

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23644

研究課題名(和文) 非貴金属を活性中心に有する高活性二酸化炭素還元触媒の設計と開発

研究課題名(英文) Development of highly active carbon dioxide reduction catalyst with non-noble-metal active center

研究代表者

岩瀬 和至 (Iwase, Kazuyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：90846437

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非貴金属からなる二酸化炭素還元電極触媒の開発を行った。特に、コバルト-窒素(Co-N)構造を有する炭素材料(Co-N/C)について、Coの形態を制御した触媒を系統的に合成し、二酸化炭素還元活性との相関を調べた。その結果、よりグラファイト化された炭素層に存在する単原子状のCo中心がより高い二酸化炭素還元活性を有することを明らかにした。この結果は、炭素材料ベースの高活性二酸化炭素還元触媒の開発に、担体である炭素のグラファイト化が重要であるという、新たな設計指針を与えるものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の研究でも、二酸化炭素還元電極触媒の開発に関する研究は行われてきており、本研究で着目した金属をドープした炭素材料の開発も行われてきていた。しかしながら、それらの触媒において、高活性触媒として機能する触媒の活性中心の構造は不明瞭であった。本研究では特に、異なる形態を有するコバルト中心を含むコバルト-窒素共ドープ炭素材料を合成し、二酸化炭素還元活性を測定することで、高活性触媒として機能する活性中心の構造を明らかにし、設計指針を提唱した。本研究で得られた知見を元に、高活性触媒の開発が更に進むと期待できる。

研究成果の概要(英文)：In the present study, cobalt-nitrogen (Co-N) co-doped carbon materials (Co-N/C) are synthesized as electrocatalysts for carbon dioxide reduction reaction (CO<sub>2</sub>RR). Chiefly, the Co-N/C with different Co speciation are synthesized controlling synthesis conditions. Based on the CO<sub>2</sub>RR activity and results of structural characterizations, it is suggested that single Co atoms embedded on more graphitized carbon layers show superior CO<sub>2</sub>RR activity. This result shows the new design strategy for efficient CO<sub>2</sub>RR catalysts composed of metal-nitrogen co-doped carbon materials.

研究分野：電極触媒

キーワード：二酸化炭素還元 非貴金属 不均一触媒 電極触媒 炭素材料

## 1. 研究開始当初の背景

電気化学的二酸化炭素還元反応(CO<sub>2</sub>RR: Carbon dioxide reduction reaction)は、常温常圧という比較的温和な条件で二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を再資源化する手法として注目されている。CO<sub>2</sub>RRの起こる電位領域は、電気化学的水素発生反応(HER: Hydrogen evolution reaction)が起こる電位領域と同じであることから、CO<sub>2</sub>RRを高効率で起こすためにはHERを抑制し、CO<sub>2</sub>RRを選択的に進行させることが重要である。これまでの報告では、金属中心の配位構造や電子状態が触媒のCO<sub>2</sub>RR活性及びCO<sub>2</sub>RR/HERの選択性において重要な役割を果たすことが理論・実験の両面から提唱されている。つまり、高活性CO<sub>2</sub>RR触媒の開発には、それらのパラメータの制御が必要である。これまでの研究では、銅(Cu)や錫(Sn)等からなる金属電極、パラジウム(Pd)や金(Au)、銀(Ag)等の貴金属及びそれらの合金ナノ粒子、コバルト(Co)やニッケル(Ni)を始めとする遷移金属を金属中心として有する有機錯体や分子触媒がCO<sub>2</sub>RR触媒として展開されており、実際に金属中心の配位構造や電子状態の制御により高活性を達成した報告も存在する。

近年、CO<sub>2</sub>RRを進行させる材料群として、金属-窒素共ドーブ炭素材料(NNMC: Non-noble-metal catalysts)が注目され初めている。従来の研究では、NNMCは燃料電池のカソード反応である酸素還元反応(ORR: Oxygen reduction reaction)を進行させる触媒として着目されてきたが、同材料群は近年CO<sub>2</sub>RR触媒としても展開されている。NNMCは、CO<sub>2</sub>RRにより一酸化炭素(CO)もしくはギ酸(HCOOH)を主に生成し、近年の報告では比較的高いCO<sub>2</sub>RR活性を示すNNMCも報告されている。しかしながら、CO<sub>2</sub>RR活性はNNMCの合成手法により大きく異なり、NNMCベースの高活性CO<sub>2</sub>RR触媒合成の設計指針は明確となっていないという課題があった。

## 2. 研究の目的

以上の背景から本研究では、合成条件を系統的に変化させNNMCを合成し、触媒の活性中心の構造及び触媒活性を比較することで、NNMCからなるCO<sub>2</sub>RR触媒の高活性化の指針を得ることを目的とした。従来の研究より、コバルト-窒素(Co-N)環状錯体(例えばCoポルフィリン等)が、遷移金属を活性中心に有する触媒で比較的高いCO<sub>2</sub>RR活性を有することが報告されていることから、本研究では特にCo-Nを共ドーブしたNNMC(Co-N-C)に注目した。Co中心の形態を単原子状から凝集体へと系統的に変化させた材料を合成し、それらのCO<sub>2</sub>RR活性を評価した。

## 3. 研究の方法

Co-Nをその構造内に有するNNMCは既報を参考に合成した[1]。具体的には、Co-N構造を有する錯体(Coフェナントロリン)及び炭素源としてのポリアクリロニトリル(PAN)を含む前駆体を二段階で焼成した。まず、Coフェナントロリン錯体、PAN、炭酸ナトリウムを有機溶媒中で混合した後に一晚乾燥し、ボールミル処理を行い得られた固体を微細化することで前駆体を得た。得られた前駆体を所定の温度(650°C, 700°C, 750°C)で1h、5%の水素/アルゴンガスにて焼成した後に、一晚0.1M過塩素酸溶液で洗浄した。その後超純水で洗浄、吸引濾過を行った後に乾燥させた。乾燥させたものをすべて一段回目の熱処理と同様の雰囲気(950°C)にて30分焼成することにより最終的な触媒を得た。得られた触媒の構造解析は、種々のX線構造解析及び分光法、電子顕微鏡等による手法により行った。触媒のCO<sub>2</sub>RR活性は、二酸化炭素を飽和させた0.1Mの重炭酸カリウム(KHCO<sub>3</sub>)水溶液にて定電位測定により評価した。生成物の定性分析及び定量分析は、気相成分をガスクロマトグラフィーにより、溶液成分をイオンクロマトグラフィーにより行った。

**Table 1** 本研究で合成したサンプルのサンプル名と合成条件、ICPにより求めたCo含有量、ラマン分光により求めたD/G比。

サンプル名	一段回目の熱処理温度	Co含有量 (wt %)	D/G比
Co-N-650	650 °C	1.2	2.3
Co-N-700	700 °C	0.8	1.8
Co-N-750	750 °C	1.6	1.8
N-C-650	650 °C	-	2.5

## 4. 研究成果

本研究で合成したサンプル名は、Co-N-Xとした(Xは一段階目の焼成温度とし、650、700、750となる)。対照サンプルとしてCoを含有しておらず、一段階目の焼成温度を650°Cとしたサンプル(N-C-650)も合成した。本研究で合成したサンプルのサンプル名をTable 1にまとめた。触媒中に含まれるCoの量をICPにより定量したところ、Coの量は触媒全体に対する重量比で0.8%から1.6%であった(Table 1)。走査型電子顕微鏡像より触媒の形態を確認したところ、すべてのサンプルにおいてフレーク状の構造を確認できた(Fig. 1)。また、Co-N-700及びCo-N-750には、触媒表面にナノワイヤの形成が確認された。次に、透過型電子顕微鏡(TEM)および、及びX線吸収微細構造解析(XAFS: X-ray adsorption fine structure)による構造解析の結果を示す(Fig. 2)。まず、Fig. 2a-dには、触媒のTEM像を示す。650°Cで合成したCo-N-650及びN-C-650において、PAN

が炭化されたカーボンに由来する構造のみが見られた。一方で上述の炭素層に加えて、Co-N-700においては5nm程度、Co-N-750においては10~20nm程度のCoを含む凝集体由来と考えられる粒子が確認された。また、それらCo由来と思われる凝集体はいずれもPANの炭化により生成した炭素層に内包されていた。PANの炭化の度合いを確認するため、ラマン分光測定を行った。得られた結果にフィッティングを行い、特にグラファイトの欠陥構造に由来するDバンド、グラフェン構造に由来するGバンドに着目すると、熱処理温度の上昇に伴いD/G比が減少した(Table. 1)。これは、熱処理温度の上昇に伴いよりPANの炭化が進み、より秩序だったグラファイト構造の割合が多くなることを示す。

以下に、XAFSの結果について述べる(Fig.2e-f)。まずXANES領域に着目し、触媒中に含まれるCoの価数を調べた(Fig.2e)。Co-N-650及びCo-N-700においては、Co中心がCo<sup>2+</sup>の状態が支配的に存在している一方で、Co-N-750では、CoはCo<sup>0</sup>の状態が支配的に存在していた。この結果から、TEM像により見られたCo由来と思われる凝集体は、金属Coの粒子であると考えられる。次に、EXAFS領域に着目し、Co中心の配位構造の解析を行った。Co-N-650及びCo-N-700については、Co-N結合に対応する1.7Åの位置にピークが見られた。これは、Co原子の第一配位圏に窒素原子が存在することを示唆している。また、EXAFS領域のフィッティングを行ったところ、Co原子へのN原子の配位数はおよそ4程度であると見積もられた。さらにCo-N-650には2.1Åの位置に見られるCo凝集体由来のCo-Co結合に対応するピークは見られなかった。一方、Co-N-700及びCo-N-750では、Co-Co結合に由来するピークが見られた。特に、Co-N-750においてはCo-N結合に由来するピークの強度が大きく減少し、Co-Co結合に由来するピークが主要なピークであった。このことは、Co-N-650に存在するCo中心はN原子に配位され単原子状で存在するが、第1段階目の熱処理温度を上昇させるに従い前駆体中のCo-N構造が崩壊し、還元されCo<sup>0</sup>粒子の生成が進むことを示している。また、XANES領域のLinear combination fitにより単原子状Coの割合を見積もったところ、Co-N-650では100%、Co-N-700では88%、Co-N-750では8%程度のCoが単原子状で存在することがわかった。以上の構造解析の結果から、焼成温度の制御により単原子状Coと凝集体Coの割合を制御できたことが示された[2]。

最後に、CO<sub>2</sub>RR活性の評価を行った(Fig.3a-b)。いずれのサンプルについてもギ酸はほとんど生成せず、気相成分である一酸化炭素(CO)及び副反応であるHERにより生じた水素(H<sub>2</sub>)が主要な生成物として確認された。以上の点から、ここではCO生成活性について議論する。CO生成の電流効率(ファラデー効率)の電位依存性をFig.3aに示す。Co-N-650においては、-0.7Vで最も高いCO生成の電流効率を示し、Co-N-750ではより低過電圧領域の-0.5Vで最も高い電流効率を示した。CO生成の部分電流密度(*j*<sub>CO</sub>)の電位依存性をFig.3bに示す。*j*<sub>CO</sub>は、電極触媒反応においてはCO生成速度に対応するパラメーターである。Coを含まないサンプル(N-C-650)の*j*<sub>CO</sub>は、Coを含むサンプルらの値と比較して小さかった。また、Coを含むサンプル同士で値を比較したところ、*j*<sub>CO</sub>の値は焼成温度を上昇させるに従い大きくなった。ここで活性中心の構造の推定のため、第一原理計算により種々のモデル構造に対して最終生成物のCO

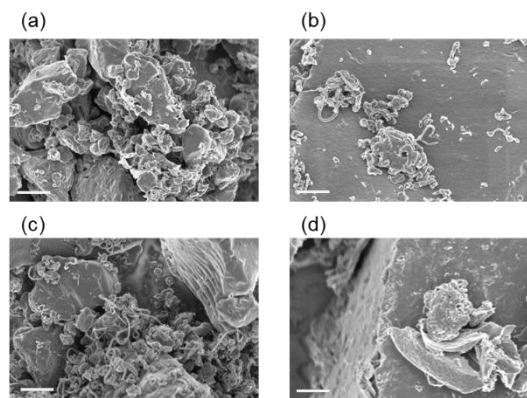


Fig. 1 合成した触媒のSEM像。(a) Co-N-650, (b) Co-N-700, (c) Co-N-750, (d) N-C-650。Scale bar: 1 μm。

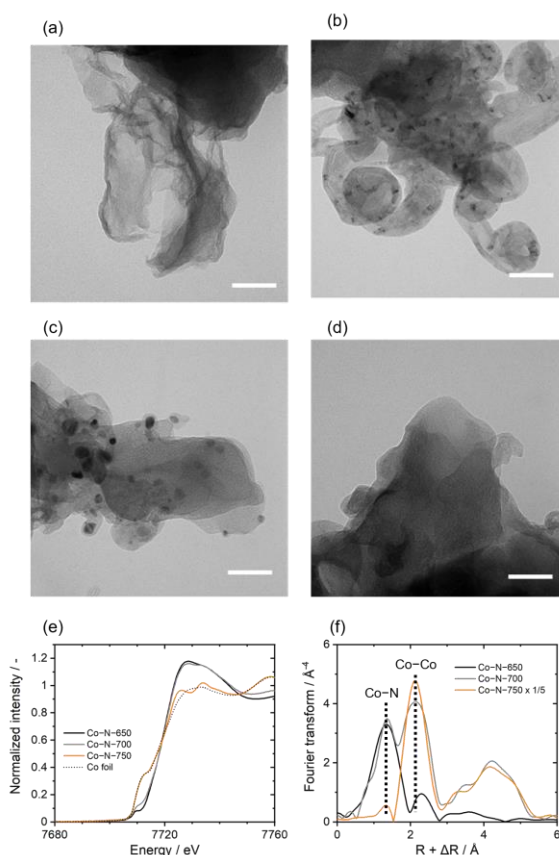


Fig. 2 合成した触媒の((a)-(d))TEM像、(e)XANESスペクトル、及び(f)EXAFSスペクトル。(a) Co-N-650, (b) Co-N-700, (c) Co-N-750, (d) N-C-650。Scale bar: 100 nm。

及び CO<sub>2</sub>RR 中間体の生成エネルギーを見積もった。その結果、バルクの Co 及び N ドープカーボン、カーボンに内容された Co 粒子では、CO<sub>2</sub>RR の中間体の生成もしくは最終生成物の CO の脱離に大きなエネルギー障壁が存在すること、単原子状の Co を有する構造ではそれらのエネルギー障壁が小さいことがわかった。この結果は、単原子状 Co のみが高効率で CO<sub>2</sub>RR を進行させることを示唆している[2]。

以上の第一原理計算、及び CO<sub>2</sub>RR 活性評価の結果を踏まえ、XANES の線形フィッティング及び ICP により求めた単原子状 Co の 1 サイトあたりの  $j_{CO}$  を見積もった。その結果、Co 単原子サイトあたりの  $j_{CO}$  は、合成温度が上昇するほど向上し、Co-N-750 の単原子状 Co あたりの  $j_{CO}$  の値は Co-N-650 のそれと比較して 15 倍以上高いことがわかった。この熱処理条件の違いによる単原子状 Co の 1 サイトあたりの触媒活性の違いの要因として、Co-N 構造を有する炭素担体の炭素化の度合いが考えられる。ラマン分光の測定結果から、一段回目の焼成温度を上昇させるに従い前駆体の PAN の炭素化がより進行し、より秩序だった炭素の割合が増加していた。これまでの研究においては、Co<sup>0</sup> のナノ粒子は炭素材料のグラファイト化やナノチューブ生成を進行させることが報告されており、本研究の構造解析の結果は、その既報と一致している。つまり、Co<sup>0</sup> ナノ粒子上に形成されたより炭素化された炭素層に含まれる単原子状の Co 中心が、より高い CO<sub>2</sub>RR 活性を示したものと推察している (Fig. 3c)。上述のような炭素化の度合いと触媒活性の関係は、燃料電池のカソード反応である ORR において議論されてきたことであり、本研究の結果は Co-N 構造を保持する炭素担体の炭素化というパラメーターが、従来議論されてきた ORR だけでなく、CO<sub>2</sub>RR においても重要なパラメーターになりうることを示唆するものである[2]。

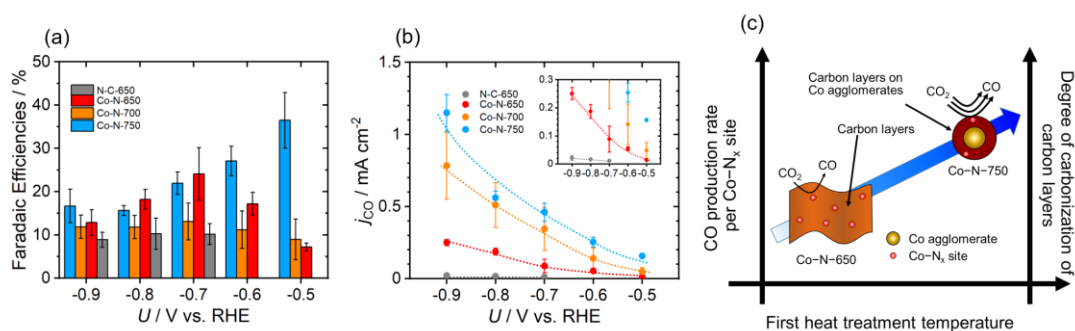


Fig. 3 (a)CO 生成の電流効率(ファラデー効率)と(b) $j_{CO}$ 。error bar は 3 回の実験により算出した。(c)本研究で得られた結果の概念図。

[1] K. Ebner *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, 2, 1469–1479.

[2] **K. Iwase** *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 15122–15131.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Iwase Kazuyuki, Ebner Kathrin, Diercks Justus, Saveleva Viktoriia, Unsal Secil, Krumeich Frank, Harada Takashi, Honma Itaru, Nakanishi Shuji, Kamiya Kazuhide, Schmidt Thomas J., Herranz Juan	4. 巻 13
2. 論文標題 Effect of Cobalt Speciation and the Graphitization of the Carbon Matrix on the CO2 Electroreduction Activity of Co/N-Doped Carbon Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 15122 ~ 15131
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c21920	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

〔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 岩瀬 和至、神谷 和秀、Herranz Juan、Ebner Kathrin、Diercks Justus、本間 格、中西周次
2. 発表標題 金属窒素共ドーブ炭素 材料の熱処理条件が二酸化炭素還元能へ与える影響
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 IWASE Kazuyuki, NAKANISHI Shuji, KAMIYA Kazuhide
2. 発表標題 Rational design of single-atom electrocatalysts for efficient oxygen reduction reaction: A first-principles study
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩瀬 和至
2. 発表標題 単一原子金属中心を有する電極触媒における反応メカニズムの第一原理計算による解析
3. 学会等名 電気化学会東北支部 第33回若手の会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩瀬 和至
2. 発表標題 第一遷移金属からなる複合酸化物の合成とその酸素発生反応活性
3. 学会等名 理研 東北大 第 1 回 連携シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大高正幹、岩瀬和至、 本間格
2. 発表標題 フッ素ドーパペロブスカイト型酸化物の合成とその酸素発生活性
3. 学会等名 電気化学会東北支部 第33回若手の会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平野杜萌、岩瀬和至、本間格
2. 発表標題 Cu-Al 系層状複水酸化物からなるCO <sub>2</sub> 還元電極触媒の開発
3. 学会等名 電気化学会東北支部 第33回若手の会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋 裕紀、岩瀬 和至、中安 祐太、小林 弘明、本間 格
2. 発表標題 超臨界水熱合成法を用いたMoS <sub>2</sub> の構造制御合成とその水素発生活性
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩瀬 和至、神谷 和秀、Juan Herranz、Kathrin Ebner、Justus Diercks、原田 隆史、本間 格、中西 周次
2. 発表標題 異なる金属中心の形態を有する金属窒素共ドーブ炭素材料の電気化学的二氧化碳素還元能
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会(2021)
4. 発表年 2021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		
スイス	ポールシェラー研究所		