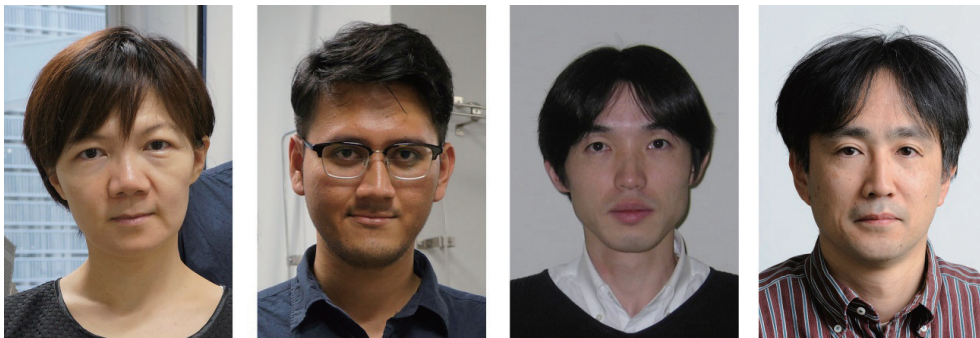


多層カーボンナノチューブの高い触媒活性を発見 ～欠陥構造を導入し金属や窒素添加なしで炭素系触媒を実現～

東京工業大学大学院総合理工学研究科 脇 慶子, Haryo S. Oktaviano
 物質・材料研究機構 (NIMS) 長井 拓郎, 木本 浩司



(左から) 東京工業大学大学院総合理工学研究科 脇 慶子, Haryo S. Oktaviano 物質・材料研究機構 長井 拓郎, 木本 浩司



要旨

現在、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。これまで、カーボンに金属や窒素を添加した触媒などの研究が報告されてきたが、触媒活性のメカニズムはまだ解明がなされていない。東京工業大学脇研究室は、金属酸化物微粒子の触媒活性を利用して多層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、この物質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。この触媒活性の由来を明らかにするためには、電子線損傷を抑えた高分解能電子顕微鏡観察が必要である。そこで、NIMS 微細構造解析プラットフォームにおいて、この物質の低加速収差補正透過型電子顕微鏡観察を実施した。これにより、欠陥構造導入後の多層カーボンナノチューブに残存する金属不純物は皆無であり、この物質が示す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が明らかになった。導入した欠陥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。本成果は英国科学誌「エネルギーと環境の科学 (Energy and Environmental Science)」[1]に掲載された。



1. 緒言

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 [2] 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 [3] では、炭素細孔に固定された鉄-窒素 (Fe-N₄) 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 [4] 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して報告された [5]。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

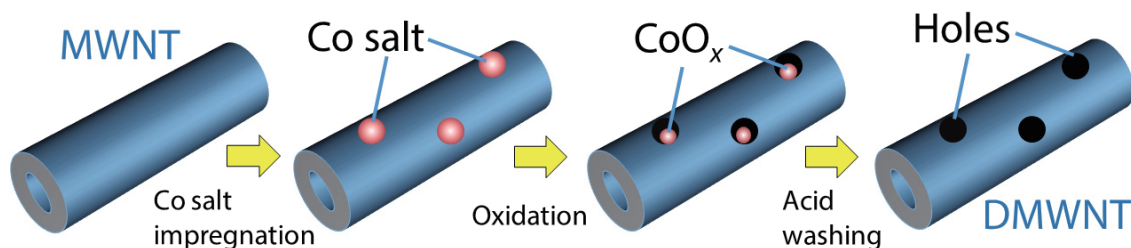


図1 欠陥形成プロセスの模式図

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。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。



2. 実験方法と結果

原料は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）」を用いた。酸化物微粒子の触媒活性を用いて、この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欠陥構造を形成した（図1）。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で除去し、欠陥制御された多層カーボンナノチューブ（DMWNT）を得た。

一般的に、カーボンナノチューブ等のカーボンナノ材料は、透過型電子顕微鏡観察において入射電子が試料中の炭素原子を直接叩き出すノックオンダメージを受けやすい。また、欠陥領域においてはこの影響がさらに大きいと予想される。

ノックオンダメージを抑制するには加速電圧を下げ入射電子線の速度を下げるのが有効な方法であるが、低加速電圧化により電子線波長が増加するため、電子顕微鏡像の空間分解能は低下する。そこで物質・材料研究機構に設置された単原子分析電子顕微鏡（図2）を用いて加速電圧 80kV において球面収差補正装置により対物レンズの球面収差を補正し電子顕微鏡観察を実施した。

酸化コバルト触媒を酸性溶液で除去した多層カーボンナノチューブ（DMWNT）の収差補正 TEM 像では、白い矢印で示された領域に導入された欠陥が確認できる（図3（a））。この像では顕著なコントラストの変化はみられないが、走査透過電子顕微鏡法（STEM）を用いた高角度散乱暗視野（HAADF）像では、わずかではあるが、黄色い矢印で示された位置に白く強い強度をもつ微粒子の存在

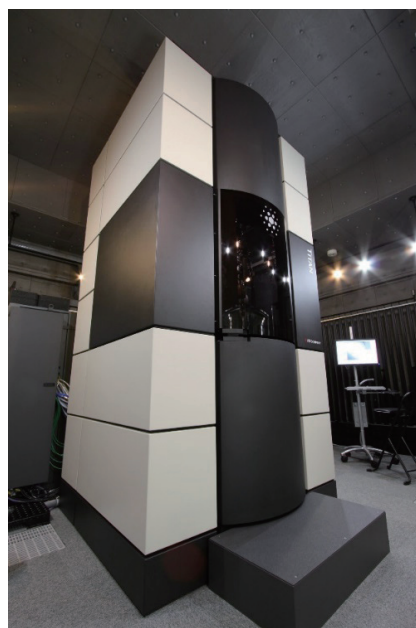


図2 単原子分析電子顕微鏡（FEI Titan Cubed）

が確認できる（図3（b））。HAADF-STEM 像の像強度は原子番号のおおよそ二乗に比例し、重い元素が選択的に観察されることから、この微粒子の強い像強度は、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の金属元素（鉄、コバルト）に起因すると思われる。また、この不純物の領域に電子プローブを走査して計測した電子エネルギー損失分光（EELS）スペクトルにおいて酸素が確認されたことから、この微粒子はこれらの金属元素の酸化物であると考えられる。

また、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4（a））。1.85mg/cm² 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/cm² 以上の最大出力が得られた（図4（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。

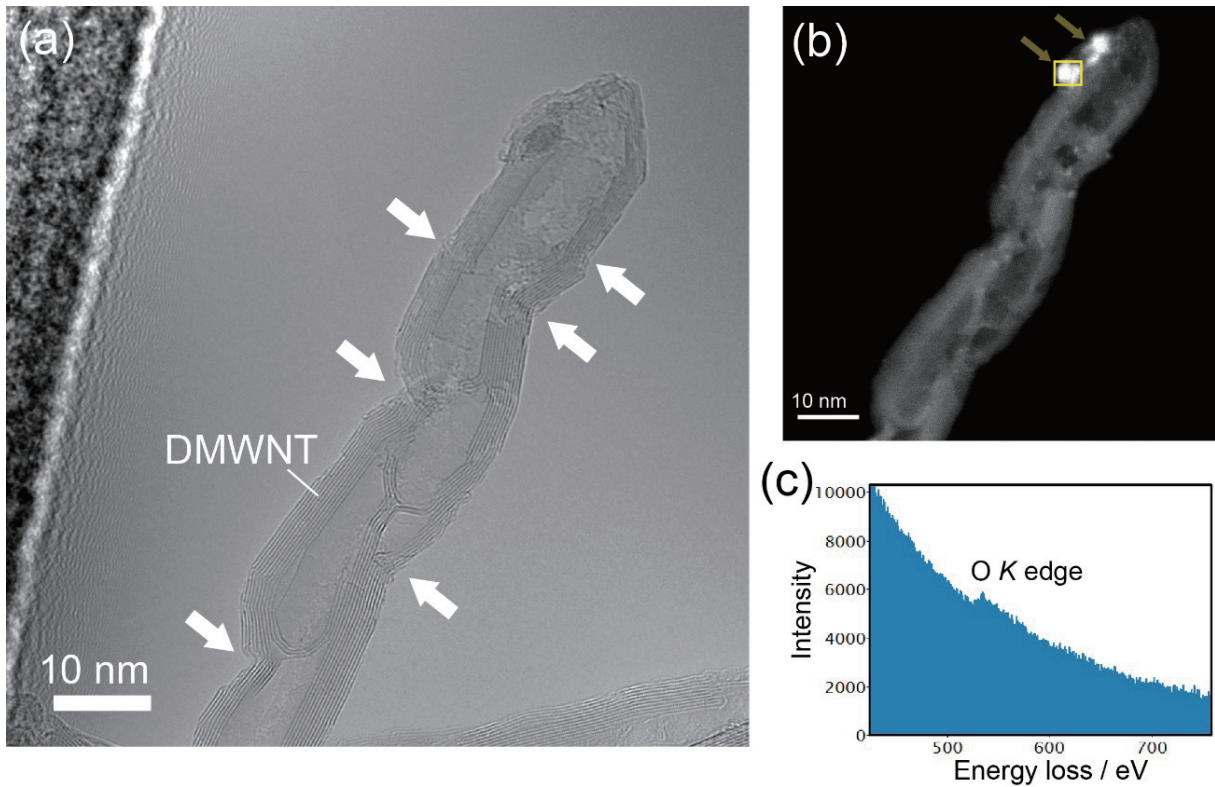


図3 酸処理後の多層カーボンナノチューブ (DMWNT) の (a) 低加速収差補正 TEM 像および (b) 低加速収差補正 HAADF-STEM 像. 白い矢印は導入された欠陥, 黄色い矢印は残存する微量の不純物を示す. (c) 不純物が存在する矩形領域に電子プローブを走査して計測した EELS スペクトル.

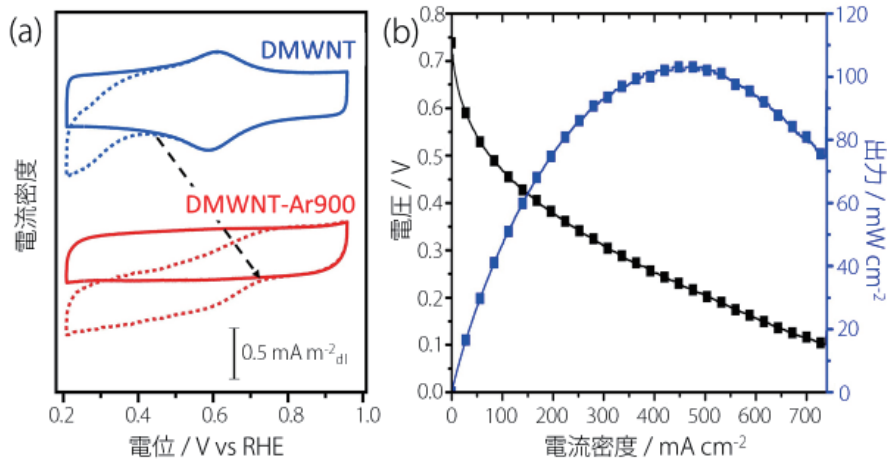


図4 (a) CV 測定の結果 (b) 燃料電池セルの発電特性

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 ICP 質量分析法により測定した結果、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 に減少したにも拘らず、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考えられる。

図5 (a) に酸素官能基を除去し触媒活性を評価した後の多層カーボンナノチューブ (DMWNT-Ar900) の収差補正 TEM 像を示す。図5(b)はこの領域を含むナノチューブ全体の HAADF-STEM 像である。この像において強い像

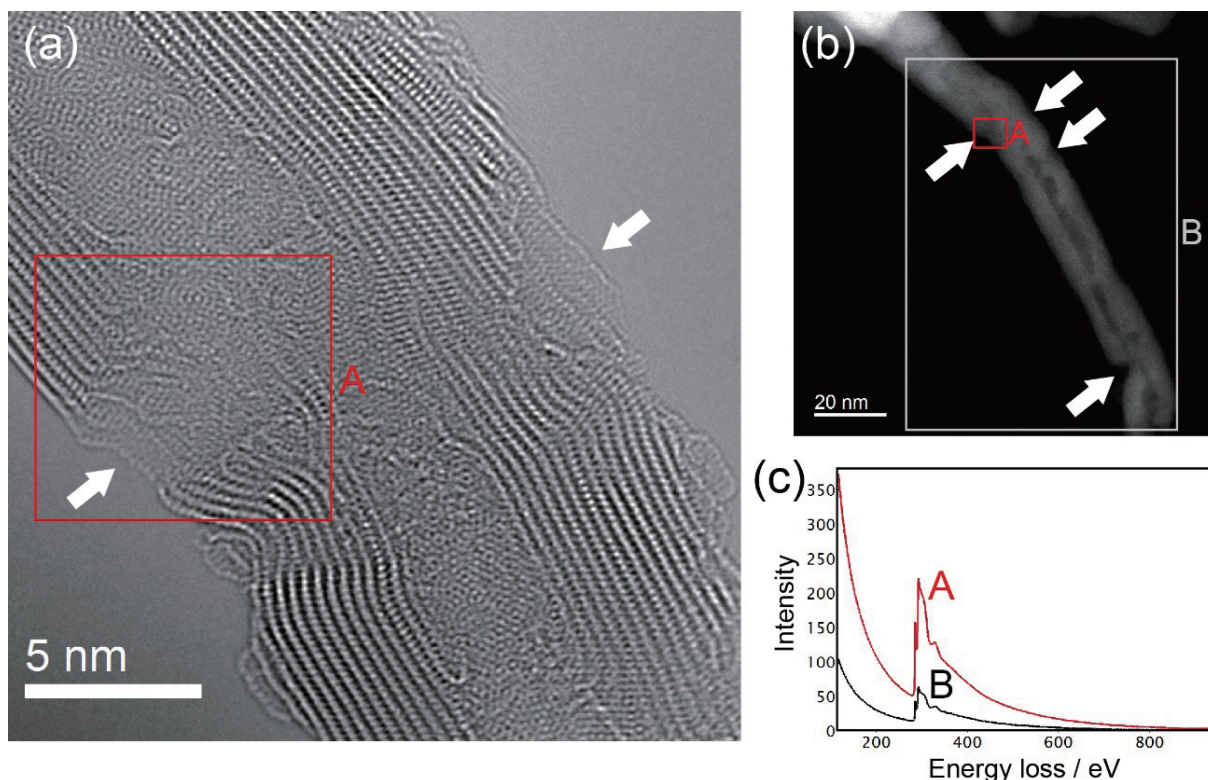


図5 酸素官能基を除去し触媒活性を評価した後の多層カーボンナノチューブ (DMWNT-Ar900) の (a) 低加速収差補正 TEM 像および (b) 低加速収差補正 HAADF-STEM 像. 白い矢印は導入された欠陥を示す. (c) 欠陥領域 (A) およびナノチューブ全体 (B) に電子プローブを走査して計測した EELS スペクトル.

強度を示す微粒子の存在は確認できず、残存する金属不純物は皆無であることが明らかになった。さらに EELS 計測により欠陥領域 (A) およびナノチューブ全体 (B) で酸素は検出されず、高い触媒活性を示す DMWNT-Ar900 は純粋な炭素物質であることが確認された。

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程度の活性が得られ、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。



3. 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。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。また、原料となる多層カーボンナノチューブ

の製造コストは 1 万円 /kg 程度と言われており、貴金属の 1/100 以下である。この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、この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が期待できる。



4. 謝辞

本研究は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業、科学技術振興機構・低炭素社会戦略センターおよび昭和電工 (株) の支援・協力を受けて行われた。



5. 参考文献

- [1] K. Waki, R. A. Wong, H. S. Oktaviano, T. Fujio, T. Nagai, K. Kimoto, K. Yamada, *Energy Environ. Sci.* 7, 1950-1958 (2014).

- [2] R. Bashyam, P. Zelenay, Nature **443**, 63-66 (2006).
[3] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, Science **324**, 71-74 (2009).
[4] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Science **323**, 760-764 (2009).

- [5] Y. Li, W. Zhou, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, F. Wei, J.-C. Idrobo, S. J. Pennycook, H. Dai, Nat. Nanotechnol. **7**, 394-400 (2012).

(物質・材料研究機構 長井 拓郎)



【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム

物質・材料研究機構

☎ 029-859-2139

E-mail nmcp@nims.go.jp

ホームページ

<http://www.nims.go.jp/nmcp/>