

## 多層カーボンナノチューブの高い触媒活性を発見 —欠陥構造を導入し金属や窒素添加なしで炭素系触媒を実現—

### 【要点】

- 炭素のみでは触媒活性がほとんどないと考えられているが、欠陥構造の形成が高い触媒活性をもたらすことを発見
- 電気化学測定前後の不純物評価により、不純物による活性ではないことを確認
- 燃料電池などの貴金属に代わる触媒として有望

### 【概要】

東京工業大学大学院総合理工学研究科の脇慶子准教授らは、欠陥構造を導入した多層カーボンナノチューブが燃料電池や金属空気電池などの空気極（正極）に応用可能な高い触媒活性を持つことを見出した。金属酸化物微粒子の触媒活性を利用してカーボンナノチューブ表面にナノオーダーの細孔を形成・制御することを実現した。この構造はカーボンナノチューブの新たな触媒活性や貯蔵特性を付与し、多方面への応用が期待される。

欠陥構造導入後の多層カーボンナノチューブに金属不純物はほとんど残っていなかったことから、多層カーボンナノチューブの高い触媒活性は不純物によるものではなく、人工的に形成した欠陥構造によるものであることを確認した。

燃料電池などの触媒は資源的に希少で高価な白金が使われている。このため、カーボンに金属や窒素を添加した触媒などの研究成果が報告されているが、触媒活性のメカニズムはまだ解明されていなかった。

この成果は英国科学誌「エネルギーと環境の科学 (Energy and Environmental Science)」に掲載される。

### ●背景

近年、白金が多量に使用される正極触媒に代わる非白金触媒として、コバルトフタロシアニンや鉄フタロシアニン等を原料に高温で炭化した含窒素カーボン（カーボンアロ

イ)が高い酸素還元特性を持つため注目されている。しかし、カーボンアロイは金属や窒素を含むナノシェル構造(用語1)を持ち、構造が非常に複雑であるため、窒素や鉄(Fe)、コバルト(Co)などの金属が活性を支配する因子と考えられるものの、触媒活性の起因はまだ解明されていない。

また、他の炭素系非白金触媒の研究では、コバルト/ポリピロール/カーボンという高い酸素還元反応(ORR)活性を持つ複合触媒(Nature 443, 63(2006))において、コバルト-窒素(Co-N)サイトが活性を持つと報告されている。また、炭素担持鉄系触媒の場合(Science, 324, 71(2009))では、炭素細孔に固定された鉄-窒素(Fe-N<sub>4</sub>)の構造が活性をもたらすと結論された。

一方、カーボンナノチューブを用いた触媒(Science, 323, 760(2009))では、窒素添加により電子密度が低くなった隣接の炭素が反応サイトであると説明されている。さらに最近の炭素触媒の研究では、窒素添加したグラフェン/単層カーボンナノチューブの複合触媒が酸性溶液下、酸素の反応開始電位は0.89Vに達しており(白金は~1V)、活性がFe-N複合体に起因している可能性があると報告された。(Nature Nanotechnol. 7, 394(2012))このように、活性の出現には鉄などの金属や窒素の存在が必須であると考えられているが、反応機構はまだ十分に解明されていない。

本研究は金属や窒素を添加していない純粋な炭素触媒の活性に着目したものである。低コストで工業生産された多層カーボンナノチューブである「VGCF™(気相法炭素繊維)」を原料に用いた。炭素の壁に欠陥を形成した後、酸素官能基を除去した多層カーボンナノチューブが高い活性を有することを見出した。

## ●研究の内容と成果

多層カーボンナノチューブは安定性や導電性に優れているため、電池の空気極の触媒または触媒担体として用いられているが、電気化学反応に最も重要なエッジ(欠陥)の構造制御が十分にされていない。また、欠陥の電子構造への影響や触媒活性への役割なども解明されていない。協准教授らは図1に示したような手法で、多層カーボンナノチューブに欠陥構造を形成した。

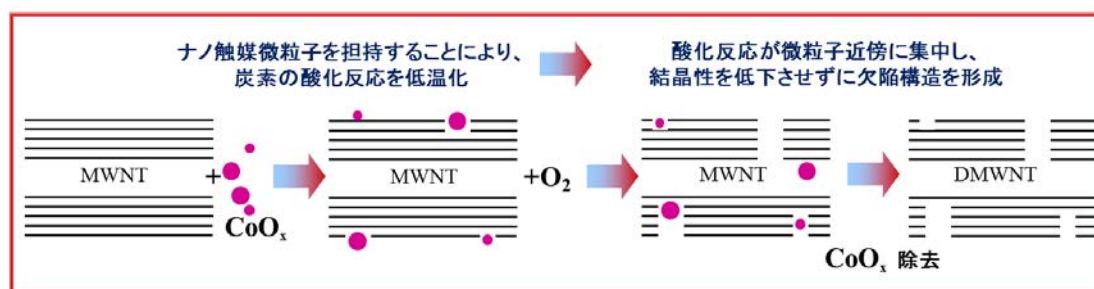


図1 欠陥形成プロセスの模式図

欠陥構造は、酸化物微粒子の触媒活性により、多層カーボンナノチューブの炭素を酸化させ、壁に穴を開けることによって形成した。この手法は従来の気体あるいは液体酸化剤を用いた処理法とは異なり、ナノオーダーの細孔の形成が可能であり、細孔以外の壁の結晶性を高く保ちながら（電気伝導性が高く）、かつ活性に寄与するエッジサイトを高濃度に制御可能である。欠陥形成に用いた酸化コバルト触媒は酸性溶液中で容易に除去できるため、欠陥制御された高純度の多層カーボンナノチューブ（DMWNT）を得ることができる。

炭素の酸化によってエッジに形成された酸素官能基をアルゴン雰囲気や真空中で加熱・除去した炭素欠陥を持つ多層カーボンナノチューブ(DMWNT-Ar900)が高い触媒活性を発現することを確認した。電流電圧（CV）測定の結果、酸素還元反応の開始電位が約0.3Vシフトし、可逆水素電極に対して0.73V程度であることがわかった(図2(a))。1.85mg/cm<sup>2</sup>のDMWNT-Ar900触媒を空気極に用いた発電実験では、0.74Vの開放起電力と100mW/cm<sup>2</sup>以上の最大出力が得られた(図2(b))。これは金属や窒素を添加していない炭素電極としては最も活性の高いものである。

多層カーボンナノチューブの作製及び欠陥形成のために用いた触媒の残存不純物（鉄、コバルト）による反応活性への寄与を明らかにするため、バインダーフリーの紙状電極を作製し、酸性溶液中で活性測定後の電極を回収して評価した。触媒活性の測定前後の不純物濃度を測定した結果、測定前に極めて低い濃度の鉄とコバルト（0.02原子%以下）不純物しか含まれない電極は、酸性溶液中の活性測定後にさらに大幅に減少したことが分かった。鉄とコバルトはそれぞれ測定前の約1/7と1/17に減少したにも関わらず、高活性に変化が見られなかったことから、これらの不純物が活性に寄与している可能性は低いと結論づけられた。

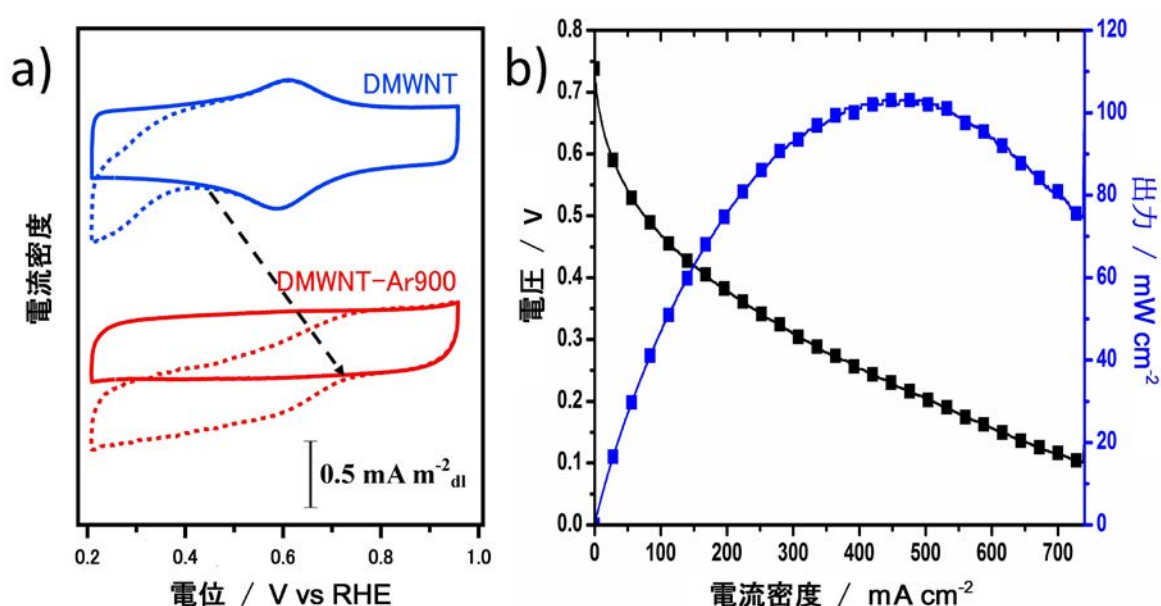


図2 (a)CV測定の結果 (b)燃料電池セルの発電特性

図 3 に酸素官能基を除去した欠陥を持つ多層カーボンナノチューブ (DMWNT-Ar900) の触媒活性評価後の透過型電子顕微鏡像を示す。図 3 (a)、(b) から明確に欠陥を確認することができ、画像強度が原子番号に依存性する HAADF イメージ (用語 2) や、元素を分析・特定できる電子エネルギー損失分光スペクトル(EELS、用語 3)からも DMWNT-Ar900 は欠陥構造を持つ純粋な炭素であることがわかる。

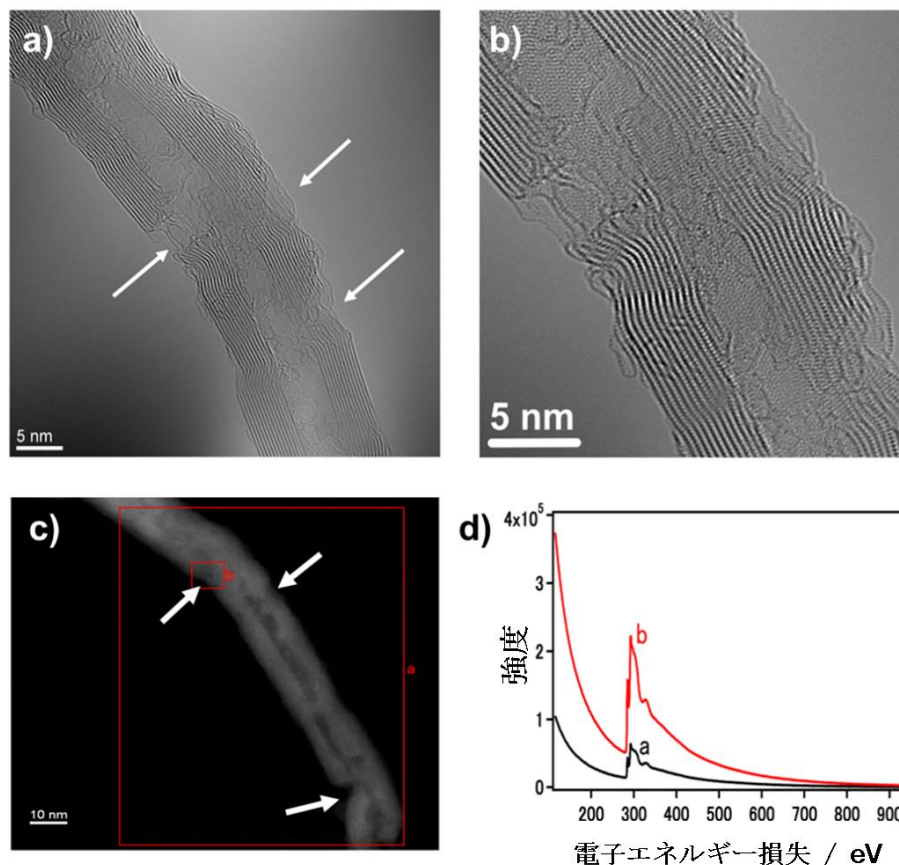


図 3 (a)活性測定後の DMWNT-Ar900 の透過型電子顕微鏡像 (b)拡大像 (c)HAADF イメージ (d)電子エネルギー損失分光スペクトル (EELS)

従来は炭素のみでは高活性が得られず、金属や窒素の添加が必須だと考えられてきたが、今回の研究成果により炭素の欠陥が触媒活性の発現に重要な役割を果たしていることが示唆された。炭素のみで鉄や窒素を含むカーボンアロイなどと同等の活性が得られ、炭素系触媒の反応メカニズムの理解や最適構造設計の手掛かりとなることが期待される。

### ●今後の展開

今回の研究で用いた新しい欠陥制御の手法は、強い酸化剤による過度な欠陥形成で多層カーボンナノチューブ構造が不安定化することなく、高結晶性と高電子伝導性を保ち

ながら電解液もアクセスでき、高反応活性の欠陥を高密度で形成できることに特徴がある。加えて、欠陥形成に使用した酸化コバルト触媒は酸溶液で容易に回収できる。

この欠陥形成の工程は粉体の製造で一般的に利用されている工程であり、酸化コバルト触媒も容易に回収できることから、新たな設備投資が要らずランニングコストも抑えられると思われる。したがって、触媒の製造コストは多層カーボンナノチューブの製造コストで決まる。多層カーボンナノチューブのコストは1万円/kg程度と言われており、貴金属の1/100以下である。炭素触媒を十分に高性能化ができれば、大幅なコスト削減が可能となる。

今後の課題としては耐久性の確認や更なる高性能化が挙げられるが、脇准教授らが開発した金属や窒素をほとんど含まない触媒は、炭素系触媒の活性を理解するための重要な手掛かりとなり、燃料電池や金属-空気電池などの触媒設計に役立つと期待される。さらに、ナノ細孔を持つ多層カーボンナノチューブの構造を生かしてカーボンナノチューブの中空空間を利用したナノリアクターやドラッグデリバリーシステムなど様々な応用への展開などが期待できる。

## ●謝辞

本研究を進めるにあたり、独立行政法人 物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォーム、科学技術振興機構・低炭素社会戦略センター、昭和電工（株）のご協力に感謝いたします。

## 【用語説明】

(1) **ナノシェル構造**：カーボンアロイの特徴的な構造であり、鉄やコバルト錯体を含む有機物から炭素材料を作る際に、熱分解により生成した金属微粒子の触媒作用によりグラフェンからなる直径数十 nm の中空の殻（シェル）の構造を言う。

(2) **HAADF イメージ**：高角度散乱暗視野（走査透過電子顕微鏡）法、電子線を試料に走査し透過した電子のうち、高角度に散乱した電子を検出したものであり、重い元素は明るいイメージになる。

(3) **電子エネルギー損失分光スペクトル (EELS)**：電子線が試料を透過する際に原子との相互作用により失うエネルギーを測定するものであり、構成元素によって特異なスペクトルが得られる。

### 【論文情報】

Non-nitrogen doped and non-metal oxygen reduction electrocatalysts based on carbon nanotubes: mechanism and origin of ORR activity

Keiko Waki, Raymond A. Wong, Haryo S. Oktaviano, Takuya Fujio, Takuro Nagai, Koji Kimoto and Koichi Yamada, *Energy Environ. Sci.*, 2014, Advance Article

DOI: 10.1039/C3EE43743D

### 【問い合わせ先】

東京工業大学 大学院総合理工学研究科創造エネルギー専攻 脇慶子准教授

Email: waki.k.aa@m.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5217

FAX: 045-924-5217