

炭素材料が微量な窒素導入で活性な酸素還元電極触媒になる仕組み

～非白金族電極触媒を用いた酸素還元反応の微視的機構解明への一歩～

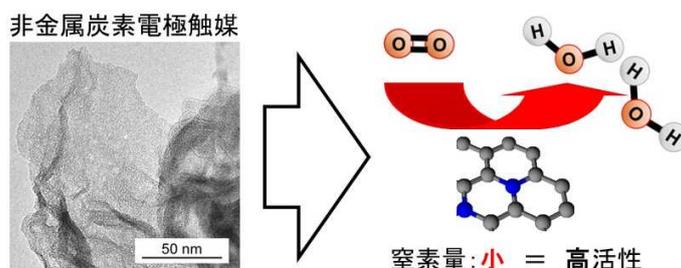
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
国立大学法人 北海道大学

概要

1. NIMS は、北海道大学、ドイツ・ウルム大学との国際共同研究で、炭素材料が 1 at%以下の微量の窒素導入で、燃料電池の鍵である酸素還元反応に対して活性な電極触媒になることを発見し、その活性化の仕組みを説明することに成功しました。現在、同触媒として用いられているのは、希少な資源である白金族金属です。資源的制約のない持続可能な材料を用いたエネルギー生産へ向けて、白金族元素の代替材料として炭素系電極触媒の基礎・応用研究がより活発になることが期待されます。

2. 燃料電池の正極で用いられる酸素還元反応 (ORR) は活性化が難しい反応であり、この反応が燃料電池の効率を決めています。これまで白金など特別な金属のみが ORR を活性化させ、高効率にできると考えられてきました。しかし近年、炭素に窒素を導入した材料でも同反応を活性化できることが報告されています。高価で希少な資源である白金を、ありふれた炭素や窒素で代替できれば、環境負荷の低い燃料電池を現在より安価で資源的な制約なく製造できるため、世界中で炭素系電極触媒の研究が進められています。しかし、なぜ炭素と窒素で ORR が活性化するのか、その仕組みの詳細は分かっていませんでした。

3. 今回、NIMS を中心とする研究チームは、異なる窒素の含有量と化学構造を持つ複数の清浄なモデル炭素触媒を調製し、それらを用いて反応全体の効率を決めている過程と酸素吸着の仕方を調査しました。さらに触媒表面の形態や窒素分布を詳細に観察し、実験系が正確に反映された理論モデルを設計して、炭素触媒を用いた ORR の微視的電極過程を解析しました。その結果、微量な窒素導入のみで炭素が ORR を活性化させることができることを示し、その具体的な機構を実験と理論により説明することに成功しました。



4. 炭素が電極触媒として活性化する機構を理解していれば、より高活性な炭素系電極触媒の設計や、それらにより詳細な微視的電極過程の解析をする助けになります。今後は今回得られた知見を基盤に、より高い特性を示す炭素系触媒を探索することで、ありふれた元素による高効率な電気エネルギーを生産可能とする材料の合成を目指します。

5. 本研究は、NIMS エネルギー・環境材料研究拠点の坂牛健 主任研究員とドイツ・ウルム大学 Markus Eckardt 大学生 (博士課程 / NIMS インターンシップ制度による研修生)、北海道大学大学院理学研究院の武次徹也教授、ウルム大学表面化学・触媒部門の R. Jürgen Behm 教授らによって行われました。また、本研究は JSPS 科学研究費助成事業若手研究(B)(17K14546)および基盤研究(B)(16KT0047)、文部科学省「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」および同省ポスト「京」重点課題 5「エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発」、国際科学技術財団研究助成の支援を受けました。

6. 本研究成果は、米国化学会誌 *ACS Catalysis* の速報版として 2018 年 8 月 9 日に掲載されました。

研究の背景

物質変換を伴った電子の授受により電気エネルギーを取り出したり、高付加価値な化学品を合成したりする電気化学反応に立脚した技術は、20世紀の初頭から注目を集めてきました。そのなかで、酸素を水に変換する反応である酸素還元反応（ORR）⁽¹⁾は、一般的に多段階で複雑な機構を示す多プロトン・多電子移動反応の基本モデルとして、分子にどの様に電子やプロトンが電気化学的に移動して結合を形成するか理解するための基礎科学的視点から非常に長い研究の歴史があります（図1）。また、ORRは燃料電池に応用できるため、これまでエネルギー技術開発の視点からも長らく注目されてきました。実際、月への有人宇宙飛行に挑戦した米国のアポロ計画において、燃料電池は宇宙空間での長期滞在中における電力と水の生産に用いられました。また、近年では水素を利用して低環境負荷な電気エネルギーを生産できる点が注目され、燃料電池自動車が市販化されています。一方で、ORRは効率よく反応を進行させて酸素から水までを生成させることが難しく、これまで炭素や鉄といった安価で豊富な元素でできた材料では、副産物として無視できない量の過酸化水素（ H_2O_2 ）が生成されてしまいました。そのため、一般的に白金といった特別な物質でしか水合成反応を高効率で活性化させることができないと考えられてきました。

しかし近年、炭素材料に窒素原子を含有させるだけで効率よく水合成ができるという報告が相次ぎました。ただ、これまで様々な異元素が導入された炭素材料が検討され、水合成が可能であることは確かめられましたが、窒素導入をすることで「なぜ」「どの様に」炭素がORRを活性化させる電極触媒になるか、その機能の発現機構は未解明のままです。

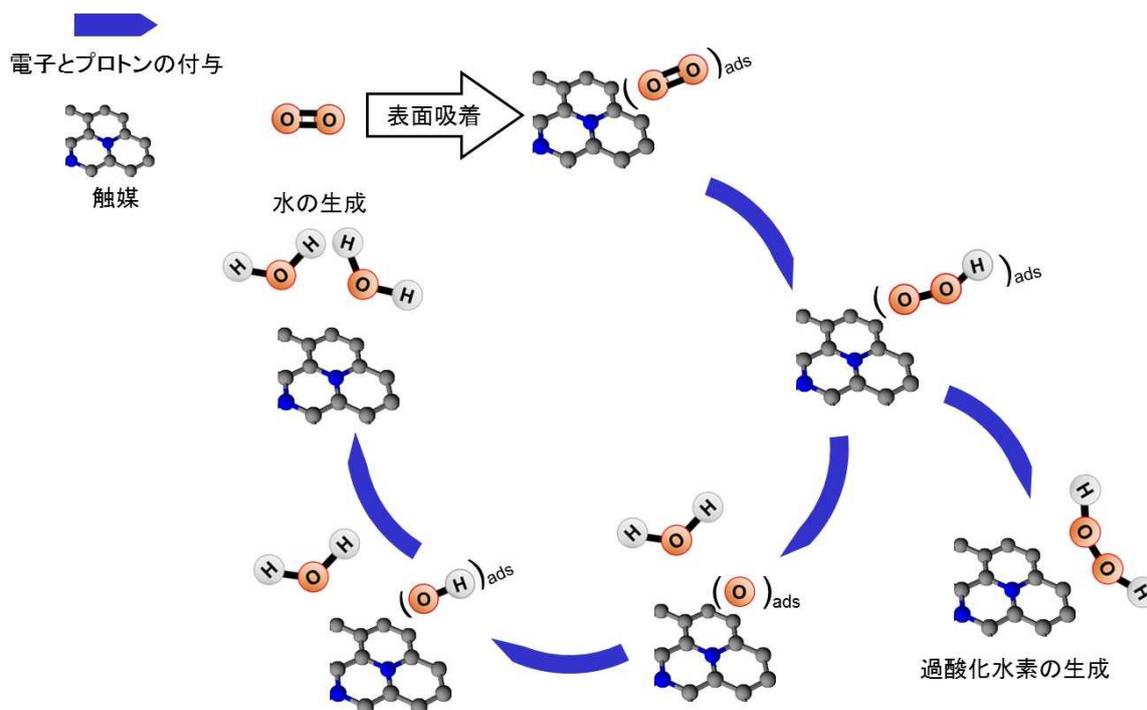


図1 ORRの反応過程の例。

ORRは反応経路によっては水（ H_2O ）ではなく過酸化水素（ H_2O_2 ）を生成する。この反応経路は触媒が決定する。上記の経路以外にも様々な反応過程が存在する。

研究内容と成果

今回、坂牛主任研究員らは、異なる窒素の含有量と化学構造の組合せを持つ複数のモデル触媒を精密に調製し、それらを用いて反応全体の効率を決めている過程（＝律速過程）と酸素吸着の仕方、触媒表面の形態や窒素分布を調査しました。さらに、実験系が正確に反映された反応解析を行う理論モデルを設計した上で、計算科学により炭素触媒を用いたORRの微視的電極過程を検討しました。その結果、微量な窒素導入が炭素を活性化させ、逆に導入量が増加すると失活する機構を実験と理論により包括的に明らかにしました。

本実験では、坂牛主任研究員らが開発した炭素に窒素を含有量や化学構造を精密に制御しながら導入する手法²⁾を基盤に、様々なモデル非金属炭素電極触媒を調製しました。それらを使い、まずはモデル触媒を用いて水を生成する反応の律速過程を速度論的同位体効果 (KIE)³⁾によって調査しました。反応における KIE を調査することで、律速過程にプロトン移動反応が関与しているか調査できます。また、反応電流と電位の関係から、律速過程までに電子が何個移動したのかも確認することができます。これらの検討により、水合成を高効率で可能な非金属炭素電極触媒において、その律速過程は酸性条件では OOH 種の生成、アルカリ条件ではラジカル酸素種 (O⁻) の生成であることがわかりました。これに加え、酸素分子の触媒表面における吸着の仕方 (物理吸着か化学吸着か) を調べ、最も高効率な反応は、物理吸着する触媒表面で起こっていることがわかりました。また、電子線エネルギー損失スペクトルの吸収端近傍微細構造 (ELNES) を解析することで、導入された窒素原子の分布とその化学構造を 1 ピクセル=5 Å×5 Å の分解能で観察でき、そうして収集されたデータから窒素化学構造の分布図 (二次元窒素化学構造分布図; N-2DCS Map) を作成しました (図 2)。これらの情報を元に、実験系が正確に反映された反応解析を行う理論モデルを設計し、計算科学により炭素触媒を用いた ORR の微視的電極過程を検討しました。その結果、微量な窒素導入により炭素が適切な強さで酸素やその他の反応中間体を吸着することができるようになるため、酸素を効率よく活性化させ水を合成できるようになり、逆に導入量が増加すると酸素種を強く吸着しすぎるため効率が悪くなるということが理論的にも確かめられました。また、実験と理論で共に OOH 種の生成が律速過程であることが確認され、炭素触媒の表面に吸着している酸素にプロトンと電子が移動する反応が、酸性条件下において効率化するために重要な反応であることがわかりました。この結果、実験と理論の両面より「なぜ」「どの様に」非金属炭素が ORR を活性化させる電極触媒になるのか、その仕組みを明らかにすることができました。

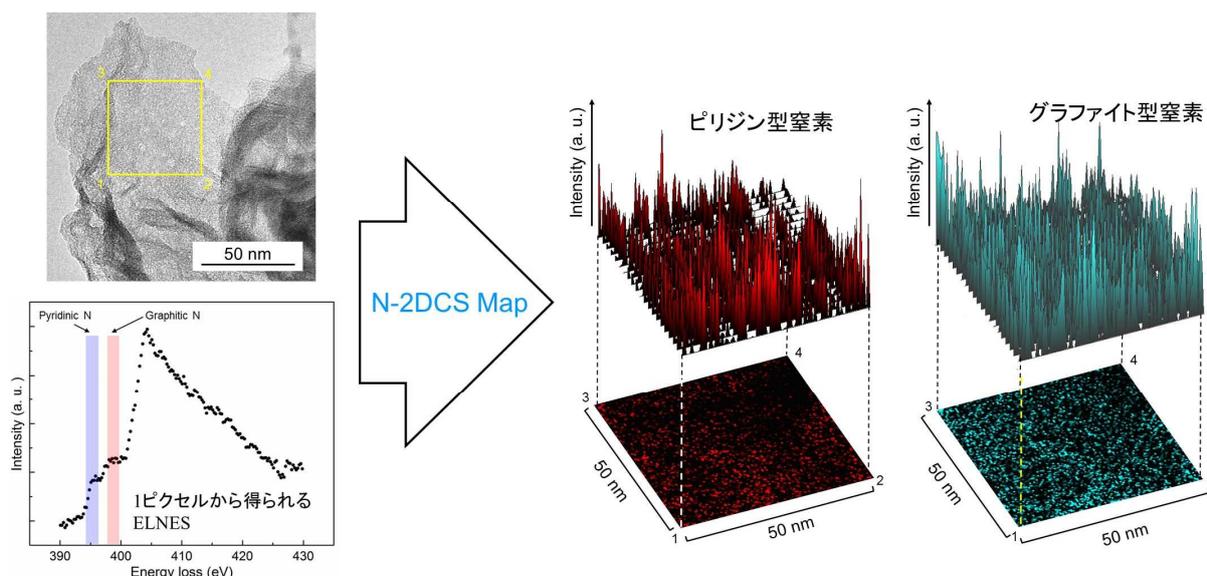


図 2 触媒表面における窒素化学構造の分布図 (N-2DCS Map) .

化学構造が制御されたモデル触媒を用いることで、活性の鍵となる窒素の化学構造の分布を 1 ピクセル=5 Å×5 Å の分解能で調査でき、これを基盤に実験系が正確に反映された計算科学を適用するための理論モデルを構築することができる。

今後の展開

本研究成果は、炭素が電極触媒として活性化・失活する仕組みを説明することに成功しました。この仕組みの理解が進むことで、より高活性な炭素系電極触媒の設計や、それらのより詳細な微視的電極過程の解析の助けになります。今後は今回得られた知見を基盤に、資源的制約のない持続可能な材料を用いたエネルギー生産へ向けて炭素系電極触媒の基礎科学・応用研究がより進展することが期待されます。

具体的には、以下の例が考えられます。

- ・より高い特性を示す非金属炭素系触媒の効率的な探索
- ・鉄など安価な金属を含む高活性な炭素系電極触媒を設計するための基盤的知見の提供
- ・これまでの白金族金属と違う非伝統的な電極触媒における ORR の微視的電極過程の理解

今後は、上記の項目の実現を目標に、持続可能な材料による高効率な電気エネルギーを生産できる材料の合成を目指します。

掲載論文

題目：Microscopic Electrode Processes in the Four-Electron Oxygen Reduction on Highly-Active Carbon-based Electrocatalysts

著者：Ken Sakaushi, Markus Eckardt, Andrey Lyalin, Tetsuya Taketsugu, R. Jürgen Behm, and Kohei Uosaki

雑誌：ACS Catalysis

掲載日時：2018年8月9日12時（日本時間10日午前1時）

DOI：10.1021/acscatal.8b01953

用語解説

(1) 酸素還元反応（ORR）

酸素分子（ O_2 ）にプロトン（ H^+ ）と電子（ e^- ）が反応し、過酸化水素（ H_2O_2 ）もしくは、水（ H_2O ）を生成する反応。水のみを高効率に合成できる電極触媒は、基本的に白金族触媒に限られている。

(2) 炭素に窒素を含有量や化学構造を精密に制御しながら導入する手法

所望の窒素の化学構造を炭素を作製しつつ合成し、炭素構造に組み込んでいく手法。詳細は以下の論文を参照：K. Sakaushi et al., *ChemNanoMat* **2016**, *2*, 99.

(3) 速度論的同位体効果（KIE）

同位体を用いることで、反応速度に変化が起きる効果。

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点

主任研究員 坂牛 健（さかうし けん）

E-mail: SAKAUSHI.Ken@nims.go.jp

TEL: 029-860-4945

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/sakaushi_ken

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

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

国立大学法人北海道大学 総務企画部広報課

〒060-0808 北海道札幌市北区北8条西5丁目

TEL: 011-706-2610, FAX: 011-706-2092

E-mail: kouhou@jimuhokudai.ac.jp