

理論と実験により、窒化ホウ素薄膜の酸素還元触媒としての可能性を実証

—燃料電池用酸素還元非貴金属触媒探索への新しいアプローチ—

平成26年5月19日

独立行政法人物質・材料研究機構

国立大学法人北海道大学

概要：

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）国際ナノアーキテクトニクス拠点およびナノ材料科学環境拠点の魚崎浩平フェローのグループは北海道大学（総長：山口 佳三）大学院理学研究院の武次徹也教授のグループと共同で、元々絶縁体である窒化ホウ素（Boron Nitride: BN）が金電極表面に担持されると、燃料電池の重要な反応である酸素還元反応の電極触媒として機能することを理論的に提唱し、実験的に証明することに成功しました。

2. 水素-酸素燃料電池は、水素と酸素から高効率で電力を取り出し、廃棄物は水だけという究極のクリーンな発電装置です。しかし、普及には解決しなければならない課題がまだ残されています。その一つは酸素極での酸素還元反応の速度が遅く、反応効率が低いという問題です。この反応を促進するための触媒として、白金が広く使用されています。しかし、白金は高価で資源量も少なく、安定性にも問題があることから、白金などの貴金属を使用せずに上記問題を解決する新規触媒の開発が全世界的に進められています。しかし満足できる触媒は未だに得られておらず、理論と実験の融合により、これまで触媒として検討されてこなかった材料を対象とする全く新しい触媒の探索が求められていました。

3. 本研究グループは、これまで元素戦略的観点から理論と実験の融合による貴金属フリー触媒の開発に取り組んできましたが、本研究では理論的研究により、本来絶縁体であるBNを金表面に担持すると、その電子状態が変化し導電性が付与されること、またBNに酸素分子が安定に吸着することを見だし、さらに、この表面での酸素還元反応の各過程におけるエネルギー変化の計算を行い、酸素還元触媒として機能する可能性が示されました。そこで、実際に金表面に種々のBN（ナノシート、ナノチューブなど）を担持した試料を作成し、回転電極法により酸素還元反応を調べたところ、金電極の酸素還元電流がBNの担持により、最大約270 mVも正電位側で観測され、触媒活性が確認されました。一方、炭素電極を基板に使用した場合は、このような触媒活性が観測されなかったことから、BNが酸素還元反応の触媒として働く上で金基板との相互作用が重要な鍵となることが実証されました。

4. 今回の触媒は白金に比べてまだ活性は低いものですが、以上のように理論計算と実験の融合により新規触媒材料の探索・設計に対して、極めて有効な指針を提供できることを示すことが出来ました。このようなアプローチが白金を使用しない燃料電池用電極材料の今後の開発に結びつくものと期待されます。

5. 本研究は文部科学省の委託事業「元素戦略プロジェクト<産学官連携型>：貴金属フリー・ナノハイブリッド触媒の創製」および「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」の一環として行われ、米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」に速報として平成26年4月28日（アメリカ時間）に、また、種々の窒化ホウ素を用いた実験結果の詳細については英国化学会「Physical Chemistry Chemical Physics」誌に平成26年5月6日にオンラインで公開されました。

研究の背景：

水素-酸素燃料電池は、水の電気分解反応の逆反応を利用して、高い効率で化学エネルギーを電気エネルギーに変換できる発電装置です。また、石油や天然ガスなどの化石燃料のように二酸化炭素などの物質を排出せず、エネルギー効率も高いため、地球の環境問題やエネルギー問題を解決するものとして期待されています。しかし、普及には解決しなければならない課題がまだ残されています。その一つは酸素極での酸素還元反応⁽¹⁾の速度が遅く、反応効率が低いという問題です。この反応を促進するための触媒として、白金が広く使用されています。しかし、白金は高価で資源量も少なく、安定性にも問題があることから、白金などの貴金属を使用せずに上記問題を解決する新規触媒⁽²⁾の開発が全世界的に進められています。しかし満足できる触媒は未だに得られておらず、理論と実験の融合により、これまで触媒として検討されてこなかった材料を対象とする全く新しい触媒の探索が求められていました。

今回の研究成果：

本研究グループは、これまで元素戦略的観点から理論と実験の融合による貴金属フリー触媒の開発に取り組んできましたが、本研究では理論的研究により、本来絶縁体である窒化ホウ素 (Boron Nitride: BN) を金表面に担持すると、電子状態が変化し、導電性が付与され、また基板金属の影響により BN に酸素分子が安定に吸着し、酸素-酸素原子間距離に影響を与えることから、酸素還元反応の活性点となっている可能性を見いだしました (図1)。さらに、この表面での酸素還元反応の各過程におけるエネルギー変化の計算を行い、酸素還元触媒としての可能性が示唆されました。

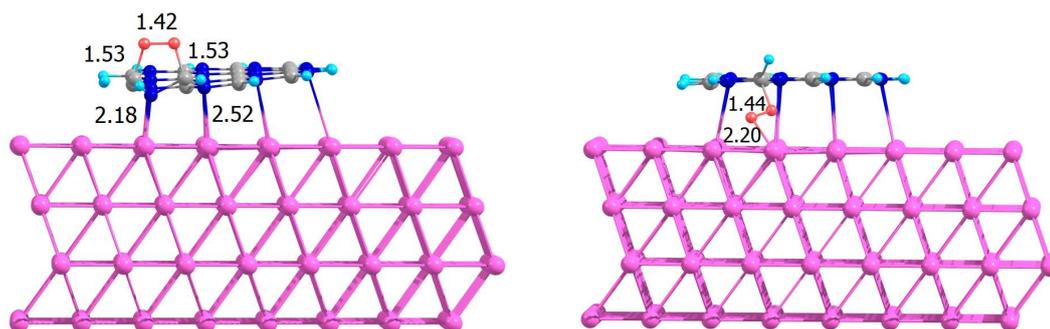


図1 理論計算によって求めた BN - 金表面に吸着した酸素の安定化構造

(左) 酸素分子が BN のホウ素原子上に橋掛け構造で吸着。(右) 酸素分子がホウ素原子と金原子との間を橋掛け構造で吸着。数字は原子間距離。

(ピンク：金原子、青：窒素原子、灰色：ホウ素原子、水色：水素原子、赤色：酸素原子を表している。)

そこで、実際に金表面に種々の形態 (ナノシート、ナノチューブ、スパッタ法で析出) の BN を担持させ、回転電極法⁽³⁾により酸素還元反応特性を調べました。BN ナノシートは BN の粒子をイソプロパノール溶液中で超音波により粉碎し、その上澄み液に含まれるものを金表面にスピコート法⁽⁴⁾により担持しました。担持する前、および担持後の電子顕微鏡写真を図2に示します。約 500 nm 四方の薄い BN ナノシートが金基板上に均一に担持されている様子が分かりました。

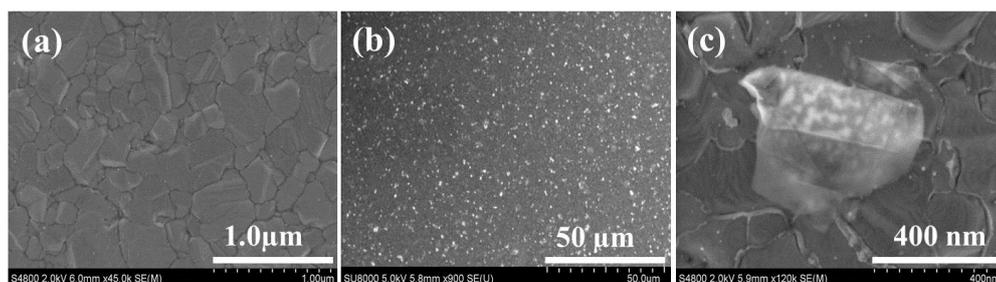


図2 金基板上に担持したBNナノシートの電子顕微鏡写真

(a) 金基板。(b) 金基板上に担持したBNナノシート。(c) BNナノシートの拡大像。

酸素飽和の硫酸水溶液中で電極電位を+1.0 V から-0.1 V まで走査した時の電流-電位曲線を図3に示します。酸素の還元電流がマイナスの電流として観測されています。BNを担持していない場合は250 mV 付近から酸素の還元電流が観測されたのに対して(図3(i))、BNを担持した金の場合には520 mV 付近から電流が観測されています(図3(iii))。より正電位側で酸素の還元電流が観測されていることから酸素還元反応が進行しやすく、すなわち酸素還元反応に対する触媒活性が向上していることが分かります。BNナノチューブを担持した場合(図3(ii)) やスパッタ法で直接金表面にBNを析出した場合もBNナノシートほどではありませんが、金電極にくらべ酸素還元活性が向上しました。また、炭素電極の場合にはBN担持の有無にかかわらず酸素の還元電流はほとんど観測されなかった(図3(iv)、(v)) ことから、基板の金とBNの相互作用が、BNの酸素還元特性の発現に重要であると結論づけることができます。詳細な反応機構は今後の研究によって明らかにしていく予定です。

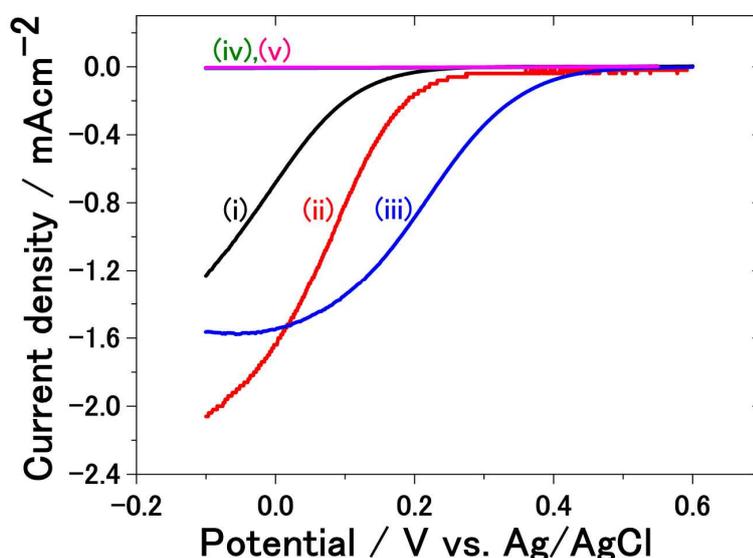


図3 回転電極法によって観測された酸素の還元反応にともなう電流応答曲線

酸素飽和の硫酸水溶液中で電極電位

(i) 金電極、(ii) 金-BNナノチューブ電極、(iii) 金-BNナノシート電極、(iv)炭素電極、(v) 炭素-BNナノシート電極

社会への波及効果と今後の展開：

以上のように、理論計算と実験の融合により新規触媒材料の探索・設計に対して、極めて有効な指針を提供できることを示すことが出来ました。その結果、BN薄膜が酸素還元反応において有効な触媒であることが実証され、白金を使用しない燃料電池用電極材料の開発に結びつくものと期待されます。今後は、BNが酸素還元反応にどのような機

構で寄与しているかを明らかにしていくことが必要であり、理論計算を併用しながら研究を進めることで、より高効率な酸素還元触媒の開発が可能になるものと期待されます。

掲載論文

題目：Boron nitride nanosheet on gold as an electrocatalyst for oxygen reduction reaction - Theoretical suggestion and experimental proof

著者：Kohei Uosaki, Ganesan Elumalai, Hidenori Noguchi, Takuya Masuda, Andrey Lyalin, Akira Nakayama, Tetsuya Taketsugu

雑誌：Journal of the American Chemical Society (2014). DOI:10.1021/ja500393g

題目：Electrocatalytic activity of various types of h-BN for oxygen reduction reaction

著者：Ganesan Elumalai, Hidenori Noguchi, Kohei Uosaki

雑誌：Physical Chemistry Chemical Physics (2014) DOI:10.1039/C4CP00402G

用語解説

(1) 酸素還元反応

酸素分子に2電子あるいは4電子を供給し、水酸化物イオンまたは水へと還元する反応。

(2) 触媒

化学反応の反応速度を速くし、目的とする反応を選択的に進行させる物質。反応の前後で自身は変化しない。

(3) 回転電極法

回転電極法とは、電極を回転させながら電気化学測定を行う手法であり、電気化学反応における電荷移動過程と物質移動過程を分けて解析する際に有用な手法。

(4) スピンコート法

スピンコート法とは、平滑な基材を高速回転させる事により遠心力で薄膜を作成する手法。

(問い合わせ先)

(研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構 フェロー

魚崎 浩平 (うおさき こうへい)

E-mail: UOSAKI.Kohei@nims.go.jp

TEL: 029-860-4301

URL: <http://www.nims.go.jp/nanointerface/>

国立大学法人北海道大学大学院理学研究院化学部門 量子化学研究室 教授

武次 徹也 (たけつぐ てつや)

E-mail: take@sci.hokudai.ac.jp

TEL: 011-706-3535

URL: <http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~qc/>

(報道担当)

独立行政法人 物質・材料研究機構

企画部門 広報室

TEL 029-859-2026

国立大学法人 北海道大学

総務企画部 広報課

TEL 011-706-2610