

## 論文

## 燃料電池用中空シェル状メタルフリー窒素ドーブカーボン触媒の開発

立花 直樹<sup>\*1)</sup> 池田 紗織<sup>\*2)</sup> 湯川 泰之<sup>\*3)</sup> 川口 雅弘<sup>\*4)</sup>

## Nitrogen-doped hollow carbon nanoparticles as oxygen reduction electrocatalysts for fuel cells

Naoki Tachibana<sup>\*1)</sup>, Saori Ikeda<sup>\*2)</sup>, Yasuyuki Yukawa<sup>\*3)</sup>, Masahiro Kawaguchi<sup>\*4)</sup>

Fuel cells and metal-air batteries have attracted the attention of many researchers because of their superior power storage capacity. Rare metal nanoparticles supported on carbon black have long been regarded as excellent catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) at air electrodes in the fuel cells and metal-air batteries. However, rare metals are expensive materials and limited resources. In this study, nitrogen-doped carbon was prepared by pyrolyzing a mixture of the commercial carbon black and cyanamide used as a nitrogen source. The synthesized nitrogen-doped carbon catalyst with a large surface area consists of macro-, meso- and microporous structures, which can be made to achieve gas supplying and maximize the power density. Gas diffusion electrode (GDE) using the nitrogen-doped carbon catalyst shows significantly improved ORR activity. The current density for the GDE using the nitrogen-doped carbon catalyst at -65 mV obtained from a steady-state polarization curve was ~100-fold higher than that using non-treated carbon.

キーワード: 窒素ドーブカーボン, 燃料電池, 金属空気電池, 酸素還元触媒, メタルフリー

Keywords: Nitrogen-doped carbon, Fuel cell, Metal-air battery, Oxygen reduction catalyst, Metal free

## 1. はじめに

近年, 地球温暖化や化石燃料資源価格の激しい変動が社会問題になっており, 炭酸ガスの排出量低減および化石燃料資源依存脱却の観点から, 水素エネルギーが注目されている。2014 年 4 月に閣議決定された「エネルギー基本計画」では, 東日本大震災後, 原子力発電所の停止とこれに伴う化石燃料への依存の増大や, 温室効果ガス排出量の増加といった社会情勢の大きな変化により, 水素は将来の二次エネルギーの中心的役割を担うことへの期待が示されるとともに, 水素を日常の生活や産業活動で利用する「水素社会」の実現を目指している。このための取り組みとして, 定置用燃料電池および燃料電池自動車の普及・拡大を目指して「水素・燃料電池戦略ロードマップ」が策定された。

しかし, 燃料電池は希少貴金属を用いた触媒を使用するためコストが高いという問題がある。例えば燃料電池車ではおよそ 700 万円で市販化され, 普及に伴う量産効果による生産コスト低減にしたがって, さらなる価格の低下が期待されているが, 貴金属触媒を使用しているため材料コストは低減できず, 現行のガソリン車程度の価格で販売するためには, さらなる白金使用量の低減, 白金代替触媒の使

用が欠かせないものと考えられている。

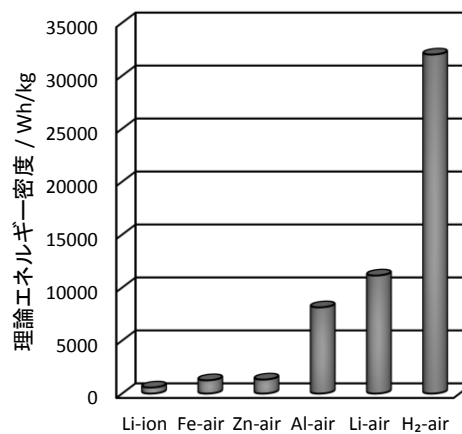


図 1. 各種電池の理論エネルギー密度

燃料電池や金属空気電池 (あるいは金属燃料電池) は, 酸素を正極活物質とし, 水素あるいは金属, 金属化合物の負極活物質との化学反応のエネルギーを電気エネルギーとして取り出す電気化学エネルギーデバイスである。図 1<sup>(1)</sup>に示すように燃料電池 (H<sub>2</sub>-air) や金属空気電池 (Fe, Zn, Al, Li-air) は, 現行のリチウムイオン電池と比較して, 極めて高い理論エネルギー密度を有する。燃料電池や空気電池は, 自動車車載用電源, 家庭や工場などの定置式分散電源, あるいは携帯電子機器用の電源などとして利用することができるものである。燃料電池や空気電池の空気極側では, 酸

事業名 平成 25 年度 基盤研究

\*1) 先端材料開発セクター

\*2) 環境技術グループ

\*3) 城南支所

\*4) 表面・化学技術グループ

素還元反応が進行する。この酸素還元反応は低温では進行しにくく、そのため酸素還元反応には貴金属微粒子触媒が一般的に用いられている。それでもなお、酸素還元反応における低温での反応性の低さが、燃料電池や空気電池のエネルギー変換効率を下げる主要因のひとつとなり、また材料コストの高さがこれらの電池の普及を妨げている。したがって、金属酸化物などの希少金属を使用しない代替触媒が、これまで検討されてきた<sup>(2)</sup>。また、近年では、窒素ドーブグラフェンや窒素ドーブカーボンナノチューブといった窒素をドーブした炭素材料が高い酸素還元活性を有することが報告されている<sup>(3)</sup>。窒素ドーブカーボンはアルカリ型燃料電池、アルカリ膜型燃料電池、金属空気電池だけでなく、酸性・酸化雰囲気曝される固体高分子型燃料電池でも使用することができる。

燃料電池や金属空気電池の空気極には一般的にガス拡散電極が使用される(図2)。ガス拡散型電極とは気体反応物質の電気化学的酸化還元反応を直接起こさせることができる電極のことで、この反応は電極内部に三次元的に存在する活物質(酸素)―電解質―触媒からなる三相界面で反応が進行するため、大きな電流密度を得るためには、反応サイトである三相界面を、より多く生成させる必要がある。したがって、ガス拡散電極は、使用する触媒の活性が高いだけでなく、ガス拡散性の高い構造をとる必要がある。

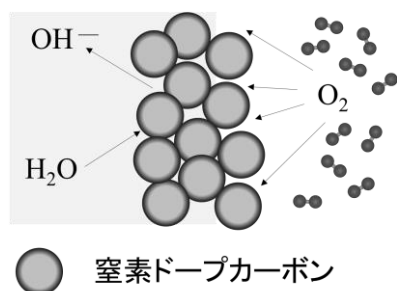


図2. ガス拡散電極の概略

そこで、本研究では燃料電池および金属空気電池用の酸素還元触媒としてマイクロ、メソ、マクロポーラスな構造をとる中空シェル状の窒素ドーブカーボンを含浸法により合成した。この窒素ドーブカーボンは貴金属を使用せず、また、市販のカーボンブラックを原料として、アンモニアガスや特殊な装置を使用せずに合成できるため、材料および製造コストの両面から優れている。はじめに、合成した触媒の微細構造および窒素の化学結合状態を評価した。次に、合成した触媒の酸素還元反応電子数や酸素還元開始電位から、その酸素還元活性を評価した後、この触媒を用いたガス拡散電極を作製して、 $i$ - $E$ (電流密度-電位)特性を評価した。

## 2. 実験方法

**2.1 窒素ドーブカーボンの合成** 窒素ドーブカーボンは、市販のカーボンブラック(EC600JD, ライオン(株)), シアナミド水溶液(Sigma-Aldrich Co. LLC.)を、それぞれ、

炭素源、窒素源として含浸法により合成した。まず、カーボンブラックを900℃で4時間、窒素フロー下の管状炉で熱処理し、室温まで自然冷却させた。界面活性剤としてTriton-X(キシダ化学(株))を混合した脱イオン水中に、熱処理したカーボン粉末を超音波分散させた後、この分散液にシアナミド水溶液を添加し、再度、超音波分散処理を実施した。オイルバスを用いてゆっくりと分散液を蒸発乾燥させた後、280℃の電気炉で3時間加熱して、界面活性剤を除去した。得られた粉末を窒素流通下の管状炉にて550℃で4時間熱処理して、窒化炭素の重合体を生成させた後、続けて900℃で4時間熱処理して、窒素ドーブカーボンを得た。

**2.2 窒素ドーブカーボンの材料解析** 合成した窒素ドーブカーボンの結晶構造を同定するためにX線回折パターンをX線回折装置(X'Pert Pro, Spectris製)を用いて測定した。走査透過電子線(STEM)像は電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM; S-4800, Hitachi High-Technologies製)にSTEMディテクターを取り付けて得た。試料表面の窒素の化学結合状態を分析するために、XPSパターンをAl K $\alpha$ (1486.6 eV)をX線源としてX線光電子分光分析装置(Quantera SXM, Ulvac-phi製)を用いて得た。また、自動比表面積/細孔分布測定装置(BELSORP-max, Nihon BEL製)を用いて得られた吸着等温線より、BET法、BJH法および $t$ -plot法により、比表面積と細孔容積を算出した。

**2.3 窒素ドーブカーボンの触媒活性評価および反応機構解析** 触媒インクは、触媒10 mgに対して5% Nafion溶液を20  $\mu$ l混合し、インク全体積が1.25 mlとなるように、2-プロパノールで希釈して氷水中で30分以上超音波分散させて得た。この触媒インクをグラッシーカーボン電極( $\phi$ 5 mm)上にマイクロピペットを用いて4  $\mu$ l滴下し、設定温度60℃の乾燥機で30分間乾燥させ、測定用触媒電極を得た。作製した電極を回転ディスク電極法により評価した。O<sub>2</sub>を30分以上パージすることにより得た酸素飽和の1.0 mol/l水酸化カリウム水溶液を電解液とし、溶液中に試験電極を配置した。測定温度は25℃、参照電極はHg/HgO、対極は白金線とした。ポテンショスタット(HZ-5000, 北斗電工製)を用いて電位の走査速度を5 mV/sとし、任意の回転数で電極を回転させながら電流値を測定し、リニアスイープボルタモグラムを得た。観測される電流 $i$ はKoutecky-Levich(K-L)の式<sup>(4)</sup>より回転数 $\omega$ (rpm)を用いて

$$i^{-1} = i_k^{-1} + i_l^{-1} = i_k^{-1} + B^{-1}\omega^{-1/2} \dots\dots\dots (1)$$

と表される。 $i_k$ は活性化支配電流、 $i_l$ は限界拡散電流、 $B$ は

$$B = 0.621nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}S(2\pi/60)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

で表され、 $n$ は反応電子数、 $F$ はファラデー定数、 $C_0$ は溶存酸素濃度(mol/cm<sup>3</sup>)、 $D_0$ は溶液中の酸素の拡散係数(cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)、 $\nu$ は溶液の動粘度(cm<sup>3</sup>/s)、 $S$ は電極面積(cm<sup>2</sup>)である。1.0 M KOHにおける $C_0$ は $7.8 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>、 $D_0$ は $1.8 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s、 $\nu$ は $1.0 \times 10^{-2}$  cm<sup>3</sup>/sの値を使用した<sup>(5)</sup>。これらの値を用いて、K-Lプロットの傾きより、反応電子数 $n$ を算出

した。

**2.4 窒素ドーブカーボンを酸素還元触媒として用いたガス拡散電極の特性評価** 本研究の触媒体を用いる燃料電池の一例であるアルカリ型燃料電池は、電池モジュール内に組み込まれたセルがアルカリ性の電解液を挟むようにして対面配置されるアノード（燃料極）およびカソード（空気極）とから構成されている。触媒粉末は空気極のガス拡散電極上の触媒層に使用され、集電体とガス拡散層と合わせてホットプレスなどで密着することにより、一体化される。調製した触媒と結着材となる PTFE を 30 重量パーセント混合した粉末を触媒層用粉末とし、ガス拡散層は市販のカーボンブラック（HS-100, 電気化学工業製）と PTFE を 30 重量パーセント混合した粉末をガス拡散層粉末として、集電体となる 100 メッシュのニッケルメッシュ上に 360°C でホットプレスしてガス拡散電極を得た。活性評価における燃料極の影響を避けるために三電極法を採用し、ポテンシオスタットを用いて、定常状態における電流に対する電位を測定した。図 3 に測定に用いた装置の概略図を示す。対極を白金メッシュ、参照極を Hg/HgO, 供給ガスを純酸素、電解液を 8.0 mol/l KOH, 測定温度は 65°C に固定した。また、電解液抵抗をポテンシオスタットにより測定し、測定電位に含まれる液抵抗由来の電位の低下を補正した。

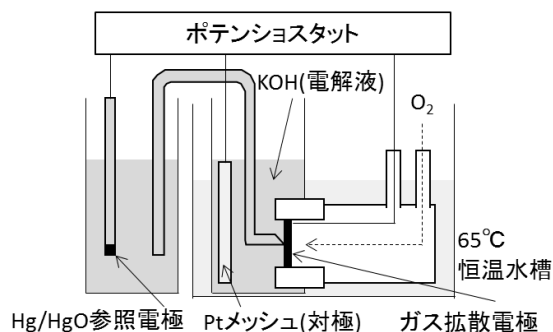


図 3. ガス拡散電極測定装置 (i-E 測定)

### 3. 結果と考察

**3.1 窒素ドーブカーボンの材料解析** 図 4 に窒素ドーブカーボン、窒素ドーブカーボン前駆体、未処理カーボンの X 線回折パターンを示す。また、比較試料として、シアナミド粉末を窒素流通下で 550°C, 4 時間熱処理して得た窒化炭素重合体の回折パターンを示す。また、窒素ドーブカーボン前駆体は同様に窒素流通下で 550°C, 4 時間熱処理して得た。窒素ドーブカーボンおよび未処理カーボンの回折

パターンは、アモルファス構造に由来するおよそ  $2\theta = 20^\circ$  をピークとするブロードなハローピークと重なって、グラファイト構造に起因するピーク ( $2\theta = 25^\circ, 43^\circ$ ) が確認できる。一方、窒素ドーブカーボン前駆体の回折パターンは、窒化炭素重合体由来の二つのピーク ( $2\theta = 13^\circ, 26^\circ$ ) と、上記のカーボンのパターンが重なっていることが確認できる。合成した窒素ドーブカーボンにはこれらのピークが確認できないことから、900°C の熱処理によって、窒化炭素重合体が除去されていることが確認できた。

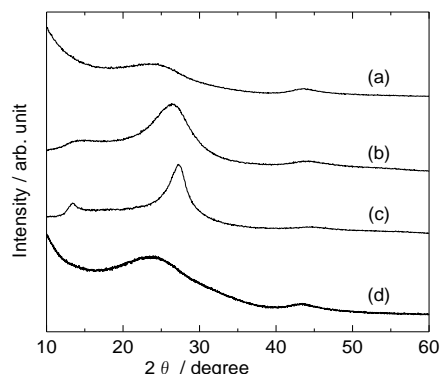


図 4. (a)窒素ドーブカーボン(900°C熱処理), (b)窒素ドーブカーボン前駆体(550°C熱処理), (c)窒化炭素重合体, (d)未処理カーボンの X 線回折パターン

図 5 に窒素ドーブカーボンの同一箇所 SEM 像および STEM 像を示す。試料の表面形状に敏感な SEM 像より、窒素ドーブカーボンの一次粒子はおよそ直径 30 nm の球状をとることがわかり、また、試料を透過した電子の密度を反映した STEM 像より、一次粒子内部は電子線が透過しやすくコントラストが明るいいため、一次粒子は中空構造をとることがわかった。さらに、この一次粒子が鎖状に連なってアグロメレート（直径 100-300 nm）を形成し、さらにアグロメレートが集合してアグリゲート（直径 1-3 μm）を形成していることを確認した。また、表 1 に窒素ドーブカーボン、未処理カーボンの BET 表面積、各種細孔容積およびマイクロ細孔面積を示す。マイクロポアは細孔直径が 2 nm 以下の細孔、メソポアは細孔直径が 2-50 nm の細孔、マクロポアは細孔直径が 50 nm 以上の細孔を指す。窒素ドーブカーボンは未処理カーボンと比較して一次粒子表面のマイクロポアが発達していた。また、アグロメレート中の細孔 (~2-20 nm) および、アグロメレート間の細孔 (>20 nm) を有しているため、メソポア容積およびマクロポア容積が大きいと

表 1. 窒素ドーブカーボン、未処理カーボンの表面積、各種細孔容積およびマイクロ細孔面積

	BET 表面積 / $m^2/g$	細孔容積 (マイクロポア) / $cm^3/g$	細孔面積 (マイクロポア) / $m^2/g$	細孔容積 (メソポア) / $cm^3/g$	細孔容積 (マクロポア) / $cm^3/g$
窒素ドーブカーボン	$1.42 \times 10^3$	0.91	679	2.17	0.73
未処理カーボン	$1.32 \times 10^3$	0.38	419	1.58	0.65

考えられる。

次に、XPS を用いて窒素ドーブカーボン表面の窒素の化学結合状態について評価した。図 6A, B に窒素ドーブカーボンの N1s の XPS スペクトルおよび窒素の化学結合状態について示す。この N1s スペクトルを低結合エネルギー側から順に, pyridinic N (398.4–398.5 eV), pyrrolic N (400.0–400.2 eV), quaternary N (401.0–401.4 eV), oxidized N (402.4–403.0 eV) <sup>(3)</sup> にピーク分離した。各化学結合状態の占める割合は, それぞれ, 37.8%, 28.9%, 23.4%, 9.9%であった。この結果より, カーボン表面に炭素–窒素結合が生成されていることを確認した。

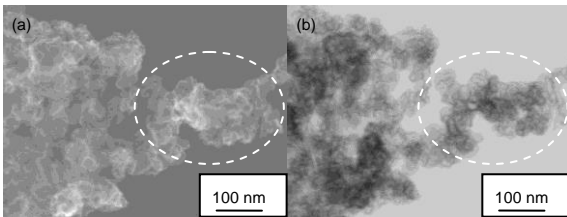


図 5. 窒素ドーブカーボンの(a)SEM 像および(b)STEM 像 (破線はアグロメレートを指す)

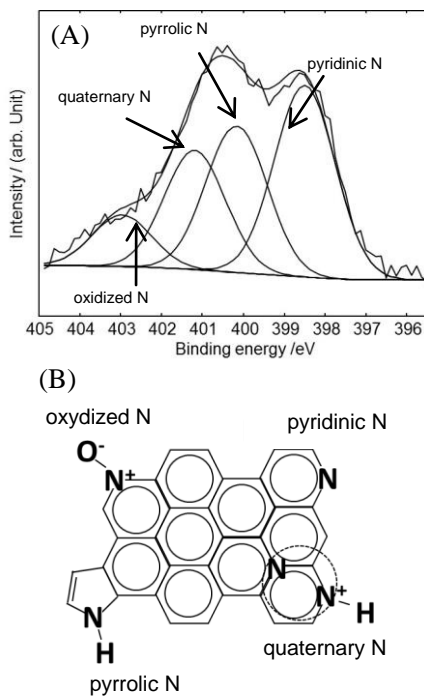


図 6. 窒素ドーブカーボンの (A) N1s の XPS スペクトルおよび (B) 表面化学結合状態の概略

**3. 2 回転ディスク電極法による窒素ドーブカーボンの触媒活性評価および反応機構解析** 図 7A に無処理カーボンおよび窒素ドーブカーボンのリニアスイープボルタモグラムを示す。この図より, 窒素ドーブカーボンは  $5 \text{ mV s}^{-1}$  で卑な方向に電位を掃引した際に, 酸素還元反応により電流が生じる電位 (酸素還元開始電位) が無処理カーボンと比較して, より貴であるため, 酸素還元活性が高いことがわ

かった。次に, 窒素ドーブカーボンの酸素還元反応機構を解析した。アルカリ性水溶液中で進行する酸素還元反応は下記の通りである。

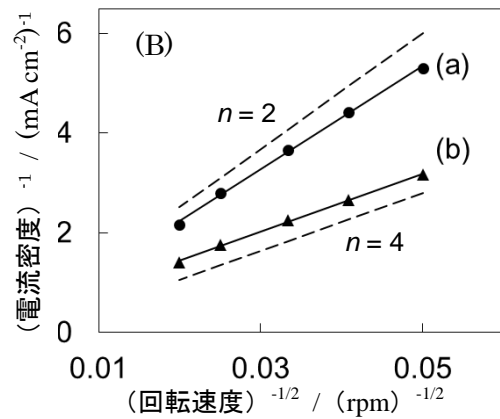
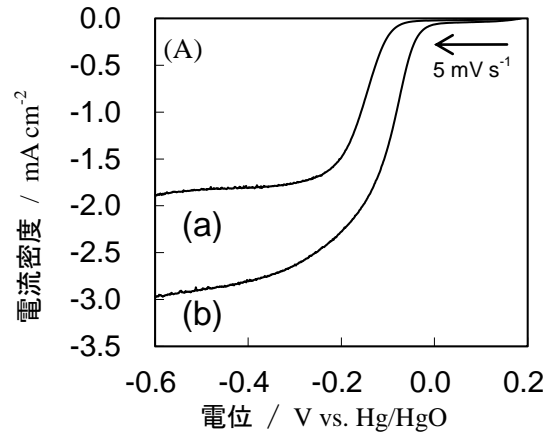
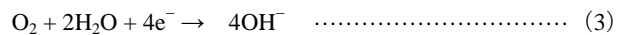


図 7. (a) 無処理カーボンと (b) 窒素ドーブカーボンの (A) リニアスイープボルタモグラム (回転速度: 1600 rpm, 電解液: 1.0 mol/L KOH) および (B) Koutecky–Levich プロット (回転速度: 400, 600, 900, 1600, 2500 rpm, 電位: -0.5 V)

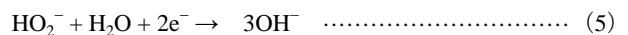
直接四電子還元経路:



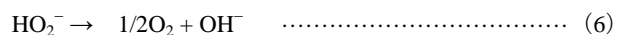
二電子還元経路:



中間体  $\text{HO}_2^-$  はさらに, 電気的還元経路



あるいは, 接触分解反応



が進行する経路が考えられる。

図 7B の K-L プロット (1) 式の傾きより, 無処理のカーボンの反応電子数はおよそ 2 であったが, 窒素ドーブカーボンの反応電子数はおよそ 4 であった。したがって, 無処理カーボンは (4) 式の二電子還元反応のみが進行していると考えられる。一方, 窒素ドーブカーボンは, (3) 式, あるいは (4) 式の二電子還元反応が進行した後, 生成した  $\text{HO}_2^-$  中間体はさらに, (5) 式もしくは (6) 式の反応が進行

し、電氣的に還元もしくは接触分解されているものと考えられる。窒素ドーブカーボンは、酸素 1 分子に対して四つの電子を伴う効率の良い酸素還元反応が進行していることがわかった。

### 3.3 窒素ドーブカーボンを酸素還元触媒として用いたガス拡散電極の特性評価

窒素ドーブカーボンを酸素還元触媒として使用したガス拡散電極の定常状態における電流密度-電位の分極特性の測定を行った (図 8)。図中に窒素ドーブカーボンの分極曲線を比較のために示す。窒素ドーブカーボンは無処理のカーボンや窒素ドーブグラフェンと比較して貴な電位を示した。還元反応では電位が貴なほど過電圧が小さくなるため、同じ電流密度において電位が貴なほどガス拡散電極として性能が高い。窒素ドーブグラフェンは、シート状の構造をとり、ガス拡散のチャンネルとなる直径 10 nm 以上の細孔をほとんど有しない。したがって、酸素ガスの拡散性が低く、低い電流密度領域において、ガス拡散が律速となっていると考えられる。一方、窒素ドーブカーボンや無処理のカーボンは、表 1 に示すように、ガスの拡散チャンネルとなる細孔直径 10 nm 以上のメソポアやマクロポアを有しているため、電流密度が大きな領域でも、ガス拡散律速とならなかった。3.2 で示したように無処理カーボン上では効率の低い二電子還元反応のみが進行するが、窒素ドーブカーボンは直接的に、もしくは間接的に、効率の高い四電子還元反応が進行するため、窒素ドーブカーボンをガス拡散電極に酸素還元触媒として用いたとき、その電極性能が高かったものと考えられる。

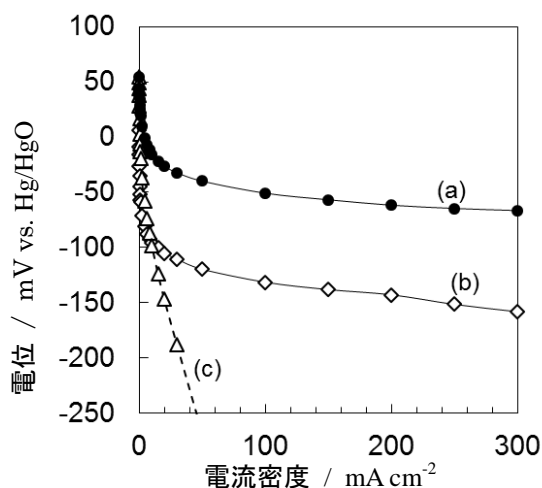


図 8. (a) 窒素ドーブカーボン, (b)無処理カーボン, (c)窒素ドーブグラフェンの分極曲線

また、図 9 に無処理カーボン、調製した窒素ドーブカーボン、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{C}$ <sup>(6)</sup>、 $\text{Ag}/\text{C}$ <sup>(7)</sup> の電位 -65 mV vs. Hg/HgO のときの電流密度を比較して示す。窒素ドーブカーボン触媒を用いたガス拡散電極は無処理カーボンを用いた電極と比較して、100 倍を超す電流密度を示し、また、貴金属フリーの代表的な触媒である  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{C}$  や貴金属を含む  $\text{Ag}/\text{C}$  を用いた電極を上回る電流密度を示し、窒素ドーブカーボン触媒を用いたガス拡散電極は極めて性能が高いこと

がわかった。

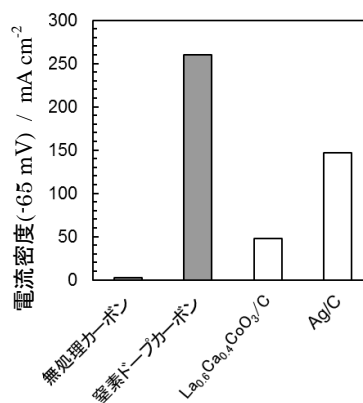


図 9. 各ガス拡散電極の電流密度

## 4. 結論

市販のカーボンブラックを用いて、含浸法により、窒素ドーブカーボンを合成した。この窒素ドーブカーボンは中空のシェル状構造であり、無処理のカーボンと比較してマイクロポアが発達し、また、反応する酸素ガスの拡散に適したメソポアやマクロポアを有していることがわかった。調製した窒素ドーブカーボンは酸素 1 分子に対して四つの電子を伴う効率の高い酸素還元反応が進行した。この多孔性の窒素ドーブカーボンをを用いたガス拡散電極は報告されている  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{C}$  や  $\text{Ag}/\text{C}$  を用いた電極より高い性能を示した。本研究において調製した窒素ドーブカーボンは貴金属を含まず安価であるため、貴金属代替触媒として有望である。また、ガス拡散電極に適した細孔構造を有していることから、触媒担体としての使用にも適しているものと考えられる。

(平成 28 年 6 月 29 日受付, 平成 28 年 7 月 27 日再受付)

## 文 献

- (1) F. Chenga, J. Chen, "Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts", *Chemical Society Reviews*, Vol.41, pp.2172-2192 (2012).
- (2) M. Yuasa, N. Tachibana, K. Shimano, "Oxygen Reduction Activity of Carbon-Supported  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  Nanoparticles", *Chemistry of Materials*, Vol.25, pp.3072-3079 (2013).
- (3) H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, "Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications.", *ACS Catalysis*, Vol.2, pp.781-794 (2012).
- (4) I. Morcos, E. Yeager, "Kinetic Studies of the Oxygen-peroxide Couple on Pyrolytic Graphite" *Electrochimica Acta*, Vol.15, pp.953-975 (1970).
- (5) J. Qiao, L. Xu, L. Ding, P. Shi, L. Zhang, R. Baker, J. Zhang, "Effect of KOH Concentration on the Oxygen Reduction Kinetics Catalyzed by Heat-Treated Co-Pyridine/C Electrocatalysts", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol.8, pp.1189-1208 (2013).
- (6) M. Bursell, M. Pirjamali, Y. Kiros, " $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$  and  $\text{LaNiO}_3$  as Bifunctional Oxygen Electrodes", *Electrochimica Acta*, Vol.47, No.10, pp.1651-1660 (2002).
- (7) N. Wagner, M. Schulze, E. Gülzow, "Long term investigations of silver cathodes for alkaline fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol.127, pp.264-272 (2004).