためである。実際に、 F_{250} -SWCNTs の平均長さは 1.19 μm であったが、アニールによって、 $\text{AN}_{500}\text{F}_{250}$ -SWCNTs と AF_{250} -SWCNTs の平均長さはそれぞれ 0.88、0.84 μm と短くなっている。

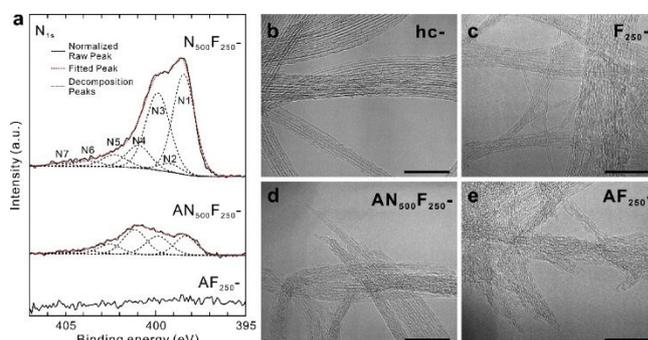


図 3. (a) $\text{N}_{500}\text{F}_{250}$ 、 $\text{AN}_{500}\text{F}_{250}$ 、 AF_{250} -SWCNTs の XPS N_{1s} スペクトル。
(b-e) hc-, F_{250} -, $\text{AN}_{500}\text{F}_{250}$ -, AF_{250} -SWCNTs の HRTEM 像。

図 4a に $\text{AN}_{500}\text{F}_{250}$ -SWCNTs と AF_{250} -SWCNTs の LSV 曲線 (1600 rpm) をそれぞれ示す。また電位に対する $\text{AN}_{500}\text{F}_{250}$ -SWCNTs と AF_{250} -SWCNTs の ORR における酸素分子 1 分子当りの反応電子数 n を図 4b に示した。 E_{onset} は、触媒に酸素分子が吸着して ORR が進行し始める時の電位

であり、触媒の酸素分子の吸着性と初期反応を強く示す。拡散限界電流密度は触媒の電子供与性が非常に高く、酸素分子の吸着や水分子の脱離の速度が追い付かないときに観測され、触媒の電子供与性の能力に左右される。AF₂₅₀-SWCNTs 触媒電極では、 E_{onset} が +0.69 V (vs. RHE) で、半波電位における酸素還元電流密度 ($j@E_{1/2}$) も -1.44 mA/cm²、反応電子数は -0.1 から +0.3 V (vs. RHE) の範囲で 2.5~3.4 であり、これらの値は hc-SWCNTs 触媒よりはるかに高い値である。一方、AN₅₀₀F₂₅₀-SWCNTs 触媒電極では、 E_{onset} は +0.85 V (vs. RHE) に達し、 $j@E_{1/2}$ も -2.80 mA/cm² と、Pt/C 触媒とほぼ同じ拡散限界電流密度が得られた。反応電子数は -0.1 から +0.5 V (vs. RHE) の範囲で 4.0 を示し、完全な 4 電子酸素還元反応が進行していることが示された。AN₅₀₀F₂₅₀-SWCNTs 触媒は窒素ドーパ量が 0.83 at.% と低く、窒素種に由来する ORR 活性サイトは少ないはずであるが、欠陥に由来する ORR 活性サイトがチューブ骨格に共存しているため、高い ORR 触媒活性を示したと考えている。

触媒の電気物性を調べると、AF₂₅₀-SWCNTs の仕事関数は hc-SWCNTs のそれよりも僅かに高かった。これは、エッジ、空孔欠陥、SW 欠陥、5 員環を含むキャップなどの構造による新たな電子状態の形成や、エッジに終端しているカルボニル基などの酸素含有基により、双極子モーメントの影響によるものと考えられる。AN₅₀₀F₂₅₀-SWCNTs の仕事関数 (4.86 eV) は AF-SWCNT のそれより (4.95 eV) も小さく、ドーピング準位が形成されていることがわかる。このことは、大気中での AN₅₀₀F₂₅₀-SWCNTs のドーピングタイプが AF₂₅₀-SWCNT の *p* 型に対して *n* 型を示したからも明らかとなった。また AN₅₀₀F₂₅₀-SWCNTs の導電率は AF₂₅₀-SWCNT のそれよりも高かった。これは AN₅₀₀F₂₅₀-SWCNTs の方が AF₂₅₀-SWCNTs より結晶性が良いことに加え、Grap-N リッチであるため、キャリアの電子密度が増加したことによるものである。以上のことから、高濃度の Grap-N により、電子密度の増加と低仕事関数を備えた AN₅₀₀F₂₅₀-SWCNT は酸素分子吸着解離サイトへの効率良い電子移動を行い、ORR 活性が高いと考えられる。

(2) 窒素ドーパ黒鉛、窒素ドーパカーボンブラックの構造解析と ORR 触媒活性 anSG はフッ素ガスフロー中、150 °C、250 °C、350 °C、400 °C でそれぞれ 4 時間フッ素化した (F_{150,4-}, F_{250,4-}, F_{350,4-}, F_{400,4-} anSG と呼称) XPS 分析の結果、フッ素化処理が高温であるほど高濃度でフッ素化されることがわかり、F_{400,4-} anSG が最もフッ素化度合いが高かった。XPS、SEM-EDX の結果から、フッ素基はエッジとその周囲に多く導入されていた。窒素ドーパ試料 (N-F_{150,4-}, N-F_{250,4-}, N-F_{350,4-}, N-F_{400,4-} anSG と呼称) では、フッ素化度合いが高い試料ほど窒素ドーパ量も多くなり、さらに Pyri-N ドーパ量も増加した。N-F_{400,4-} anSG では窒素ドーパ量は 1.21 at.% になり、Pyri-N は 0.60 at.% であった。粒径や厚さの異なる試料の比較である aniG- α 、aniG- α S に対して、anSG 試料において最も Pyri-N がドーパされたフッ素化処理 400 °C - 4 時間を適用し (F_{400,4-} aniG- α 、F_{400,4-} aniG- α S と呼称) 窒素ドーパ処理も同条件 400 °C - 30 分間で処理した (N-F_{400,4-} aniG- α 、N-F_{400,4-} aniG- α S と呼称) その結果、N-F_{400,4-} aniG- α と N-F_{400,4-} aniG- α S の両方とも主に Pyri-N の形態で窒素ドーパされており、それぞれ窒素ドーパ量は 1.45 at.%、0.89 at.%、Py-N は 0.74 at.%、0.42 at.% であった。また、ラマン散乱分光スペクトルから見積もったでは結晶子サイズ (L_a) は処理前より小さくなったことを確認した。

カーボンブラック KB のフッ素化 KB (FKB) の XPS 分析結果から、FKB は CF_{0.57} の組成であった。フッ素基の修飾形態はベール面へフッ素基導入が 69.2%、エッジへ 21.6% のフッ素基導入を確認し、黒鉛試料と比較すると、多くのフッ素基がエッジへ導入されていることがわかる。エッジへの窒素ドーパが多かった要因として、ケッチェンブラックは比表面積が大きくエッジが多いことが挙げられる。XPS 分析から、窒素ドーパ KB (NKB) は窒素ドーパ量 4.85 at.% で、Pyri-N 種が 1.64 at.% と Pyri-N の割合が多い試料であることがわかった。

図 5 は酸素飽和 0.5M-H₂SO₄ 水溶液中の anSG、aniG-、aniG- S、KB の (a) 未ドーパ試料と (b) 窒素ドーパ試料の LSV 曲線を示した。窒素ドーパ試料は最も Pyri-N が多い N-F_{400,4-} anSG、N-F_{400,4-} aniG- α 、N-F_{400,4-} aniG- α S、NKB の LSV 曲線 (1600 rpm) を示している。KB において、窒素未ドーパにもかかわらず、 E_{onset} が +0.35 V (vs. RHE) であったことから、ナノサイズの粒径であるグラフェンエッジに酸素分子が吸着するサイトがあり、電子の授受が行われていることがわかる。表 1 に示すように、NKB は E_{onset} と還元電流密度において

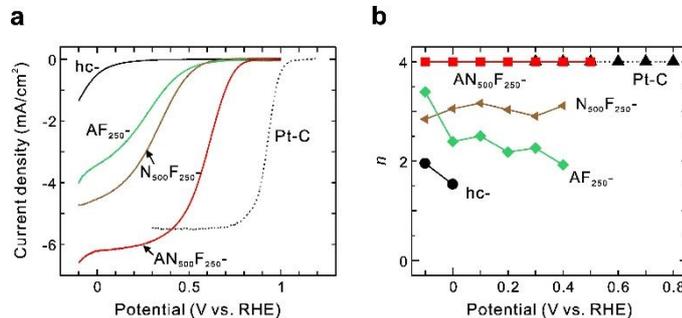


図 4. 酸素飽和 0.5M-H₂SO₄ 水溶液中の hc-SWCNT, N₅₀₀F₂₅₀-SWCNT, AN₅₀₀F₂₅₀-SWCNT, AF₂₅₀-SWCNT, Pt/C 触媒の (a) LSV 曲線と (b) 反応電子数。(電位は可逆水素電極表示。走査電位: 10 mV/s, 回転速度: 1600 rpm.)

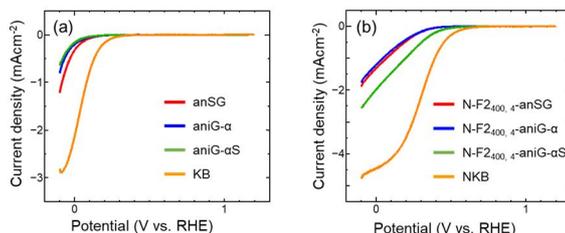


図 5. 酸素飽和 0.5M-H₂SO₄ 水溶液中の anSG, aniG- α , aniG- α S, KB の (a) 未ドーパ試料と (b) 窒素ドーパ試料の LSV 曲線。(電位は可逆水素電極表示。走査電位: 10 mV/s, 回転速度: 1600 rpm.)

最も ORR 触媒活性が高い触媒であった。 E_{onset} は Pyri-N ドープ量に影響され、拡散限界電流は粒径に左右される。すなわち、酸素吸着特性は Py-N ドープ量により変化し、粒径が電子供与性に影響を及ぼすと考えられる。炭素材料のエッジの電子状態はサイズにより変化するので

⁵⁾、KB のように小さい結晶のエッジの電子状態が局在化しており、そのエッジは電子供与性が高いと考えられる。一方、Pyri-N はドープ量が多いほど酸素吸着特性が高くなる。よって、エッジの局在化した炭素材料に Pyri-N がドープされると、その材料は ORR 触媒活性を発現すると考えられる。

表 1. N-F_{400,4}-anSG, N-F_{400,4}-aniG- α , N-F_{400,4}-aniG- α S, NKB の構造特性と ORR 活性評価.

Samples	Particle size	L_z (nm)	thickness	Py-N (at.%)	E_{onset} (V)	Diffusion limit current density
N-F _{400,4} -anSG	32.96 μm	15.1	5 μm <	0.60	0.508	Δ
N-F _{400,4} -aniG- α	$\sim 100 \mu\text{m}$	14.8	10 nm	0.73	0.504	Δ
N-F _{400,4} -aniG- α S	$\sim 10 \mu\text{m}$	13.7	10 nm	0.42	0.627	$\Delta\Delta$
NKB	5.1 nm	5.1	1.4 nm	1.64	0.729	\odot

(3) 異なる曲率を持つ炭素骨格への窒素ドープ炭素材料触媒とその ORR 触媒活性の関係 窒素ドープ炭素材料触媒の課題は、Pyri-N と Grap-N の存在比率を制御できないため、触媒活性がどちらに起因するかわからないこと、もう 1 つは、「平面炭素骨格」と「曲率炭素骨格」の電子状態は炭素骨格の曲率により異なるため、異なる曲率が混在する炭素骨格を持つ炭素材料に対する Pyri-N あるいは Grap-N の触媒活性の特性が不明確であることであった。前者の課題に対して、黒鉛やカーボンブラックなどの「平面炭素骨格」とナノチューブの「曲率炭素骨格」のどちらの炭素骨格においても、「フッ素化 - 脱フッ素化」法によって全窒素ドープ量に対して 80% の Pyri-N を炭素骨格に導入することに成功した。一方でこの方法は、フッ素化された炭素物質のフッ素基が脱離すると同時に生成する活性炭素に、アンモニア分解による窒素ラジカル種が反応して炭素骨格に窒素ドープするメカニズムであるため、ベール面に空孔欠陥によるエッジが生じ、窒素ドープされていない空孔欠陥のエッジも存在する。このような構造のため、「フッ素化 - 脱フッ素化」後に不活性ガス中 1000 °C で熱処理すると、熱処理によって不安定な Pyri-N は分解し、空孔欠陥の不安定な炭素骨格が動きながら安定構造の Grap-N に構造転移して Grap-N の存在比率が高くなることもわかった。

平面炭素骨格の黒鉛や BK の電気化学特性から、結晶粒系が小さくなるとエッジに電子状態が生じ、さらに Pyri-N がドープされると、ORR 活性が高くなった。一方、SWCNTs の電気化学特性では、Pyri-N よりも Grap-N を多くドープされた SWCNT の方が ORR 活性は高くなった。さらに窒素未ドープである欠陥導入 SWCNTs や KB において、ORR 活性が観測された。これまでに、エッジにある Pyri-N の隣の炭素原子に酸素分子が吸着することは数多く報告されている⁶⁾。一方、窒素未ドープの構造欠陥炭素材料や窒素未ドープのエッジ構造炭素材料の ORR 活性のデータから、窒素がドープされていないエッジにおいても酸素分子が吸着し、ORR が起こることが新たにわかった。近年、エッジに存在する 5 員環に酸素分子が吸着して高活性な ORR 触媒活性を示すことが報告されていることから⁷⁾、本研究で調製された空孔欠陥のエッジにも 5 員環が存在している可能性が高い。また、ナノサイズの平面骨格のエッジでは局所的な電子状態が生じるために電子がエッジに多く存在し、Pyri-N により酸素分子を吸着させて ORR 反応が進行するのに対し、大きな曲率を持つ SWCNTs は電子密度が低いいため、Grap-N を多くドープされることで、電子密度が増加し、ORR 活性は高くなったと考えられる。以上から、炭素材料の電子状態は炭素骨格曲率に大きく依存し、ORR 活性を高めるには、ナノサイズのエッジに Grap-N のドープを行い、電子密度を増加させることが必要不可欠であることを明かにした。

引用文献

- 1) D. Srivastava, T. Susi, M. Borghei, L. Kari, Dissociation of oxygen on pristine and nitrogen-doped carbon nanotubes: a spin-polarized density functional study, *RSC Adv.* 4 (2014) 15225–15235.
- 2) O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, Systematic *ab initio* study of curvature effects in carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 153405.
- 3) K. Yokoyama, Y. Sato, K. Hirano, H. Ohta, K. Motomiya, K. Tohji, Y. Sato, Defluorination-assisted nanotube-substitution reaction with ammonia gas for synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes, *Carbon* 94 (2015) 1052–1060.
- 4) S. Iwata, Y. Sato, K. Nakai, S. Ogura, T. Okano, M. Namura, A. Kasuya, K. Tohji, K. Fukutani, Novel method to evaluate the carbon network of single-walled carbon nanotubes by hydrogen physisorption, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14937–14941.
- 5) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe, Peculiar localized state at zigzag graphite edge, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65 (1996) 1920–1923.
- 6) K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Dustock, L. Dai, Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Science* 323 (2009) 760–764.
- 7) Y. Jia, L. Zhang, L. Zhuang, H. Liu, X. Yan, X. Wang, J. Liu, J. Wang, Y. Zheng, Z. Xiao, E. Taran, J. Chen, D. Yang, Z. Zhu, S. Wang, L. Dai, X. Yao, Identification of active sites for acidic oxygen reduction on carbon catalysts with and without nitrogen doping, *Nat. Catal.* 2 (2019) 688–695.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Dhital Raghu Nath, Nomura Keigo, Sato Yoshinori, Haesuwannakij Setsiri, Ehara Masahiro, Sakurai Hidehiro	4. 巻 93
2. 論文標題 Pt-Pd Nanoalloy for the Unprecedented Activation of Carbon-Fluorine Bond at Low Temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1180 ~ 1185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200112	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 該当する
1. 著者名 Sato Yoshinori	4. 巻 2020
2. 論文標題 Oxygen reduction reaction catalytic activity of carbon nanotubes in aqueous acid solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 TANSO	6. 最初と最後の頁 185 ~ 193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2020.185	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 Yokoyama Koji, Sato Yoshinori, Yamamoto Masashi, Nishida Tetsuo, Itoh Takashi, Motomiya Kenichi, Sato Yoshinori	4. 巻 172
2. 論文標題 Functionalization of primary amine groups to single-walled carbon nanotubes by reacting fluorinated SWCNTs with ammonia gas at a low temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 360 ~ 371
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2020.10.038	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 Koji Yokoyama, Yoshinori Sato, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato	4. 巻 142
2. 論文標題 Work function, carrier type, and conductivity of nitrogen-doped single-walled carbon nanotube catalysts prepared by annealing via defluorination and efficient oxygen reduction reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 518 ~ 527
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2018.10.052	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 Norihito Shimoi, Yoshinori Sato, Kazuyuki Tohji	4. 巻 1
2. 論文標題 Highly Crystalline Single-Walled Carbon Nanotube Field Emitters: Energy-Loss-Free High Current Output and Long Durability with High Power	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 163 ~ 171
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.8b00008	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 Nishizaka Hikaru, Kimura Tatsuhito, Sato Yoshinori, Yamamoto Masashi, Nishida Tetsuo, Motomiya Kenichi, Sato Yoshinori	4. 巻 182
2. 論文標題 Corrigendum to "Slippage-inhibiting effect of interfacial cross-linking of nanotubes by defluorination on the mechanical properties of free-standing multi-walled carbon nanotube yarns: Comparison with individual multi-walled carbon nanotubes" [Carbon 179 (2021) 1?12]	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 865 ~ 866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.06.001	査読の有無 無
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 Nishizaka Hikaru, Kimura Tatsuhito, Sato Yoshinori, Yamamoto Masashi, Nishida Tetsuo, Motomiya Kenichi, Sato Yoshinori	4. 巻 179
2. 論文標題 Slippage-inhibiting effect of interfacial cross-linking of nanotubes by defluorination on the mechanical properties of free-standing multi-walled carbon nanotube yarns: Comparison with individual multi-walled carbon nanotubes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.03.066	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 佐藤 義倫	4. 巻 37
2. 論文標題 脱フッ素化により架橋結合させた多層カーボンナノチューブヤーンの機械的性質	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 NEW DIAMOND	6. 最初と最後の頁 20 ~ 23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 佐藤 義倫	4. 巻 546
2. 論文標題 フッ素化 - 脱フッ素化を用いた炭素ナノ材料の表面改質とその機能	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本無機薬品協会会報	6. 最初と最後の頁 21 ~ 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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14件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 小久保美乃里、佐藤良憲、山本雅士、西田哲郎、佐藤義倫
2. 発表標題 フッ素化 - 脱フッ素化を経由した窒素ドーピンググラファイトの酸素還元反応触媒活性の評価
3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤義倫
2. 発表標題 フッ素化 - 脱フッ素化を用いた炭素ナノ材料の表面改質とその機能
3. 学会等名 日本無機薬品協会 第33回技術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshinori Sato
2. 発表標題 Synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes via defluorination and their electrochemical catalytic activity for oxygen reduction reaction
3. 学会等名 2019 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横山幸司、佐藤良憲、西田哲郎、佐藤義倫
2. 発表標題 フッ素化・脱フッ素化を経由した窒素ドーピンググラファイトの合成
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 3.小久保美乃里、佐藤良憲、西田哲郎、佐藤義倫
2. 発表標題 フッ素化・脱フッ素化を経由した窒素ドーピンググラファイトの合成
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤義倫
2. 発表標題 Synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes via defluorination and their electrochemical properties
3. 学会等名 令和元年度 化学系学協会東北大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hikaru Nishizaka, Yoshinori Sato, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Yoshinori Sato
2. 発表標題 Enhanced tensile strength of defluorinated multi-walled carbon nanotube fibers: Suppression of interfacial slip between nanotubes cross-linked via defluorination
3. 学会等名 3rd International Conference on Applied Surface Science (ICASS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akihisa Kuroda, Norihiro Shimoi, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato
2. 発表標題 Fabrication of all-carbon electric field type electron emission devices using metallic or semiconducting single-walled carbon nanotubes and their field emission properties
3. 学会等名 Carbon 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshinori Sato
2. 発表標題 Synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes via defluorination and their oxygen reduction reaction catalytic activity
3. 学会等名 BIT's 8th Annual World Congress of Nano Science & Technology (Nano-S&T 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshinori Sato
2. 発表標題 Preparation of Nitrogen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes via Defluorination
3. 学会等名 International Conference on Nano-structured Materials and Devices (ICNSMD-2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koji Yokoyama, Yoshinori Sato, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato
2. 発表標題 Electronic Modulation of Single-Walled Carbon Nanotubes by Nitrogen Doping via Defluorination for Efficient Oxygen Reduction Catalysis
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koji Yokoyama, Yoshinori Sato, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato
2. 発表標題 Relationship between electronic property and catalytic activity for oxygen reduction reaction of nitrogen-doped and non-doped structurally defected single-walled carbon nanotube electrocatalysts
3. 学会等名 ECOSS 34th Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横山 幸司、佐藤 良憲、山本 雅士、西田 哲郎、本宮 憲一、田路 和幸、佐藤 義倫
2. 発表標題 脱フッ素化を経由した単層カーボンナノチューブへの窒素・構造欠陥導入による電子物性の制御と酸素還元触媒活性の発現
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koji Yokoyama, Yoshinori Sato, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato
2. 発表標題 Tuning the electronic properties of single-walled carbon nanotubes by defluorination-assisted nitrogen doping and defect formation for efficient oxygen reduction electrocatalysis
3. 学会等名 第55回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東北大学 大学院環境科学研究科 佐藤義倫 研究室ホームページ http://ncsimd.kankyo.tohoku.ac.jp/</p> <ul style="list-style-type: none"> ・横山幸司, 佐藤良憲, 山本雅士, 西田哲郎, 本宮憲一, 田路和幸, 佐藤義倫, “第45回炭素材料学会年会 ポスター賞” (受賞日: 2018年12月6日) ・横山幸司, 佐藤良憲, 山本雅士, 西田哲郎, 本宮憲一, 田路和幸, 佐藤義倫, “第55回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム 若手奨励賞” (受賞日: 2019年3月3日)
--

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
研究 分 担 者	田路 和幸 (Tohji Kazuyuki) (10175474)	東北大学・環境科学研究科・教授 (11301)	

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