

菅原義之研究室

多孔質金属ドーパ炭素材料の開発及びその電気化学反応における触媒活性の評価

化石燃料の使用による環境負荷が増加し、世界人口の増加に伴う持続可能な発展を困難にしていることから、再生可能エネルギー源の開発は緊急性の高い課題である。水分解や燃料電池などにおいて、電極触媒によるエネルギー変換および貯蔵システムは、再生可能エネルギーの生成において最も有望な技術と見なされている。しかしながら、これらのシステムにおいて中心的な役割を果たす水素発生反応 (HER)、酸素発生反応 (OER)、および酸素還元反応 (ORR) における反応速度の遅さが、実用化への大きな障壁となっている。貴金属を基盤とする電極触媒は優れた電気触媒活性を示すものの、その高コストおよび化学的安定性の低さが広範な応用を制限している。このような背景から、前述の反応に対して高効率かつ地球上に豊富に存在する元素を基盤とした電極触媒の開発が近年活発に進められている。

金属 (M) ナノ粒子を担持した炭素複合材料は、金属の高い電気触媒活性と炭素材料の優れた安定性および導電性を活用できることから、電気触媒において極めて有望な材料の一つとして注目されている。特に、炭素の構造と炭素担体上に固定される金属種を変更することで、酸素還元反応、酸素発生反応、および水素発生反応など、種々の電極触媒反応に広範に応用可能である点を特徴としている[1, 2]。

(1) 多孔質窒素・金属ドーパ炭素材料の開発及び酸素還元反応における触媒活性の評価[3]

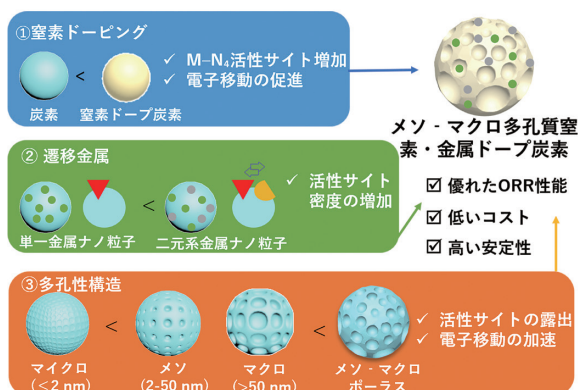


図1 多孔質窒素・金属ドーパ炭素材料の特徴。

酸素還元反応は、プロトン交換膜燃料電池や金属空気電池を含むエネルギーシステムにおいて極めて重要な役割を果たしている。しかしながら、ORRの反応速度の遅さと高い過電圧が課題になる。性能を向上させるためには、炭素への窒素ドーピングによる電子構造の制御を通じて電子移動が促進されるだけでなく、ORRに有効なM-N₄活性

サイトも増加させることができる。また、活性サイトの密度の増加により、二元系金属ナノ粒子を担持した炭素複合材料は単一金属ナノ粒子と比較して優れた性能を示すことが実証されている。さらに、階層的メソ・マクロ多孔性構造を構築することにより、メソ細孔は活性サイトの露出に寄与し、一方でマクロ細孔は物質移動の促進に寄与することが期待できる (図1)。

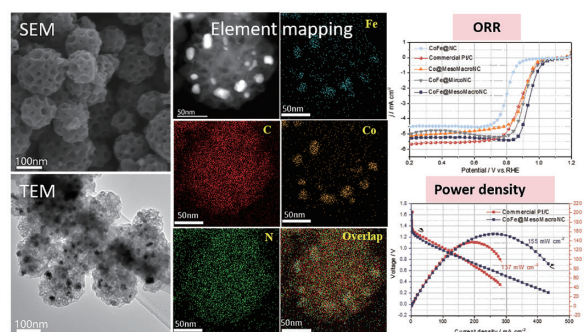


図2 メソ・マクロ多孔質窒素・鉄-コバルトドーパ炭素材料の構造及び電気化学性能。

本研究では、窒素を含むドーパミン、2種類のテンプレート高分子と鉄イオンとコバルトイオンの自己組織化に続く焼成プロセスによって、階層的構造を有するメソ・マクロ多孔質窒素・鉄-コバルトドーパ炭素材料の合成に成功した (図2)。得られたメソ・マクロ多孔質窒素多孔質窒素・鉄-コバルトドーパ炭素材料は、階層的な多孔構造を有しており、二元系CoFe豊富なナノ粒子の活性サイトが良好に露出し、電子移動も加速されることで、優れたORR性能を示した。その結果、得られたメソ・マクロ多孔質窒素・鉄-コバルトドーパ炭素材料は、アルカリ性および酸性媒体において、それぞれ0.943 V *vs.* RHE および0.811 V *vs.* RHEの半波電位を達成した。特に塩基性電解質中におけるメソ・マクロ多孔質窒素・鉄-コバルトドーパ炭素材料のORR性能は、これまでに報告された触媒の中でも最も高効率なものの一つと位置付けられる。さらに、この触媒を用いた亜鉛-空気電池は、貴金属のPt/C触媒 (137 mW cm⁻²) と比較して、高い出力密度 (155 mW cm⁻²) 及び優れた安定性を示した (図2)。

(2) 超微細CoFe合金ナノ粒子ドーパ高規則メソポーラス炭素薄膜の合成及びその酸素発生反応における触媒活性の評価[4]

酸素発生反応 (OER) は、水の電気分解および再充電可能な金属-空気電池における主要な反応である。しかしながら、OERは複雑な四電子反応動力学を持つため、高い過電圧を必要とする。

近年、さまざまな炭素系材料が、酸素発生反応に対する

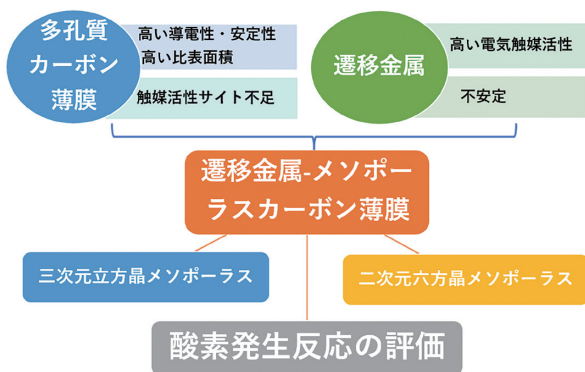


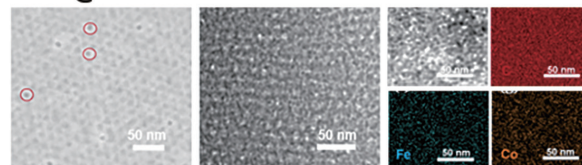
図3 CoFe合金ナノ粒子ドープ高規則メソポーラス炭素薄膜の特徴.

安定かつ高効率な電極触媒として開発されている。炭素材料の中でも、メソポーラス炭素薄膜は、高い比表面積、界面効果の強化、構造の均一性、および柔軟性といった特有の特性を有しているため、触媒反応、センシング、分離システム、およびエネルギー貯蔵といった幅広い分野において注目を集めている。しかしながら、純粋なメソポーラス炭素薄膜は、触媒活性サイトが不足しているため、一般的に電気化学的性能が低いという課題がある。この問題を解決するために、窒素、金属、硫黄などのヘテロ元素をこれらの炭素薄膜に導入し、触媒活性を向上させる試みがなされてきた。さらに、現時点において、メソポーラス炭素薄膜のメソ細孔構造がOER性能に及ぼす影響についての報告は存在していない(図3)。

本研究では、トリブロック共重合体Pluronic P123をソフトテンプレートとして、レゾール樹脂を炭素前駆体として用い、ディップコーティング法と窒素雰囲気下での高温焼成により、超微細な二元CoFeナノ粒子を担持した高規則メソポーラス炭素薄膜を合成した。さらに、ソフトテンプレートの添加量を調整するだけで、二次元(2D)六方晶($P6mm$)および三次元(3D)立方晶($Fm3m$)という2種類の異なるメソポーラス構造を得ることができた(図4)。高度に秩序化されたメソポーラス構造により、二元系CoFeナノ粒子を触媒活性サイトとして十分な露出と電子移動の促進が実現され、酸素発生反応に対して優れた触媒活性を示した。さらに、これら2種類のメソポーラス炭素薄膜の比較により、CoFe二元系ナ

ノ粒子を担持した三次元立方晶構造のメソポーラス炭素薄膜(CoFe@CubicMCF)は、二次元六方晶構造のもの(CoFe@2DHexagonalMCF)よりも優れたOER性能を示すことが明らかとなった。この性能向上の主な要因は、立方構造を有するメソポーラス炭素薄膜において電気化学的表面積が拡大し、それに伴って電気化学的に活性サイトが増加したことによると考えられた。その結果、 10 mA cm^{-2} の電流密度において366 mVという低い過電圧(η_{10})を達成し、同条件下での二次元六方晶メソポーラス炭素薄膜(386 mV)を上回る性能を発揮した(図4)。

CoFe@CubicMCF



CoFe@2DHexagonalMCF

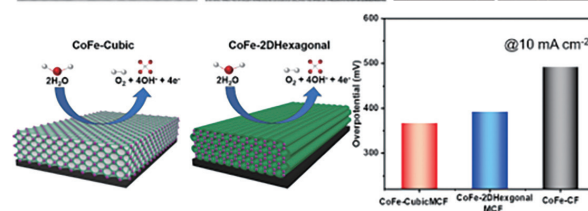
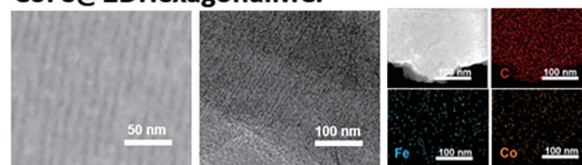


図4 CoFe合金ナノ粒子ドープメソポーラス炭素薄膜の構造及び酸素発生反応における性能.

参考文献

- [1] J. Zhu, X. F. Lu, D. Luan, X. W. Lou. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202408846.
- [2] Y. Wang, X. Cui, L. Peng, L. Li, J. Qiao, H. Huang, J. Shi. *Adv. Mater.* 2021, 33, 2100997.
- [3] Y. Li, Y. Guo, N. Ebato, Y. Yamauchi, Y. Sugahara. *ACS Electrochem.* 2025, 1, 407-418.
- [4] Y. Zhou, Y. Guo, Y. Yamauchi, Y. Sugahara. *ACS Appl. Nano Mater.* 2024, 7, 25360-25368.

著書・論文

Z. Zhang, Z. Zheng, N. Ma, E. Picheau, N. Sakai, Y. Sugahara, T. Sasaki, R. Ma Composition tuning and heterostructure construction of Fe-doped Co-Ni hydroxide nanosheets for boosting oxygen electrocatalysis in rechargeable Zn-air batteries Chem. Eng. J., 509, (2025) 161248
Y. Li, Y. Guo, N. Ebato, Y. Yamauchi, Y. Sugahara Hierarchically meso-macroporous N-doped carbon embedded with CoFe-based composite for the oxygen reduction reaction ACS Electrochem., 1, (2024) 407-418
Y. Zhou, Y. Guo, Y. Yamauchi, Y. Sugahara Ultrafine CoFe alloy nanoparticles confined in highly ordered mesoporous carbon films as catalysts for the oxygen evolution reaction ACS Appl. Nano Mater., 7, (2024) 25360-25368
Y. Guo, Z. Chen, D. Jiang, Y. Li, W. Zhang, K. Kozumi, Y. Kang, Y. Yamauchi, Y. Sugahara Evolution of CuCoFe Prussian blue analogues with open nanoframe architectures for enhanced capacitive deionization Chem. Eng. J., 495, (2024) 153714
S. Takayanagi, Y. Sugahara, R. Guégan Enhanced electrochemical performances of heterostructures based on the colloidal association of graphene oxide and titanium disulfide nanosheets Langmuir, 40, (2024) 18346-18356

講演・発表

Double-layered nanosheets: their preparation, lateral size fractionation, and their application to a pH-responsive material 10 th International Congress on Ceramics, 2024. 7. 16, 一般
Octahedral molybdenum cluster complex-graphene oxide nanosheet nanocomposite material for enhanced photoinactivation of bacteria CMCEE14 14 th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy, 2024. 8. 21, 招待講演
Preparation of highly efficient electrocatalysts from iron-doped polymeric precursors via pyrolysis or electrochemical oxidation CMCEE14 14 th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy, 2024. 8. 21, 招待講演
高度秩序化メソポーラス炭素フィルム内包封された超微細双金属ナノ粒子による酸素放出反応 日本セラミックス協会 第40回関東支部研究発表会, 2024. 9. 3, 一般
異なる窒素源を用いた高压メタセシス反応によるLaWN ₃ の合成 日本セラミックス協会 第40回関東支部研究発表会, 2024. 9. 3, 一般
Hierarchically Meso-Macroporous N-doped Carbon Embedded with CoFe-based Composite for the Oxygen Reduction Reaction 日本セラミックス協会 第40回関東支部研究発表会, 2024. 9. 3, 一般
高度秩序化メソポーラス炭素フィルム内包封された超微細双金属ナノ粒子による酸素放出反応 日本セラミックス協会 第40回関東支部研究発表会, 2024. 9. 3, 一般
Evolution of CuCoFe prussian blue analogues with open nanoframe architectures for enhanced electrochemical capacitive deionization PRiME2024, 2024. 10. 7, 一般
Bimetallic Cofe nanoparticles embedded in hierarchically meso-macroporous N-doped carbon nanospheres as electrocatalyst for excellent oxygen reduction reaction PRiME2024, 2024. 10. 7, 一般
Preparation of semi-homogeneous catalyst using single and double-layered hexaniobate and porphyrins The 38th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2024. 11. 1, 一般
Construction of Fe-doped boron nitride as electrocatalyst for oxygen reduction reaction The 38th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2024. 11. 1, 一般
Composite of graphene and core-shell MOF derived cobalt-embedded hierarchical porous carbon for supercapacitor The 38th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2024. 11. 1, 一般
Evolution of CuCoFe prussian blue analogues with open nanoframe architectures for enhanced capacitive deionization The 38th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2024. 11. 1, 一般
Preparation of Janus nanosheets with one side modified with poly(methyl methacrylate) chains and theirs evaluation 日本セラミックス協会 第63回セラミックス基礎科学討論会, 2024. 1. 9, 一般

Preparation of porous 3D structures by mist deposition method using layered hexaniobate-based nanosheets dispersion
日本セラミックス協会 第63回セラミックス基礎科学討論会, 2024. 1. 9, 一般

Preparation of hollow $\text{Ni}(\text{OH})_2$ on the nickel substrate by using KNiF_3 as a selfsacrificing template
日本セラミックス協会 第63回セラミックス基礎科学討論会, 2024. 1. 9, 一般