

# マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書

## ARIM User's Report

[Release : 2024.06.17] [Update : 2024.06.24]

### 課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	22HK0069
利用課題名 Title	高性能ヘテロ原子ドーピング炭素系触媒の開発
利用した実施機関 Support Institute	北海道大学
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	内部利用（ARIM事業参画者以外）/Internal Use (by non ARIM members)
横断技術領域 Cross-Technology Area	計測・分析/Advanced Characterization
重要技術領域 Important Technology Area	量子・電子制御により革新的な機能を発現するマテリアル/Materials using quantum and electronic control to perform innovative functions
キーワード Keywords	電子顕微鏡/Electron microscopy,電子分光,表面・界面・粒界制御/ Surface/interface/grain boundary control

### 利用者と利用形態 / User and Support Type

利用者名（課題申請者） User Name (Project Applicant)	荻野 勲
所属名 Affiliation	北海道大学大学院 工学研究院 応用化学部門 触媒反応工学研究室
共同利用者氏名 Names of Collaborators in Other Institutes Than Hub and Spoke Institutes	
ARIM実施機関支援担当者 Names of Collaborators in The Hub and Spoke Institutes	鈴木啓太,吉田すずか
利用形態 Support Type	機器利用/Equipment Utilization

### 利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	HK-201 : X線光電子分光装置
---------------------------------	--------------------

### 報告書データ / Report

<p><b>概要 (目的・用途・実施内容)</b>  <b>Abstract (Aim, Use Applications and Contents)</b></p>	<p>固体高分子型燃料電池 (PEFC) では、正極反応である酸素還元反応 (ORR) に、触媒としてPtが大量に使用されている。しかし、Ptは高価で希少なため、窒素ドーブ炭素にFeを導入したFe-N-C触媒などの代替触媒の開発が進められている。Fe-N-C触媒は、ORRで副生するH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による活性劣化が課題となっており、解決策の一つとして、炭素の面内結晶性向上が挙げられる。だが、そのためには1100℃以上でのアニーリングが必要である。Fe-N-C触媒の合成には、炭素、窒素とFe源の混合物を700℃から1100℃での熱分解する方法が使われているが、より高い温度で熱処理すると、ORR反応サイトであるNとFe種が脱離してしまう。これにより、結晶性の向上とORR活性の維持を両立するのは困難であった。本研究では、マイクロ波 (MW) 処理によるアニーリングとCVD法による原子状のFe種導入を組み合わせることで上記の課題克服を目指した。</p>
<p><b>実験</b>  <b>Experimental</b></p>	<p>酸化グラフェン (GO) (日本触媒社製) をNH<sub>3</sub>水溶液中で水熱処理した。得られた試料をN<sub>2</sub>流通下1000℃で熱処理して窒素ドーブGO還元体 (NrGO) を得た。NrGOを石英製管型反応器に充填し、シングルモード型空洞共振器と半導体型発振器を備えたMW処理装置にセットした。そして、NH<sub>3</sub>流通下、放射温度計で試料部の温度モニターしながらMW出力を調整し、温度T = 1000~1400℃、5 minでMW照射を行い、試料NrGO-MWTを得た。また、比較のためNrGOを電気炉で加熱処理 (CH) した。さらに、NrGOMW1200とNrGOにFeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>Oを使用したCVD法でFe担持を行い、NrGO-MW1200-Fe とNrGO-Feを得た。試料の組成はXPS、炭素の面内結晶性はラマン分光測定、酸素還元反応 (ORR) 触媒活性は回転電極法により評価した。</p>
<p><b>結果と考察</b>  <b>Results and Discussion</b></p>	<p>電気炉を用いた加熱処理 (CH) では1050℃以上で収率が大幅に低下した。これは、気相NH<sub>3</sub>の分解により生成したNH<sub>x</sub>ラジカルが炭素をガス化したためと考えられる。一方、MW加熱では比較的高い収率を維持できることがわかった。MW処理の温度が高くなるとラマンスペクトルから得られるID/IG比が小さくなった。このことから、炭素の結晶性が向上したと考えられる。一方、N<sub>2</sub>中でのMW処理に対し、NH<sub>3</sub>中で処理を行うとN含有量は高くなり、ORR活性は大幅に向上した。さらに、NH<sub>3</sub>中1200℃でMW処理した試料にFe種を担持したNrGO-MW1200-Feは、NrGOに対し炭素結晶性が向上し、かつNrGOFe並みのORR活性を示した。</p>

図・表・数式 1  
 Figures, Tables and  
 Equations 1

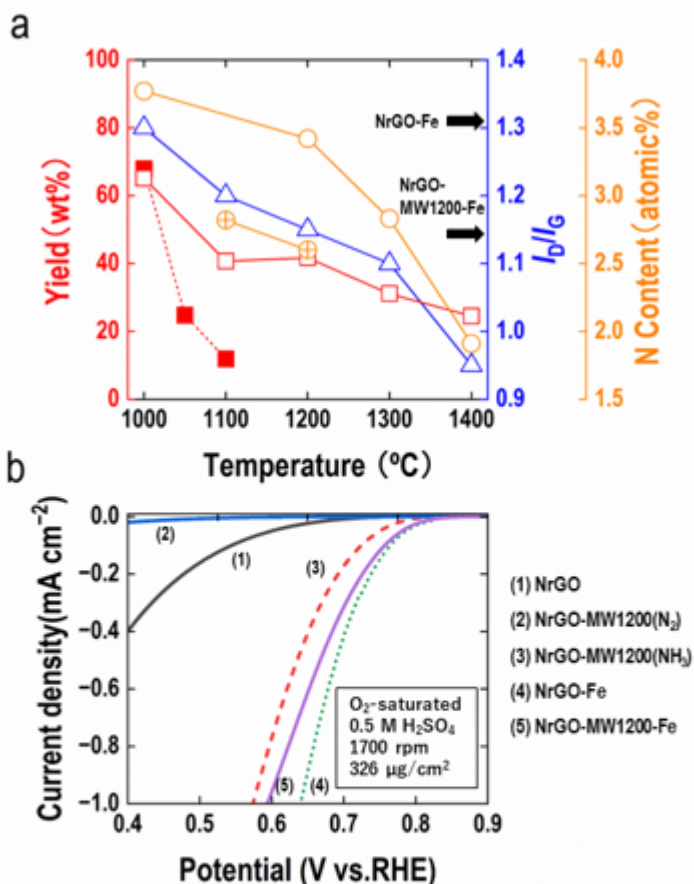


Fig.1 (a) 熱処理後の試料収率 (□, MW; ■, CH)、ラマンスペクトルの  $I_D/I_G$  比 (△) と XPS から求めた N 含有量 (○, ⊕)、矢印は Fe 含有試料の  $I_D/I_G$  比を示す。⊕の試料のみ N<sub>2</sub> 中で処理; (b) リニアスイープボルタンメトリー (LSV) データ

その他・特記事項 (参考  
 文献・謝辞等)  
 Remarks(References and  
 Acknowledgements)

関連する研究で特許出願予定のため、報告書の公開猶予期間を設定させていただきました。

### 成果発表・成果利用 / Publication and Patents

DOI (論文・プロシーディング) [1] DOI (Publication and Proceedings)	Kodai Satoh, Benefits of Using Rapid Microwave Heating in the Synthesis of Metal-Free Carbon Electrocatalysts, <i>Industrial &amp; Engineering Chemistry Research</i> , <b>63</b> , 4825-4837(2024). <a href="https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04455">DOI: 10.1021/acs.iecr.3c04455</a>
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文 Oral Presentations etc.	
特許出願件数 Number of Patent Applications	1件
特許登録件数 Number of Registered Patents	1件