

## 研究成果報告書

所属機関  
静岡大学 工学部

職名  
助教

氏名  
三宅 浩史

## 研究テーマ

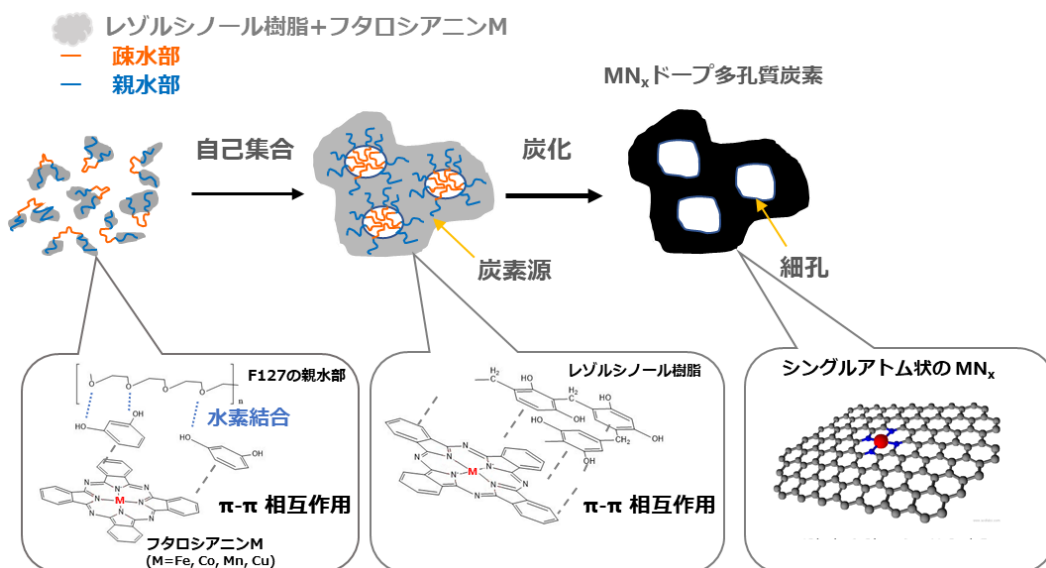
無溶媒法による遷移金属/窒素ドーパ多孔質炭素の合成

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

燃料電池は、高効率かつ環境に優しい発電システムとして、注目されている。アノードでは水素などの燃料の酸化反応、カソードでは空気由来の酸素の還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)によって燃料電池は駆動している。この二つの反応のうちカソードで起こる ORR の反応速度が極めて遅く、ORR は律速反応である。ORR をスムーズに進行させるためには、大量の触媒が必要となる。つまり、ORR 用の触媒が燃料電池の性能とコストを決める上で非常に重要である。現段階では、白金系触媒が ORR に対して最も優れた触媒性能を示すことが知られている。しかしながら、白金は非常に希少かつ高価であるため、白金系触媒を ORR の触媒として大量に使用するのには、現実的ではない。燃料電池を広く普及させるためには、白金系触媒に匹敵する安価な ORR 用の触媒開発が急務である。近年、安価な代替触媒として、Fe, Co, Mn, Cu などの遷移金属系触媒が注目されるようになってきたが、簡便でかつ合理的な遷移金属系触媒の合成手法が未だに確立されていない。

そこで、本研究では、簡便でかつ環境調和型な合成手法である無溶媒法により、ORR に対して高性能な遷移金属/窒素ドーパ多孔質炭素の開発を目指す。(図1) 本合成手法では、界面活性剤であるF127、炭素源であるレゾルシノール、架橋剤であるヘキサメチレンテトラミン、 $MN_x$ 源であるフタロシアニンM (M = Fe, Co, Mn, Cu) を原料として用いる。この手法では、F127の疎水部が集合し、ミセルを形成する。そして、水素結合によりレゾルシノールがF127の親水部に集合し、架橋剤によりレゾルシノール樹脂が形成する。更に、フタロシアニンMとレゾルシノール樹脂間には $\pi-\pi$ 相互作用が働き、レゾルシノール上にフタロシアニンMが固定される。この複合体を窒素雰囲気下で焼成すると、F127は熱分解により除去され、レゾルシノールとフタロシアニンMが $MN_x$ ドーパ炭素になる。この時、F127が除去された部分が細孔となり、また、フタロシアニンMが固定化されているため、凝集することなく、 $MN_x$ が効果的に形成される見込みである。

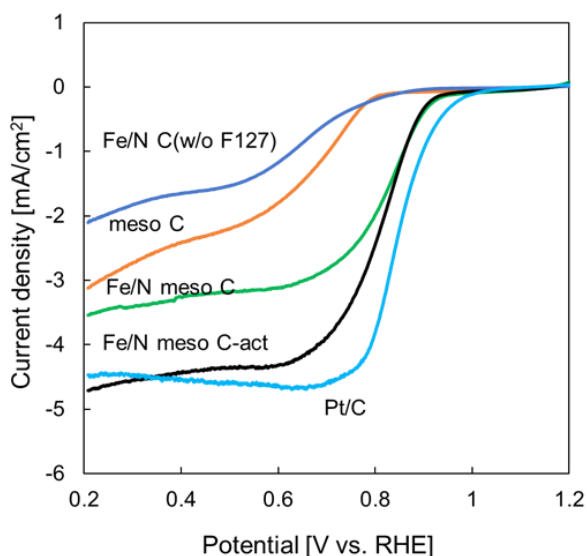


## 2. 研究成果および考察

種々のフタロシアンニンM (M = Fe, Co, Mn, Cu) を原料として用いたところ、Feの時に最も高い活性を得た。このため、Fe系に焦点を当て、触媒の最適化を行なった。その最適な触媒の合成手順を以下に示す。フタロシアンニンFe (FePc)、ヘキサメチレンテトラミン、F127 (有機鋳型)、レゾルシノールを乳鉢で混練した。続いて、得られた固形物をN<sub>2</sub>雰囲気下にて、900 °Cまで昇温し、3時間保持してFe/Nドーブメソポーラスカーボン(Fe/N meso C)を得た。そして、更に比表面積を増大させるために、CO<sub>2</sub>雰囲気下、900 °Cで賦活を行い、Fe/N meso C-actを得た。また比較のためF127なし (Fe/N C(w/o F127))、FePcなし (meso C) の条件での合成を行った。

合成したサンプルに対して、XRD、XPS、TEM、窒素吸着測定を用いて、キャラクリゼーションを行なった。FePcを加えたサンプルでは、シングルアトム状のFeN<sub>x</sub>とFeC<sub>x</sub>ナノ粒子の形成が確認できた。他のFe源を用いた場合、凝集したFe、FeO<sub>x</sub>、FeC<sub>x</sub>などが多く観測された。このため、本研究で目的としているシングルアトム状のFeN<sub>x</sub>を得るためには、FePcが原料として適していることが明になった。また、F127を加えたサンプルでは、メソ孔の形成が確認できた。これより、F127はメソ孔の鋳型として機能したことが明になった。更に、CO<sub>2</sub>賦活により、より大きなメソ孔とメソ孔より小さなマイクロ孔の形成が確認できた。

続いて、回転リングディスク電極(RRDE)を用いたリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により、合成したサンプルのORR触媒特性を評価した。電極の回転速度は1600 rpm、電解液には0.1 M KOHを用いた。そのLSVの結果をFig. 2に示す。Fe/N meso C-actがPt/Cに匹敵する触媒活性を示した。続いて、FePc、F127、CO<sub>2</sub>賦活の効果について検討した。FePcを加えることでオンセット電位が高くなることが確認された。これはFePcを加えることで触媒中にシングルアトム状のFeN<sub>x</sub>とFeC<sub>x</sub>ナノ粒子を導入出来たためと考えられる。続いて、F127なしの場合では、触媒活性が著しく低下した。F127は有機鋳型として、メソ孔の形成に働くことから、メソ孔の存在が高活性につながると考えられる。マイクロ孔の形成をおこなうCO<sub>2</sub>賦活により、限界電流密度が向上した。CO<sub>2</sub>賦活により、階層状の細孔構造が形成したため、階層状の細孔構造が触媒活性の向上につながると考えられる。



## 3. 将来展望

本研究では、簡便な無溶媒法により、ORRに対して高性能な遷移金属/窒素ドーブ多孔質炭素の合成に成功した。本合成手法では、導入する遷移金属元素とその化学状態、そして、炭素の細孔構造を容易に制御できる。この強みを生かして、ORRのみならず、他のアプリケーションにおいてそれぞれに最適な遷移金属/窒素ドーブ多孔質炭素の合成が期待できる。

## 4. 研究発表

<学会発表>

“無溶媒法による Fe/N ドーブポーラスカーボンの合成と ORR 触媒特性”

遠山 雄也, 三宅 浩史, 諸戸 恒紀, JiaoJiao Ma, 孔 昌一

第46回炭素材料学会 (2019年11月28日) ポスター

<論文発表>

“Solvent-free synthesis of Fe/N doped hierarchal porous carbon as an ideal electrocatalyst for oxygen reduction reaction”

Y. Toyama, K. Miyake\*, Y. Shu, K. Moroto, J. Ma, T. Zheng, S. Tanaka, N. Nishiyama, C. Fukuhara, C. Y. Kong

Materials Today Energy 17, 100444 (2020)