

整 理 番 号	2023-J-030	報 告 者 氏 名	山田 泰弘
---------	------------	-----------	-------

研究課題名
含窒素グラフェン被覆による燃料電池電極の活性と耐久性の向上

<代表研究者> 機関名：千葉大学大学院工学研究院 職名：准教授 氏名：山田泰弘

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

燃料電池には、現在高価な白金が使用されており、白金使用量低減やさらなる活性の向上を目指し、合金化など種々の研究が長年行われてきた。炭素材料は、低分子量化合物やポリマーとは異なり、電極などにも使用されている耐久性の高い材料であり、特に上記の5員環を含む原料から合成された構造制御されたグラフェンは、白金表面を完全に覆うことが無く、空孔を含むグラフェンとなるため、白金を失活させることなく、ここに含窒素官能基が含まれることで酸素還元反応（ORR）活性と耐久性の向上が見込める。しかし、研究代表者の知る限り、白金表面に直接5員環や含窒素官能基を含むグラフェンを合成して、白金のORR活性と耐久性の大幅な向上を行った研究例は無い。そこで本研究では、白金の触媒作用を利用して5員環を含む含窒素化合物や5員環を含む化合物を白金上にグラフェンを合成することにより、燃料電池の耐久性とORR活性をそれぞれ被覆前よりも大幅に向上することを目標とした。また、水素発生反応（HER）活性についても検討した。

これまでに、含窒素または5員環を含む含窒素グラフェンを400℃でカーボンブラックに担持された白金上に合成し、ORR活性やHER活性を評価した。5員環を含む原料のindolizino[6,5,4,3-*ij*]quinoline (IQ) や pyrrolo[2,1,5-*cd*]indolizine (PCDI) から合成された材料と、原料に5員環を原料構造に含まない1,10-phenanthroline (1,10-Phen) や 1,7-phenanthroline (1,7-Phen) を使用し、原料中の5員環や窒素がグラフェン化後のORRに加えてHERに与える影響を調査した結果、特に5員環を含む原料では、ORRとHERの両性能において被覆前と比較して同等かそれ以上の値を示したのに対して、6員環を含む原料の1,10-Phenや1,7-Phenでは、ORR、HER共に高い活性は示さなかった。また、原料の種類や被覆率を変化させ、これらの化合物を白金上に最適な被覆率で含窒素グラフェンとして合成した結果、被覆率によってもその活性が大きく異なることも分かった。HERで高特性を示した材料(IQ-20-Pt/CB)において、耐久性を調査したところ、市販のカーボンブラックに白金を担持させただけの材料と比べて、その耐久性が高いことが示された。

今後はより窒素含有率の多いその他の原料や、被覆率等をさらに変化させることにより、白金を被覆する含窒素炭素材料の構造とORRとHERに与える影響を明確化し、論文執筆を予定している。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

ポスター発表

遠藤瑞基、服部大明、中村将司、佐藤智司、山田泰弘、含窒素炭素材料を被覆した白金触媒の ORR・HER 性能、第 51 回炭素材料学会年会、2024 年 11 月 28 日

<研究の目的、経過、結果、考察>

1. 目的

燃料電池には、現在高価な白金が使用されており、白金使用量低減やさらなる活性の向上を目指し、合金化など種々の研究が長年行われてきた。近年、電解液への含窒素疎水性物質（第四級アンモニウムカチオンやカフェイン）の添加により、燃料電池の白金電極の酸素還元反応（ORR）活性を飛躍的（それぞれ8倍[Nat Commun 9 (2018) 4378]、11倍）に向上することが報告された。また、ドーパミン[J Electrochem Soc 167 (2020) 084508]やポリドーパミン[A. M. Mugeni, Master Thesis, University of The Western Cape 2022]を白金へ被覆することにより、ORR 活性や耐久性が高まると報告されている。しかし、これらの添加物は、低分子化合物やポリマーであり、耐久性は明らかに不十分で、実用化は極めて困難である。

これまでに研究代表者の千葉大学の山田泰弘らは、数多くの構造制御された含窒素炭素材料[Carbon 203 (2023) 498-522、Carbon 198 (2022) 411-434 等多数]や含5員環炭素材料を開発し[J Mater Sci 56 (2021) 2912-2943]、さらに、グラフェンに導入された空孔欠陥の原子レベルでの解析に加え[J Am Chem Soc 136 (2014) 2232-2235]、種々の分光分析と計算化学を組合せた炭素材料の種々の欠陥構造の高精度構造解析に関する研究を長年行っている[Carbon 185 (2021) 342-367、Carbon 178 (2021) 58-80 等多数]。炭素材料は、低分子量化合物やポリマーとは異なり、電極などにも使用されている耐久性の高い材料であり、特に上記の5員環を含む原料から合成された構造制御されたグラフェンは、白金表面を完全に覆うことが無く、空孔を含むグラフェンとなるため、白金を失活させること無く、ここに含窒素官能基が含まれることでORR 活性と耐久性の向上が見込める。しかし、研究代表者の知る限り、白金表面に直接5員環や含窒素官能基を含むグラフェンを合成して、白金のORR 活性と耐久性の大幅な向上を行った研究例は無い。

そこで本研究では、白金の触媒作用を利用して5員環を含む含窒素化合物等（図1）を白金上にグラフェンを合成することにより、燃料電池の耐久性とORR 活性をそれぞれ被覆前から大幅に向上し、燃料電池の普及に貢献することを目指とした。また、水素発生反応（HER）に関しても性能を評価した。燃料電池以外の一般的な触媒反応では、金属触媒が炭素被覆（コーク堆積）されることで、触媒が失活する場合[Appl Catal A Gen 626 (2021) 118340]と、これとは逆に副生成反応が抑えられるために触媒活性が向上する[Catal Sci Technol 6 (2016) 363]という全く正反対の結果が報告されている。そのため本研究では、グラフェンの原料に5員環を含めることにより、白金を完全に覆うことなく空孔欠陥を有する含窒素グラフェン（図2a）を合成し、ORR やHER の活性や耐久性を向上することを目的とした。

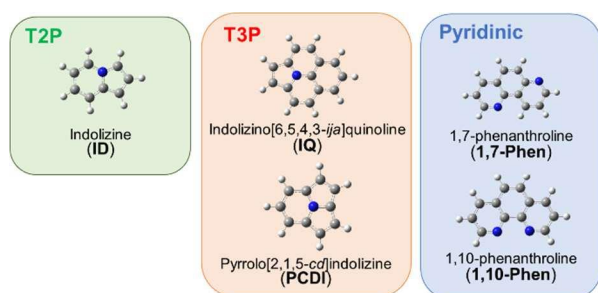


図1 燃料電池用炭素修飾白金触媒用原料構造の例
(T2P：第3級窒素で2個の環に隣接し、5員環が存在する構造、T3P：第3級窒素で3個の環に隣接し、5員環が存在する構造、Pyridinic：ピリジニック窒素を含む構造)

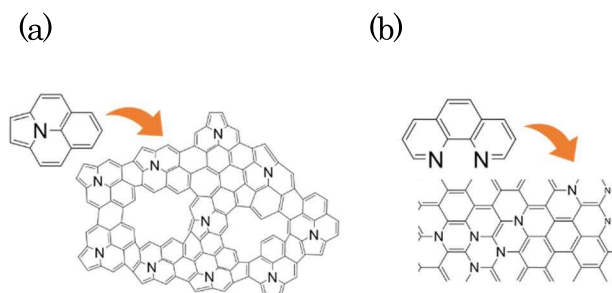


図2 炭素材料の原料と推定構造
(a) IQとその炭素化後の推定構造
(b) 1,10-Phenとその炭素化後の推定構造

2. 経過

白金を担持したカーボンブラック (Pt/CB) と図1の原料とをガラス管に導入し、減圧乾燥した後で封管した。このガラス管を 400°C で加熱することにより、原料がガラス管内で気化して Pt と反応することにより炭素化が進行し、含窒素または 5 員環を含む含窒素グラフェンが Pt/CB にカーボン被覆された。ガラス管からサンプルを取り出し、減圧乾燥して未反応原料を除去して、サンプルを合成した。原料として、含窒素官能基の結合状態の ORR 活性への影響を調査するために、indolizine (ID) や indolizino[6,5,4,3-*ij*]quinoline (IQ)、pyrrolo[2,1,5-*cd*]indolizine (PCDI) と、さらに 5 員環を原料構造に含まない 1,10-phenanthroline (1,10-Phen) や 1,7-phenanthroline (1,7-Phen)

(図1) を使用した。これらにより、原料中の 5 員環や含窒素官能基がグラフェン化後の酸素還元反応 (ORR) に加えて水素発生反応 (HER) に与える影響を調査した。また、これらの材料の HER についての耐久性試験も行った。また、Pt/CB は CB の割合が多く、Pt/CB 上の含窒素グラフェンの構造解析が困難であるため、構造解析用として Pt/CB を使用せずに白金ホイルや白金粒子上にも含窒素グラフェンを被覆した試料も調製し、Raman 分光分析や X 線光電子分光分析 (XPS) を行った。

3. 結果・考察

図3a に Pt/CB や Pt/CB に種々の原料を 400°C でカーボン被覆した材料の IV 曲線を示す。上記原料の内、5 員環を含む原料 (PCDI、ID、IQ) を白金上で炭素化した材料では、ORR においてカーボン被覆前と比較して同等かそれ以上の値を示した (図3)。これに対して、6 員環を含む原料の 1,7-Phen では、ORR が低下し、1,10-Phen ではおおそ同じ値となった。そのため、5 員環を含む原料が ORR については明確に効果があることを示した。また、IQ や PCDI の被覆率を変化させ、これらの化合物を白金上に最適な被覆率で含窒素グラフェンとして合成した結果、被覆率によってもその活性が大きく異なることも分かった。

図4には、HER の結果を示す。HER については、ORR と類似して 6 員環を含む含窒素芳香族化合物の特に 1,7-Phen を原料とした炭素材料の被覆では HER を低下させることが分かった。HER で高特性を示した IQ を 20%400°C で被覆した材料 (IQ-20-Pt/CB) において、耐久性を調査したところ、市販のカーボンブラックに白金を担持させただけの材料 (Pt/CB) と比べて、IQ のカーボン被覆を行った材料 (IQ-20-Pt/CB) ではその耐久性が明確に高いことが示された (図5)。この結果から、研究代表者が予想していた空孔欠陥が導入された部分的な含窒素カーボンによる被覆が活性のみならず耐久性の向上にも効果的であることを示した。

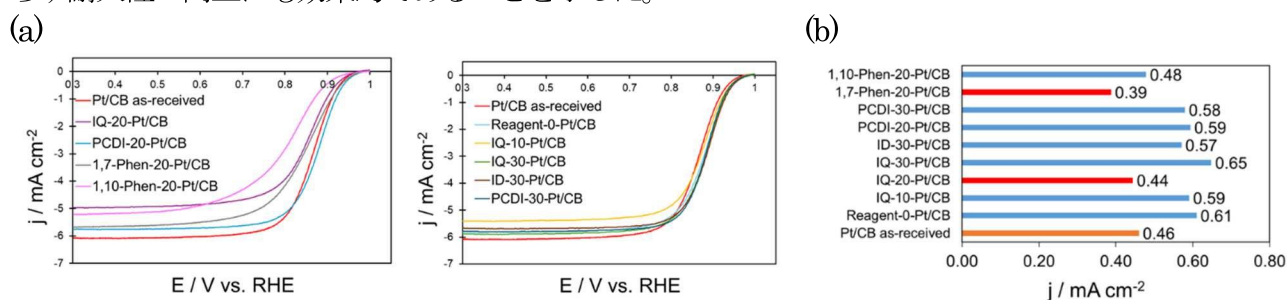


図3 ORR 性能の比較 (a) IV 曲線 (b) ORR 性能の比較のまとめ

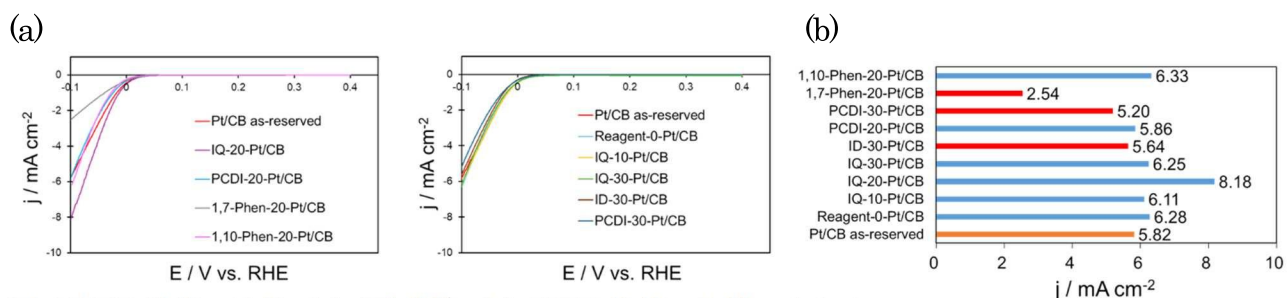


図4 HER 性能の比較 (a) IV 曲線 (b) HER 性能の比較のまとめ

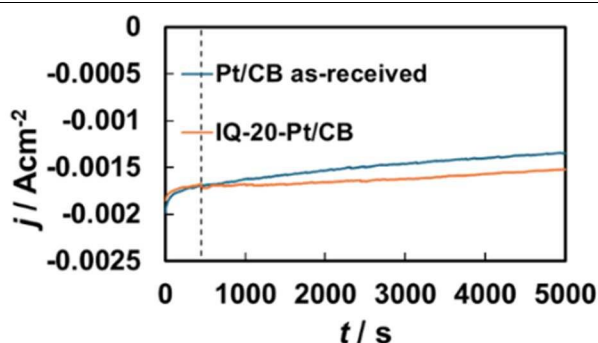


図5 サンプルの HER 性能における耐久性試験の結果

Pt/CB 上にもともと白金量が少ないことと、CB が多いことから、Pt/CB 上にカーボン被覆したサンプルの Raman スペクトルには CB 由来のピークが含まれてしまうため、違いが見えにくい状態にあった。そのため、XPS 分光分析や Raman 分光分析においては白金ホイルを使用し、IQ や ID をカーボン被覆した材料の XPS 分光分析 (図 6) や Raman (図 7) を行った。

図 6 に IQ や ID を白金ホイル上にカーボン被覆した材料の N1s XPS スペクトルを示す。IQ を表面 1 層のうち 20% 分被覆するように原料を導入したサンプル (IQ-20-Pt/CB-673) においてはピークが得られなかったが、100% 分被覆することにより、ピークが得られた。XPS により構造解析したところ、673 K の代わりに 503 K と低温で加熱したサンプルでは、原料構造に含まれる 5 員環 (P) を含む 3 つの環に囲まれた第 3 級窒素 (T) (T3P) はおおそ保持されていた。673 K で加熱を行うと第 3 級窒素 (T3P) の構造は部分的に崩壊し、環構造が部分的に切断された原料とは異なる第 3 級窒素 (T1P) や Pyridinic 窒素を生成していることがわかった。つまり、原料骨格が構造制御された状態でカーボン被覆するためには、503 K 程度まで温度を低下させて加熱を行う必要がある。ピリジニック窒素を原料に含む 1,10-Phen や 1,7-Phen は 673 K での加熱後もある程度のピリジニック窒素が残存していた。よって、白金触媒上ではピリジニック窒素が比較的安定に存在することも分かった。

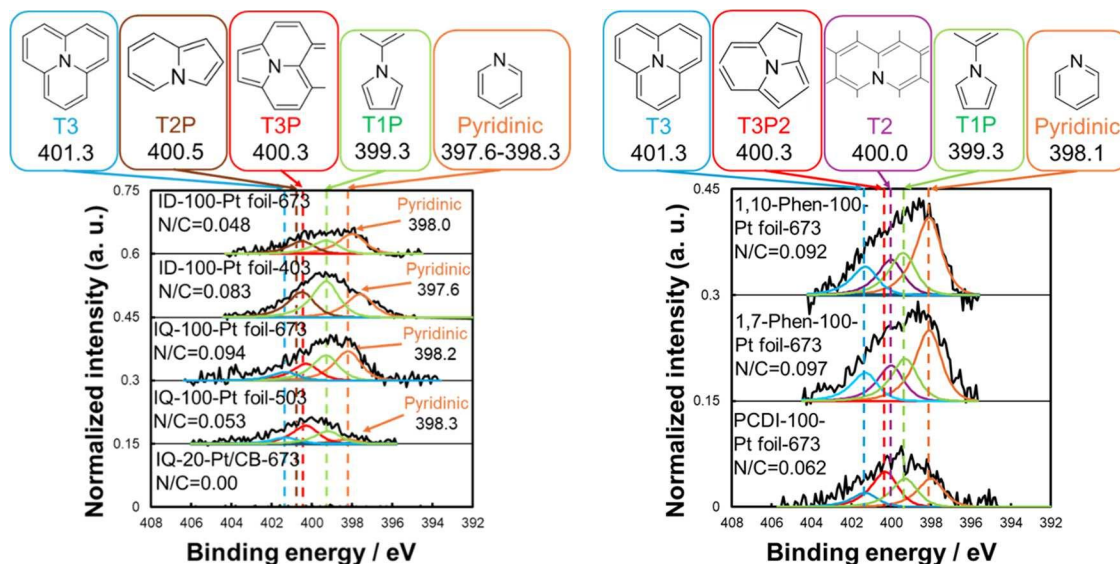


図6 白金ホイル状に原料をカーボン被覆したサンプルの N1s XPS スペクトル

図 7a に Pt/CB や Pt/CB に IQ をカーボン被覆したサンプルの実測の Raman スペクトルを示す。白金ホイル上にカーボン被覆を行ったサンプル (IQ-100-Pt-foil-673、ID-100-Pt-foil 等) についての実測の Raman スペクトルより (図 7)、グラフェンを生成した際に生ずる 6 員環の C=C 伸縮振動に由来する G (1594 cm⁻¹) と C-H などの欠陥構造に由来する D バンド (1281 cm⁻¹) が明確に確認できたことから (図 7)、白金上で含窒素芳香族化合物が含窒素グラフェンの状態で被覆されていることが確認できた。

また、1120 cm⁻¹ 付近に C-H の面内変角振動由来のピークが 673 K で加熱したサンプルのスペクトルにも残存していることが確認できたことから、原料同士が反応して生成した空孔欠陥に残存する C-H の存在の可能性が考えられる。また、特に IQ を 673 K でカーボン被覆したサンプル (IQ-100-Pt-foil-673) において、1500-1550 cm⁻¹ 付近にショルダーがみられた。これは $\nu = (1/2 \pi d) \sqrt{(k/\mu)}$ (ν : 波数、 k : 力定数、 μ : 換算質量、 c : 光速) より、説明できるが、G バンドに現れる C=C 伸縮振動由来のピークは窒素の存在により、換算質量が大きくなり、力定数と相関のある結合距離が長くなることにより、ピークの位置が 1500-1550 cm⁻¹ 付近にシフトしたと考えられることから C-N 結合が残存している可能性が高いことを示している。これらは今年研究代表者らが発表した Raman 分光分析による炭素材料の構造解析の結果からも類似の結果が得られている [J Mater Sci 2026 accepted]。また、1410-1436 cm⁻¹ にもピークが確認できたことから原料由来の 5 員環が 673 K での加熱後にも残存していると考えられる。Raman スペクトルの計算結果からも、原料が重合してカーボン化することにより、Raman スペクトルがシフトすることも示せており、実測の結果を計算で説明することができる。

以上のことから、骨格構造の異なる原料使用して性能を比較した結果、5 員環を含む原料において高い ORR や HER 活性と耐久性を示すことに成功した。原料の骨格構造の形状に 5 員環が含まれることで、グラフェンを生成する際に空孔欠陥の生成が見込めるため (図 2a)、白金表面を完全には被覆せず、活性と耐久性を向上できたと考えられる。この部分的な白金表面の被覆と白金の電子状態の変化により活性や耐久性が高まっているものと考えられるが、この詳細な議論に関しては今後の検討課題となっている。

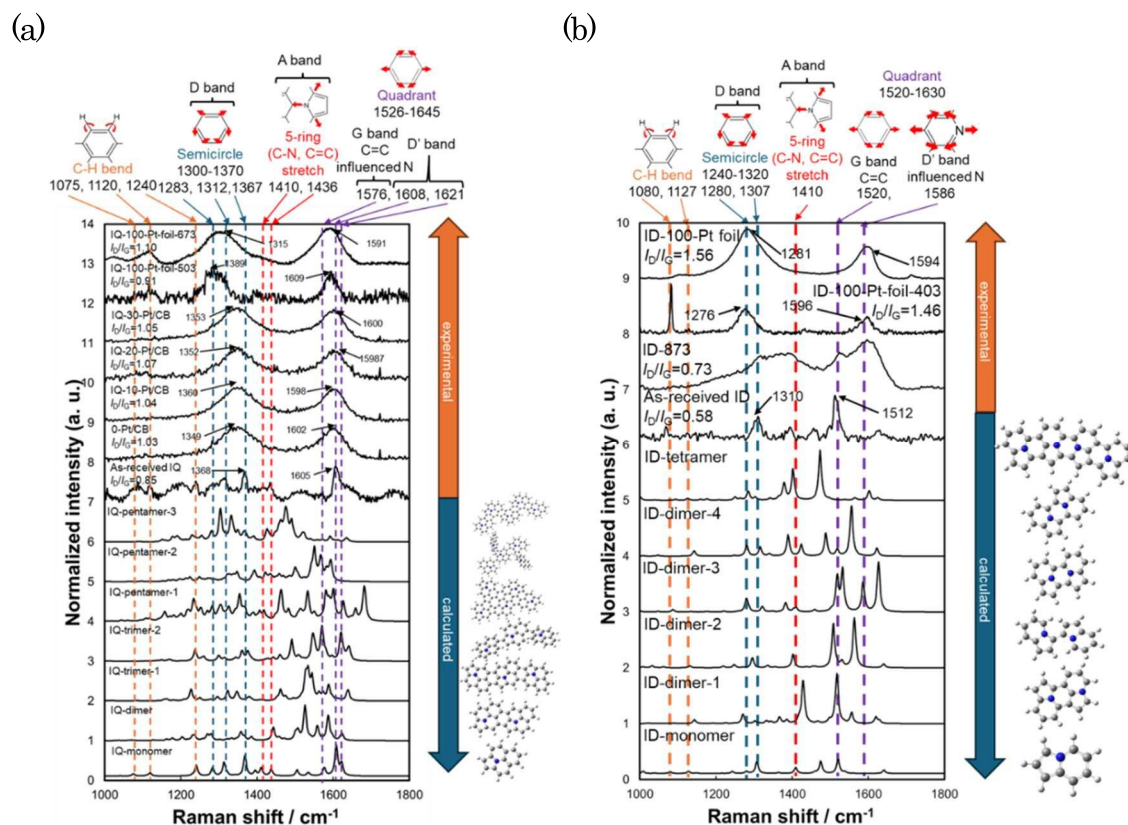


図 7 サンプルの Raman スペクトルの実測と計算結果