

# 研究報告書

## 「自己組織化集合能による高触媒活性サイトのプログラマブル合成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 12 月～平成 26 年 3 月

研究者: 保田 諭

### 1. 研究のねらい

クリーンなエネルギー源の一つに水素と酸素を原料とした燃料電池が注目を浴びているが、一般家庭へのさらなる普及のためには、高価で資源的制約がある Pt を使わない、非貴金属系の酸素還元電極触媒を開発することが急務となっている。近年、グラフェンやカーボンナノチューブといったカーボン材料に窒素や鉄などの非貴金属元素をドーピングすると、高い酸素還元能が発現することが明らかとなっている。しかしながら、これらカーボン材料を酸素還元電極触媒として利用するためには、現在使用されている Pt 触媒と同程度まで酸素還元活性を向上させることが課題となっている。このため、四電子酸素還元反応のみが進行し、かつ、その反応が速やかに起きる電子移動パスが最適化された触媒活性サイトをカーボン材料表面に賦与する、画期的合成法を新たに開発することが重要となる。しかしながら、これまでの合成手法は、原料物質を単に混合して加熱重合により作製することが主流であり、触媒活性サイトを人為的に制御して作製するといった設計指針は得られていないのが現状である。

これらの課題を解決するため、本提案では、分子のもつ構造規定性と自己集合能を利用したボトムアップ的アプローチによる高酸素還元活性なカーボン材料の合成を試みる。具体的には、触媒活性サイトと同様の構造を含む分子を加熱重合により二次元的にグラファイト化し、高活性な触媒活性サイトのみを選択的にデザインする合成技術を開発する。また、高電気伝導性のカーボン材料表面上に触媒活性サイトの前駆体となる分子を二次元配向させてグラファイト化し、触媒活性サイトとカーボン表面間の高効率な電子移動を実現したカーボン界面を作り出す合成技術も開発する。これにより、貴金属を用いない高効率な酸素還元界面を持つカーボン触媒を創製する基礎的設計指針を得ることを目指す。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

カーボンナノチューブやグラフェンをベースにしたドーパカーボン材料を燃料電池の酸素還元触媒として利用するためには、エネルギーの高効率利用の観点から、四電子酸素還元反応のみが進行し、かつ、その反応が速やかに起きる電子移動パスが最適化された触媒活性サイトをカーボン材料表面に構築することが課題となっている。本研究では、上記課題を解決するため、分子のもつ構造規定性と自己集合能を利用したボトムアップ的アプローチにより、1) 高触媒活性サイトのみを選択合成、2) 高電子移動を可能にするカーボン界面の構築、を試み、高活性カーボン界面を創出する基礎的知見を得ることを試みた。以下に取り組んだ研究概要を示す。

#### 1) 高触媒活性サイトの選択合成

酸素還元触媒活性サイトと同じ窒素－炭素構造をもつ、ピリジンおよびジュロリジン分子を

金属表面上で分子骨格を維持したまま二次元的に重合・グラファイト化すると、それぞれピリジン型およびグラファイト型窒素-炭素構造を多く含む窒素ドーピンググラフェンの合成が可能であることを明らかにした。また、電気化学的測定により、ピリジン型窒素置換構造を含む窒素ドーピンググラフェンが、酸素還元触媒に必須な四電子酸素還元触媒能を発現することを見出した。

## 2) 高電子移動カーボンナノチューブ — 活性サイト界面の創出

高酸素還元能を有する、Fe 原子が配位結合した窒素ドーピングナノグラフェン(Fe-N-G)を、電子移動を媒体するカーボンナノチューブ(CNT)表面に担持することで、チューブから Fe-N-G 活性サイトへの高効率な電子移動を実現するカーボン界面の構築を行った。鉄フタロシアニン(FePc)分子の自己吸着能を利用して CNT 表面に FePc 分子を数層で被覆、加熱処理により FePc 分子をグラファイト化することで、Fe-N-G 構造が単原子層レベルで CNT 表面に固着し被覆されたカーボン界面の構築に成功した。また、このような界面もつ CNT は、酸性水溶液下において、高い酸素還元能を示し、CNT から活性サイトである Fe-N-G 構造への高効率な電子移動を実現する界面を構築することで、触媒活性の向上が可能であることを示した。

以上の結果から、分子の構造規定性と自己集合能を利用することで、高酸素還元活性な触媒サイトの選択的合成と高電子移動を可能にするカーボン界面を構築することで、カーボン材料の酸素還元能の向上が可能であることを明らかとし、高効率なエネルギー界面をもつカーボン材料を創製する基礎的知見を得ることができた。

## (2) 詳細

カーボンナノチューブやグラフェンをベースにしたドーピングカーボン材料は燃料電池の酸素還元触媒として注目されているが、エネルギーの高効率利用の観点から、Pt 触媒と同等の低過電圧かつ四電子酸素還元反応を有するドーピングカーボン材料を合成することが課題となっている。上記課題を解決するため、四電子酸素還元反応のみが進行し、かつ、電子移動パスが最適化された触媒活性サイトをカーボン材料表面にデザインし構築する技術的課題に取り組んだ。以下に行った研究概要を示す。

### 研究テーマ A「窒素ドーピング構造が制御された構造制御ドーピンググラフェンの合成法の確立」

高活性な酸素還元能を持つ窒素ドーピンググラフェン創製のため、四電子酸素還元反応が進行する触媒活性サイトのみを選択的に合成可能な新規合成手法の開発を行った。本研究では、触媒活性サイトと同じ窒素-炭素結合をもつ複素芳香族分子を、熱分解しない温和な温度条件下で自己組織的に重合することで、分子構造の窒素-炭素構造を反映した窒素ドーピンググラフェンを構築することを試みた。炭素源となる含窒素芳香族分子には、ピリジンおよびジュロリジン分子を用いた。これら分子

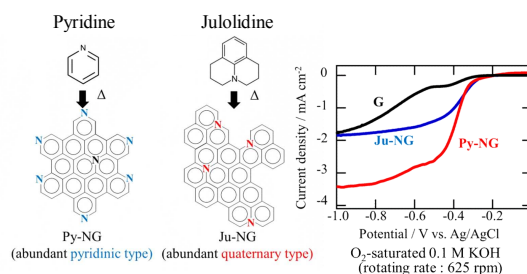


図 1. 窒素ドーピンググラフェン選択合成と酸素還元能。

は、その幾何構造から金属表面上で脱水素環化反応による重合化により、それぞれピリジン型およびグラファイト型窒素置換構造をもつ窒素ドーパカーボンの生成が可能であると考えられる(図 1)。特にグラファイト型窒素置換構造は、高活性な酸素還元能を示すことが予測されている。低温化学気相蒸着法を用いて、これら分子をそれぞれ金属表面上に脱水素環化反応による二次元重合化を試みた。その結果、合成温度と成長時間を最適化することで、両炭素源ともに、厚さ数 nm のグラファイト状窒素ドーパカーボンの合成が可能であることを示した。重合化した試料について、光電子分光法により窒素の結合状態について検証した結果、ピリジンおよびジュロリジン分子を炭素源に用いた場合、それぞれピリジン型およびグラファイト型窒素置換構造由来の N1s ピークが観察された。この結果は、炭素源である含窒素芳香族分子の種類を選択することで、人為的に所望の窒素置換構造リッチな窒素ドーパカーボンの合成が可能であることを示す。これら試料について 0.1M KOH の飽和酸素溶液下で対流ボルタモグラムを行い、酸素の還元電位および Koutecky-Levich プロットによる反応電子数評価を行った。その結果、酸素の還元開始電位は、グラフェン中に窒素ドーパすることで正電位側に大きくシフトし、酸素還元に対する活性が高くなることが示された。また、反応電子数についても評価を行った結果、グラファイト型窒素ドーパ構造リッチな窒素ドーパカーボンは、過酸化水素が生成する二電子反応が誘起するのに対し、ピリジン型窒素ドーパ構造リッチな窒素ドーパグラフェンでは、水が生成する四電子反応が選択的に誘起するのが明らかとなった。この窒素ドーパ構造による反応電子数の違いは、ドーパ構造による酸素分子吸着構造や結合力の違いを反映した結果であると考えられる。以上、グラファイト型窒素ドーパ構造が、酸素還元触媒に必須な四電子酸素還元触媒能を有することを実験的に明らかにしたと共に、触媒活性サイトと同じ骨格をもつ分子を、脱水素環化反応により二次元的に重合・グラファイト化することで、選択的に高活性な触媒活性サイトをデザイン可能であることを示した。

## 研究テーマ B「分子集合能を利用した Fe-N-G 担持カーボンナノチューブの合成」

触媒活性サイトへの効率的な電子移動を実現するためのカーボン界面の構築を試みた。本研究では、触媒活性サイトとして、Fe 原子が配位結合した窒素ドーパナノグラフェン(Fe-N-G)に着目した。この Fe-N-G 活性サイトへの高効率な電子移動を可能にするため、高電気伝導性を有するカーボンナノチューブ(CNT)表面に原子層レベルで Fe-N-G 活性サイトを吸着させ、高電子移動を可能にするカーボン界面の構築を試みた。

Fe-N-G 活性サイトの前駆体として鉄フタロシアニン(FePc)分子を用い、CNT への FePc 分子の自己集合能を利用して、CNT 表面に FePc 分子を数層で被覆した FePc/CNT を作製した。得られた試料について、希釈アンモニアガス中で最適な加熱処理を行った結果、FePc 分子が CNT 表面上でナノグラファイト化するのが透過型電子顕微鏡により明らかとなった。さらに光電子分光法により、CNT 表面上で形成したナノグラフェンに、活性サイト構造となるピリジン型およびピロール型の窒素構造と Fe 原子の存在が確認され、単原子層の Fe-N-G 構造が

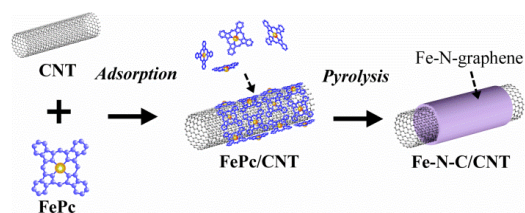


図 2. CNT 表面への FePc 分子吸着と、グラファイト化による Fe-N-G 担持 CNT 触媒の合成。

CNT 表面に被覆された Fe-N-G 触媒サイト-CNT 界面が構築可能であることが明らかとなった。このような界面もつ CNT について、回転リングディスク電極法を用いて酸素飽和 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中にて酸素還元能評価を行った。その結果、本研究で作製した Fe-N-G/CNT の半波電位は 0.79V (vs. RHE)を示し、従来の化学的酸化法により作製した試料の半波電位 0.76V (vs. RHE)と比べ正電位側へシフトし、ORR 活性が向上するのが観察された。従来手法では、化学的酸化処理により数層の CNT をエッチングし、ナノグラフェンを CNT 表面上へ構築、その後、Fe および N をドーピングして Fe-N-G 触媒を担持する手法が用いられていた。この手法では、酸化処理による CNT の損傷や、CNT 表面上に吸着したナノグラフェンを構築するのは難しく、CNT から活性サイトへの効率的な電子移動を妨げる要因になっていた。この従来法と比べ、CNT 表面に FePc 分子を自己吸着させ、加熱処理により Fe-N-G 触媒を CNT 表面上に直接構築する本手法では、CNT の損傷がないこと、また、活性サイトが CNT 表面に固着した界面を形成するため、高効率な電子移動が実現し、酸素還元活性が向上したものと考えられる。

以上、分子の規定構造性と自己集合能を利用することで、高酸素還元活性な触媒サイトの選択的合成に成功した。また、高効率な電子移動を有する活性サイト-カーボン界面を構築することで、酸素還元活性が向上することを示した。これらの結果は、高効率なエネルギー界面をもつカーボン材料の基礎的設計指針になるだけでなく、高効率化に向けた反応メカニズムの理解の手掛かりになるものと期待される。

### 3. 今後の展開

今回の研究成果をもとに、四電子酸素還元能を発現する触媒活性サイトをカーボンナノチューブやグラフェンといった高結晶性カーボン表面に選択的に合成することを試みる。これにより、活性サイトへの高電子移動を実現した四電子酸素還元カーボン界面を構築し、さらなる活性の向上を試みる。また、実用化に向けて、繰り返しに対する耐久性や一酸化炭素による被毒の影響、二極式のセルによる電池評価についても研究を進めていく。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

本研究により、分子の構造規定性と自己集合能を利用することで、高酸素還元活性な触媒サイトの選択的合成や、高効率な電子移動を有するカーボン界面を構築するといった、カーボン材料の酸素還元活性向上のための基礎的な設計指針を得ることができた。しかしながら、本研究で得られた知見と技術では、究極的な目標である Pt 触媒と同等の酸素還元活性を発現させるには十分ではない。今後は、上記目標を達成するため、本研究で得られた研究シーズを足掛かりとし、多角的なアプローチと組み合わせた新たな合成法を探究し発展させて行きたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、さがけ研究会、及び年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

燃料電池電極の Pt 触媒と同等な高活性な酸素還元能を持つ窒素ドーピンググラフェンの創成に挑んださがけ研究を進め、窒素ドーピンググラフェンにおいて触媒サイトの選択的合成にも成



功し、人為的に窒素リッチなカーボン合成が可能であることを示しました。

また、種々の窒素-炭素構造の中で、四電子酸素還元活性の違いを見出したこと、触媒サイトへの高効率なカーボン界面を形成し、触媒活性を向上させたことなど興味深いいくつかの知見を得たことを評価します。

研究初期は当初提案の合成手法が期待通りに進まず、大変な苦勞を伴いましたが、研究会や領域会議等を通して研究のアプローチを修正した結果、自身の研究目標に近づくことが出来た点は、保田研究者にも本さがけにとっても成果の一つと考えられます。

本さがけを通じて、種々のアドバイスや議論を吸収し、研究の課題設定のあり方を始め多くを学び、大いに成長したと思われます。進展著しい分野であり、競合技術は多いと思われませんが、エネルギー高効率利用に繋がり得る新しい触媒の開発に向けて、今後につながる興味深い一定の成果を得たものとして評価します。

また、様々な触媒の合成法としてよい手法開拓、また成果が得られたと思われますので、今後は精密合成、材料設計の指針を出し、それに基づいた新規触媒を提案されることを期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 2. <b>S. Yasuda</b> , F. Furuya, K. Murakoshi. "Control of Two-Dimensional Molecular Structure by Cooperative Halogen and Hydrogen Bonds" <i>RSC Advances</i> , <b>2014</b> , 58567.  |
| 2. <b>S. Yasuda</b> , L. Yu, J. Kim, K. Murakoshi. "Selective Nitrogen Doping in Graphene for Oxygen Reduction Reactions" <i>Chemical Communications</i> , <b>2013</b> , 49, 9627-9629.   |
| 3. H. Kimura, J. Goto, <b>S. Yasuda</b> , S. Sakurai, M. Yumura, D. N. Futaba, K. Hata "Unexpectedly High Yield Carbon Nanotube Synthesis from Low Activity Carbon Feedstocks at High Concentrations" <i>ACS Nano</i> , <b>2013</b> , 7, 3150-3157.     |
| 4. A. Shawky, <b>S. Yasuda</b> , K. Murakoshi "Room-Temperature Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes by an Electrochemical Process" <i>Carbon</i> , <b>2012</b> , 50, 4184-4191.   |
| 5. <b>S. Yasuda</b> , K. Ikeda, L. Yu, K. Murakoshi "Characterization of Isolated Individual Single-Walled Carbon Nanotube by Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy" <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> , <b>2012</b> , 51, 08KB06-1-4. |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### 主な学会発表

1. "Carbon Nanotube Electrocatalyst for Oxygen Reduction"  
**Satoshi Yasuda** and Kei Murakoshi  
BIT's 4th Annual World Congress of Nano Science & Technology 2014, Qingdao, China, 2014/10/29 (Invited)
2. "貴金属を用いない酸素還元触媒創製に向けた構造制御ナノカーボン材料合成"  
**保田 諭**

第30回ライラックセミナー・第20回若手研究者交流会、小樽市、北海道、2014/6/29 (招待講演)

3. “Selective Doping in Graphene for Oxygen Reduction Reaction”

**Satoshi Yasuda** and Kei Murakoshi

2014 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), Incheon, South Korea, 2014/6/24 (Invited)

6. その他関連の情報

(1) 新たに構築した研究ネットワーク(相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載)

相手先分類	相手先名称	形態	概要
大学	宮田耕充	意見交換	グラフェン合成に関する意見交換
大学	早水裕平	共同研究	ナノ物性評価
大学	磯部 繁人	試料提供	グラフェンの提供
大学	北浦 良	意見交換	カーボン合成全般に関する意見交換

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

当初は研究目的である、分子の自己組織化能を最大限に生かした触媒活性サイトの構築を目指していたが、目的通りに事が進まなかった。自身の研究の進め方などに問題があり、研究が遅々と進まなかったが、研究会・領域会議において多くのご助言・指導を頂き、自己組織化能に固執せず、合成手法のアプローチの変更を行った。その結果、時間はかかったが目的を達成するための研究シーズを得ることができた。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取り組み方で学んだこと

様々な分野の一流の研究者と交流を持ったことで、その研究分野の現状と課題について多くを学ぶことができ、自身の研究展開の糧となったとともに、研究者として大きく成長を感じた3年間であった。特に、研究を行う前の目標に対する大まかな見積もりの重要性を指導して頂き、また、他グループとの積極的な交流による研究発展およびシーズ発掘への展開といった取り組みを実際に目の当たりにし、研究に対する考え方において多くを学んだ。