## Accounts of Materials & Surface Research

## Surface catalytic activity of carbon alloys

Takafumi Ishii, Jun-ichi Ozaki\*

International Research and Education Center for Element Science, Faculty of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan jozaki@gunma-u.ac.jp

Oxygen reduction reaction (ORR) is a cathode reaction in Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC). It is usually promoted by platinum based catalysts; however, the amount of platinum catalyst required for cathode is greater compared to that required for anode. This is recognized as an issue for commercialization of PEFC due to a high cost of platinum. Carbon cathode catalysts attract attentions to solve the above issue. We have developed carbon alloy catalysts, nanoshell-containing carbons (NSCCs) and the doped carbons simultaneously with nitrogen and boron. The study of NSCC convinced us an importance of carbon structure in promoting ORR. The surface of the NS with higher ORR activity was found to have rough surfaces formed by corrugated graphitic layers, which made us to postulate the corrugated graphitic layer is responsible for ORR activity. This idea is supported by the carbons with similar surface structures prepared from nano

diamonds. We claim that two factors are important for enhancing the activity of carbon alloy catalysts in the ORR: the formation of a nanoshell structure (including corrugated graphitic layer) and doping with hetero atoms such as boron and nitrogen. Herein, we introduce some strategy toward enhancing the activity and discuss about the findings for active sites formed in carbon alloy catalysts.



#### Keyword: carbon alloy, catalyst, oxygen reduction reaction, PEFC

Takafumi Ishii received Ph.D. degree in 2014 from Tohoku University (Sendai, Japan) and received "A Research Encouragement Award of Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials" while being Ph.D. student. After taking a degree, he was employed as an assistant professor at Gunma University. His research fields are surface chemistry of carbon materials, nano carbons and carbon catalysts.

Jun-ichi Ozaki is the Director of the International Research and Education Center for Element Science, Faculty of Science and Technology, Gunma University. He received his Ph.D. from Tohoku University in 1990. His research involves chemistry of carbonization and physicochemical and electrochemical properties of carbon materials. Much of the research is focused on the development of functional carbon materials that enable to produce, store and utilize hydrogen. His dream of research is to achieve a society with less carbon dioxide emission by using carbon materials. He was a visiting professor of Tokyo Institute of Technology (2008–2010) and Kyushu University (2013). He

is the President of the Carbon Society of Japan and the chairman of sub-division A of 117th Committee of Japan Society for the Promotion of Science (JSPS). He received the Academic Prize of the Carbon Society of Japan (2008) and the Commendation for Science and Technology by the Minister of Education, Culture, Sports, Science and Technology (2012).





### カーボンアロイの表面触媒活性

#### 石井孝文, 尾崎純一

#### 群馬大学大学院理工学府 元素科学国際教育研究センター

#### 1. はじめに

カーボンアロイとは, 1997年に文部省科研 費特定領域研究のプロジェクト名として考 案された名称である.具体的には,「カーボン 原子の集合体を主体とした多成分系からな り,それらの構成単位間に物理的・化学的な 相互作用を有する材料.ただし,異なる混成 軌道を有する炭素は異なる成分と考える」と 定義されている<sup>1,2</sup>.カーボンアロイは,その 構造中に異質性(heterogeneity)を含むカーボ ン材料であり,その結果として,他のカーボ ン材料には見られない特異な性質を示す.特 に,触媒特性を示すカーボンアロイをカーボ ンアロイ触媒という<sup>3</sup>.

2014 年に、トヨタから燃料電池自動車 MIRAI<sup>4</sup>が市場投入され、また、2020 年東京 オリンピックを睨んだインフラ整備も進め られる模様であり、今後さらなる燃料電池車 普及が期待される.しかしながら、現行の燃 料電池のカソード触媒には白金が大量に使 用されており、低白金化もしくは脱白金技術 の開発が課題となっている.我々は脱白金化 のひとつとしてカーボンアロイ触媒の開発



**Figure 1**. Carbon alloy catalyst for polymer electrolyte fuel cell.

Acc. Mater. Surf. Res. 2018, Vol.3 (No.2), 74-81.

を進めており,2017年には、日清紡ホールデ ィングス株式会社から非白金触媒としては 世界初の実用化が達成された(Figure 1)<sup>5</sup>.

燃料電池カソード触媒への応用を目指し たカーボンアロイ触媒には、ナノシェル構造 を有するカーボン(nanoshell-containing carbon, NSCC) 6と窒素とホウ素をドープした BN ド ープカーボン 7 がある. これらのカーボンア ロイ触媒は, 異種元素をカーボン材料の原料 有機化合物に混合し、炭素化することで調製 される.この炭素化過程で,触媒活性をもた らす異種元素や化学構造が炭素構造中に組 み込まれるのである. カーボンアロイ触媒の 高性能化を達成するためには、その構造の理 解と制御が必要不可欠である.本稿では、カ ーボンアロイ触媒である NSCC, BN ドープ カーボン, さらに, 最新研究動向として多成 分系カーボンアロイ触媒について紹介し,カ ーボンアロイ触媒の構造と活性に関して論 じる.

# 2. カーボンアロイ触媒の構造と酸素還元活性 2.1. NSCC 触媒<sup>8,9</sup>

NSCC とは 20-50 nm の炭素網面が球殻状 に積層したナノシェルカーボンを含有する カーボンアロイである(Figure 2). 難黒鉛化性 炭素を与えるポリマー(フェノール-ホルム



**Figure 2**. (a) TEM image and (b) structural model of nanoshell carbon.

アルデヒド樹脂,ポリフルフリルアルコール など)と遷移金属錯体(鉄、コバルト、ニッケ ルを含むフタロシアニン錯体など)の混合物 を炭素化(800~1000 ℃程度)することでNSCC が得られる.NSCC は燃料電池のカソード反 応である酸素還元反応(ORR)に対し活性を示 す. その ORR 活性はナノシェルの発達程度 に依存する. Figure 3 に X 線回折(XRD)測定 より算出したナノシェルの発達程度である fsharp<sup>8</sup>とその ORR 活性の関係を示す. ORR 活 性はfsharpの増大とともに増加するが、過度の 発達は逆に活性低下をもたらす. 透過型電子 顕微鏡(TEM)像より、fsharpの大きい、低活性試 料は非常になめらかなナノシェル表面を有 する.一方,高活性試料に含まれるナノシェ ル表面には, Figure 4 に示されるエッジや湾



**Figure 3**. A correlation between the degree of nanoshell structure development in NSCCs ( $f_{\text{sharp}}$ ) and ORR activities ( $E_{o_2}$ ), including the effect of nitrogen doping on the activity.



**Figure 4**. A structural image of the surface of NSCC.

Acc. Mater. Surf. Res. 2018, Vol.3 (No.2), 74-81.

曲した網面等の炭素構造の"乱れ"が見られた. 我々はこのナノシェル表面に形成された構造欠陥が ORR 活性発現に関与していると考えている.

NSCC の炭素構造の"乱れ"と ORR 活性の 関係を検証するため,モデル物質を用いた検 討を行った<sup>10,11</sup>.そのひとつとして,炭素前 駆体にナノカーボンを添加することで積層 構造に乱れの導入された試料を調製し,その ORR 活性を検討した.ナノカーボンを添加す ることで,炭素構造中に"乱れ"が導入され, ORR 活性が向上することが分かった<sup>10</sup>.ナノ ダイヤモンド(ND)の熱処理によって調製さ



**Figure 5**. TEM images of onion like carbons prepared at several heat-treatment temperatures. ND indicates a pristine nano diamond sample. ND1400, ND1600 and ND2000 indicate the onion like carbons obtained by the heat treatment at 1400, 1600 and 2000 °C, respectively.



Figure 6. ORR voltammograms of onion like carbons in an  $O_2$  saturated 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution.

れるオニオン状カーボンは,熱処理温度を変 えることでその構造を制御できる.熱処理温 度の異なるオニオン状カーボンの TEM 観察 結果を Figure 5 に,ORR ボルタモグラムを Figure 6 にそれぞれ示す.1400 ℃ で熱処理 した試料(ND1400)の炭素構造には"乱れ"が 多数確認され,その ORR 活性は他のオニオ ン状カーボン試料よりも高いことが分かっ た<sup>11</sup>.これらのモデル物質を用いた検討から, 炭素構造中のサブナノメートルオーダーの "乱れ"がカーボン系触媒の ORR 活性発現に 寄与していると推察される.

#### 2.2. 窒素・ホウ素ドープカーボン触媒 7

カーボン材料への窒素を導入が, 種々の触 媒反応に対し有効であることが報告されて いる<sup>12,13</sup>. Figure 3 示したように, NSCC の ORR 活性もNドープにより増加する<sup>8</sup>. 窒素 は、炭素よりも1個多い価電子を持つ15族 元素であり、ホウ素は、炭素よりも1個少な い価電子を持つ 13 族元素である. これらの 元素が14族元素に組み込まれたとき、それ ぞれ正反対の作用をもたらすと推定される. ところが, カーボン材料にホウ素と窒素を同 時に組み込んだBNドープカーボン(Figure 7) の ORR 活性は、それぞれの元素を単独でド ープした時に比べ、さらに増加するのである <sup>7</sup>. B や N の導入により炭素結晶子サイズの 低下することが、X線回折より求めた炭素六 角網面サイズ分布より示されている.この事 実はドープされたカーボン材料にはエッジ



**Figure 7**. A molecular structure model of BN doped carbon.

や非平面構造といった乱れ多く形成されていることを意味している. BN ドープカーボンについても、NSCC と同様に乱れが活性に関与していると考えられる.

#### 3. 多成分系カーボンアロイ触媒

カーボンアロイ触媒として,NSCC 並びに BN ドープカーボンを紹介した.ナノシェル 構造形成およびホウ素や窒素などの異種元 素のドープ,そして,炭素構造への乱れの導 入が,カーボンアロイ触媒の高活性化に有用 であることが分かっている.この観点から, ナノシェル構造,異種元素,炭素構造の乱れ という三成分をカーボンアロイの構造に導 入することで,カーボンアロイ触媒の性能向 上が期待される.本節ではそのような試みの 一例として多成分系カーボンアロイ触媒の 開発に関して紹介する.

#### 3.1. BN ドープ NSCC<sup>14</sup>

NSCC 原料にホウ素源として BF<sub>3</sub>-MeOH, 窒素源としてメラミンを添加し,熱処理する ことで BN ドープ NSCC(BN-NSCC)を調製し た. XPS 分析から, BN-NSCC に B-N 結合成 分の存在が確認された(Figure 8). TEM 観察 と Raman 分光分析より BN-NSCC には炭素構 造の乱れが多く導入されていることが確認 された. 電気化学的評価結果を Figure 9 に示 す. BN ドープによって ORR 活性が増加した だけでなく,反応電子数も増加したことが分 かる(Figure 9a,b). Figure 9c に示すように, BN-NSCC は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 還元活性を示し,これによ



**Figure 8**. XPS spectra of the (a) N 1s and (b) B 1s regions of BN-NSCC.



**Figure 9**. The results of electrochemical measurements for BN-NSCC (red lines) and NSCC (black lines): (a) ORR voltammograms of potential vs. calculated kinetic current density  $i_k$  obtained in O<sub>2</sub> saturated 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution. (b) The dependence of the number of participating electrons, n, on the catalyst loading. (c) Linar-sweep voltammograms for NSCC and BN-NSCC in aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (d) Tafel plots derived from  $i_k$ .

って反応電子数の増加を説明できる. ORR 素 過程は直接 4 電子反応と 2+2 電子反応(逐次 4 電子反応)に大別される. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>還元活性が高 いほど, 2+2 電子反応は進行しやすくなり, 結果として,反応電子数の増加を招いたと考 えられる. Figure 9d に ORR ボルタモグラム の Tafel プロットを示す. BN-NSCC と NSCC の Tafel 勾配はそれぞれ 49 と 99 mV decade<sup>-1</sup> であった. Tafel 勾配から ORR 素過程の律速 段階を推察できる <sup>15-17</sup>.以下の反応式で示す ように, ORR 素過程は,まず活性サイトへの 酸素吸着(r1)からはじまり,電荷移動反応(r2), O<sub>2</sub>の活性化過程(r3)と進行していく <sup>15</sup>. Tafel 勾配が~120 mV decade<sup>-1</sup>の場合(r2)が律速であ

- $O_2 \rightarrow O_2 (ads)$  (r1)
- $O_2 (ads) + e^- \rightarrow (O_2^-)$  (r2)
- $(O_2^{-}) \rightarrow [O_2^{-}] \tag{r3}$

り,~60 mV decade<sup>-1</sup>の場合(r3)が律速となる. BN ドープによって Tafel 勾配が 99 から 49 mV decade<sup>-1</sup>に変化した.これは,(r2)の電荷 移動反応が加速され,律速段階が素過程後段 の(r3)になったためと考えることができる. つまり,NSCC への BN ドープによって,電 荷移動反応速度が増加し,その結果,ORR 活 性が増加したのである.このような触媒特性 の変化は,BN ドープによる炭素構造の乱れ の導入に加え,BとNを含む化学構造が触媒 活性発現に寄与していると推察される.

#### 3.2. 金属二元系 NSCC<sup>18</sup>

金属種を添加した炭素前駆体ポリマーを 炭素化することにより多様なカーボンアロ イ触媒が得られる.Feを添加した場合には, ナノシェル構造を有するカーボンアロイ (NSCC)が得られ,Cuを添加した場合には, ナノシェル構造を与えない<sup>19</sup>が高い窒素含有 量をもつカーボンアロイ触媒が得られる.こ のように、金属種によって炭素化過程に与え る影響は大きく異なる.それら異なる効果を 持つ金属種を炭素前駆体ポリマーに添加す ることで、今までにないカーボンアロイ触媒 を得る可能性がある.本項では、ナノシェル 構造と高い窒素含有量をあわせもつ、金属二 元系 NSCC 触媒について紹介する.

フェノール樹脂と Fe フタロシアニン, Cu フタロシアニンを混合し, 炭素化することで FeCu 二元系カーボンアロイ触媒を得た.それ ぞれの金属種が, カーボンアロイ触媒の構 造・組成に与える影響を評価するために, Fe 対する Cu の添加割合を変えた試料を調製し た. Figure 10 に試料の ORR ボルタモグラム を示す. 前駆体に添加した金属種によって, 試料の ORR 活性は異なることが分かる. Fe と Cu を添加して調製した試料(Fe+Cu)は, Fe または Cu のみを添加した試料(Fe, Cu)より も高い活性を示した. このことは, Fe と Cu を添加して炭素化することで, 相乗的に活性 が向上したことを意味する.

Cu の添加が触媒の炭素構造や組成に与え る影響を XPS, XRD を用いて評価した. 各試 料の XPS 測定結果から求めた窒素量(N/C)を Figure 11 に示す. Cu の添加量に比例して N/C が増加していることが分かる. これは Cu が 炭素構造中への窒素の導入量増加に寄与し ていることを示している. 同図に Cu 添加に よるナノシェル構造の発達度合(*f*<sub>sharp</sub>)の変化 を示す. Cu の添加量の増加に伴って *f*<sub>sharp</sub> が 減少しており, Cu の存在がナノシェルの発達 を抑制していることが分かる.

前述したように,カーボンアロイ触媒の ORR 活性には,窒素量とナノシェルの発達程 度(*f*shap)が重要である. Cu の添加は,得られ るカーボンアロイ触媒の組成・構造に対して "窒素量の増加"と"ナノシェル形成の抑制" という2つの異なる効果を与えることが分か った.触媒反応の速度論的解析結果から,"窒 素量の増加"は ORR 素過程における O<sub>2</sub> 活性

Acc. Mater. Surf. Res. 2018, Vol.3 (No.2), 74-81.

化過程(r3)の速度増加をもたらすこと,"ナノ シェル形成抑制"は電荷移動反応(r2)の速度 低下を招くことが分かった.FeCu二元系カー ボンアロイの相乗的活性は,この相反する効 果の掛け合わせによってもたらされたもの である.

このように、炭素化への影響が異なる二種 の遷移金属を利用し、それら金属種の相乗効 果によって、これまでにない構造・組成を有 するカーボンアロイ触媒が得られた.このよ うな多成分系カーボンアロイは、カーボンア ロイの材料としての可能性を発展させるも のと期待される.しかしその一方で、その生 成過程や構造は極めて複雑であり、それらを



**Figure 10**. LSV curves of the Fe-Cu carbon alloy catalyst in an O<sub>2</sub> saturated 0.5 mol  $L^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution at a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup> using RHE as a reference electrode.



**Figure 11**.Cu content dependences of the nitrogen content (N/C) and the degree of nanoshell development,  $f_{sharp}$ , of the carbon alloy catalysts.

理解するためには、今後さらなる研究が求め られる.

#### 4. 終わりに

カーボンアロイの炭素構造中には,結合様 式の異なる炭素原子, 異種元素が存在し, そ れらの異質性によって、カーボンアロイは炭 素材料にはみられない多様な特徴を示す.カ ーボンアロイ触媒の高性能化のためには、そ の複雑な構造を理解し、制御することが必要 不可欠となる.本稿では、カーボンアロイ触 媒である NSCC, BN ドープカーボン, さら に,最新研究動向として多成分系カーボンア ロイ触媒について論じ、カーボンアロイ触媒 の活性点の関する知見を示した. カーボンア ロイ触媒は現行の白金触媒とは, 触媒原理か ら異なるものである. 触媒耐久性の向上, 触 媒寿命の予測, 燃料電池の電池構造の最適化 など、まだ多くの課題が残っている.我々の 研究グループでは、これらの課題解決に向け た取り組みも現在進めている<sup>20</sup>. カーボンア ロイは未だ発展途上の材料系である. その科 学は未知に包まれており, それを紐解いてい くことで,新しいカーボン材料学構築が可能 になると考えている.

#### 5. 謝辞

本研究の一部は JST-ALCA(先端的低炭素 化技術開発事業)により支援を受けて行われ た.

#### 参考文献

b 炭素材料学会カーボン用語辞典編集委員会, カーボン用語辞典, アグネ承風社,
 2000, p. 439.

2) E. Yasuda, *Carbon Alloys: Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology*, Elsevier, **2003**, p. 569.

3) J. Ozaki, Y. Imashiro, *TANSO*, **2014**, *265*, 204-212.

4) T. Yoshida, K. Kojima, *Electrochem. Soc. Interface* **2015**, *24*, 45-49.

5) Nisshinbo Holdings Inc., Press Release: Notice of development of new application for carbon alloy catalyst, a replacement for platinum catalysts, **2017**.

6) J. Ozaki, S. Tanifuji, N. Kimura, A. Furuichi,A. Oya, *Carbon*, **2006**, *44*, 1324-1326.

7) J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara, A. Oya, *Carbon*, **2007**, *45*, 1847-1853.

J. Ozaki, S. Tanifuji, A. Furuichi, K. Yabutsuka, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 1864-1871.

9) N. Kannari, J. Ozaki, *Carbon*, **2012**, *50*, 2941-2952.

10) N. Kannari, J. Ozaki, *TANSO*, **2011**, *248*, 102-104.

11) N. Kannari, T. Itakura, J. Ozaki, *Carbon*, **2015**, *87*, 415-417.

12) S. M. Lyth, Y. Nabae, S. Moriya, S. Kuroki,
M. Kakimoto, J. Ozaki, S. Miyata, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 20148-20151.

13) K. P. Gong, F. Du, Z. H. Xia, M. Durstock, L.M. Dai, *Science*, **2009**, *323*, 760-764.

14) T. Ishii, T. Maie, N. Kimura, Y. Kobori, Y. Imashiro, J. Ozaki, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2017, *42*, 15489-15496.

15) E. Yeager, J. Mol. Catal., 1986, 38, 5-25.

 J. O. Bockris, Z. Nagy, J. Chem. Educ., 1973, 50, 839-843.

17) C. Song, J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer London, 2008, pp. 89-134.

T. Ishii, T. Maie, M. Hamano, T. Kishimoto,
 M. Mizushiri, Y. Imashiro, J. Ozaki, *Carbon*, 2017, *116*, 591-598.

19) A. Oya, S. Otani, *Carbon*, **1979**, *17*, 131-137.
20) D. Banham, T. Kishimoto, T. Sato, Y. Kobayashi, K. Narizuka, J. Ozaki, Y. Zhou, E.

Marquez, K. Bai, S. Ye, J. Power Sources, 2017, 344, 39-45.