

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学

国立大学法人九州大学

独立行政法人国立高等専門学校機構鶴岡工業高等専門学校

世界最高レベルの活性を持つ燃料電池用メタルフリー正極触媒の開発に成功

カーボンニュートラルを実現する上で、水素と酸素からエネルギーを作り出す水素燃料電池（固体高分子型燃料電池）は極めて重要な技術の一つです。しかしながら、現在実用化されている水素燃料電池の正極に用いられる白金系触媒は、高性能である一方、希少金属であるため埋蔵量が限られており、水素燃料電池の価格上昇をもたらしています。従って、水素燃料電池を広く社会へ普及させるためには、白金を使わない触媒の開発が不可欠です。その有力候補として、安価で豊富な炭素材料をベースとし、耐久性も高い窒素ドーパカーボン触媒が注目されていますが、燃料電池セル内の酸性環境下では活性が著しく低下するという問題があり、実用上の壁となっていました。

本研究チームはこれまでに、窒素ドーパカーボン触媒の活性が酸性環境下で低下するメカニズムを調べ、反応進行時の活性点の水和がその主要因であることを明らかにしてきました。今回、このメカニズムに基づいて触媒設計を行い、酸性環境下でも白金系触媒に迫る電圧特性と、高い電流特性を示す窒素ドーパカーボン触媒を開発することに成功しました。これにより得られる正極触媒活性は、メタルフリー触媒としては世界最高レベルのものです。また耐久性も考慮すると、長時間使用時の特性は非白金系触媒の中でも最高レベルといえます。この正極触媒活性を燃料電池セルにおいて引き出すことができれば、商用化につながると期待されます。

研究代表者

筑波大学数理物質系

武安 光太郎 助教

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 三井化学カーボンニュートラル研究センター

中村 潤児 教授

鶴岡工業高等専門学校

森永 隆志 教授

研究の背景

現在商用化されている水素燃料電池の正極には、高性能な白金系触媒が使われていますが、白金は高価であることに加え、地球上の埋蔵量が非常に限られています。そのため、水素燃料電池の将来的な広範な普及のためには、白金を用いない触媒の開発が不可欠です。その有力な候補の一つとして、耐久性が高く、コストが低いという点で、窒素ドーパカーボン触媒が挙げられます。しかしながら、窒素ドーパカーボン触媒は、アルカリ性環境下では高い活性を示すものの、実際の燃料電池セルでは、酸性のプロトン透過膜を用いるため、酸性環境下で触媒活性が低下してしまうことが、実用上の壁となっていました。

本研究チームはこれまでに、窒素ドーパカーボン触媒について、酸性環境下での活性低下のメカニズムを調べ、反応中に活性点が水和^{注1)}することが、その主要因となり得ることを明らかにしてきました^{注2)}。つまり、酸性環境下での活性を向上させるためには、活性点の水和を防ぐことが重要になります。しかしながら、活性点近傍の疎水性^{注3)}を高めてしまうと、反応に必要なプロトンが活性点へ供給されにくくなってしまいます。そこで本研究では、プロトン伝導を担う微粒子を活性点近傍へ導入し、疎水性を損なうことなくプロトン供給が可能な構造を作製することを試みました。

研究内容と成果

本研究チームは、窒素ドーパカーボン触媒の中でも、高い活性を持つ傾向にある窒素ドーパグラフェンをベースにした触媒調製を試みました。通常窒素ドーパグラフェンの調製方法では、窒素ドーパを行うために、酸化グラフェンをアンモニア雰囲気中で加熱します。しかしこの際、グラフェン同士が積み重なって塊を作ってしまう、活性点近傍の疎水性を高めることができません。そこで、まず、酸化グラフェンとNaCl水溶液を混ぜ合わせた後に、水を蒸発させることでNaClを結晶化させ、その周りを酸化グラフェンが覆った構造を作製しました。この構造では、グラフェン同士が積み重なることはありません。これをアンモニア雰囲気中で加熱して窒素ドーパを行った後、NaClを水溶させて取り除くと、籠状の隙間を持った窒素ドーパグラフェンが得られました（参考図左）。

この籠状構造の窒素ドーパグラフェンの酸素還元反応活性を測定したところ、酸性溶液中でもアルカリ性溶液中とほぼ同等、かつ、白金系触媒にも迫る発電電圧を示しました（参考図右）。また、各種顕微鏡観察などによる構造解析により、籠状構造内に酸素が気体としてトラップされ、反応のメカニズムも変化していることが分かりました。つまり、籠状構造にすることでロータス効果^{注4)}が発現して活性点近傍が疎水的になり、酸化還元反応の素過程が促進されていました。一方で過電圧^{注5)}を印加した際の電流値は白金系触媒と比較して大きな減衰を示し、活性点へのプロトン供給が十分ではないことが示唆されました。そこで、プロトン伝導を担う高分子をまとったSiO₂微粒子（ポリマーブラシシリカ粒子：PSiP）を籠状構造内へ導入してプロトン供給の道を作ったところ、過電圧印加時の電流特性も白金系触媒と類似の傾向を示すまでに高めることができました。

この籠状窒素ドーパグラフェン触媒は、メタルフリー触媒としては世界最高レベルの正極触媒活性を持ち、白金系触媒よりも高い耐久性を示します。非白金系のメタル触媒には、より高い正極触媒活性を示すものがありますが、耐久性は白金系触媒に及ばないことから、長時間の運用においては、籠状窒素ドーパグラフェン触媒の方に優位性があると考えられます。

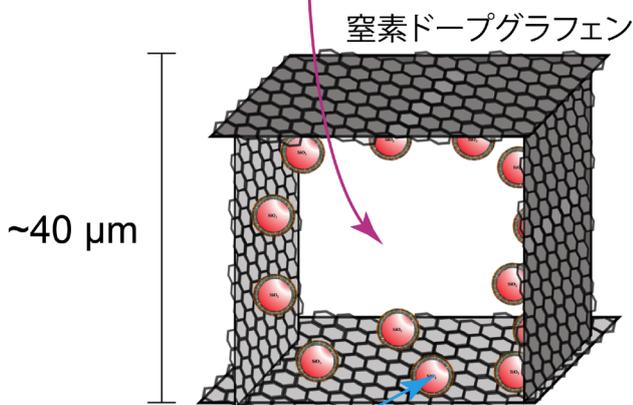
今後の展開

本研究では、実験的な環境下において、籠状窒素ドーパグラフェンの正極触媒活性を調べましたが、今後は、この正極触媒活性を燃料電池セルにおいても引き出すことが課題になります。既存の燃料電池セルの作製条件は、白金系触媒に対して最適化されており、窒素ドーパグラフェン触媒へ最適化した作製条件

を探索する必要があります。同時に、電流特性に関してはさらなる改善の余地があり、反応メカニズムの解析なども踏まえ、触媒特性の改良を目指します。

参考図

籠状構造による疎水環境が電圧特性を向上



プロトン伝導体をまとった微粒子が電流特性を向上

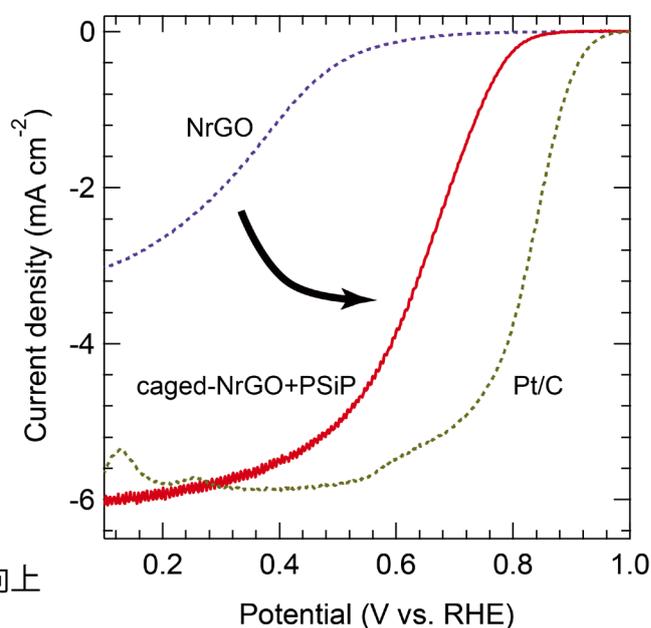


図 (左) 本研究で合成した籠状窒素ドーピンググラフェン (caged-NrGO + PSiP) の模式図と、(右) 0.5 M H_2SO_4 水溶液中で測定した正極触媒活性。従来法で調製した窒素ドーピンググラフェン (NrGO) と比較して活性が大きく向上し、白金系触媒 (Pt/C) を代替しうる電流・電圧特性を示している。

用語解説

注1) 水和

水溶液中のイオン等の周囲に、水分子が静電的な引力によって引き付けられ、安定化すること

注2) プレスリリース「窒素ドーピングカーボン触媒の反応メカニズムを解明」

<https://www.tsukuba.ac.jp/journal/technology-materials/20210108140000.html>

注3) 疎水性

水分子が弾かれて近づきにくくなる効果

注4) ロータス効果

ロータス（蓮の葉）の表面等で、数十 μm スケールの凹凸構造があることによって、表面張力によって水分子が凹凸の隙間に入り込めずに高い疎水性を発揮する効果。

注5) 過電圧

電極反応を基準とした際の印加電圧。正確には、各反応の平衡電極電位と印加電位の差。

研究資金

本研究は、科学研究費補助金（外国人研究者招へい事業：17F17345、若手研究：19K15356、基盤研究A：20H00316）、加藤科学振興会研究助成（KJ-3031）、他の研究プロジェクトの一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 Activating Nitrogen-doped Graphene Oxygen Reduction Electrocatalysts in Acidic Electrolytes using Hydrophobic Cavities and Proton-conductive Particles.

(疎水性キャビティとプロトン伝導粒子を用いた窒素ドーピンググラフェン酸素還元電極触媒の活性化)

【著者名】 Santosh K. Singh^{a,b+}, Kotaro Takeyasu^{c,d,e+*}, Kaito Homma^b, Shigeharu Ito^f, Takashi Morinaga^f, Yuto Endo^b, Moeko Furukawa^b, Toshiyuki Mori^g, Hirohito Ogasawara^h, Junji Nakamura^{c,d,i,j*} (+: Equal contribution)

^a Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba

^b Department of Chemistry, School of Natural Sciences, Shiv Nadar University

^c Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

^d Tsukuba Research Centre for Energy and Materials Science, University of Tsukuba

^e R&D Center for Zero CO₂ Emission with Functional Materials, University of Tsukuba

^f Department of Creative Engineering, National Institute of Technology (KOSEN), Tsuruoka College

^g Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Sciences (NIMS)

^h SLAC National Accelerator Laboratory

^j Mitsui Chemicals, Inc. - Carbon Neutral Research Center (MCI-CNRC), International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (I²CNER), Kyushu University

【掲載誌】 Angewandte Chemie International Edition

【掲載日】 2022年10月14日

【DOI】 <https://doi.org/10.1002/anie.202212506>

問い合わせ先

【研究に関すること】

・研究全般に関すること

武安 光太郎 (たけやす こうたろう)

筑波大学 数理物質系／エネルギー物質科学研究センター／ゼロCO₂エミッション機能性材料研究開発センター 助教

URL: https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~nakamura_lab/

中村 潤児 (なかむら じゅんじ)

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 三井化学カーボンニュートラル研究センター 教授

URL: <https://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K008224/index.html>

・ポリマーラシシリカ微粒子に関すること

森永 隆志 (もりなが たかし)

鶴岡工業高等専門学校 創造工学科 教授

Tel: 0235-25-9121

Email: morinaga@tsuruoka-nct.ac.jp

URL: <https://ts.tsuruoka-nct.ac.jp/ja/>

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

九州大学広報室

TEL: 092-802-2130

E-mail: koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

鶴岡工業高等専門学校総務課総務係

TEL: 0235-25-9034

E-mail: s-soumu@tsuruoka-nct.ac.jp