

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H00316

研究課題名(和文)カーボン系燃料電池触媒の機能解明と材料設計

研究課題名(英文)Material design and mechanistic study of carbon electro-catalysts for fuel cells

研究代表者

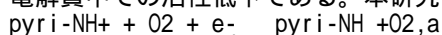
中村 潤児 (Nakamura, Junji)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授

研究者番号：40227905

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,600,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池の非白金カソード触媒としてカーボン触媒が有望であるが、最大の課題は酸電解質中での活性低下である。本研究ではその活性低下の起源が次式にあることを明らかにした。

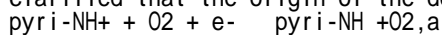


ここでpyri-NH⁺はピリジニウムイオンを意味するが、pyri-NH⁺の還元と酸素吸着(熱反応)が連動する点が新しい。この反応の平衡電位は、pyri-NH⁺の水和によって低下するため、活性点付近を疎水性に保つように、籠状構造の窒素ドーピングカーボン触媒を調製した。さらに、プロトン伝導性を有する微粒子を籠状構造内に導入することによって触媒の高活性化を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化の危機に瀕してカーボンニュートラル社会構築が必須であるが、そのなかで燃料電池が大きな役割を担う。安価で耐久性の高い触媒材料の開発が必要であるが、そのなかでカーボン触媒が最も期待されており世界中で活発に研究されている。本研究では、これまで不明であった窒素ドーピングカーボン触媒の機能を詳細に解明し、その知見に基づいて世界トップクラスの触媒を設計した。この成果は、燃料電池の普及に大きく貢献するものと期待される。さらに、ピリジン型窒素のプロトン化およびその還元過程による電子励起は、エネルギー捕捉・貯蔵の機能として、光合成を含む生体系エネルギーシステムに類似しており、今後の学術的発展に貢献する。

研究成果の概要(英文)：Carbon catalysts are promising as non-platinum cathode catalysts for fuel cells, but the biggest problem is the decrease in activity in acid electrolytes. In this study, we clarified that the origin of the decrease in activity lies in the following equation.



Here, pyri-NH⁺ means pyridinium ion, and the new point is that the reduction of pyri-NH⁺ and oxygen adsorption (thermal reaction) are coupled. Since the redox potential of this reaction is lowered by hydration of pyri-NH⁺, we prepared nitrogen-doped graphene catalysts with a caged structure to keep the active site hydrophobic. Furthermore, by introducing proton-conducting microparticles into the caged structure, we achieved high activity of the catalyst.

研究分野：触媒化学

キーワード：燃料電池 窒素ドーピングカーボン触媒 酸素還元反応 ピリジン型窒素

様式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)

1. 研究開始当初の背景

燃料電池の酸素還元反応 ($O_2 + 4 e^- + 4 H^+ \rightarrow 2 H_2O$) に対して、窒素ドーパカーボン触媒はアルカリ電解質中では白金に近い値を示すが、市販燃料電池の条件である酸性電解質中では活性が急激に減少し、それが最大の問題となっている。すなわち、窒素ドーパカーボン触媒における核心をなす学術的「問い」は、「アルカリ電解質中では白金と同様な活性を示すのに、酸性電解質ではなぜその能力を発揮しないのか、また活性劣化をどのように解決すべきか」という点にある。しかし、基礎的な実験研究が圧倒的に不足しており、それらの問いに答えられるような段階には至っていない。その中であって、研究代表者は、表面科学的手法を用いて窒素ドーパカーボン触媒の機能解明に取り組んできた。カーボン触媒にドーパされる主な窒素種は、炭素に 3 配位したグラファイト型窒素 (grap-N) と 2 配位のピリジン型窒素 (pyri-N) がある。申請者は pyri-N が活性点を形成することを明らかにし、2016 年に Science 誌にて報告した。この成果は触媒設計の指針を明確に示したものであり、当該分野に非常に大きなインパクトを与え、引用回数が既に 3000 回を超えている。しかし、なぜ、酸性電解質で活性が劣化するのか、また、pyri-N の反応機構における役割は何か不明であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、メカニズム解析と触媒開発を連動させることにより、実用に供し得る高度にデザインされたカーボン触媒を研究期間内に完成させることである。具体的目的を以下の通りである。

2-1 活性劣化メカニズムの全容解明：酸性電解質中での活性劣化機構を解明するために、pyri-N からなる活性点の機能および酸素還元反応のメカニズムを電子・原子レベルで解明する。特に、以下の4項目に焦点を当てる。

2-2 高活性な触媒集合体の開発：ミクロなレベルでの活性点設計とマクロなレベルでの疎水性キャビティを有する触媒集合体作製の両輪によって触媒機能を向上させ、実用に供し得る触媒を開発する。

3. 研究の方法

3-1 メカニズム解析

Wx-situ X 線光電子分光測定、in-situ IR オペランド測定、in-situ ラマン分光オペランド測定を用いて、 O_2 吸着過程および pyri-NH⁺ の還元過程を解析した。

3-2 電子状態解析

DFT 計算によって O_2 吸着過程および pyri-NH⁺ の還元過程を解析した。

3-3 触媒作製

籠状の窒素ドーパグラフェン触媒を調製し、籠状構造内にナフィオンをコートしたシリカ微粒子を導入した。また、フラーレンやグラフェンを利用して、電気伝導性を有し疎水性キャビティを備えた多

様なカーボン立体構造を作製した。

4. 研究成果

4-1 窒素含有分子をカーボンブラック担体に担持したモデル触媒を用い、活性測定、X線光電子分光 (XPS)、第一原理計算を組み合わせメカニズムの解明を行った。すなわち、1,10-phenanthroline (1,10-phen) という窒素含有分子を用い、活性の pH 依存性と XPS との定量的な比較を行った。まず、1,10-phen/カーボンブラックモデル触媒の活性の pH 依存性を測定したところ、pH 1-5 の領域では可逆水素電極電位 (RHE) に対して立ち上がり電位が一定値を示し、pH 5 以上の領域では、60 mV/pH の傾きで立ち上がり電位が上昇した。これは、pH 5 付近で、酸・塩基平衡のシフトに由来する反応メカニズムの変化が起きていることを意味する。低 pH では、 $\text{pyri-NH}^+ + \text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_{2\text{ad}} + \text{pyri-NH}$ の過程が進行することを明らかにしていたが [K. Takeyasu, J. Nakamura et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 60, 5121 (2021).], 高 pH 領域における反応経路を明らかにするために、窒素飽和および酸素飽和させた 0.1 M KOH 電解液中でモデル触媒に電位印加を行い、その後 XPS 測定を行った。窒素飽和 KOH 電解液中で電位印加を行うと、1.0 V - 0.3 V vs. RHE では 399 eV 程度にピリジン型窒素 (pyri-N) に由来するピークが見られ、0.3 V vs. RHE 以下では、400 eV に新たなピークが現れ、pyri-NH が生成することが分かった。これに対して、酸素飽和中で電位印加を行うと、0.9 V vs. RHE から pyri-NH 由来のピークが観測された。これは、酸素の存在が pyri-N からの pyri-NH の生成を促進したことを意味しており、 $\text{pyri-N} + \text{e}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2\text{ad}} + \text{pyri-NH} + \text{OH}^-$ という反応が進行したことを表す。つまり、酸・塩基性を問わず、酸素分子の熱的な吸着が、pyri-NH の電気化学的生成を促すことが明らかになった。さらに重要なこととして、 $\text{pyri-NH}^+ + \text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_{2\text{ad}} + \text{pyri-NH}$ と $\text{pyri-N} + \text{e}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2\text{ad}} + \text{pyri-NH} + \text{OH}^-$ の酸化還元電位によって、立ち上がり電位の pH 依存性が説明された。

4-2 窒素ドーパカーボン触媒の中でも、高い活性を持つ傾向にある窒素ドーパグラフェンをベースにした触媒調製を試みた。通常窒素ドーパグラフェンの調製方法では、窒素ドーパを行うために、酸化グラフェンをアンモニア雰囲気中で加熱する。しかしこの際、グラフェン同士が積み重なって塊を作ってしまう、活性点近傍の疎水性を高めることができない。そこでまず、酸化グラフェンと NaCl 水溶液を混ぜ合わせた後に、水を蒸発させることで NaCl を結晶化させ、その周りを酸化グラフェンが覆った構造を作製した。この構造では、グラフェン同士が積み重なることはない。これをアンモニア雰囲気中で加熱して窒素ドーパを行った後、NaCl を水溶させて取り除くと、籠状の隙間を持った窒素ドーパグラフェンが得られた (図 1)。この籠状構造の窒素ドーパグラフェンの酸素還元反応活性を測定したところ、酸性溶液中でもアルカリ性溶液中とほぼ同等、かつ、白金系触媒にも迫る発電電圧を示した (図 1)。また、各種顕微鏡観察などによる構造解析により、籠状構造内に酸素が気体としてトラップされ、反応のメカニズムも変化していることが分かった。つまり、籠状構造にすることでロータス効果が発現して活性点近傍が疎水的になり、酸化還元反応の素過程が促進された。一方で過電圧を印加した際の電流値は白金系触媒と比較して大きな減衰を示し、活性点への

プロトン供給が十分ではないことが示唆された。そこで、プロトン伝導を担う高分子をまとった SiO_2 微粒子 (ポリマーラシシリカ粒子:PSiP) を籠状構造内へ導入してプロトン供給の道を作ったところ、過電圧印加時の電流特性も白金系触媒と類似の傾向を示すまでに高めることができた。この籠状窒素ドーピンググラフェン触媒は、メタルフリー触媒としては世界最高レベルの正極触媒活性を持ち、白金系触媒よりも高い耐久性を示す。非白金系のメタル触媒には、より高い正極触媒活性を示すものがあるが、耐久性は白金系触媒に及ばないことから、長時間の運用においては、籠状窒素ドーピンググラフェン触媒の方に優位性があると考えられる。

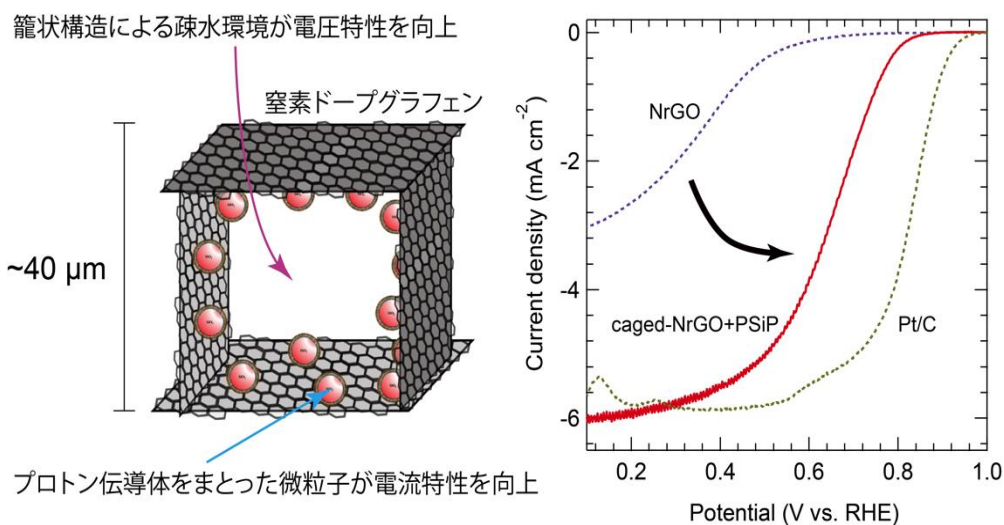


図 1. 本研究で合成した籠状窒素ドーピンググラフェン (caged-NrGO + PSiP) の模式図と、0.5 M H_2SO_4 水溶液中で測定した正極触媒活性。従来法で調製した窒素ドーピンググラフェン (NrGO) と比較して活性が大きく向上し、白金系触媒 (Pt/C) を代替しうる電流・電圧特性を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 2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 Kotaro Takeyasu, Moeko Furukawa, Yuto Shimoyama, Santosh K. Singh, Junji Nakamura	4. 巻 60
2. 論文標題 Role of Pyridinic Nitrogen in the Mechanism of the Oxygen Reduction Reaction on Carbon Electrocatalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie-International Edition	6. 最初と最後の頁 5121-5124
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202014323	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 Santosh K. Singh, Kotaro Takeyasu, Bappi Paul, Sachin K. Sharmab and Junji Nakamura	4. 巻 5
2. 論文標題 CoOx electro-catalysts anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes for the oxygen evolution reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 820-827
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0SE01285H	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 Shimizu Hiroshi, Toyoshima Ryo, Isegawa Kazuhisa, Mase Kazuhiko, Nakamura Junji, Kondoh Hiroshi	4. 巻 24
2. 論文標題 A newly designed compact CEY-XAFS cell in the soft X-ray region and its application to surface XAFS measurements under ambient-pressure conditions without photoinduced side effects	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 2988 ~ 2996
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CP04823F	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 Chen Guoping, Singh Santosh K., Takeyasu Kotaro, Hill Jonathan P., Nakamura Junji, Ariga Katsuhiko	4. 巻 23
2. 論文標題 Versatile nanoarchitectonics of Pt with morphology control of oxygen reduction reaction catalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 413 ~ 423
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/14686996.2022.2088040	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 Chen Guoping, Sciortino Flavien, Takeyasu Kotaro, Nakamura Junji, Hill Jonathan P., Shrestha Lok Kumar, Ariga Katsuhiko	4. 巻 17
2. 論文標題 Hollow Spherical Fullerene Obtained by Kinetically Controlled Liquid Liquid Interfacial Precipitation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202200756	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 Singh Santosh K., Takeyasu Kotaro, Homma Kaito, Ito Shigeharu, Morinaga Takashi, Endo Yuto, Furukawa Moeko, Mori Toshiyuki, Ogasawara Hirohito, Nakamura Junji	4. 巻 61
2. 論文標題 Activating Nitrogen doped Graphene Oxygen Reduction Electrocatalysts in Acidic Electrolytes using Hydrophobic Cavities and Proton conductive Particles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202212506	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 Shrestha Lok Kumar, Wei Zexuan, Subramaniam Gokulnath, Shrestha Rekha Goswami, Singh Ravi, Sathish Marappan, Ma Renzhi, Hill Jonathan P., Nakamura Junji, Ariga Katsuhiko	4. 巻 13
2. 論文標題 Nanoporous Hollow Carbon Spheres Derived from Fullerene Assembly as Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 946 ~ 946
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano13050946	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9件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 中村潤児
2. 発表標題 燃料電池用窒素ドーパカーボン触媒の活性点 (Active site of nitrogen-doped carbon catalysts for fuel cell)
3. 学会等名 第59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 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 引田悠介、秋光上歩、渋谷陸、武安光太郎、近藤剛弘、中村潤児
2. 発表標題 ピリジン型窒素ドーブカーボンモデル触媒における酸素還元反応素過程
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 遠藤悠人、SINGH, Santosh、武安光太郎、中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーブグラフェン触媒における酸化還元反応での疎水性の効果
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久保一史、SINGH, Santosh、武安光太郎、中村潤児
2. 発表標題 籠状窒素ドーブグラフェン触媒の高活性化メカニズム
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Junji Nakamura
2. 発表標題 Mechanism of oxygen reduction reaction on N-doped carbon catalysts
3. 学会等名 ACS Spring Fall 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林田健志、引田悠介、武安光太郎、近藤剛弘、中村潤児
2. 発表標題 酸・塩基電解質溶液中での窒素ドーブカーボンの挙動
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Junji Nakamura
2. 発表標題 Mechanism of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon catalysts
3. 学会等名 ACS Spring Spring 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーブカーボンのユニークな触媒機能
3. 学会等名 第130回触媒討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Junji Nakamura
2. 発表標題 Mechanism of Heterogeneous Catalysis Clarified by Surface Science Technique
3. 学会等名 日本化学会秋季事業CSJ化学フェスタ (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 酸素還元触媒およびその製造法	発明者 中村潤児、サント シュクマル、武安 光太郎、他	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2022-144151	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

筑波大学数理物質系 触媒表面科学研究グループ https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~nakamura_lab/

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	有賀 克彦 (Ariga Katsuhiko) (50193082)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク トニクス研究拠点・MANA主任研究者 (82108)	
研究分担者	岡田 晋 (Okada Susumu) (70302388)	筑波大学・数理物質系・教授 (12102)	
研究分担者	近藤 寛 (Kondo Hiroshi) (80302800)	慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授 (32612)	
研究分担者	神原 貴樹 (Kanbara Takaki) (90204809)	筑波大学・数理物質系・教授 (12102)	

6. 研究組織（つづき）

	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	武安 光太郎 (Takeyasu Kotaro) (90739327)	筑波大学・数理物質系・助教 (12102)	

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