

Glycine-nitrate 法による異種元素 (窒素・遷移金属) 含有多孔質炭素電極触媒材料の直接合成

北海道大学 工学研究院 朱 春宇

Direct Synthesis of Heteroatom (Nitrogen, Transition Metal) Doped Porous Carbon
for Electrocatalyst by Glycine-Nitrate Method

Chunyu ZHU

Faculty of Engineering, Hokkaido University

多孔質炭素材料は白金などの貴金属を代替する酸素還元電極触媒の一つとして注目されている。特に、階層的な多孔構造を持つ多孔質炭素はオープンな多孔構造で、高い比表面積及び容易な物質移動が期待されるため、注目されている。本研究では Glycine-nitrate 法により窒素および遷移金属 Co が修飾した階層的な多孔質炭素を簡便に合成し、高表面積で高活性な酸素還元電極触媒を得ることができた。

Porous carbon is one of the promising candidates to substitute precious metals like Pt. Especially, the hierarchically porous carbon with open pores, which is beneficial to have high specific surface area and fast mass transport, has attracted attentions. In this research, the hierarchically porous carbon, which is decorated with nitrogen and transition metal Co, is facilely synthesized by a glycine-nitrate method. Based on this, the highly active oxygen reduction electrocatalyst is prepared.

1. 初めに

近年、白金等貴金属に代わる安価で豊富な炭素材料が、燃料電池や金属空気電池の空気電極用の新規な電極触媒材料として注目されており、特に、安価で高性能な多孔質炭素の合成が期待されている。電極触媒反応の過程においては、電子移動、イオン等の物質移動にはそれぞれ最適な空間(サイズ、構造、機能)が必要であり、それぞれに適した空間を兼ね備えた炭素材料の合成大変重要であり、中でも、階層的な多孔質炭素の創成は、その特有な機能性から注目されている。階層多孔質構造は数 nm から数 μm の範囲で多様な細孔を持つ多孔質構造であり、連結した細孔構造・高い比表面積から機械的強度の増大・反応点の増加による容易な物質移動・交換、高いイオン・電子移動度等が期待される。^[1-2]

既往の研究によると、多孔質炭素の製造はゼオライト・メソポーラスシリカ等の無機多孔質材料を鋳型とした鋳型法が報告されている。ただし、鋳型の除去が困難であるうえに、高比表面積を得るためにアルカリ等薬品賦活処理が必要となり、鋳型・アルカリのリサイクルや装置腐食の問題から工業化することが困難である。特に、従来の製造法により、マイクロ・メソ・マクロ細孔を合わせて持つ階層的な多孔質構造の制御が困難である。一方、炭素材料に非金属元素 N や Co 等遷移金属のドーピングにより電気触媒反応の活性点(例えば M-N-C)として期待されるが、N や Co 等のドーピングを同時に行うのはが困難であり、活性点の制御が難しい。

そして、本研究の目的は、Glycine-nitrate 液体燃焼合成(SCS:solution combustion synthesis)により高比表面積かつ階層的構造を持つ多孔質炭素の創出と電極触媒への応用である。Glycine-nitrate SCS は硝酸塩酸化剤とグリシン還元燃料の間で急激な発熱反応により、燃焼反応時の瞬時的な大量のガスの発生により、数十 nm から数 μm のマクロ細孔が形成する。硝酸塩由来の酸化物 / 金属を鋳型として多量のグリシン($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)由来の窒素含有炭素材料に分散し、高温下で熱処理後、鋳型の除去によって、数 nm から数十 nm のマイクロ・メソ細孔が形成する。一方、同時に得られる非金属元素 N と遷移金属 (Co 等) のドーピングにより、高性能な電極触媒材料の生成が期待できる。

2. 実験方法

試料作製：硝酸マグネシウム・六水和物 5 mmol 或いは 4 mmol の硝酸マグネシウム・六水和物と 1 mmol の硝酸コバルト・六水和物の混合物と窒素ドープ炭素前駆体であるグリシン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) 15 mmol を純水に溶解した。ここで原料のモル比は 1:n (n=3) と対応する。ホットプレート上で 100°C 、300 rpm で攪拌しながら水を蒸発した。得られたゲル状前駆体をアルゴン雰囲気中 500°C まで $10^\circ\text{C min}^{-1}$ で昇温し仮焼体を得た。仮焼体を粉碎後さらに 800°C で 2 時間本焼成を行い、その後、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{HCl aq.}$ で処理することで最終生成物を得た。以降、試料はグリシンのモル比と焼成温度を踏まえて Mg-n3-800 及び MgCo-n3-800 のように表記する。

試料のキャラクタリゼーション：酸処理前後の試料の構成成分の同定および結晶性を調べるため、XRD 測定を行った。作製した試料の構造を調べるため、SEM 及び TEM を用いて観察を行った。作製した試料の構成元素および窒素の化学結合状態を調べるため、XPS により分析した。ガス吸着装置 BELSORP-mini を用いて、窒素吸着測定を行った。比表面積は BET プロットの直線の傾きから求めた。また、DFT 法による解析から細孔径分布を求めた。

酸素還元電極特性の評価：各炭素材料の酸素還元特性を回転ディスク電極を用いた一般的な 3 電極セルを使用して評価した。各試料 2 mg に 99.5% エタノール $400 \mu\text{L}$ と 5 wt.% Nafion 溶液 $20 \mu\text{L}$ を加え十分に分散させ触媒インクとした。作用極として回転ディスク電極用のグラッシーカーボン電極を用い、このグラッシーカーボン電極上に、触媒インクを滴下した。対極として白金箔、参照極として Ag/AgCl 電極を用いた。また、電解液は 0.1 mol dm^{-3} 水酸化カリウム水溶液を用いた。

3. 結果と考察

階層的な多孔質構造は、glycine-nitrate における激しい発熱反応時の気体発生によるマクロ孔・メソ孔の生成および鋳型として導入された MgO の溶解除去によるメソ孔・マイクロ孔の生成から得ることができる。Fig 1 に示す酸処理後試料の XRD では炭素以外のピークは見られず、酸処理により MgO 及び Co が除去されたことを確認した。

SEM 及び TEM より得られた炭素材料の微細

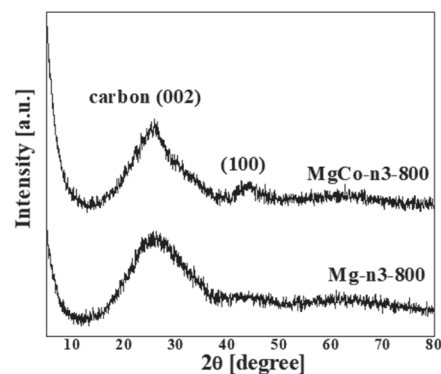


Fig 1. XRD pattern of the typical samples obtained after acid treatment.

な構造を観察した。Fig.2 に示すように酸処理後に得られた炭素材料はマクロ孔、メソ孔、およびマイクロ孔の存在し、階層的な多孔質構造であることを確認した。一方、Coを入れたサンプルについては、熱処理中に Co の触媒効果によってカーボンナノチューブの生成も確認でき、Co のナノ粒子も残留することが分かった。

得られた炭素の窒素吸脱着等温線および細孔径分布をそれぞれ Fig 3 に示す。SEM および TEM の観察結果と同様にいずれの試料もマイクロ孔、メソ孔、マクロ孔を併せ持つ階層的な多孔質構造を持つことを確認した。

各試料の窒素の含有率と化学結合状態を XPS により評価した。Wide scan 及び窒素 Narrow scan の結果を Fig.4 に示す。いずれの試料からも窒素が検出された。N1s のスペクトルのピーク分離を行い、quaternary N (~ 401.5 eV), pyrrolic N (~ 400.1 eV),

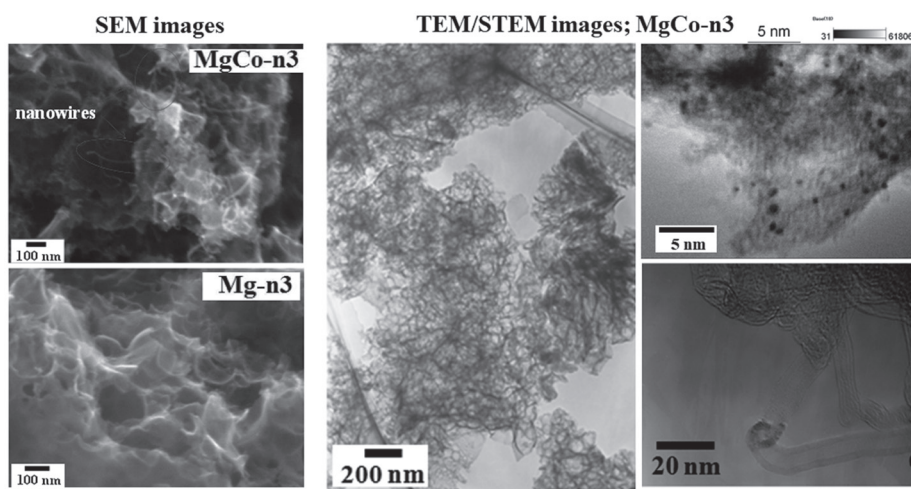


Fig 2. SEM and TEM/STEM images of the obtained porous carbon.

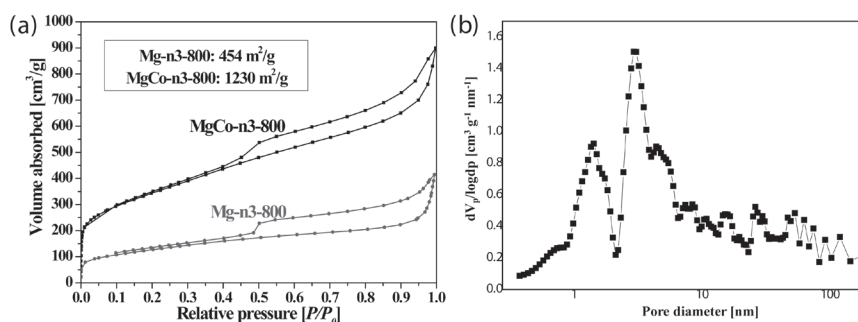


Fig 3. The typical nitrogen adsorption isotherm and DFT pore size distribution of the porous carbon.

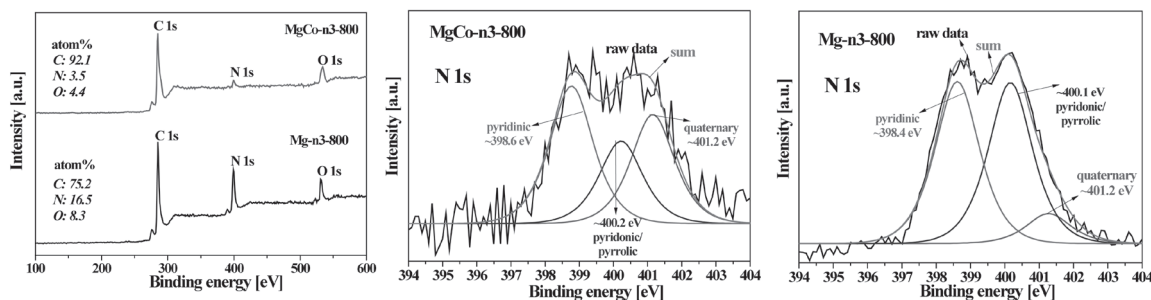


Fig 4. XPS analysis results.

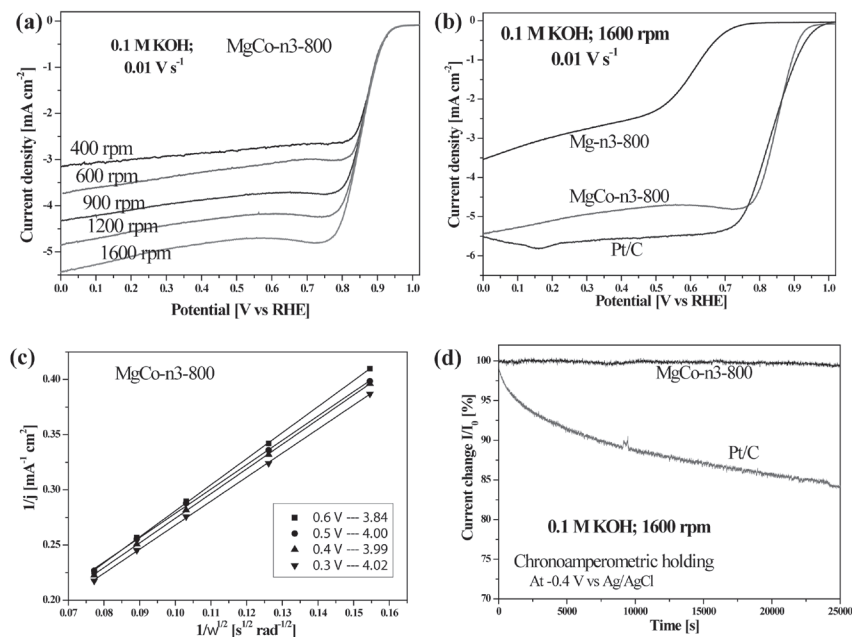


Fig 5. ORR activity analysis of the obtained porous carbon.

pyridinic N (~ 398.5 eV) の割合を求めた。Co を含有するサンプルの窒素量が少ないが、quaternary 窒素の割合が多い。

Fig.5-a に 400-1600 rpm における ORR 電極触媒特性の LSV カーブを示す。各試料の酸素還元特性を比較するために 1600 rpm における LSV カーブを Fig.5-b に示す。Mg-n3-800 は明らかに立ち上がりが遅く、限界電流密度が小さいことがわかる。一方、Co を含有する MgCo-n3-800 の ORR 特性は市販の Pt/C と同レベルであることが分かった。K-L プロット方により反応電子数を算出し (Fig.5-c)、MgCo-n3-800 試料は 4 電子反応が優勢であることが分かった。また、最も ORR 活性の良かった MgCo-n3-800 試料について耐久性試験を行った結果を Fig.5-d に示す。MgCo-n3-800 試料は Pt/C より高い安定性を示すことが分かった。

4. 結論

本研究では、硝酸マグネシウム / 硝酸コバルトと、窒素含有炭素のグリシンを用いた glycine-nitrate 硝酸塩補助燃焼合成法により、窒素及び Co ドープ階層的多孔質炭素を製作した。窒素及び Co ナノ粒子の修飾により高活性な炭素系 ORR 電極触媒を得られた。本研究の製造方法により得られる炭素材料は、電極触媒の用途以外に、スーパーキャパシタの電極材や各種ガス吸蔵・吸着材等にも有用である。

5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 本研究と関連する論文発表の成果

- 1) Zhu, C.; Takata, M.; Aoki, Y.; Habazaki, H. Nitrogen-doped porous carbon as-mediated by a facile solution combustion synthesis for supercapacitor and oxygen reduction

electrocatalyst. *Chemical Engineering Journal* 2018, 350, 278-289.

- 2) Zhu, C.; Kim, C.; Aoki, Y.; Habazaki, H. Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon Architecture Incorporated with Cobalt Nanoparticles and Carbon Nanotubes as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Advanced Materials Interfaces* 2017, 4 (19), 1700583.
- 3) Zhu, C.; Aoki, Y.; Habazaki, H. Co₉S₈ Nanoparticles Incorporated in Hierarchically Porous 3 D Few-Layer Graphene-Like Carbon with S,N-Doping as Superior Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Particle & Particle Systems Characterization* 2017, 34 (11), 1700296.

7. 参考文献

1. Zhao, S.; Wang, D.-W.; Amal, R.; Dai, L. Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Key Reactions Involved in Energy Conversion and Storage. *Advanced Materials* 2019, 31 (9), 1801526.
2. Liang, H.-W.; Zhuang, X.; Brüller, S.; Feng, X.; Müllen, K. Hierarchically porous carbons with optimized nitrogen doping as highly active electrocatalysts for oxygen reduction. *Nature Communications* 2014, 5, 4973.