

波打つ窒化炭素との接合により不活性条件下での金触媒の活性化に成功

～界面のナノ構造化が鍵、複雑な電極過程の理解と高効率な触媒開発につながると期待～

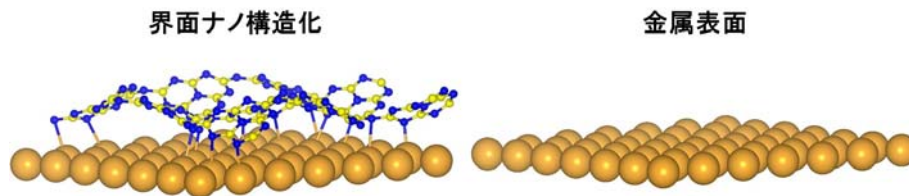
平成 29 年 3 月 3 日

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. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点ナノ界面エネルギー変換グループの坂牛健研究員と魚崎浩平フェロー、同機構ナノ材料科学環境拠点の Andrey Lyalin NIMS 特別研究員、同機構 MANA の富中悟史 MANA 研究者、北海道大学大学院理学研究院の武次徹也教授からなる研究チームは、燃料電池の電極で起こる酸素から水を作り出す反応をモデルに、もともと特定条件下では触媒として不活性な金が他の物質と接合することで表面がナノ構造化し、不活性な条件下でも触媒として活性化することを見出しました。未解明な部分が多い燃料電池の電極上の反応過程解明に向けた一歩であり、高効率な触媒の開発につながると期待されます。



2. 酸素から水を合成する、あるいは水から水素を生成する反応は、燃料電池などエネルギー変換・貯蔵デバイスに利用されています。たとえば燃料電池の電極の一方では、酸素に水素イオンと電子が反応して水に変換されますが、その反応では、白金や一部の酸化物が触媒として有効であることが分かっています。しかし、酸素、水素、電子というシンプルな組み合わせにも関わらず、反応経路が複雑なため、電極上での反応過程や触媒の働きについて、その詳細はいまだに解明されていません。そこで本研究では、もともと触媒として不活性な物質が、別の物質と接合することで活性化する系に着目し、その物質の化学的・構造的な変化と触媒活性との関係を調べることで、電極上の反応過程の解析を試みました。

3. 今回、グラファイト状窒化炭素¹⁾と、それと接合させる物質として金を用いました。グラファイト状窒化炭素は、窒素と炭素原子で構成される幾何構造と化学構造が精密に制御された物質です。グラファイト状窒化炭素の構造を詳しく調べたところ、単純に平坦な層が重なっているのではなく、波打った層状物質であることが分かりました。これを原子数層分に剥離して金と接合し、触媒として利用したところ、酸素から水を高効率に合成できるようになりました。解析の結果、波打った構造を持つグラファイト状窒化炭素と金が接合することで、金の表面構造がナノスケールで変化し、その界面に反応の鍵となる中間体を安定に吸着できる部位が形成されたため、高い触媒活性を持つことが示唆されました。

4. 今回の成果は、燃料電池に用いるための高効率かつ高選択的な触媒を設計できる技術に結びつくことが期待されます。今後、様々な物質との組み合わせにおいて、界面のナノ構造の変化と触媒活性との関係を検討し、電極上での反応過程の理解を目指します。

5. 本研究は、科学研究費補助金・研究スタート支援「異原子含有炭素の持つ電極触媒能の起源解明とその知見に基づく新規炭素系触媒の創製」と文部科学省の委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」の支援を受けて行われました。また研究の一部は、文部科学省フラグシップ 2020 (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」の支援を受け行われたものです。

6. 本研究成果は、ACS Nano 誌のオンライン速報版にて 2017 年 1 月 30 日に掲載されました。

研究の背景

電気化学反応は、酸素から水を合成する反応やリチウムイオンをグラファイト層間に挿入させる反応など、エネルギー変換・貯蔵原理の中心にあります。特に、酸素から水を合成する反応は、応用面では燃料電池に利用され、古くは米国のアポロ計画で宇宙空間における発電と水の生産に用いられたり、最近では燃料電池自動車が生産されたりするなど、社会的に重要です。一方で、その本質的な理解に向けた努力は20世紀初頭から精力的に続けられていますが、複雑な過程を経ているため、それらの微視的機構の理解はあまり進んでいません。近年、第一原理計算と実験の協働により、電極過程をより詳細に検討できるようになりましたが、その対象は基本的に白金や酸化物など活性であることが既知である材料が研究の中心にありました。一方、現在では、従来の白金系触媒よりも安価でかつそれに比肩する活性と寿命を持つ非白金電極触媒の開発が世界中で精力的に進められており、反応を活性化させることができない物質がそれを可能とする物質に転移する知見も必要と考えられます。それは、物質の特性が大きく変化する現象には、対象とする機構を理解するための鍵となることが多いからであり、その知見を生かし、ありふれた材料を用いて新規高効率電極触媒を設計するための原理を考案するためです。本研究では、酸性条件において金が酸素から水を合成できないことに着目し、これを活性化できないかを検討しました。方法としては、幾何構造と化学構造が制御され熱的・化学的に安定な物質である窒化炭素構造体に注目し、これと金を接合させて界面がナノ構造化された触媒を作製することにしました。異なる物質を組み合わせるヘテロ接合という手法は、Bardeenらが1940年代に半導体物性を制御する方法の一つとして考案したのが出発点です。これが1960年代に触媒理論に拡張され、ヘテロ接合型電極触媒という概念が生まれました。これまで様々な材料を用いたヘテロ接合型触媒が試されましたが、幾何構造と化学構造が制御された物質との接合により界面がナノ構造化されたヘテロ接合型電極による電極過程制御の検討というアプローチはありませんでした。

研究内容と成果

本研究では、まず窒化炭素構造体の一つであるグラファイト状窒化炭素の結晶構造を精密に調査することから始めました。これにより、これまで単純に平坦な二次元層が重なっている層状化合物だと思われていた同物質が、実は波打ったユニークな結晶構造を持つことが示されました。一般に層状化合物は、グラファイトに代表されるように平坦な界面を持ちます。ところが、グラファイト状窒化炭素は周期的な細孔を持ち、かつ波打った結晶構造であることが分かりました。これを剥離させ原子数層分の二次元物質とし、金と接合させることで特異的な界面構造を持つ触媒を得ることができます。実験では、まず最も基本的な電気化学反応である水素発生反応を用いて、界面ナノ構造化による影響の有無を調査しました。その結果、界面ナノ構造化により触媒活性点が形成され、より高効率で水素を生成していることが分かりました。次に、酸素から水を合成する反応にこの界面ナノ構造化触媒を適用すると、高効率かつ高選択的に水を生成していることが分かりました(図1左)。第一原理計算により、なぜこのような触媒活性が可能になるのかを検討したところ、二次元窒化炭素構造体と金との界面の構造が反応中間体を安定させることによって、選択的に水の合成反応が進行していることが示唆されました(図1右)。

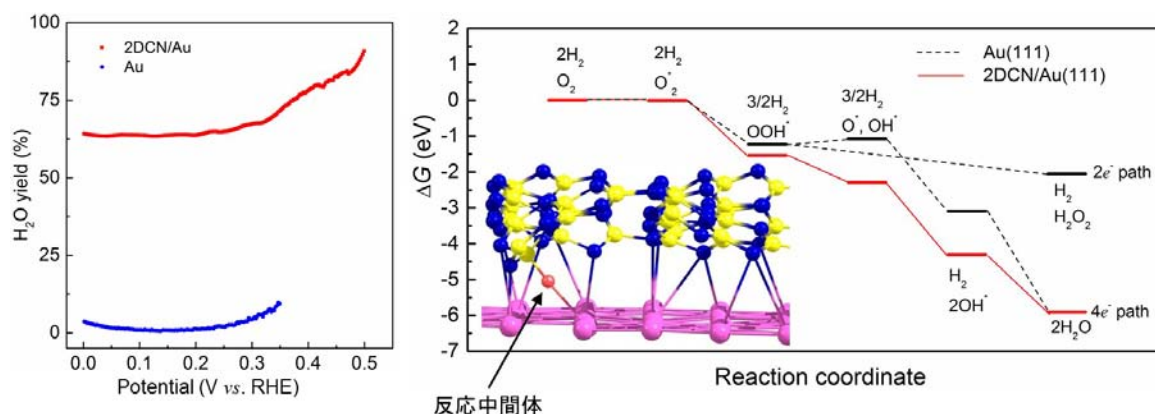


図1：(左) 水の生成率。金(青線)では水がほとんど合成できないが、ヘテロ接合型(赤線)では合成可能となる。(右) 金表面(黒)とヘテロ接合型触媒(赤)の反応経路。

今後の展開

本研究は、不活性・低効率な物質でも、その界面の幾何構造・化学構造を異物質との接合により変化させ、複雑な電極過程を制御することで高効率化できることを示しました。今後は、この界面構造と反応の相関に関してより知見を蓄積することで、より広範囲の反応に応用できるよう一般化し、様々な構造体と金属やそれ以外の物質同士の接合でこれまで困難であった反応の制御が可能となることや、今まで使えないと考えられていた物質に活性を持たせる技術に繋がることが期待されます。また、不活性→活性転移を利用した、電極過程の本質的な理解への貢献も期待されます。

掲載論文

題目：Two-Dimensional Corrugated Porous Carbon-, Nitrogen-Framework/Metal Heterojunction for Efficient Multielectron Transfer Processes with Controlled Kinetics

著者：K. Sakaushi, A. Lyalin, S. Tominaka, T. Taketsugu, K. Uosaki

雑誌：ACS Nano

掲載日時：2017年1月30日

用語解説

(1) グラファイト状窒化炭素：層状窒化炭素構造体の一つ。半導体としての特性が注目を集めている。結晶化が困難で、これまでその構造に関してあまり詳細が分かっていた。

参考文献 1) Ken Sakaushi, Markus Antonietti, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1591; 2) Ken Sakaushi, Markus Antonietti, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 386.

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 ナノ界面エネルギー変換グループ 研究員

坂牛 健 (さかうし けん)

E-mail: Sakaushi.ken@nims.go.jp

TEL: 029-860-4945

URL: http://samurai.nims.go.jp/SAKAUSHI_Ken-j.html

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: <http://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広報・渉外担当

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

E-mail: kouhou@jimuhokudai.ac.jp