

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410247

研究課題名(和文)水素発生触媒としての炭素材料における活性発現機構の解明

研究課題名(英文)Generation of catalytic activity for hydrogen evolution at carbonaceous materials

研究代表者

丸山 純 (Maruyama, Jun)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・環境技術研究部・研究主任

研究者番号：80416370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：コバルトフタロシアニンを熱分解させて得られるナノ粒子状の炭素材料における、水素発生触媒能と、熱分解によるコバルト周囲の局所構造の関連性を明らかにした。鉄フタロシアニン由来の炭素薄膜において、最外周のベンゼン環が縮合したような規則配列構造が走査型トンネル顕微鏡観察により見出され、金属フタロシアニンの熱分解挙動に関する知見が得られた。金属フタロシアニン由来炭素薄膜におけるバナジウムイオン酸化還元反応活性も新たに見出された。

研究成果の概要(英文)：The catalytic activity of a carbonaceous nanoparticle derived from cobalt phthalocyanine through its pyrolysis for the hydrogen evolution reaction was correlated with the change in the local structure around cobalt during the pyrolysis. The scanning tunneling microscopy showed an ordered structure of pyrolyzed iron phthalocyanine with the ligand condensation at the outermost benzene ring, providing an insight into the pyrolysis mechanism. The catalysis for the vanadium ion redox reactions were found for the first time at the carbonaceous thin film derived from metal phthalocyanines.

研究分野：電気化学、炭素材料科学

キーワード：炭素材料 金属フタロシアニン 熱分解 走査型トンネル顕微鏡 水素発生 酸素還元 バナジウムイオン酸化還元反応 触媒

## 1. 研究開始当初の背景

風力発電、太陽光発電の重要性が最近になり特に高まっている。これらの発電システムは、発電量が天候に左右される欠点を有するが、発生した電気エネルギーを化学エネルギーに変換し、貯蔵するシステムとの併用により、この欠点が克服されると考えられている。エネルギー媒体としての水素を発生させる水電解は、蓄電池とともに有望なエネルギー変換法である。安価で効率的な水電解システムの開発は、風力発電、太陽光発電の普及、地球環境改善につながる二酸化炭素フリーの水素エネルギーシステムの構築に貢献すると期待される。

水電解における電極反応には、反応促進のため触媒が必要である。水電解システムの普及のため、貴金属を用いない触媒が注目されている。水素発生触媒として、コバルト錯体の研究が盛んに行われてきた。しかし、その活性は低く、水素発生速度は小さい。また、その連続発生試験時間は長くても 10 時間程度であり耐久性についての検証が不十分であった。

最近、研究代表者らは、コバルトフタロシアニン(CoPc)を原料として、高比表面積化するためナノ粒子状とし、かつ、相互に連なり電子伝導性にも優れた炭素材料を開発した。この炭素材料は、水電解セル陰極に用いると、活性は白金には劣るものの、水素発生触媒として機能し、電流効率 100%で、100 時間ほぼ一定の活性を示すことを見出した。しかし、より高活性な触媒設計に必要な、活性発現機構はよくわかっていなかった。

## 2. 研究の目的

CoPc は Co が活性点となり水素発生触媒能を示す。一方、上述した水素発生触媒能を有する炭素材料においては、CoPc の熱分解により、CoPc 自身よりもはるかに高い触媒活性が発現する。したがって、活性発現機構に CoPc の熱分解挙動、特に Co 周囲の原子配列の変化が深く関わっていることが推測される。そこで、活性発現機構を明らかにするためには、CoPc が原子レベルでどのように熱分解していくのか、また、その熱分解で生成した炭素材料における水素発生反応はどのようなメカニズムなのかを解明することが重要である。この活性発現機構の解明により新たな高活性触媒の設計指針を得ることが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

### (1) Co 周囲の局所構造の制御

ケッチェンブラックを基材とし、ハイブリッド物理化学気相成長(HPCVD)法により CoPc 由来の炭素薄膜を被覆することによってナノ粒子状の水素発生触媒が得られる。HPCVD 法を用いると、CoPc の昇華、析出、熱分解により簡便に炭素薄膜の作製が可能であるこ

とがわかっている。これまで一段階の熱処理によって作製していたが、これを二段階にすることで Co 周囲の原子配列を変化させ、その際の水素発生能を調べた。

Ar 雰囲気中、HPCVD 過程である一段階目の温度を 700、二段階目の温度は 800、900、1000、1100 として熱処理を行った。得られた触媒を CCoPc1KB700T (T= 800, 900, 1000, 1100)と表す。また、一段階目の熱処理のみで作製した触媒を CCoPc1KB700 と表す。

X線吸収微細構造(XAFS)の測定により Co 周囲の局所構造を調べ、フッ素系イオン交換樹脂の Nafion をバインダとして用いることにより触媒から電極を形成し、水素発生電流を測定した。

### (2) 走査型トンネル顕微鏡 (STM) による金属フタロシアニン由来炭素薄膜の観察

高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) 基底面上に HPCVD 法により金属フタロシアニンから炭素薄膜を生成させ、その STM 観察を行った。

HOPG 以外にも黒鉛質材料として、2800 の熱処理を経たカップスタック型カーボンナノチューブ(CSCNT)を基材として、種々の金属フタロシアニン(MPc)由来炭素薄膜により被覆した材料を作製し、金属周囲の微視的構造を調べるため、XAFS 測定を行った。

また、水電解システムと同様に、大規模エネルギー貯蔵システムとして有望視されているバナジウムレドックスフロー電池(VRFB)の電極反応に対する触媒活性についても調べた。

## 4. 研究成果

### (1) Co 周囲の局所構造と水素発生能について

Fig. 1 に CCoPc1KB700T と CCoPc1KB700 における X 線吸収端近傍微細構造(XANES)の測定結果と、標準試料としての CoPc、Co 箔、ならびに 4 つの窒素原子が Co に平面四配位した構造(Co-N<sub>4</sub> model)の XANES スペクトルの加重和でシミュレーションした結果を示す。Co-N<sub>4</sub> model は、CoPc の Pc 錯体が Co 周囲の 4 つの窒素のみを残して無秩序にカーボンマトリックスとなった構造に相当すると考えられる。

二段階熱処理の有無、二段階熱処理の温度によって成分比が異なっており、Co 周囲の局所構造が変化していることが示された。この結果と、比表面積測定、表面元素組成の測定、水素発生電流測定結果と合せ、Co-N<sub>4</sub> model に相当する構造が高い水素発生触媒能を有することが明らかになり、触媒能と Co 周囲の局所構造の関連性に関する知見を得ることができた。

### (2) CSCNT 上に被覆した金属フタロシアニン由来炭素薄膜における VRFB 電極反応について

CoPc から HOPG 上に作製した炭素薄膜にお

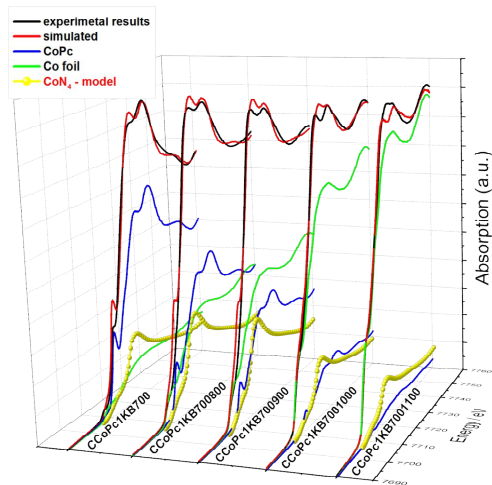


Fig. 1. XANES spectra at the Co-K edge for CCoPc1KB700 and CCoPc1KB7007 ( $T = 800, 900, 1000, 1100$ ). The measurements were performed in the transmission mode, in air at room temperature, by using synchrotron radiation. The simulated XANES curve obtained by the weighted addition of those for CoPc, Co foil, and that calculated by using FEFF8.2 for the five-atom model consisting of a Co atom surrounded by four nitrogen atoms in a square-planar coordination (Co-N<sub>4</sub> model) are also shown. [ChemCatChem 6 (2014) 2197]

ける STM 観察を実施したところ、CoPc が凝集した形で析出、熱分解するため、新規な構造は観察されるものの、当初計画していた Co 周囲の原子配列の観察が困難であることが判明した。

そこで、CoPc 以外の種々の MPc を用いて炭素薄膜の作製を行った。CSCNT 上に被覆した炭素薄膜においては、水素発生反応以外にも、酸素還元反応、ならびに VRFB 電極反応に対する触媒能について調べ、XANES も測定した。その結果、XANES については、(1)と同様に MPc、M 箔、M-N<sub>4</sub> model のスペクトルの加重和でシミュレーション可能であることがわかり、また、VRFB 電極反応に関して、その酸化還元電位が、M-N<sub>4</sub> 構造における M が 3+となる電位とマッチすれば、炭素薄膜における触媒能が発現することがわかった。さらに、通常電極として用いられる炭素電極上では、VRFB 正極放電反応であるジオキソバナジウムイオン ( $VO_2^+$ ) 還元反応は、外圏反応機構で反応が進行するが、Fe-N<sub>4</sub> 構造を活性点とする触媒では内圏反応機構で進行することが明らかになった。Fig. 2 に  $VO_2^+$ 還元反応機構の模式図を示す。

(3) HOPG 上に被覆した FePc 由来炭素薄膜構造について

CoPc に代えて FePc を用いて、HPCVD 法により高配向性熱分解黒鉛基底面上に炭素薄膜を作製し、STM 観察を行った結果、規則的に明点が配列した像が得られた。STM 像の明点間距離は、FePc の最外周のベンゼン環が縮合したような構造から予想される明点間距離とよく一致することから (Fig. 3)、熱処理

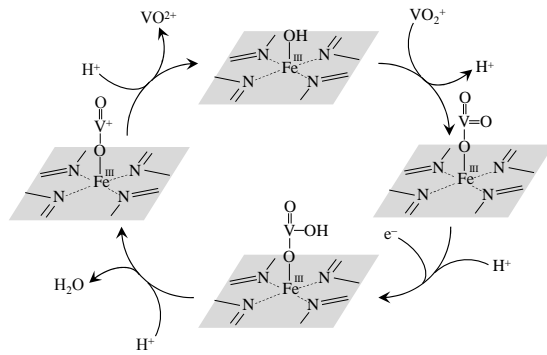


Fig. 2. Reaction scheme of  $VO_2^+$  reduction at Fe-N<sub>4</sub> site. [ChemCatChem 7 (2015) 2305]

による FePc 由来炭素薄膜生成機構が明らかとなった。

酸素還元反応に対する触媒活性の有無を調べた結果、本研究で得られた原子レベルで規則構造を有する平滑な構造が触媒活性を有することが分かった。また、放射光を用いた X 線吸収分光分析により FePc 由来炭素薄膜中の軌道の配向性に関する知見が得られ、熱処理による平滑構造生成を裏付けることができた。

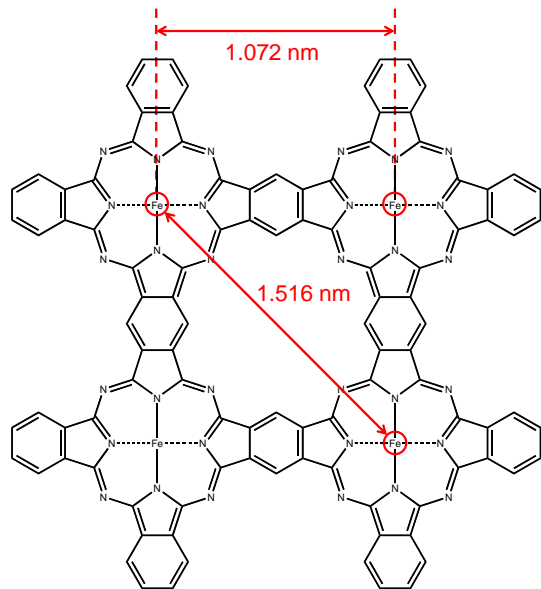


Fig. 3. Structure of pyrolyzed FePc on HOPG

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Jun Maruyama, Tsutomu Shinagawa, Catalyst Layer Structures for Enhancement of Redox Reactions of V(IV/V) Ions, *Electrochimica Acta*,

査読有、in press  
DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.005  
Jun Maruyama、Takahiro Hasegawa、  
Satoshi Iwasaki、Tomoko Fukuhara、Yuki  
Orikasa、Yoshiharu Uchimoto、  
Carbonaceous Thin Film Coating with  
Fe-N<sub>4</sub> Site for Enhancement of  
Dioxovanadium Ion Reduction、Journal  
of Power Sources、査読有、Vol. 324、  
2016、pp. 521-527

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.116  
Jun Maruyama、Takahiro Hasegawa、  
Satoshi Iwasaki、Tomoko Fukuhara、Yuki  
Orikasa、Yoshiharu Uchimoto、Catalysis  
of Vanadium Ion Redox Reactions on  
Carbonaceous Material with Metal-N<sub>4</sub>  
Sites、ChemCatChem、査読有、Vol. 7、  
No. 15、2015、pp. 2305-2308、  
DOI: 10.1002/cctc.201500362

(中表紙にも掲載)

Jun Maruyama、Tsutomu Shinagawa、Zyun  
Siroma、Atsushi Mineshige、  
Carbonaceous thin film containing  
N-coordinated Fe and Co with catalytic  
activity for oxygen reduction、Tanso、  
査読有、Vol. 265、2014、pp. 165-168  
DOI: 10.7209/tanso.2014.165

Jun Maruyama、Tsutomu Ioroi、Takahiro  
Hasegawa、Takuya Mori、Yuki Orikasa、  
Yoshiharu Uchimoto、Carbonaceous  
Hydrogen Evolution Catalyst  
Containing Cobalt Surrounded by Tuned  
Local Structure、ChemCatChem、査読有、  
Vol. 6、No. 8、2014、pp. 2197-2200  
DOI: 10.1002/cctc.201402253

(中表紙にも掲載)

[学会発表](計 10 件)

丸山 純 他、Ordered structure of  
Fe-N-containing carbonaceous thin  
film characterized by soft X-ray  
spectroscopy、The International  
Chemical Congress of Pacific Basin  
Societies 2015、2015 年 12 月 19 日、  
Marrick Waikiki Beach (Honolulu、  
United States of America)

丸山 純 他、Catalyst Layer  
Structures for Enhancement of Redox  
Reactions of Oxovanadium Ions、66th  
Annual Meeting of the International  
Society of Electrochemistry、2015 年  
10 月 6 日、Taipei International  
Convention Center (Taipei、Taiwan)  
(招待講演)

丸山 純 他、Carbonaceous Thin Film  
Coating with Fe-N<sub>4</sub> Site for  
Enhancement of Dioxovanadium Ion  
Reduction、66th Annual Meeting of the  
International Society of  
Electrochemistry、2015 年 10 月 6 日、

Taipei International Convention  
Center (Taipei、Taiwan)

丸山 純 他、Energy Conversion  
Catalysts Based on Pyrolyzed  
Phthalocyanines、The 7th East Asia  
Symposium on Functional Dyes and  
Advanced Materials、2015 年 9 月 3 日、  
大阪府立大学(大阪府堺市)  
(招待講演)

丸山 純 他、Catalysis of  
Dioxovanadium Ion Reduction at  
Carbonaceous Material with Fe-N<sub>4</sub> Site、  
Carbon 2015、2015 年 7 月 15 日  
International Congress Center Dresden  
(Dresden、Germany)

丸山 純 他、Fe-N<sub>4</sub> サイト含有炭素薄  
膜の被覆によるジオキソバナジウムイ  
オン還元反応の促進、電気化学会第 82  
回大会、2015 年 3 月 15 日、横浜国立大  
学(神奈川県横浜市)

丸山 純 他、ジオキソバナジウムイオ  
ン還元反応に対する触媒能を有する Fe-  
N<sub>4</sub> サイト含有炭素材料、第 41 回炭素材  
料学会年会、2014 年 12 月 9 日、大野城  
まどかぴあ(福岡県大野城市)

丸山 純 他、ジオキソバナジウムイオ  
ン還元反応に対する Fe-N<sub>4</sub> サイトを有す  
る炭素材料の触媒能、第 55 回電池討論  
会、2014 年 11 月 19 日、国立京都国際会  
館(京都府京都市)

丸山 純 他、Carbonaceous Hydrogen  
Evolution Catalyst Containing Cobalt  
Surrounded by Tuned Local Structure、  
65th Annual Meeting of the  
International Society of  
Electrochemistry、2014 年 9 月 4 日、  
Swiss Tech Convention Center(Lausanne、  
Switzerland)

丸山 純 他、Hydrogen Evolution by  
Carbonaceous Nanoparticle Aggregates  
that were derived from Cobalt  
Phthalocyanine、The 4th  
German-Japanese Joint Symposium on  
Carbon materials、2014 年 7 月 7 日、北  
海道大学(北海道札幌市)

[図書](計 1 件)

丸山 純 他、C P C 研究会、炭素材料の研  
究開発動向 2016、2016、45-52

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸山 純(MARUYAMA、Jun)

大阪市立工業研究所・環境技術研究部・研

究主任  
研究者番号：80416370

(2)研究分担者  
なし

(3)連携研究者  
渡辺 充 (WATANABE, Mitsuru)  
大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研  
究主任  
研究者番号：70416337