

水素社会と触媒

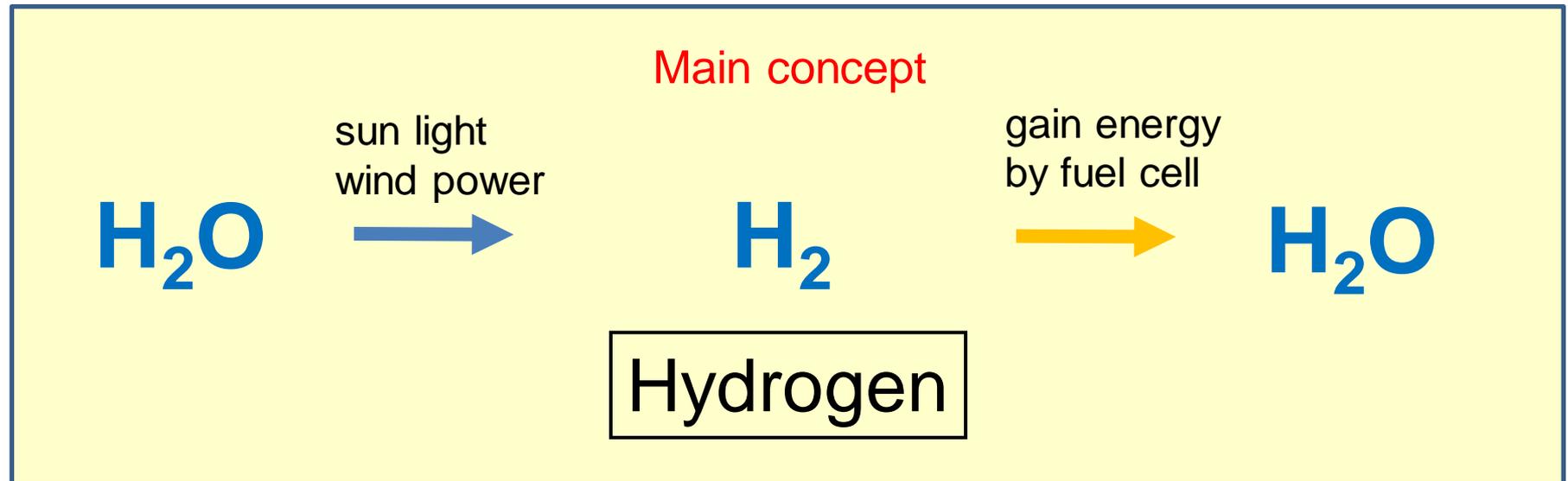
数理物質科学研究科

中村潤児

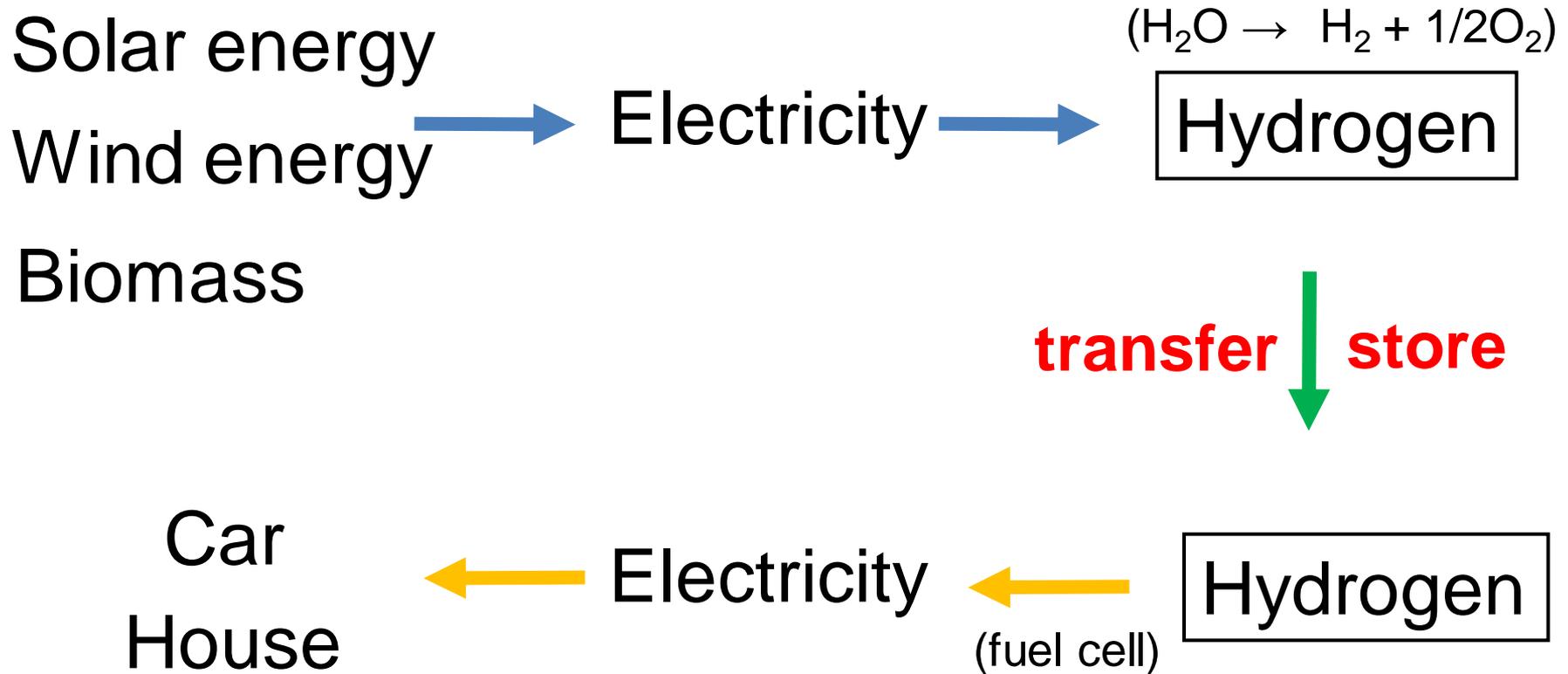
話の内容

1. 水素社会とは何か
2. 燃料電池と触媒
3. 安価な窒素ドーピングカーボン触媒
4. カーボンの電子状態と反応性
5. ミトコンドリアと燃料電池

Hydrogen is recycled

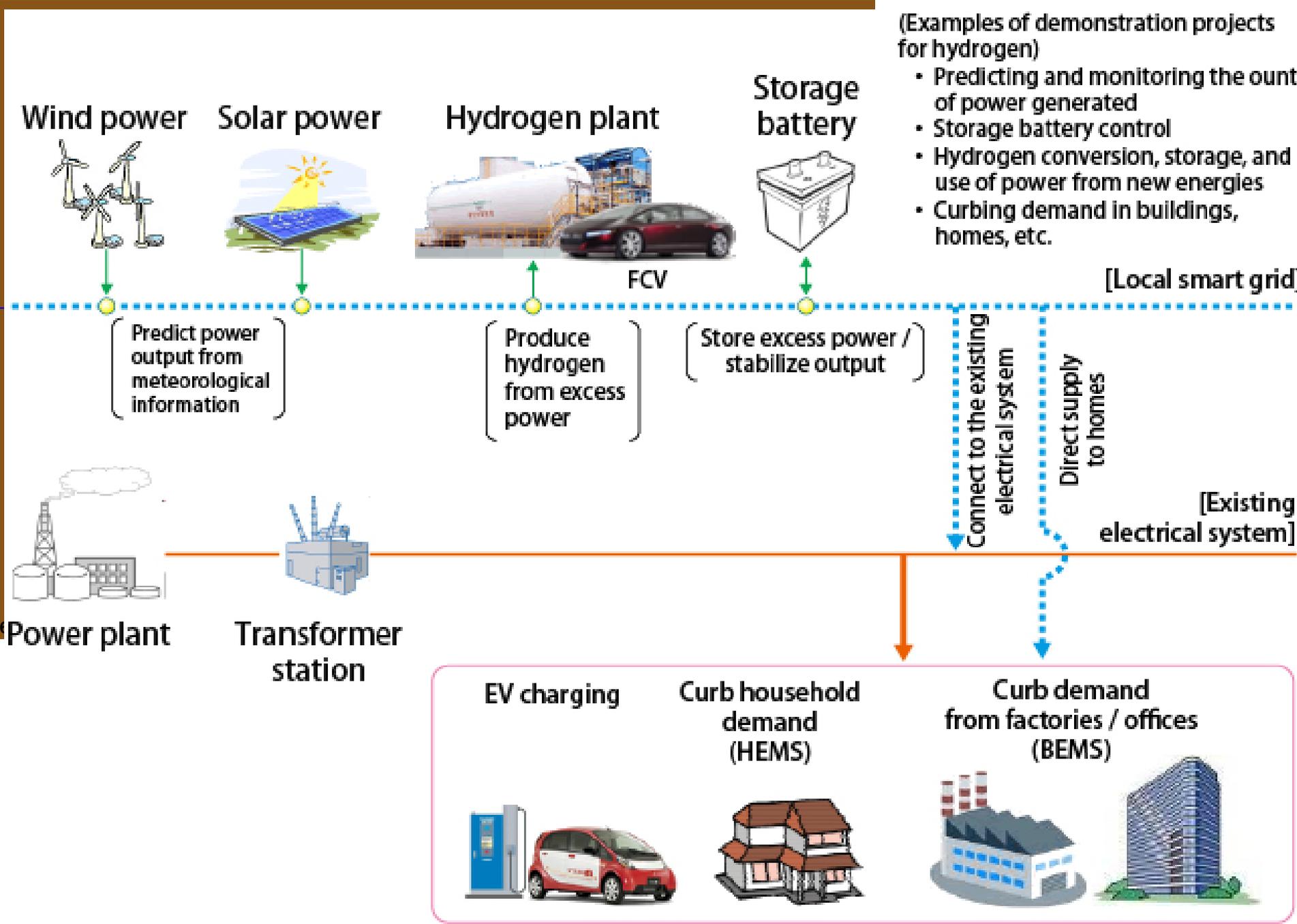


Hydrogen is “energy carrier” and “energy storage”



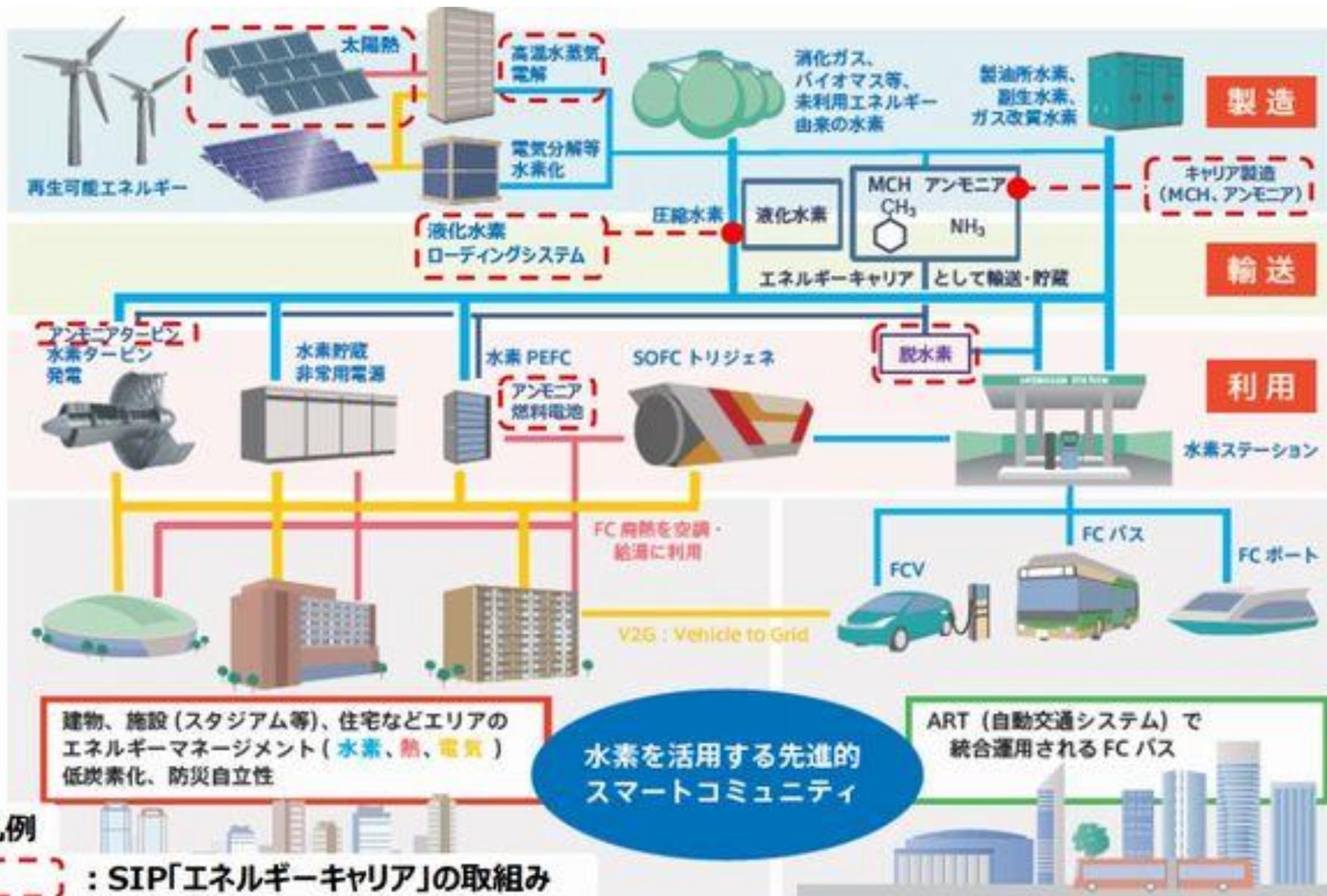
なぜ水素なのか

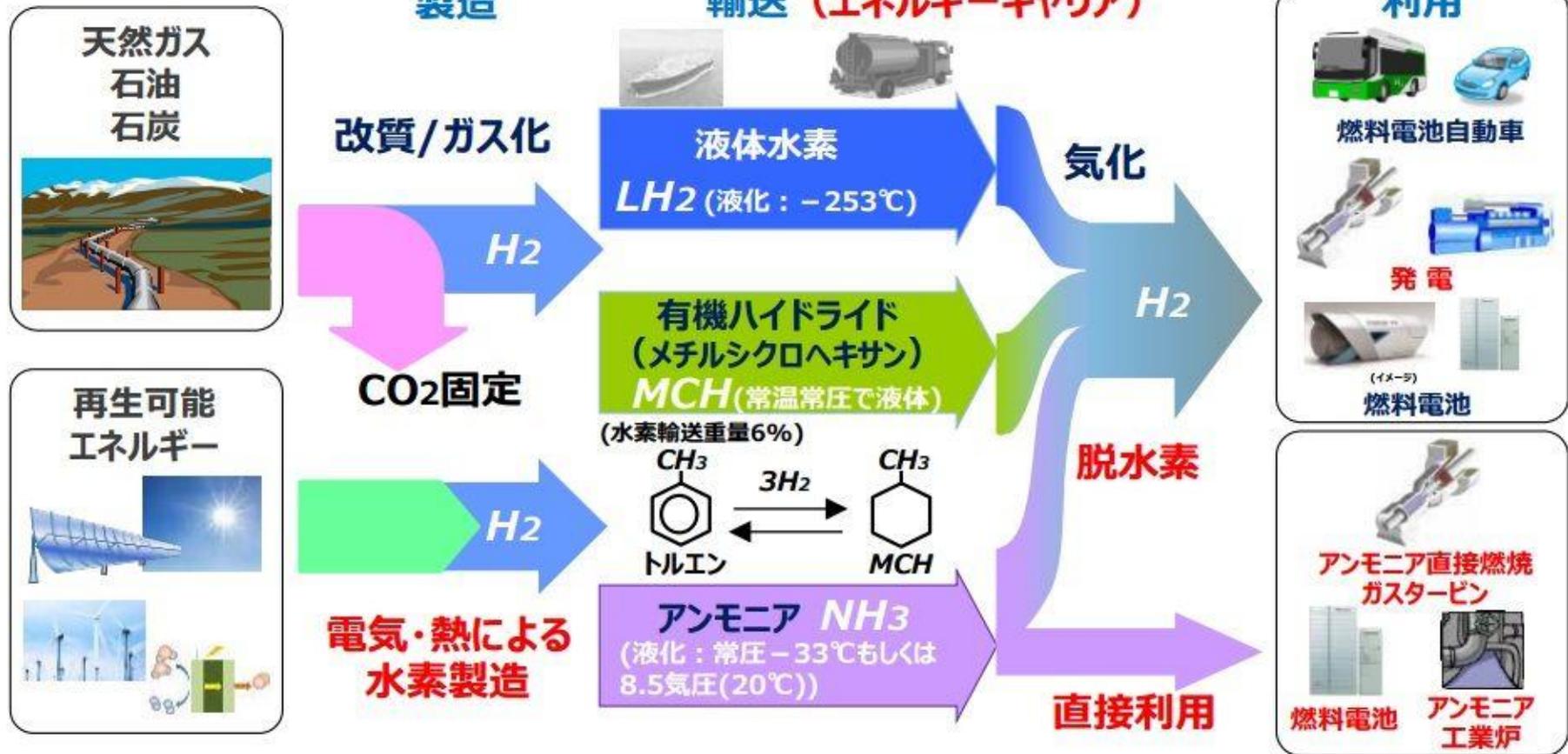
- 今後益々、再生可能エネルギーを利用が増大する。
- 一方、CO₂排出を緊急に抑制する必要がある。
- 再生可能エネルギーは貯蔵・運搬のために燃料となる化学物質に転換する必要がある。
- 水素はエネルギーキャリアであり燃料でもある。
- CO₂を排出しないエネルギーシステムが構築できる。

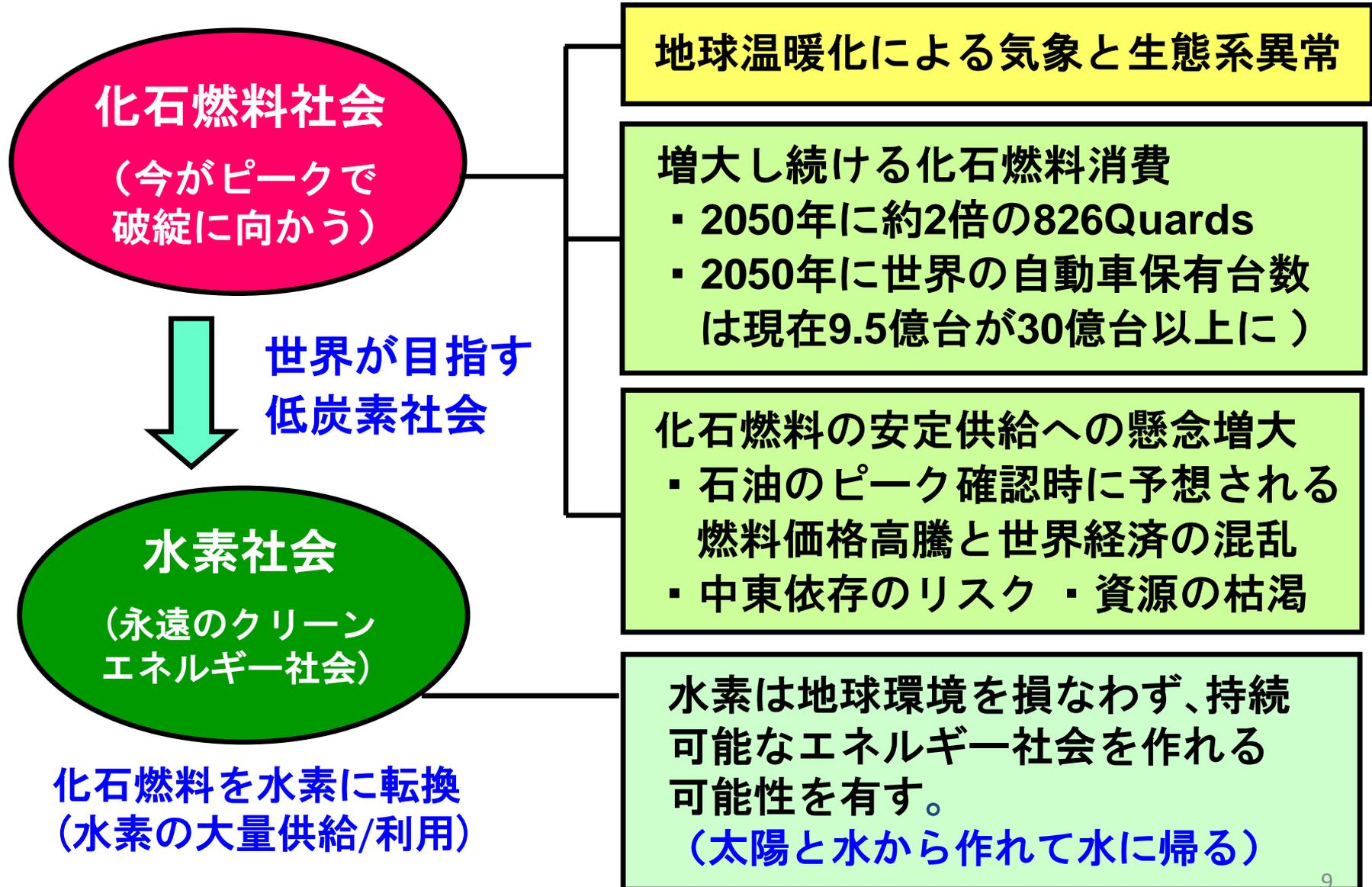


(Examples of demonstration projects for hydrogen)

- Predicting and monitoring the output of power generated
- Storage battery control
- Hydrogen conversion, storage, and use of power from new energies
- Curbing demand in buildings, homes, etc.

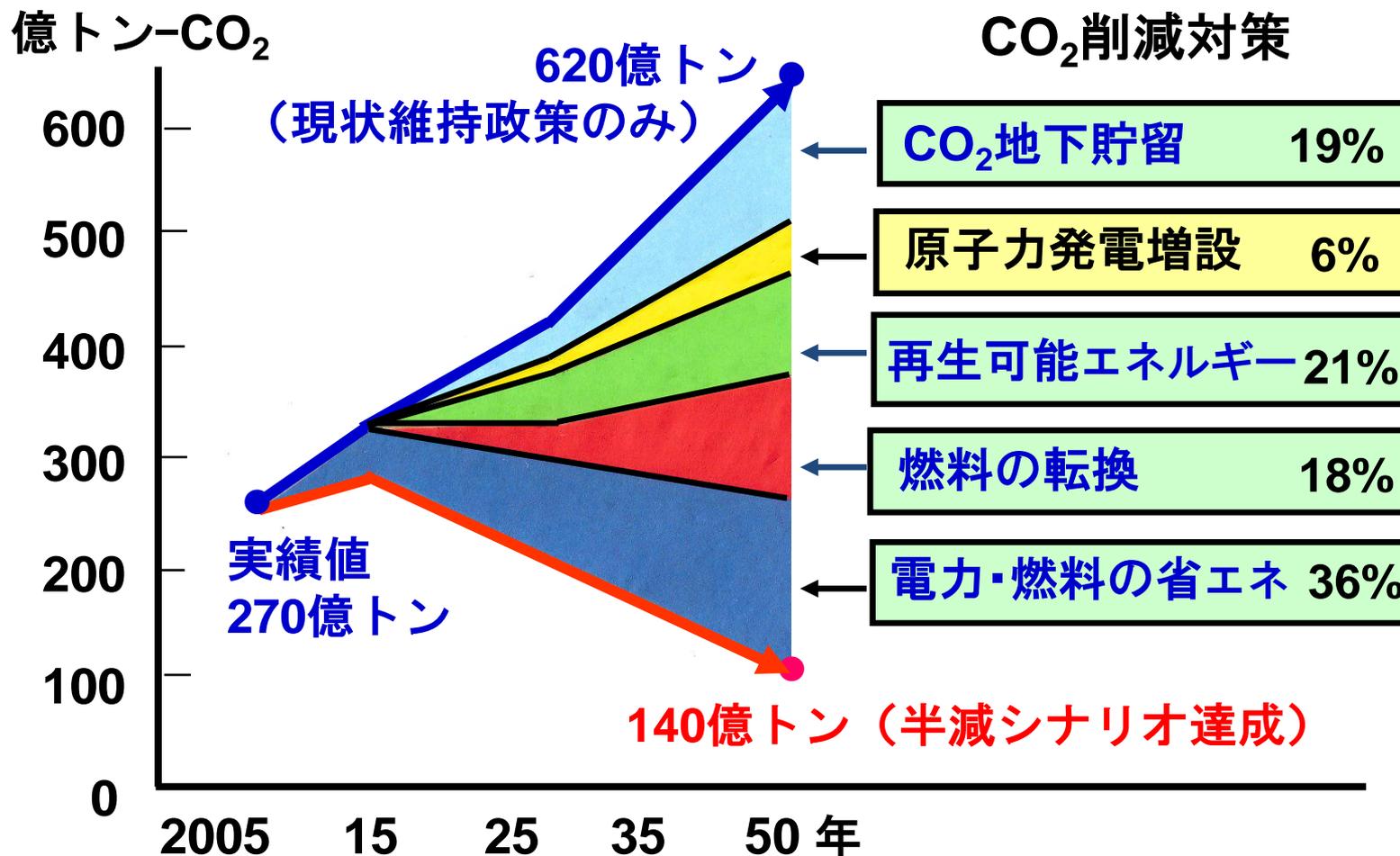






地球温暖化ガス排出抑制シナリオ

IEAによる試算（2008年）



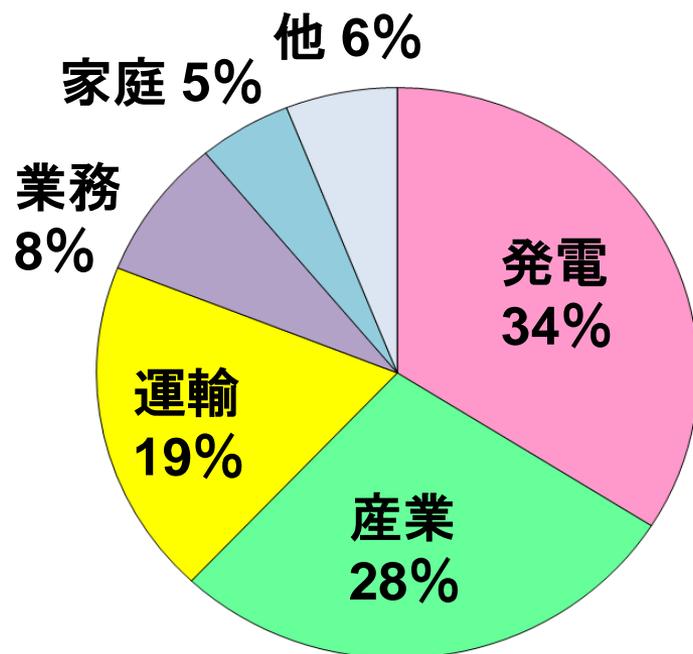
水素の役割大

出典：IEA ETP2008を基に作成

CO₂削減に貢献する水素エネルギー利用分野

発電と輸送分野は水素へのエネルギー転換の中心となる分野で、水素の大量導入により大きいCO₂削減効果が期待できる。

[日本の分野別CO₂排出量比率]



2008年排出量:12.16億トン(CO₂換算)

出典:環境省

■水素利用が可能な発電分野

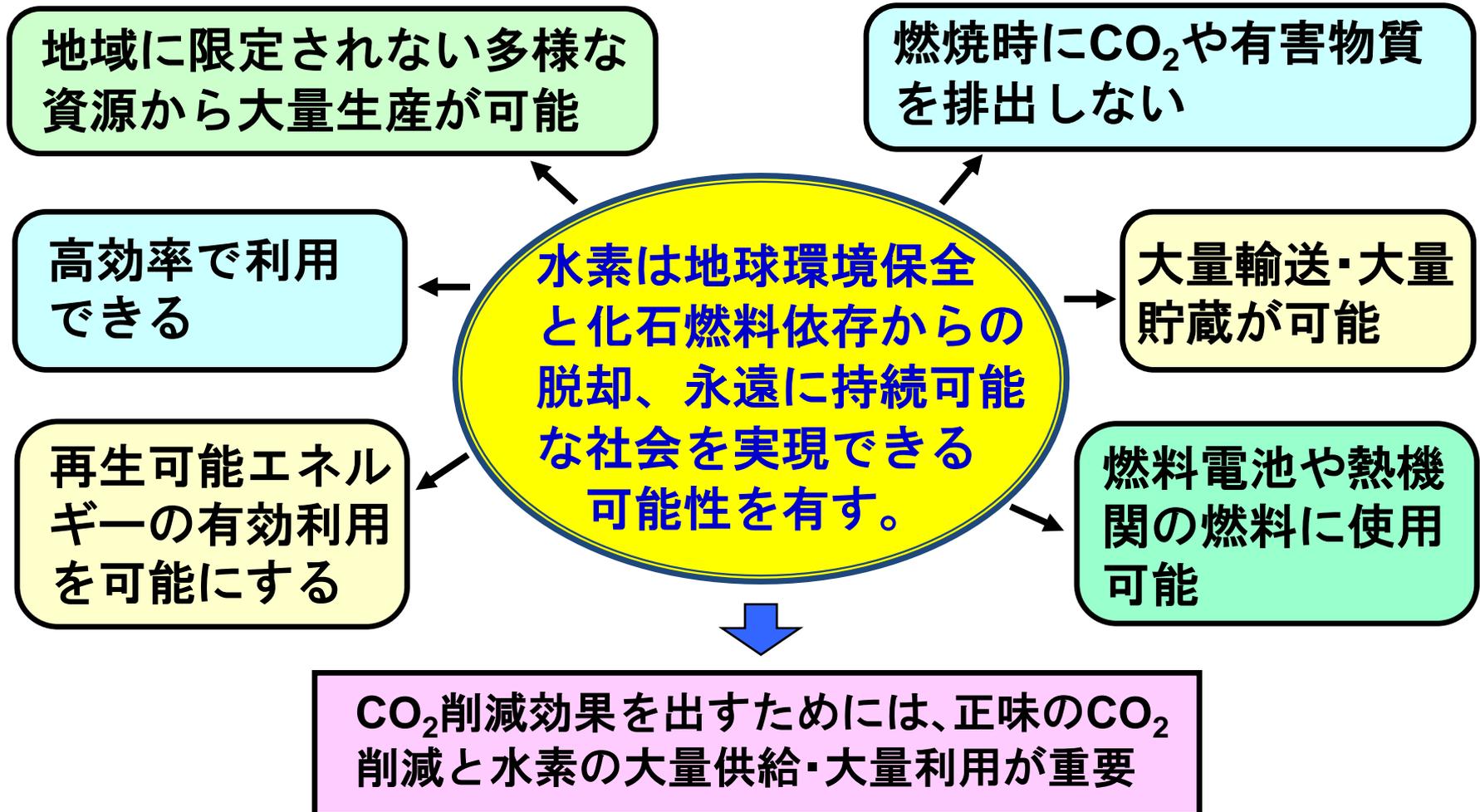
- ・ 大容量水素タービン
(純水素、石炭ガス化/CCS)
- ・ 燃料電池分散発電

■水素利用が可能な運輸分野

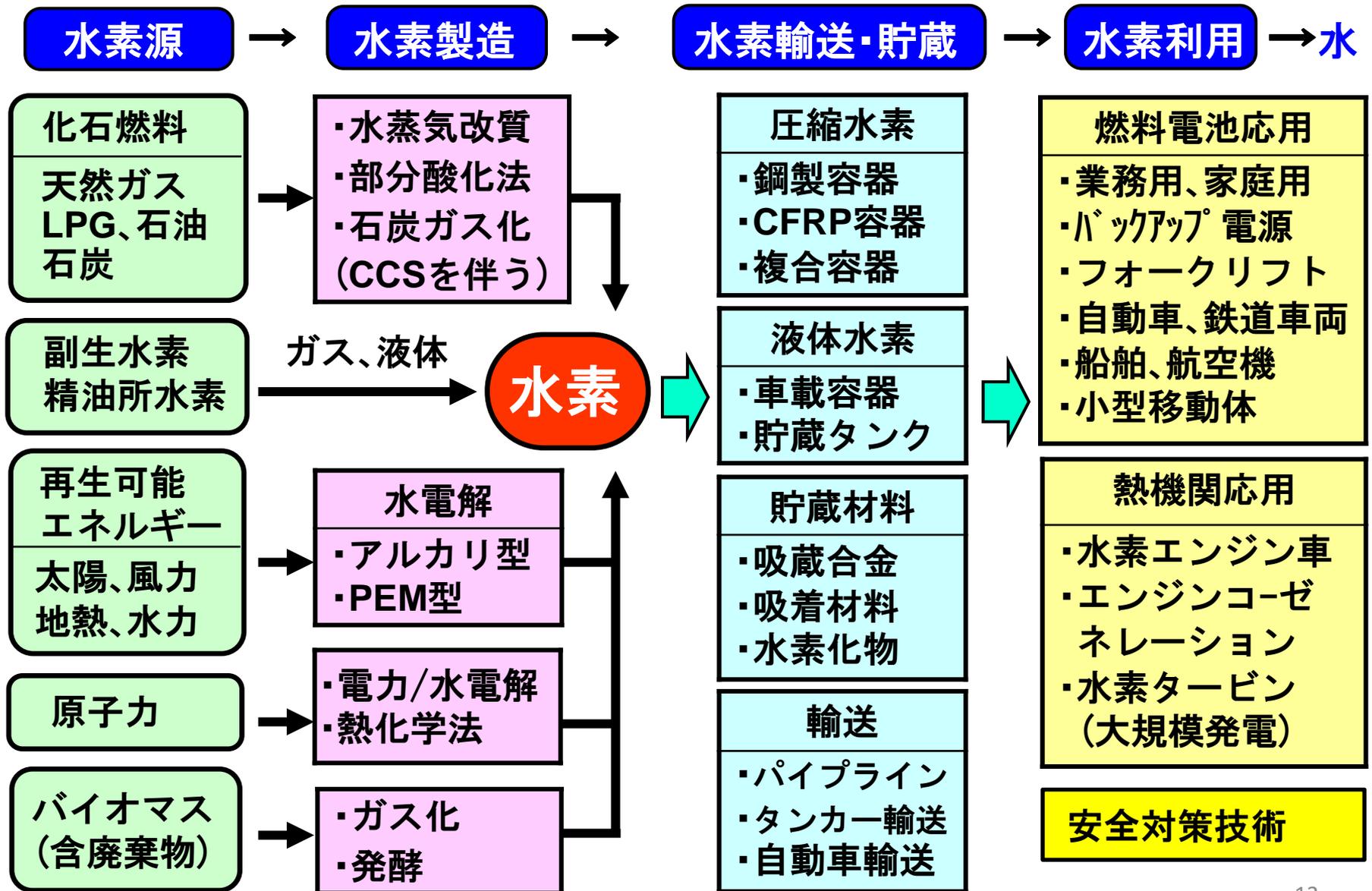
- ・ 燃料電池車、エンジン車
- ・ 燃料電池鉄道車両、船舶
- ・ 燃料電池応用小型移動体
- ・ JETエンジン航空機

水素エネルギー導入の意義

水素エネルギーは優れた特長を有しているが、水素導入の意義を理解した上で短期～超長期の導入政策を考える必要がある。



水素エネルギーシステムに必要な技術



国内の水素供給源と水素供給能力

■現在の大規模水素製造プラント



製油所の水素プラント
73,000Nm³/h



食塩電解工場
副生水素を発生



液体水素製造プラント
3000L/h (5t/日)

■水素利用分野

- ・弱電 33%
- ・金属 28%
- ・化学 17%
- ・硝子 12%
- ・他 10%

■水素の供給源と供給可能量予測：合計81Nm³億/年

水素製造元	水素発生方法	外部供給能力
石油化学	副生水素	10億Nm ³
食塩電解	副生水素	6億Nm ³
精油所	製造余力+副生	47億Nm ³
アンモニア合成	製造余力	6億Nm ³
製鋼コークス炉	副生水素	12億Nm ³

■市場流通水素

- 市販水素の価格：
50～400円/Nm³
- ・外販圧縮水素量：
1.3～1.5億Nm³/年
 - ・外販液体水素量：
2.8～3万kL/年

世界の燃料電池バス



Dimler 改良型CITARO



ベルギーVanffool社



カナダHydrogenics社



Colorado Proterra社



カナダNew Flyer社



ドイツ Proton Motor社



Hydrogenics社ほか



ブラジル



トヨタ/日野



中国 神力1号



オランダVDL BUS & COACH社



カナダNew Flyer社



韓国Hyundai/KIA

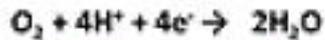
燃料電池バスメーカー数
2005年5社、2010年12社

Development of catalysts that contribute to a hydrogen-based society

Fuel cells (energy)

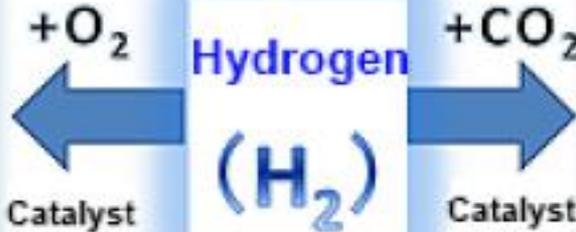
Development of N-containing carbon catalysts

An alternative for existing cathode Pt catalysts



Carbon dioxide

Hydrogen
(H₂)

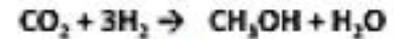


Methanol

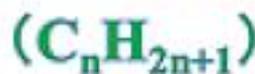
(a material for chemical products)

Development of new Cu catalysts

Low-load and high-efficiency production of methanol

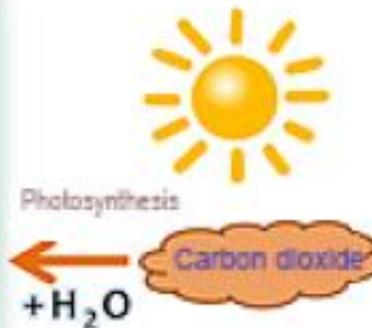
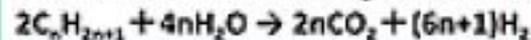


Microalgae



- Development of new Ni, Ru catalysts
- Development of carbon materials for gas separation

Algae developed by Professor Makoto Watanabe of the University of Tsukuba



*Catalyst study
in my lab*

Catalysts to change the world!

Polymer Electrolyte Fuel Cell

Fuel Cell (ENEFARM)



advantage

- Environmental friendly
- High efficiency of energy conversion

Problem: Pt is so expensive (40 US\$/g)

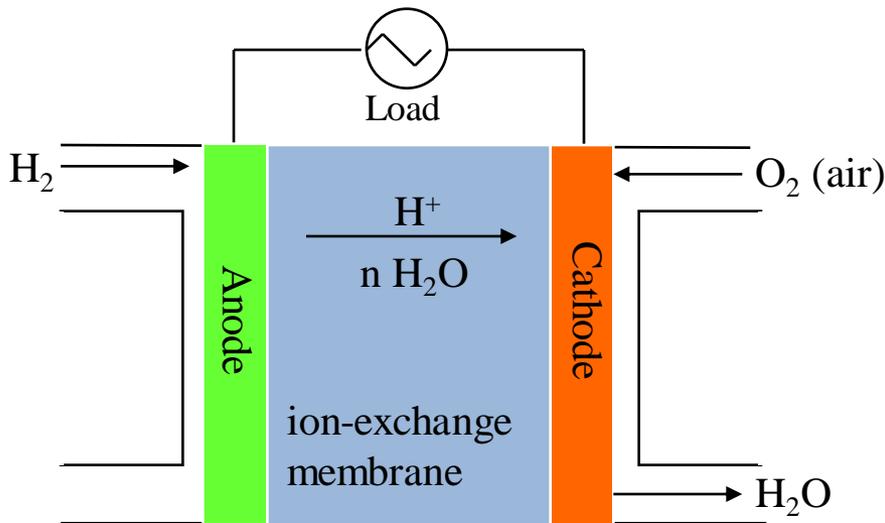
Challenge:

1) Reduction of Pt usage

→ **Promote catalytic activity of Pt**

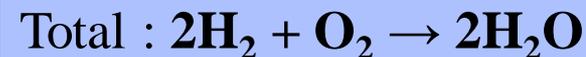
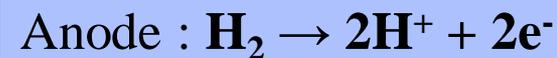
2) Development of non-Pt catalyst

Principle of PEFC



We use

cheap “carbon materials”



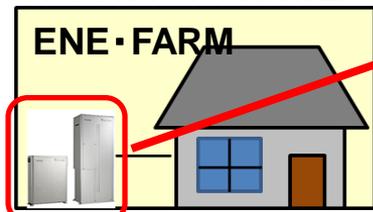
Active sites of carbon catalysts have been revealed

Fuel cell vehicle



Toyota Mirai

Fuel cell for HOME



ENE-FARM



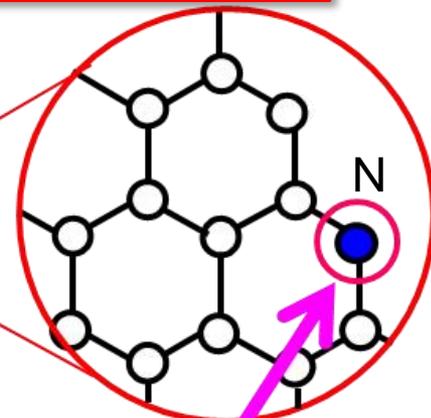
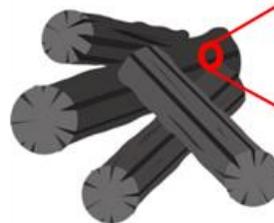
Current Fuel Cell Catalyst

Rare metal
Platinum



Future Fuel Cell Catalyst

Cheap
Carbon



Specified nitrogen (pyridinic)

Science

AAAS

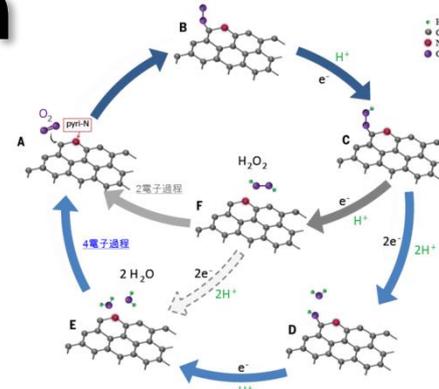
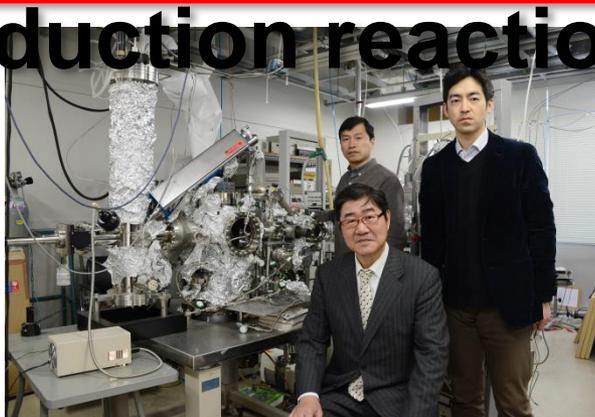
ELECTROCHEMISTRY

Pyridinic nitrogen creates active sites for oxygen reduction reaction

Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts

Donghui Guo,¹ Riku Shibuya,² Chisato Akiba,² Shunsuke Saji,² Takahiro Kondo,^{1*} Junji Nakamura^{1*}

Nitrogen (N)-doped carbon materials exhibit high electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR), which is essential for several renewable energy systems. However, the ORR active site (or sites) is unclear, which retards further developments of high-performance catalysts. Here, we characterized the ORR active site by using newly designed graphite (highly oriented pyrolytic graphite) model catalysts with well-defined π conjugation and well-controlled doping of N species. The ORR active site is created by pyridinic N. Carbon dioxide adsorption experiments indicated that pyridinic N also creates Lewis basic sites. The specific activities per pyridinic N in the HOPG model catalysts are comparable with those of N-doped graphene powder catalysts. Thus, the ORR active sites in N-doped carbon materials are carbon atoms with Lewis basicity next to pyridinic N.

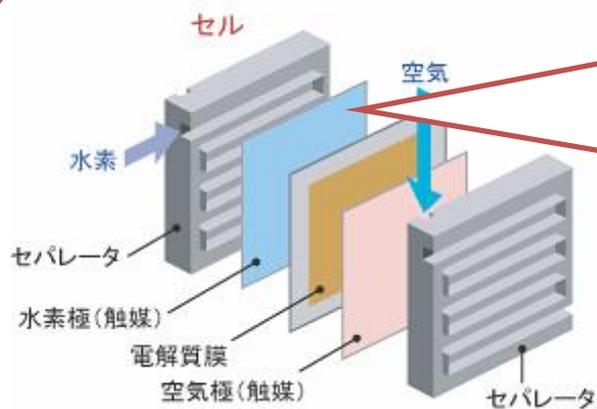
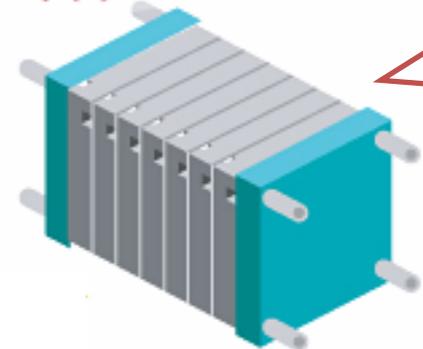


D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura, *Science* 351

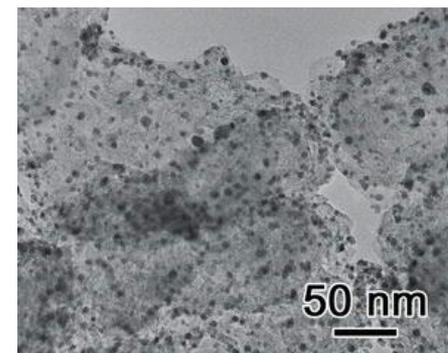
燃料電池では高価で希少な白金が触媒(カソードで多量使用)

固体高分子型燃料電池

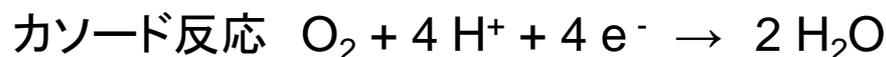
スタック



Pt微粒子を炭素に担持

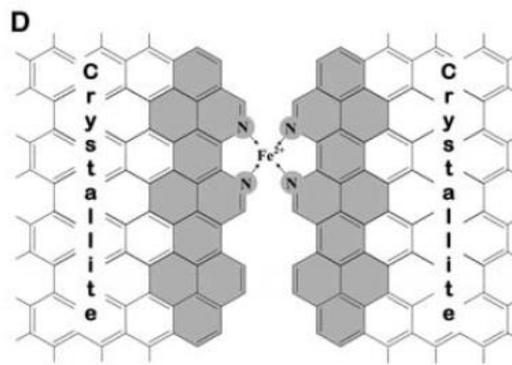
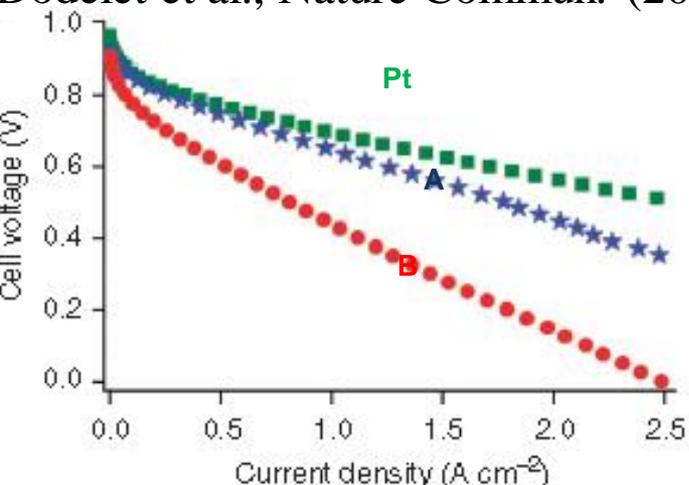


燃料電池自動車1台 20~30万円



非白金カーボンアロイ触媒が注目 窒素ドーピンググラファイト系炭素

Dodelet et al., Nature Commun. (2011) Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells



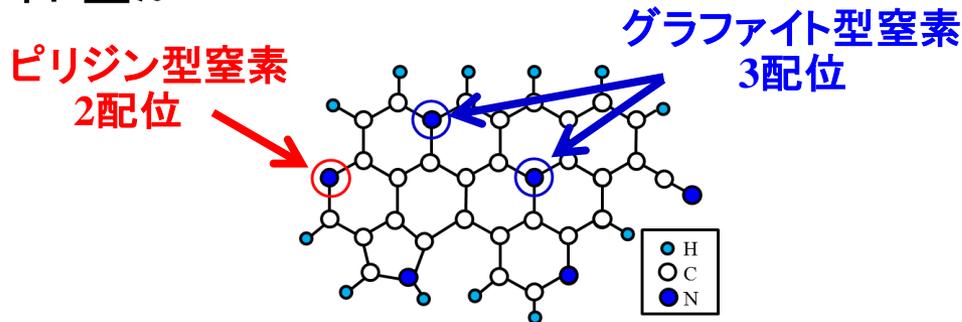
窒素ドーピングに加え鉄の添加が活性を促進。

このグループはFeが窒素に配位すると考える

窒素ドーピングカーボン触媒研究の現状と課題

窒素をドーピングしたグラファイト系炭素は皆、酸素還元触媒活性を示す

活性窒素種の論争:ピリジン型かグラファイト型か

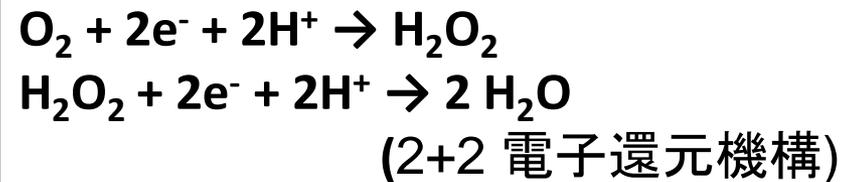
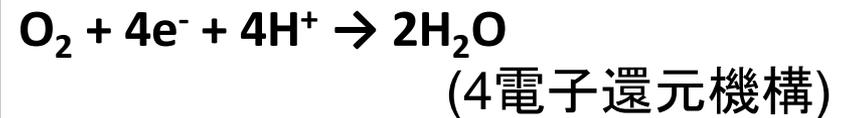


FeやBの添加効果やグラフェンの歪効果についてメカニズムが不明

課題

- ・触媒活性一桁以上の向上
- ・耐腐食性・耐久性の向上
- ・電極性能・グラフェン分散性の向上
- ・活性点やメカニズムの解明

カソード反応機構が不明



国外の現状

P.Zelenay (2011年にポリアニリンを出発材料
酸雰囲気で世界最高活性触媒 (Science))

2013年にアルカリ雰囲気での論文

Dodelet (2014年にZelenayとならぶ酸雰囲気
での世界最高活性をNat.Comm.に報告。
メカニズムを含め精力的に研究)

L.Dai (グラフェン触媒。アルカリ雰囲気が多いが2015に酸雰囲気での報告)

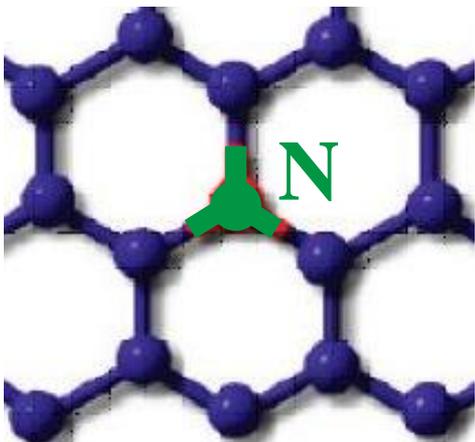
国内の現状

NEDOカーボンアロイプロジェクトは基礎研究
は終了し応用中心で東工大が継続。

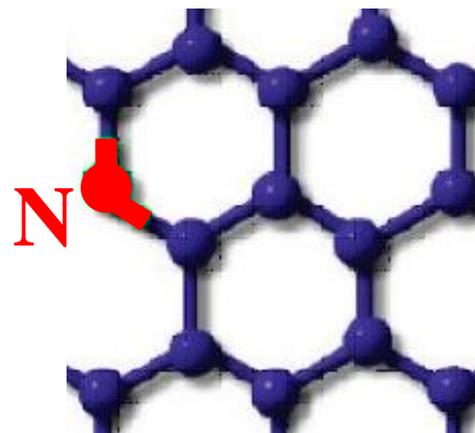
ALCAで日清紡と群馬大。

原子レベル研究は理論計算や光電子分光法
が中心で局所電子状態の実験研究はない

どちらの窒素種が活性点をつくるのか？



炭素と3配位の窒素種



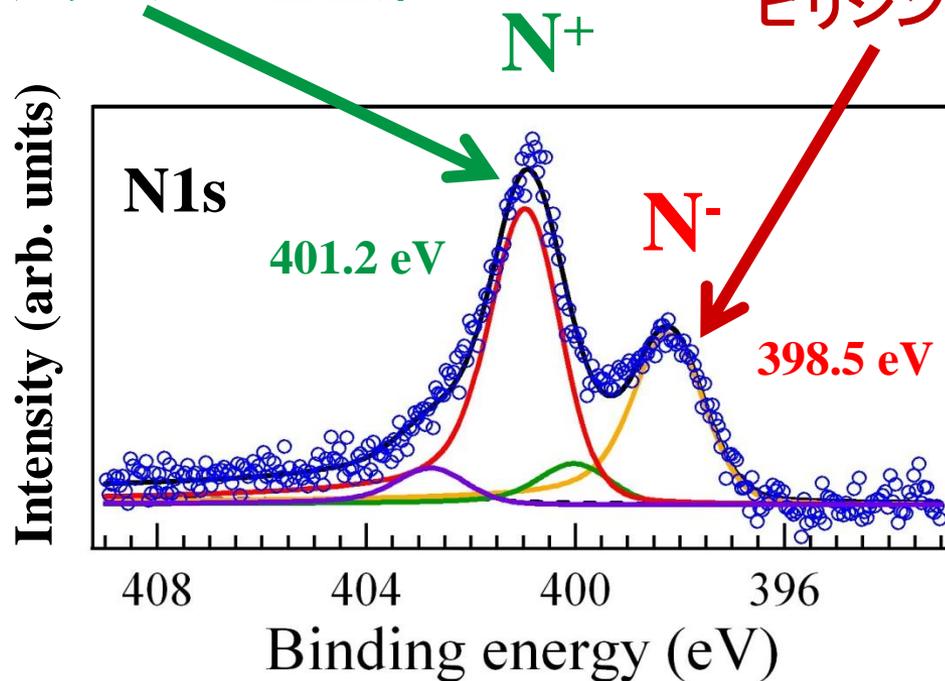
炭素と2配位の窒素種

p_z 軌道に1電子sp²に4個(内2個はローンペア)

グラファイト型窒素

ピリジン型窒素

p_z 軌道の2電子が π 共役系に流れ込む



化学シフトが3eV
電荷が全く異なる

2種類の窒素種が混在している

論争点:ピリジン型かグラファイト型か

ピリジン型の報告例

J. AM. CHEM. SOC. 2010, 132, 15127–15129 ■ 15127

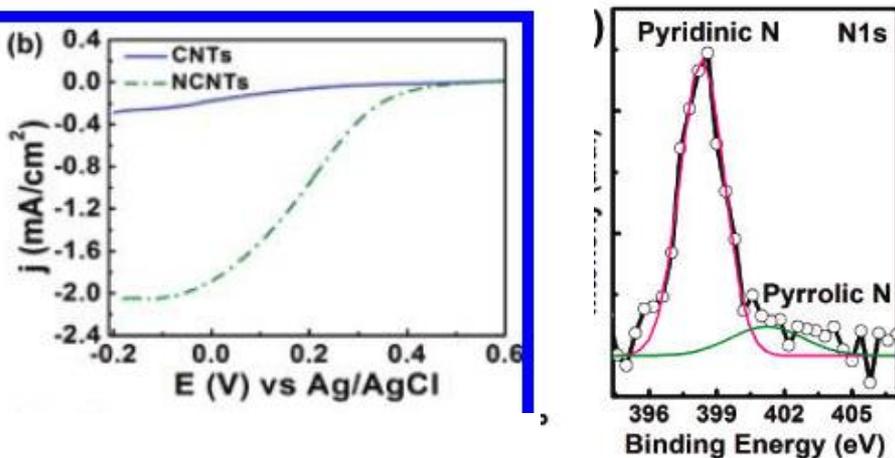
J|A|C|S
COMMUNICATIONS

Published on Web 10/07/2010

Highly Efficient Metal-Free Growth of Nitrogen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes on Plasma-Etched Substrates for Oxygen Reduction

Dingshan Yu,[†] Qiang Zhang,[†] and Liming Dai^{*}

Department of Chemical Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 44106



Pyridinic N doped SWCNT shows activity!

グラファイト型の報告例

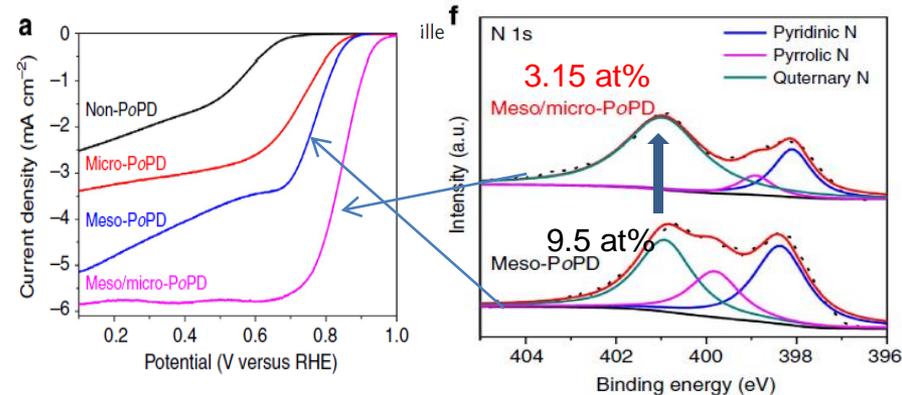
ARTICLE

Received 12 May 2014 | Accepted 12 Aug 2014 | Published 17 Sep 2014

nature
COMMUNICATIONS

DOI: 10.1038/ncomms9975

Hierarchically porous carbons with optimized nitrogen doping as highly active electrocatalysts for oxygen reduction

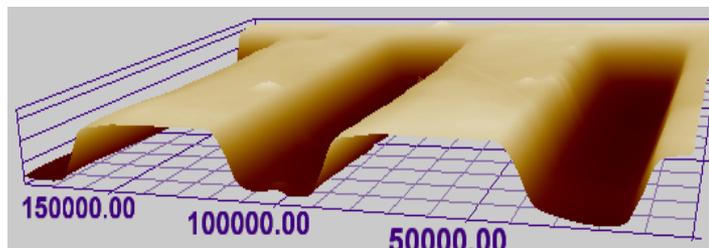
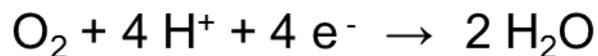


In the best ORR sample, all N decreased in amount, but only **grap-N** relative percentage is increased.

1. 窒素ドーピング HOPG モデル触媒を用いた触媒活性点の特定

ピリジン型窒素かグラファイト型窒素か？

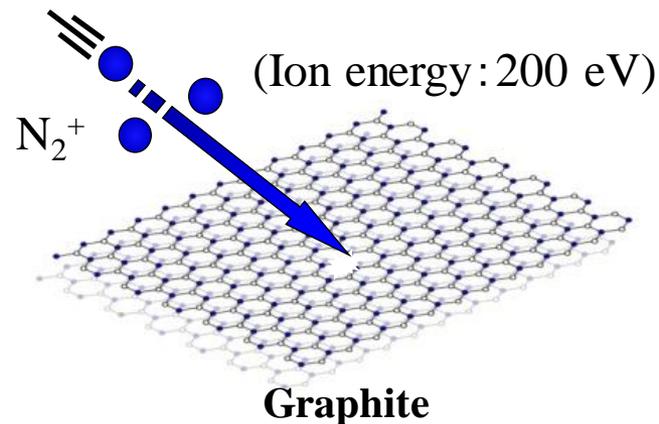
酸素還元反応 (ORR : oxygen reduction reaction)



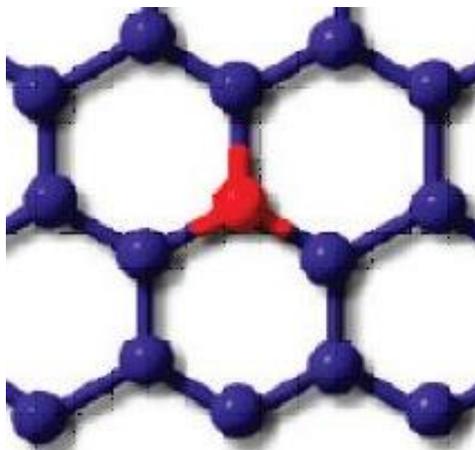
Guo, Kondo, Shibuya, Akiba, Saji, JN, *Science*, 2016

グラファイト型は容易につくれるがピリジン型は難しい

窒素イオンを打ち込んだ後加熱する方法

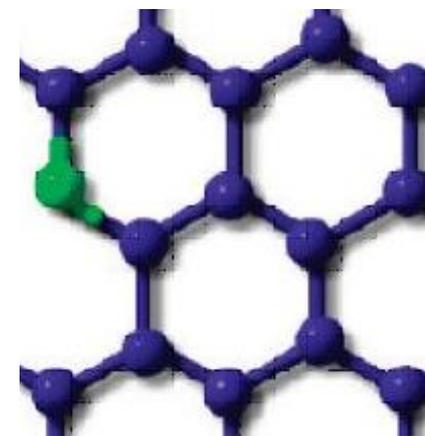


グラファイト型



メジャー(50~90%)

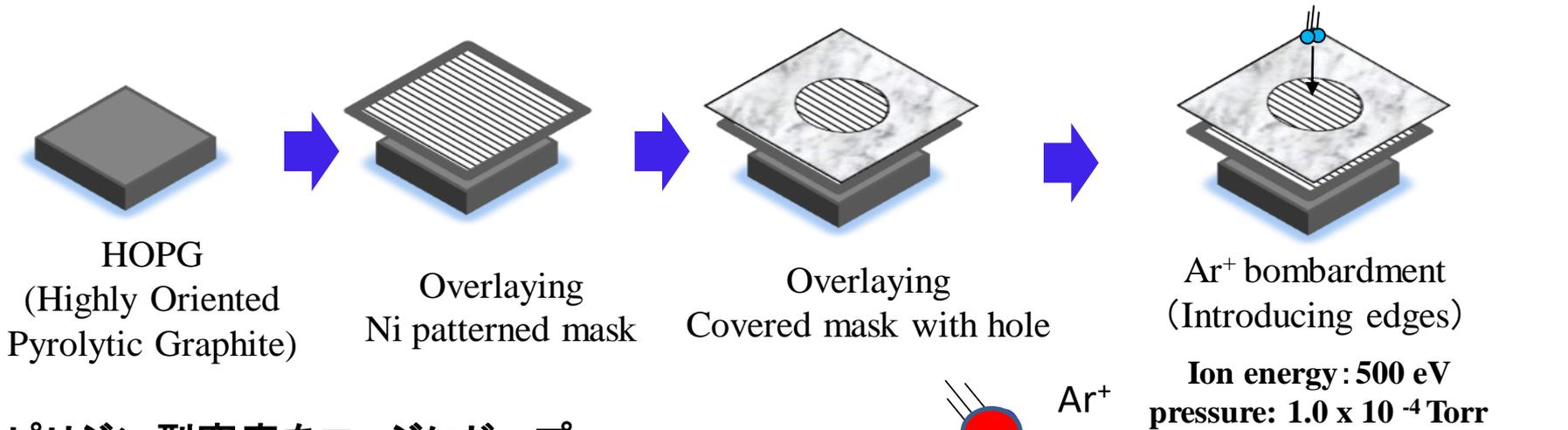
ピリジン型



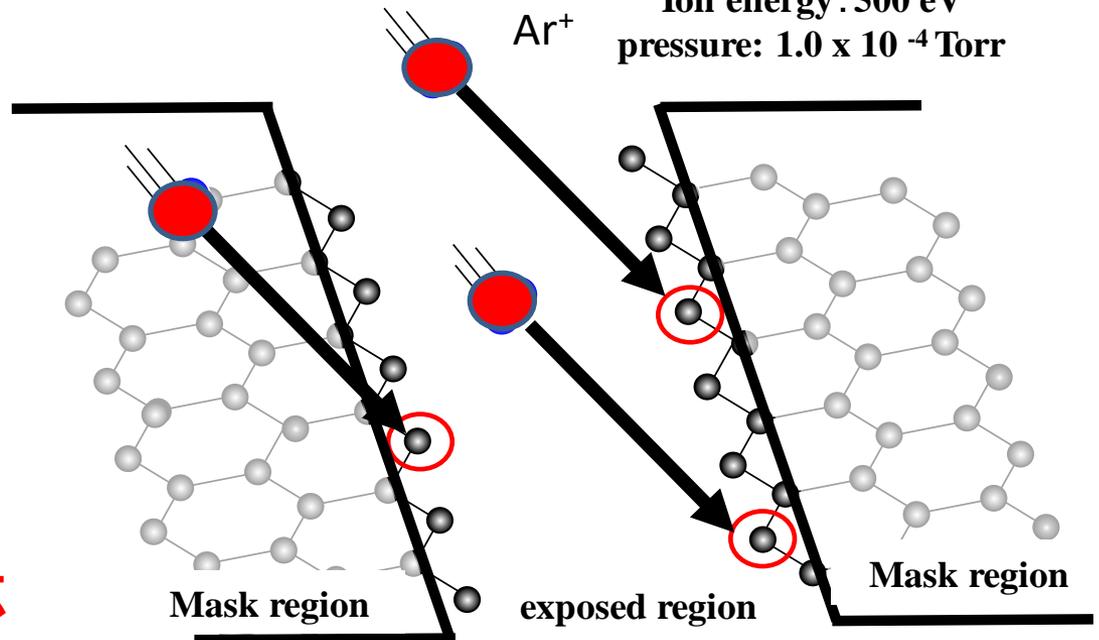
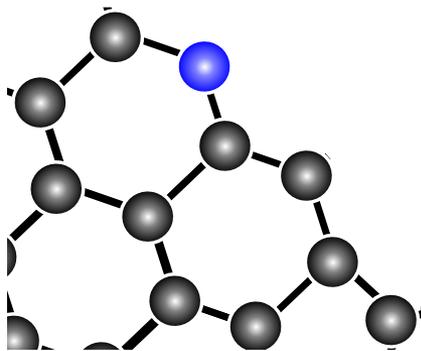
マイナー (10~50%)

HOPGに溝を掘りエッジ部位にアンモ酸化で窒素をドーブ

細線パターンのNiマスクをHOPG 上置いてAr⁺スパッタリング



ピリジン型窒素をエッジにドーブ

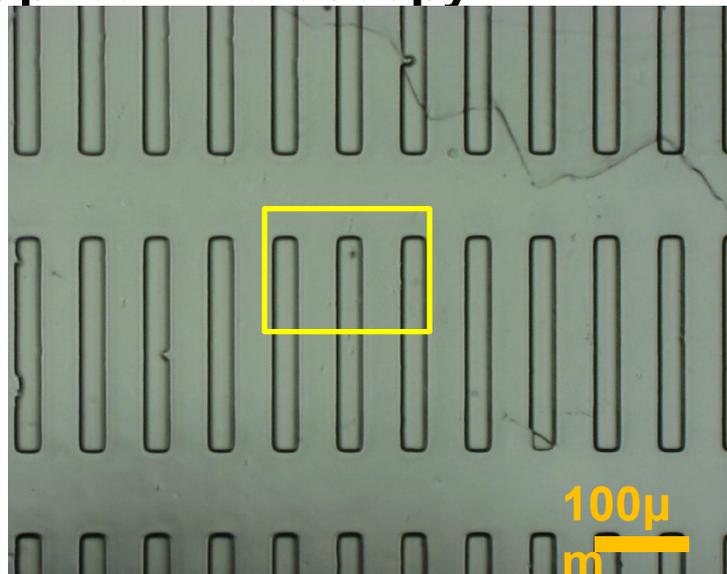


**エッジ作成後 NH₃ と反応
(少量の酸素も)**

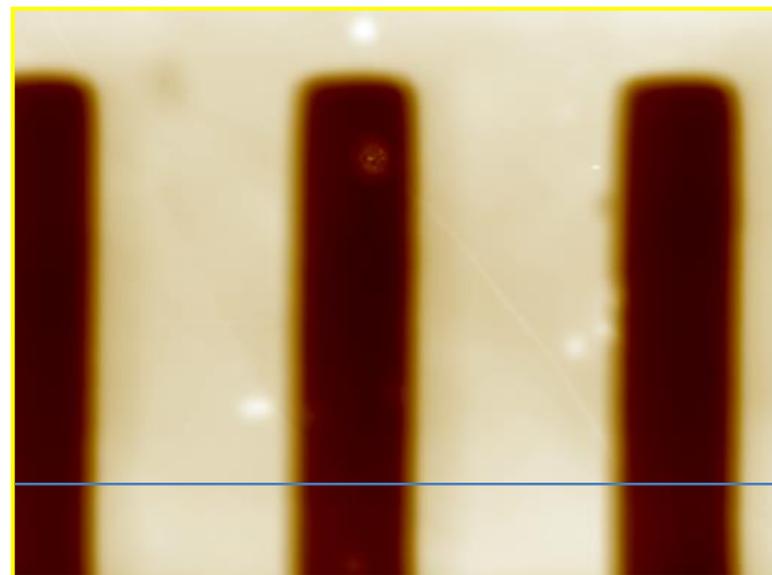
ピリジン型窒素は HOPGのエッジにドーピングされる

Edges patterned HOPG

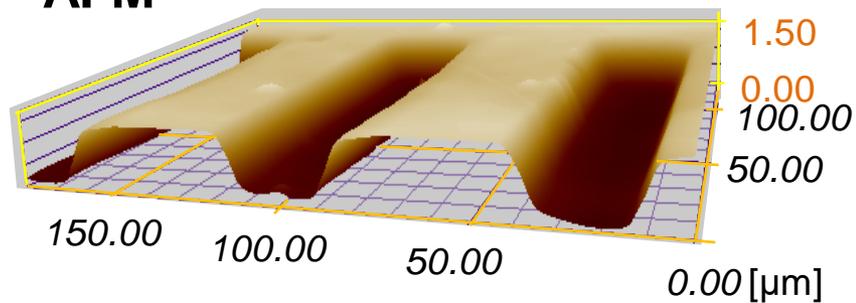
a Optical microscopy



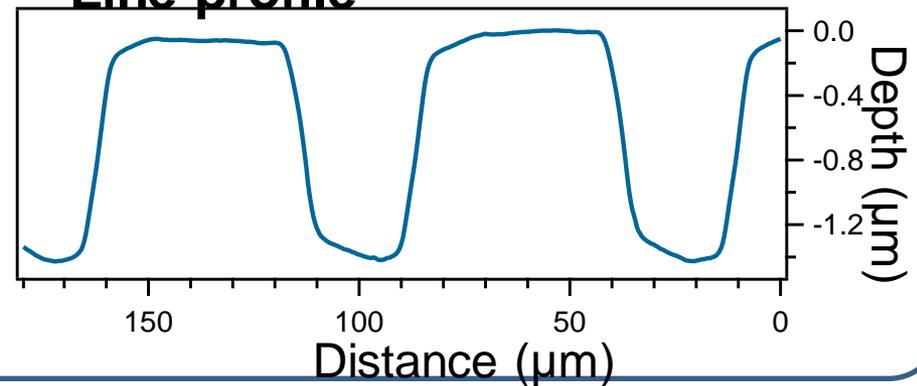
b AFM



c AFM

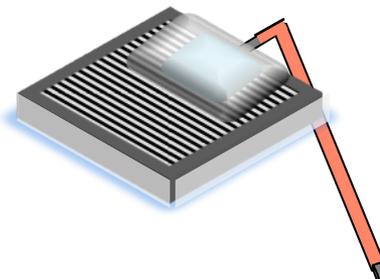
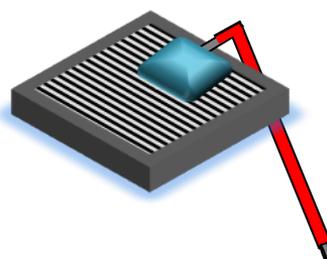
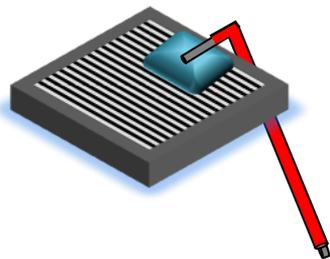
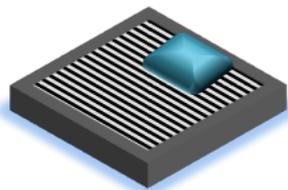


d Line profile



実験 モデル触媒の電気化学測定

電極作成方法



導電性樹脂を塗布

ワイヤーを接着

導電性樹脂を
再度塗布乾燥

未反応部(試料背面/側面)
をエポキシで被覆乾燥

酸素還元反応活性を評価



測定条件

電解質 : 0.1 M H_2SO_4 aq

温度 : 室温

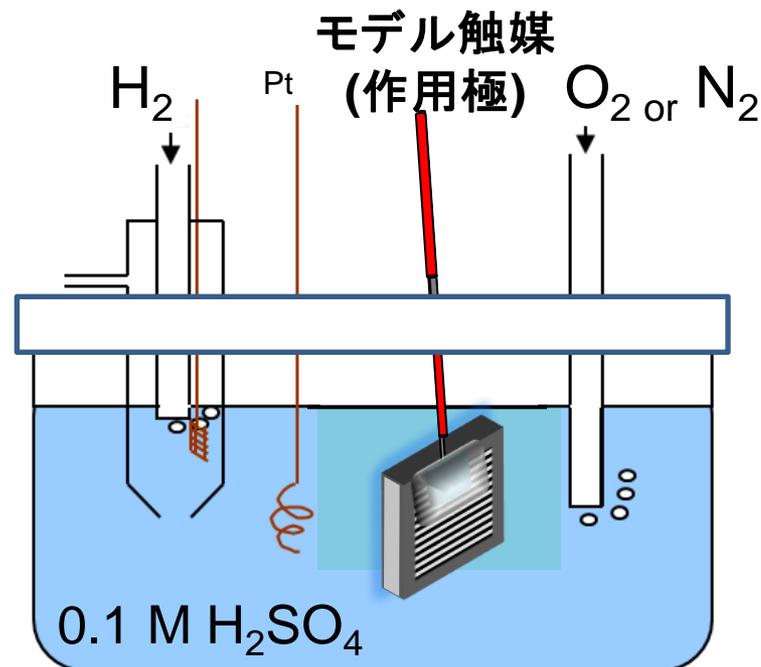
基準電極 : RHE

走査範囲 : 1.0 ~ -0.05 V

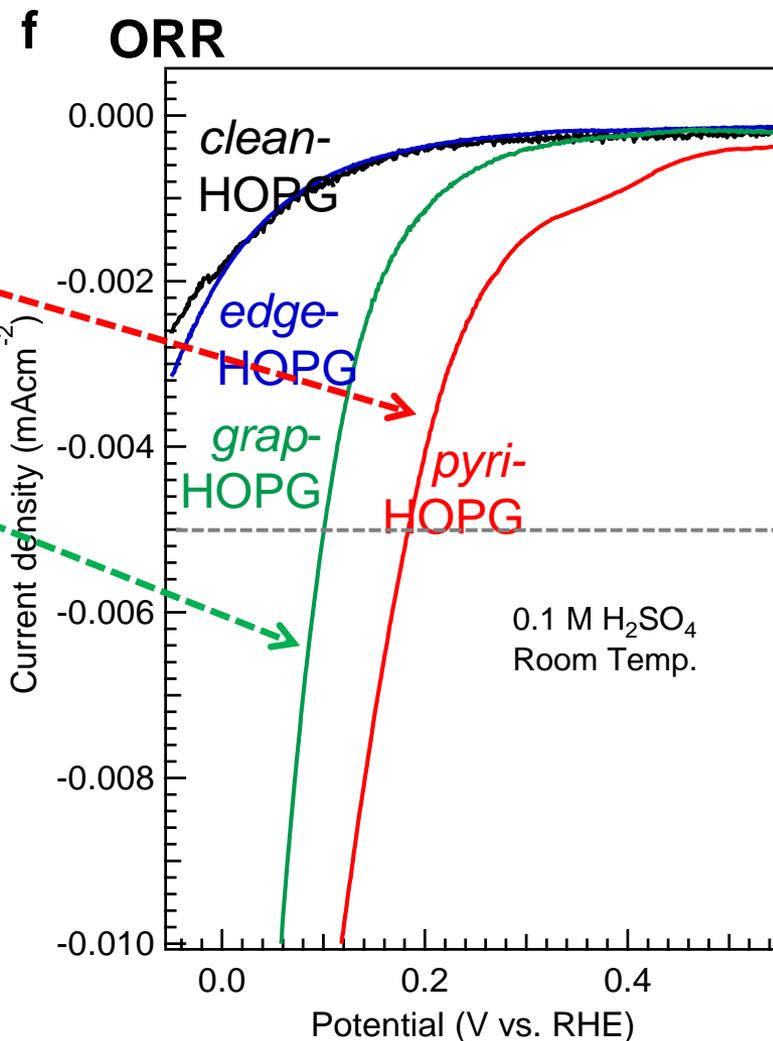
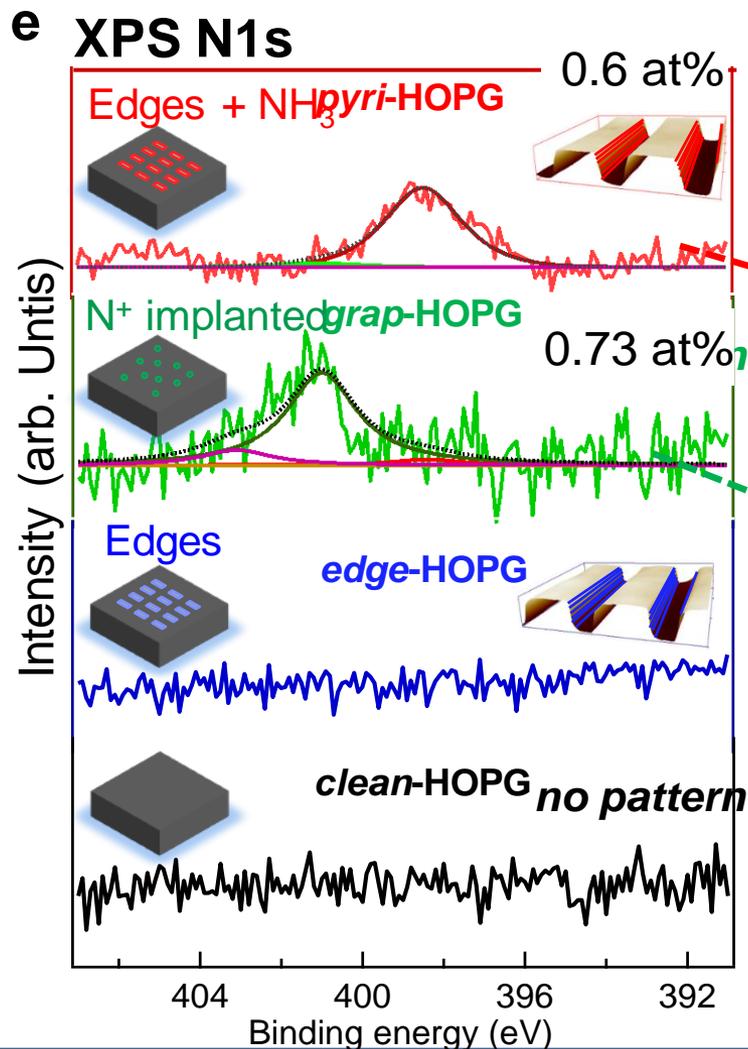
走査速度 : 5 mVsec⁻¹

前処理: N_2 雰囲気ですら(5回)

電極は**回転させずに測定**

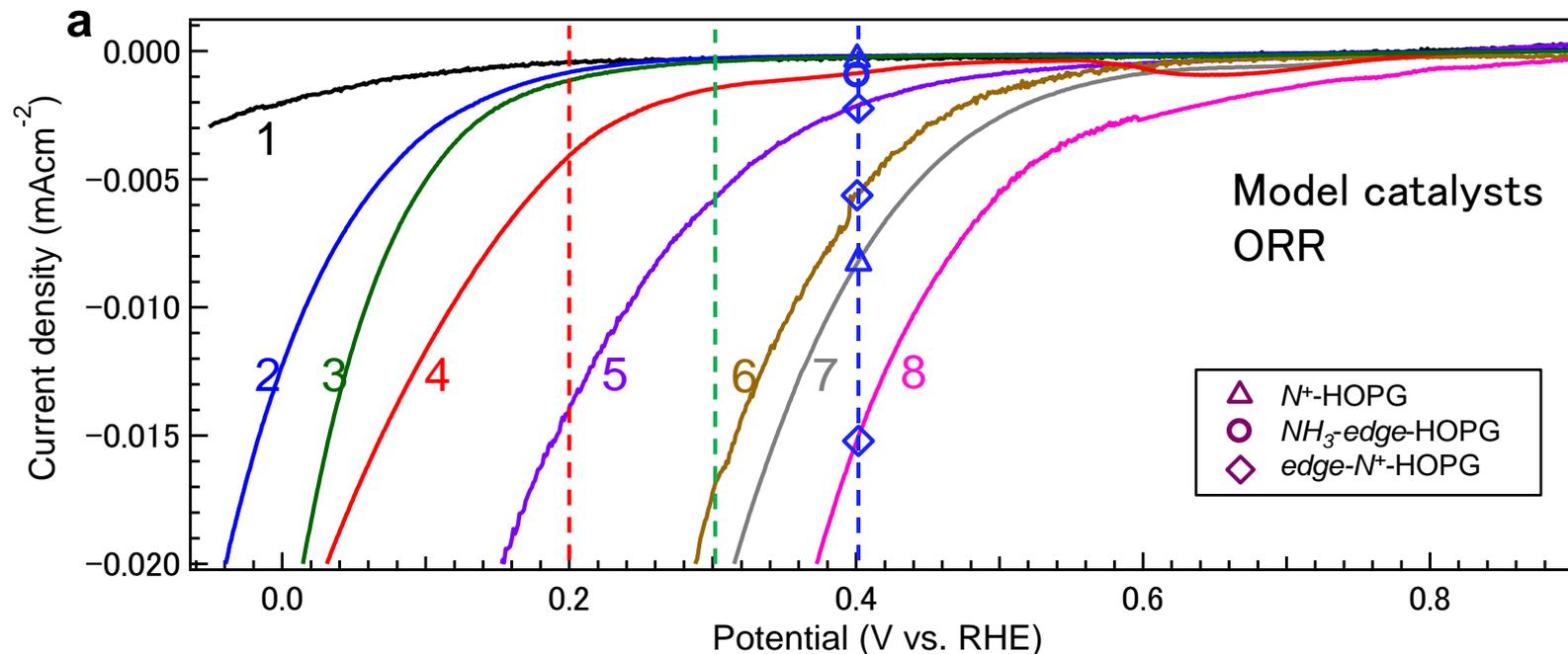


HOPG モデル触媒のORR活性

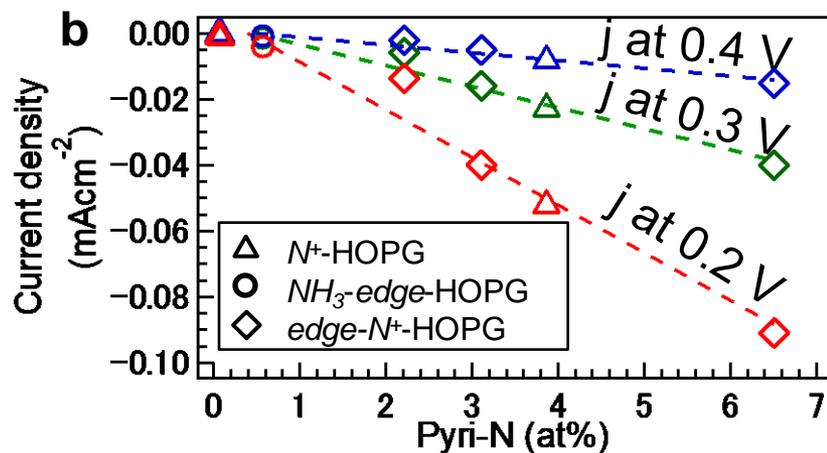


ピリジン型 Nドーパ HOPG が高活性を示す

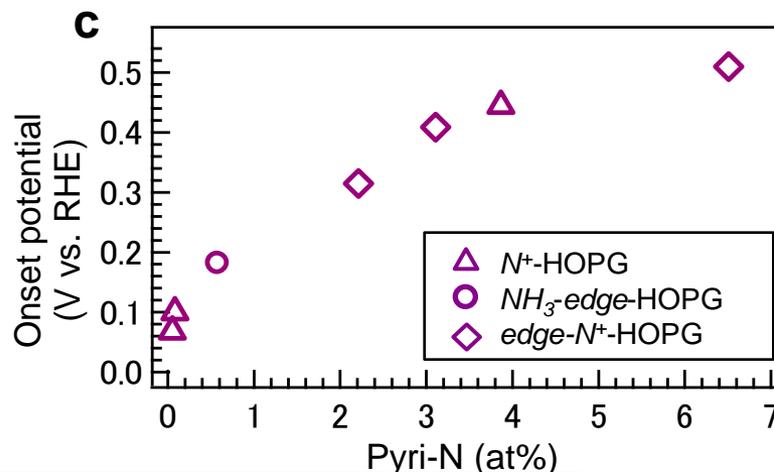
ピリジン型窒素を含む種々のHOPGモデル触媒のORR 活性



ピリジニックN濃度と電流値の関係

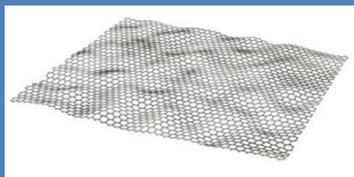


ピリジニックN濃度と開始電位の関係



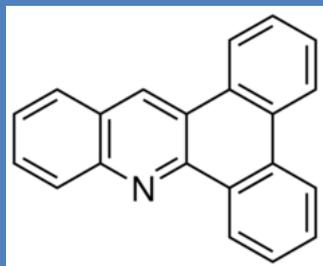
ピリジン型窒素が活性点を形成する

ピリジニック窒素含有分子を用いた ボトムアップ触媒デザイン



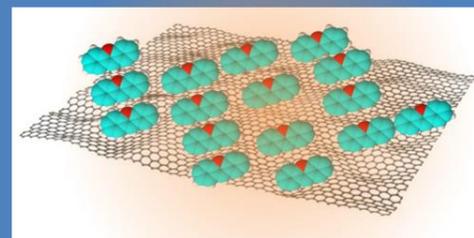
グラファイト系
炭素表面

+



ピリジニック窒素含有
芳香族系分子

=



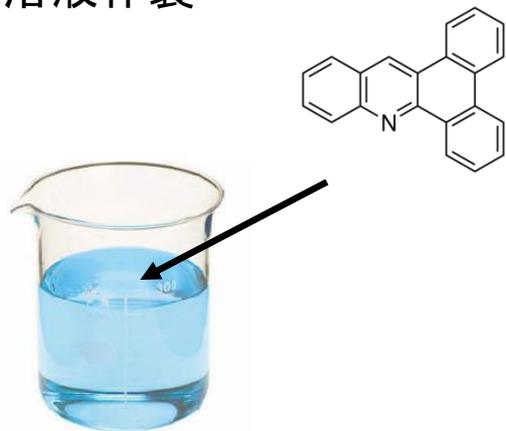
ボトムアップ ORR 触媒

高性能の条件:

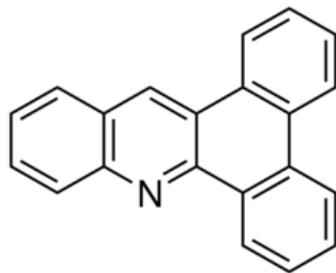
- 1) 分子のORR比活性が高い
- 2) 表面に高密度で吸着
- 3) 分子と炭素表面の間の高い電子伝導性

HOPGに窒素含有芳香族分子を吸着させる

① 濃度を制御した触媒溶液作製



ジクロロエタン
 $C_2H_4Cl_2$



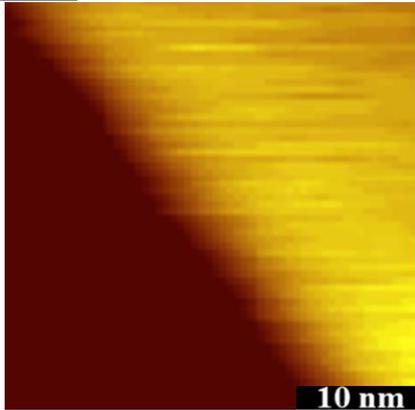
Dibenzo [a,c] acridine

② HOPGに既定量滴下

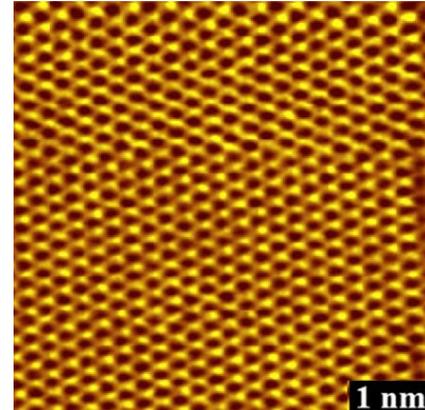


ジベンゾアクリジン(DA)吸着分子のSTM像

HOPG 表面

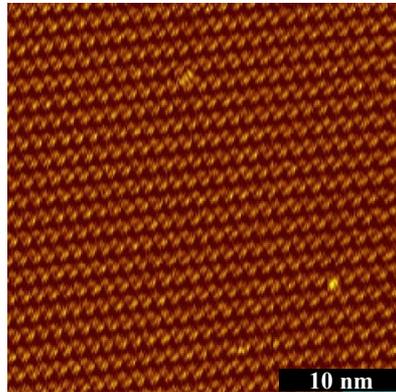


$V_s = +224 \text{ mV}$, $I_t = 0.6 \text{ nA}$
34 x 34 nm

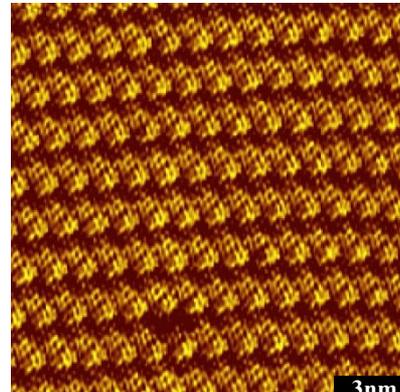


$V_s = -50 \text{ mV}$, $I_t = 1.5 \text{ nA}$
5 x 5 nm

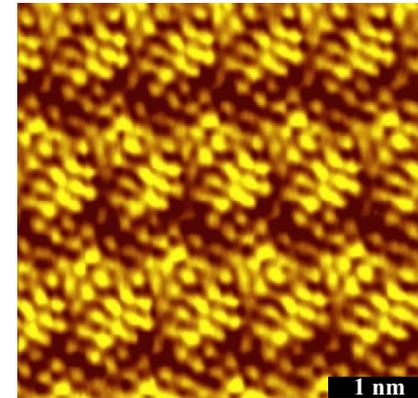
HOPG表面でのDA分子の規則的吸着構造



34 x 34 nm



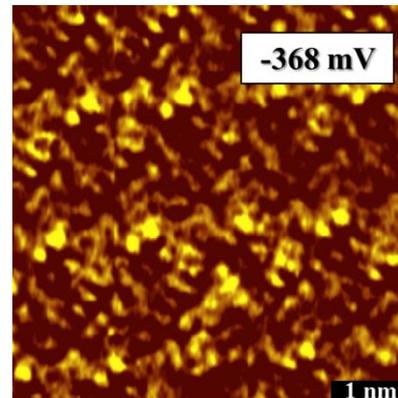
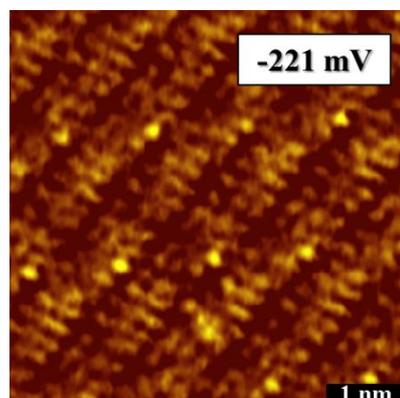
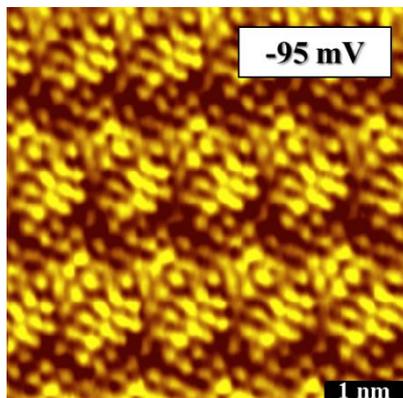
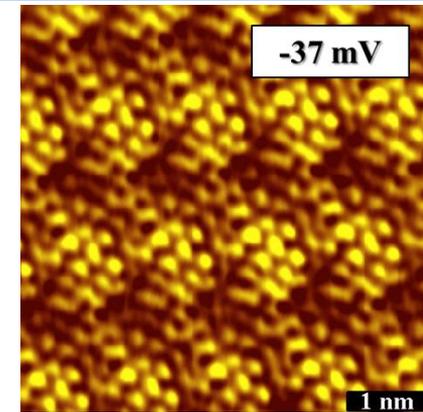
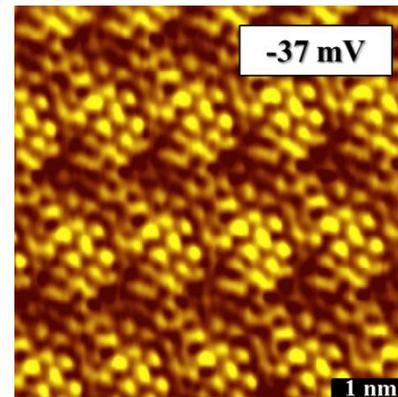
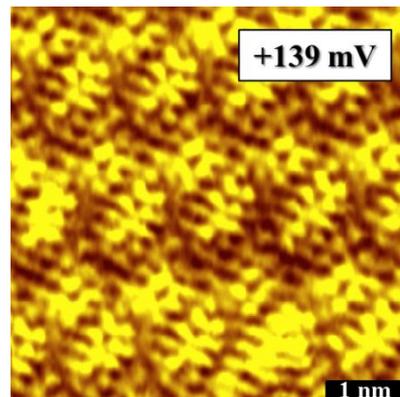
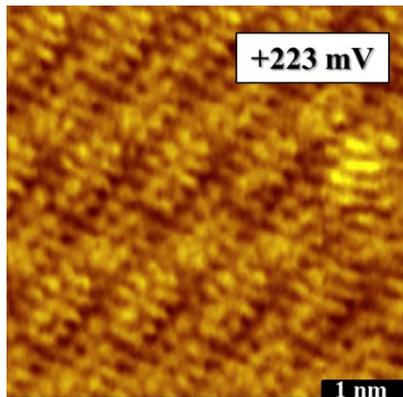
15 x 15 nm



5 x 5 nm

3 images were recording at $V_s = -95 \text{ mV}$, $I_t = 3.1 \text{ nA}$

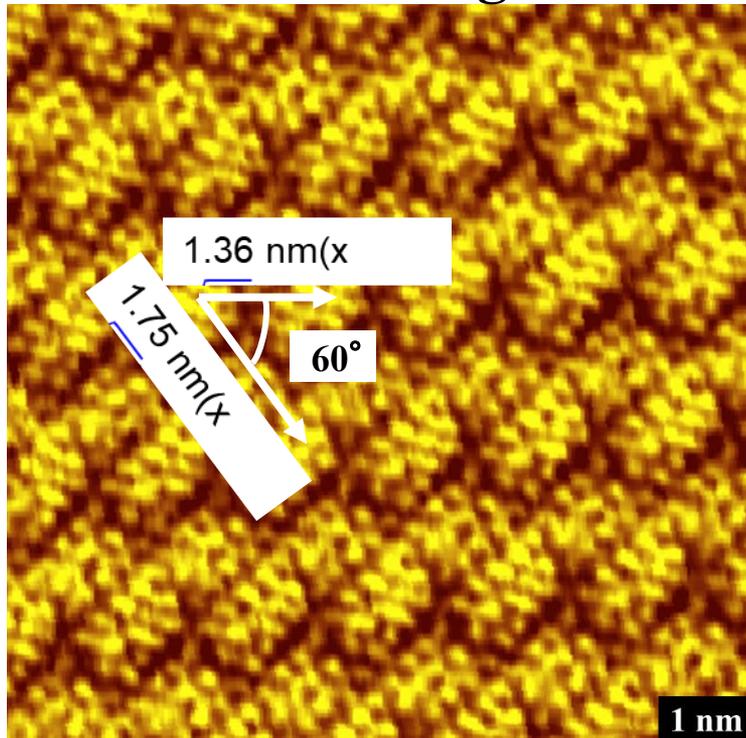
2次元の自己組織化構造がSTMで観測



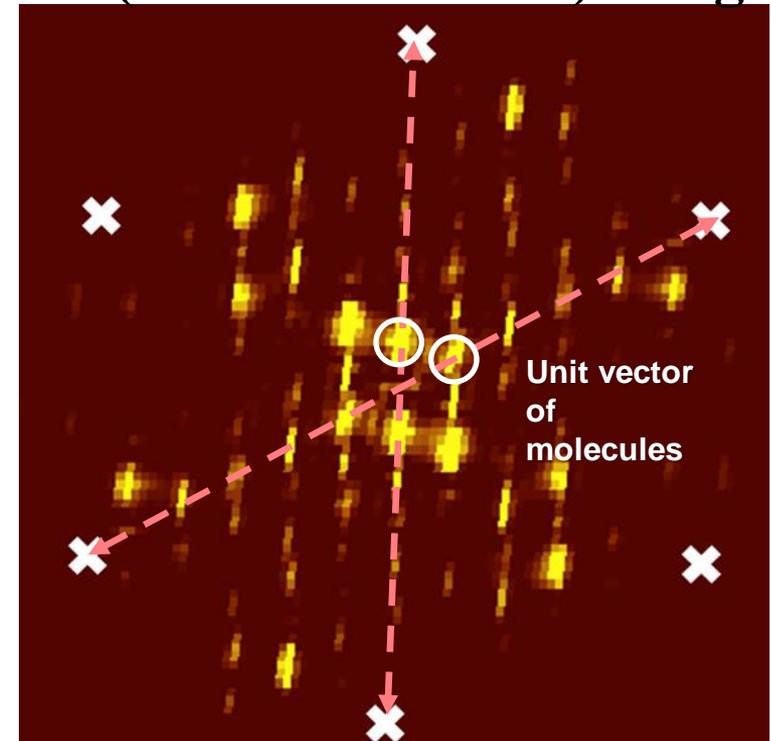
分子の規則構造が明らか。分子1個に対応するイメージを帰属

フーリエ変換(FFT)による吸着構造解析

STM image



FFT(Fast Fourier Transform) image



×: Reciprocal lattice of graphite

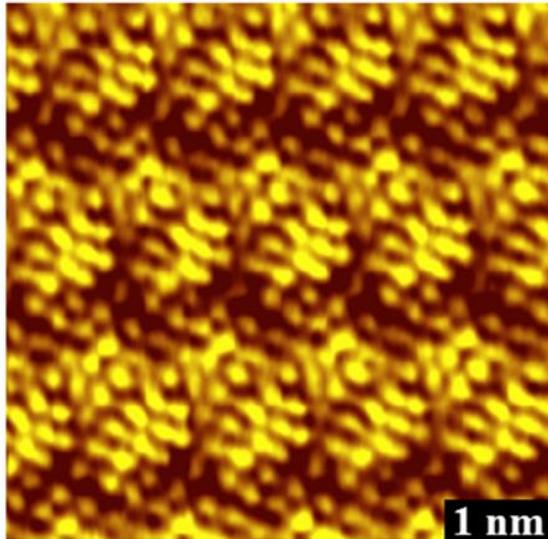
ユニットベクトルが下地と吸着相で一致する

Ordered structure with a $\sqrt{30} \times \sqrt{50}$ unit cell

Streaks may be due to atomic arrangements

**HOPGの構造の影響を受けて吸着相が形成
比較的強い物理吸着**

HOPG表面での DA分子の規則吸着構造

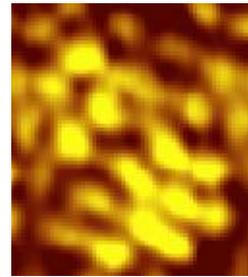


π -CH 相互作用

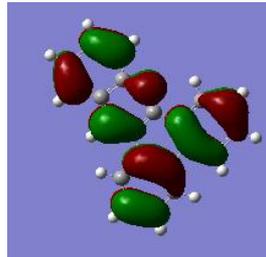
(20~30 kcal/mol
=1.5~2.3 kcal/mol x 13)

と

$\pi\pi$ 相互作用

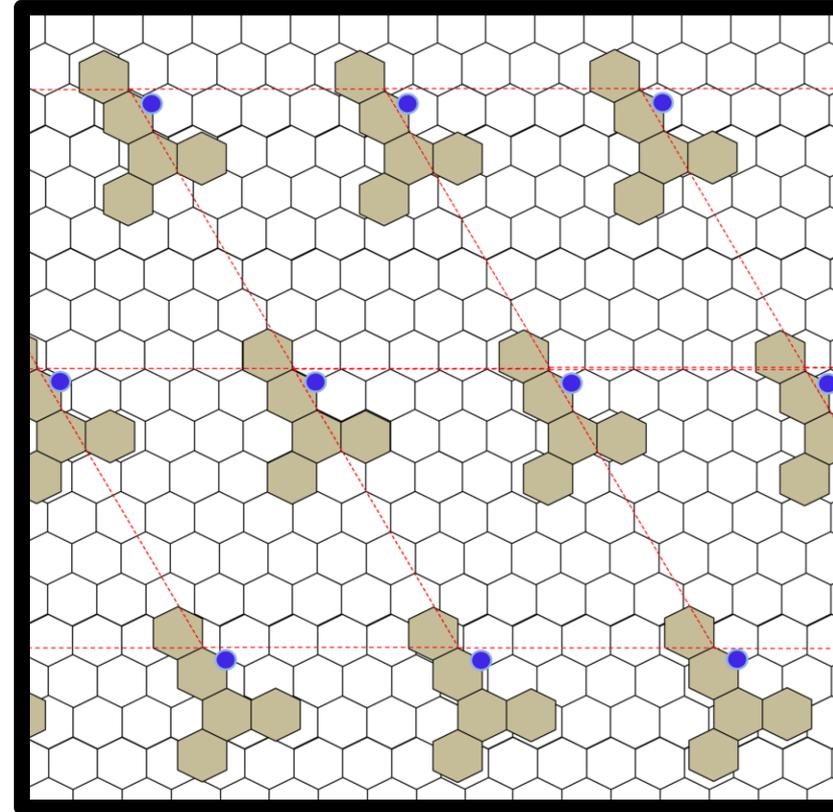


HOMO (Gaussian)



5 x 5 nm, 3.1 nA

$C_{21}H_{13}N$

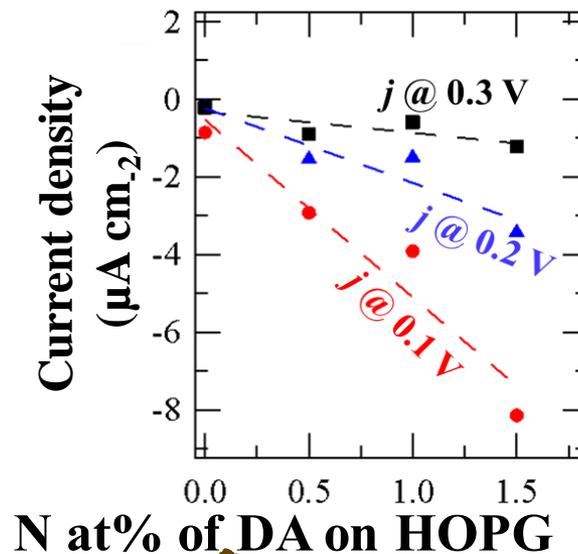
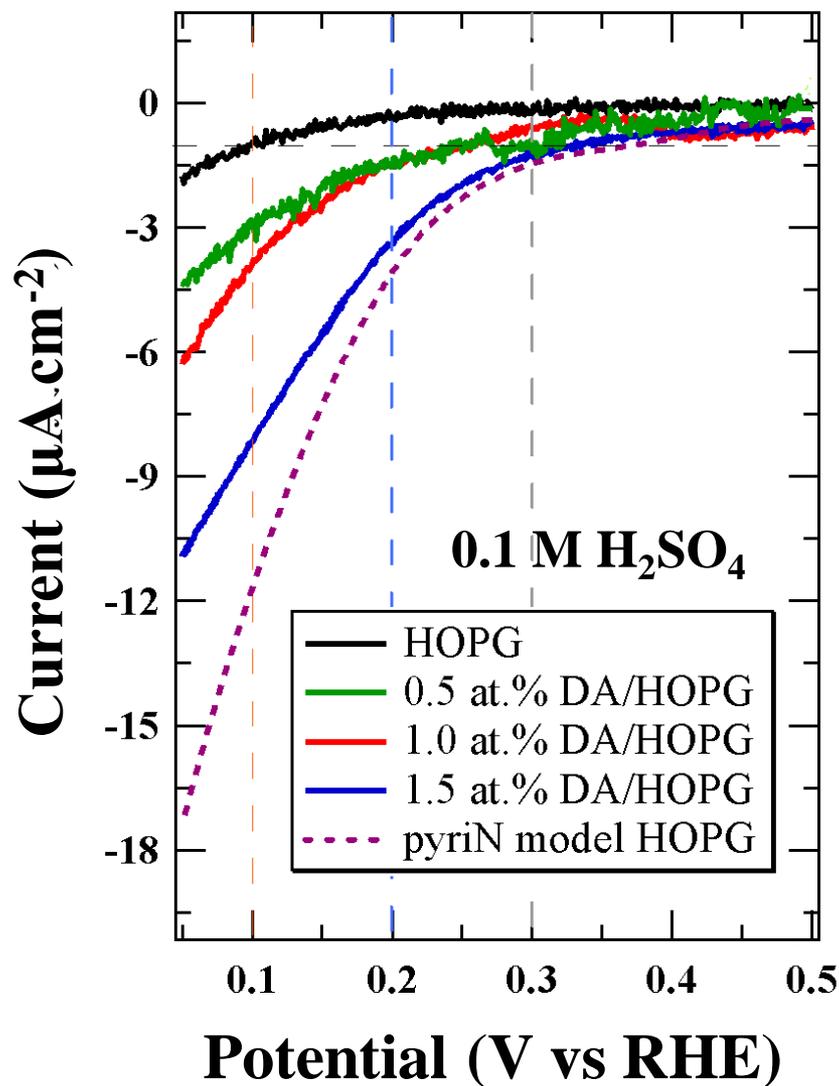


表面炭素原子数に対する窒素原子数の割合: 1.3 %

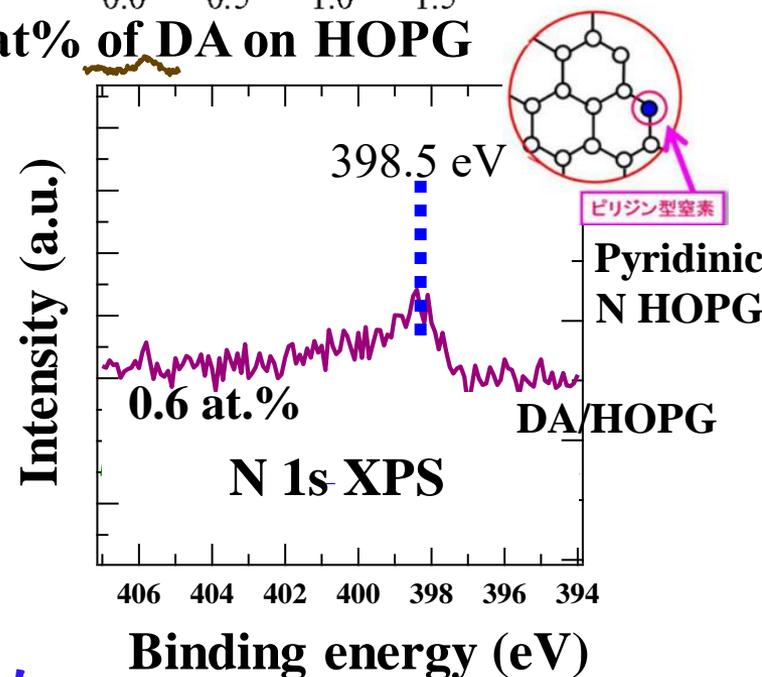
DA 分子の被覆率: 表面の28.4% **高密度**

エッジを導入してピリジン型窒素をドーピングする必要はない

ORR of DA/HOPG at different coverage



N at% of DA on HOPG



HOPG 上の DA 分子は ORR 活性を示した

高いORR比活性を有するピリジン型窒素含有分子の探求とメカニズム解明



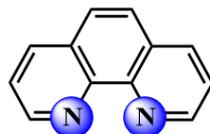
**明確な局所構造を持つ
ピリジン型窒素含有分子に注目**

担体



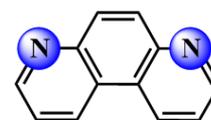
Carbon black(CB)

モデル分子



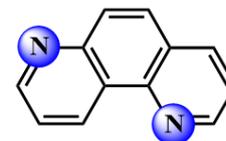
1.10-

Phenanthroline



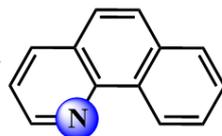
4.7-

Phenanthroline

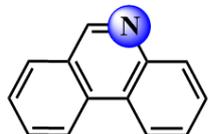


1.7-

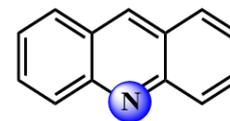
Phenanthroline



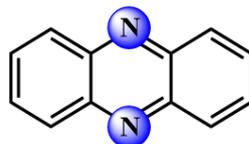
Benzo[h]quinoline



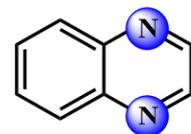
Phenanthridine



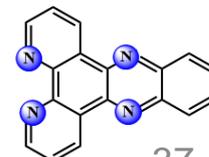
Acridine



Phenazine



Quinoxaline



Dipyridophenazine 37

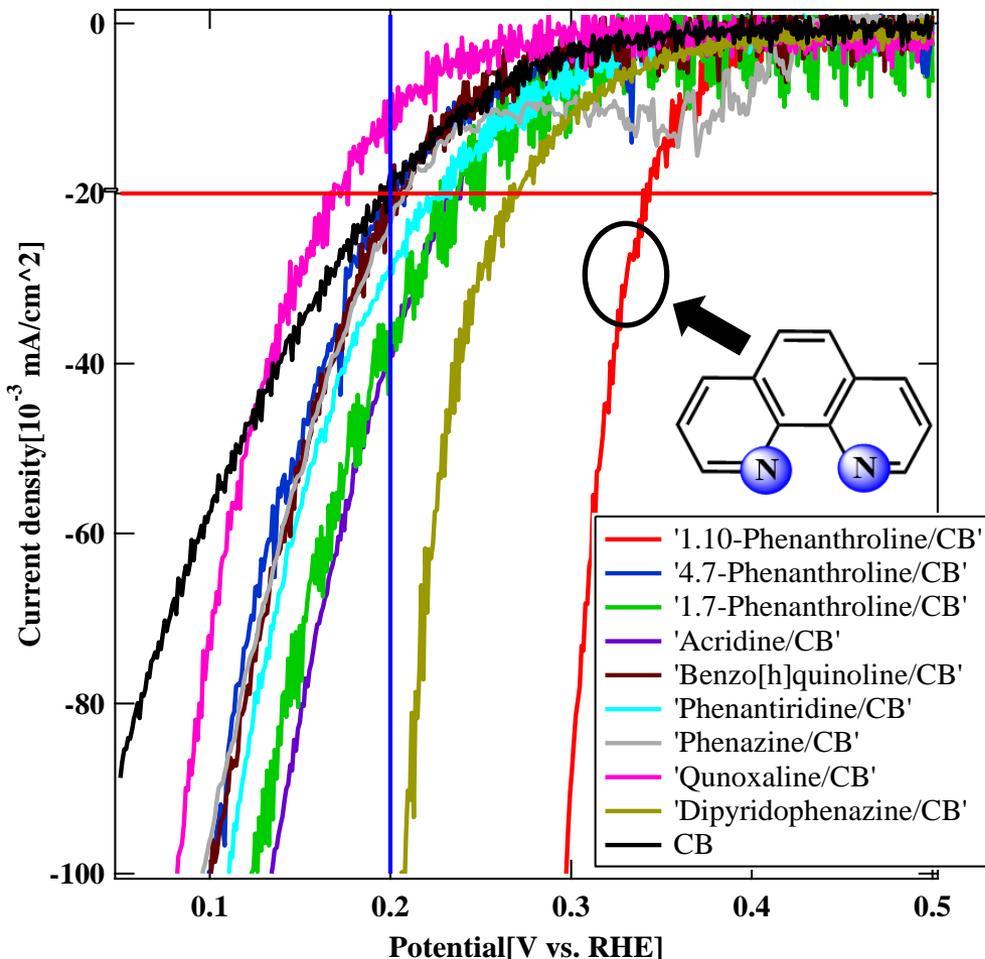
窒素の局所構造を規定したモデル触媒を調製



ORR活性評価とメカニズム解析

局所構造によるORR活性の差異

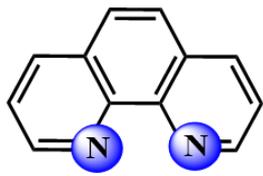
Onset-Potential: 電流密度が $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる電位



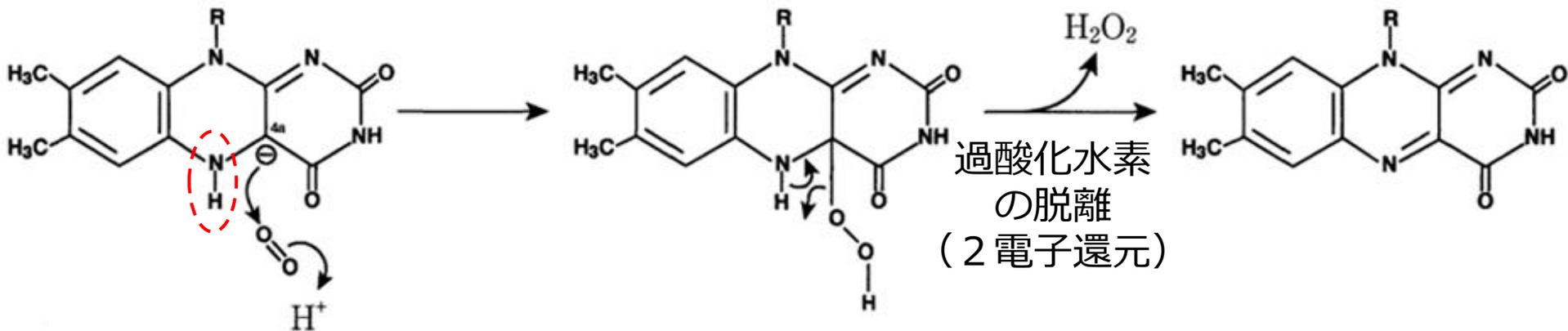
sample	Onset-Potential [V]	Current density at 0.2 V [mA/cm ²]
1.10-Phenanthroline/CB	0.334	-0.979
4.7-Phenanthroline/CB	0.199	-0.0193
1.7-Phenanthroline/CB	0.234	-0.0391
Acridine/CB	0.236	-0.0357
Benzo[h]quinoline/CB	0.203	-0.0225
Phenanthridine/CB	0.227	-0.0282
Phenazine/CB	0.206	-0.0235
Quinoxaline/CB	0.17	-0.0110
Dipyridophenazine/CB	0.265	-0.122

ORR活性に明確な差が存在

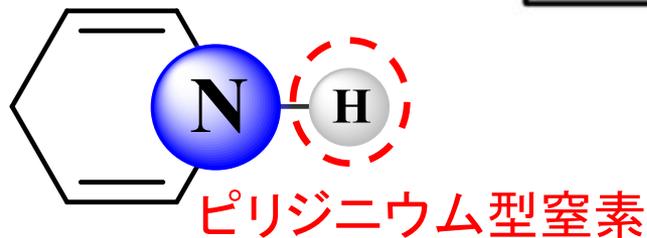
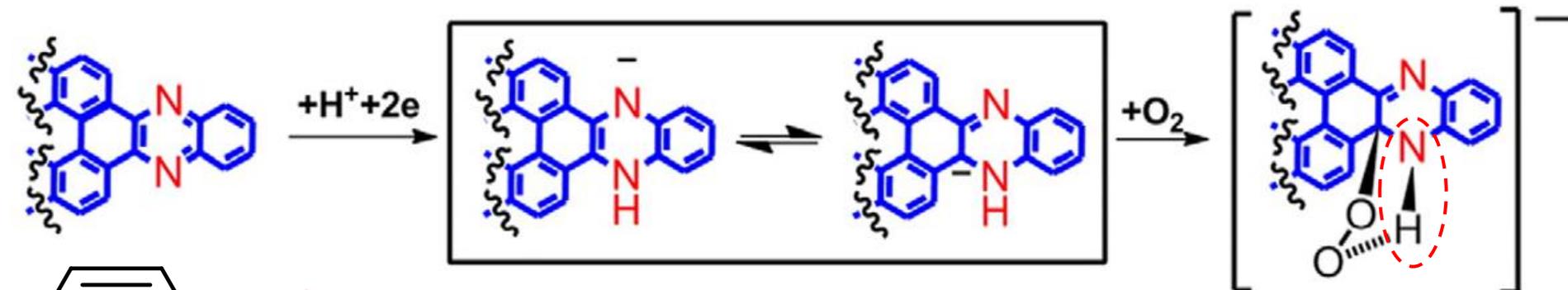
を吸着させた触媒が最も高いORR活性を発現



ピリジン型窒素⇄ピリジニウム化窒素



Q. Li et al. / Current Opinion in Colloid & Interface Science 20 (2015) 346–353



ピリジニウム型窒素のプロトンが ORRのプロトン受け渡しを担う

グラファイト系炭素の反応性の起源 非結合性軌道と酸塩基性

「物性物理の言葉：グラフェンの端のエッジ状態」

=

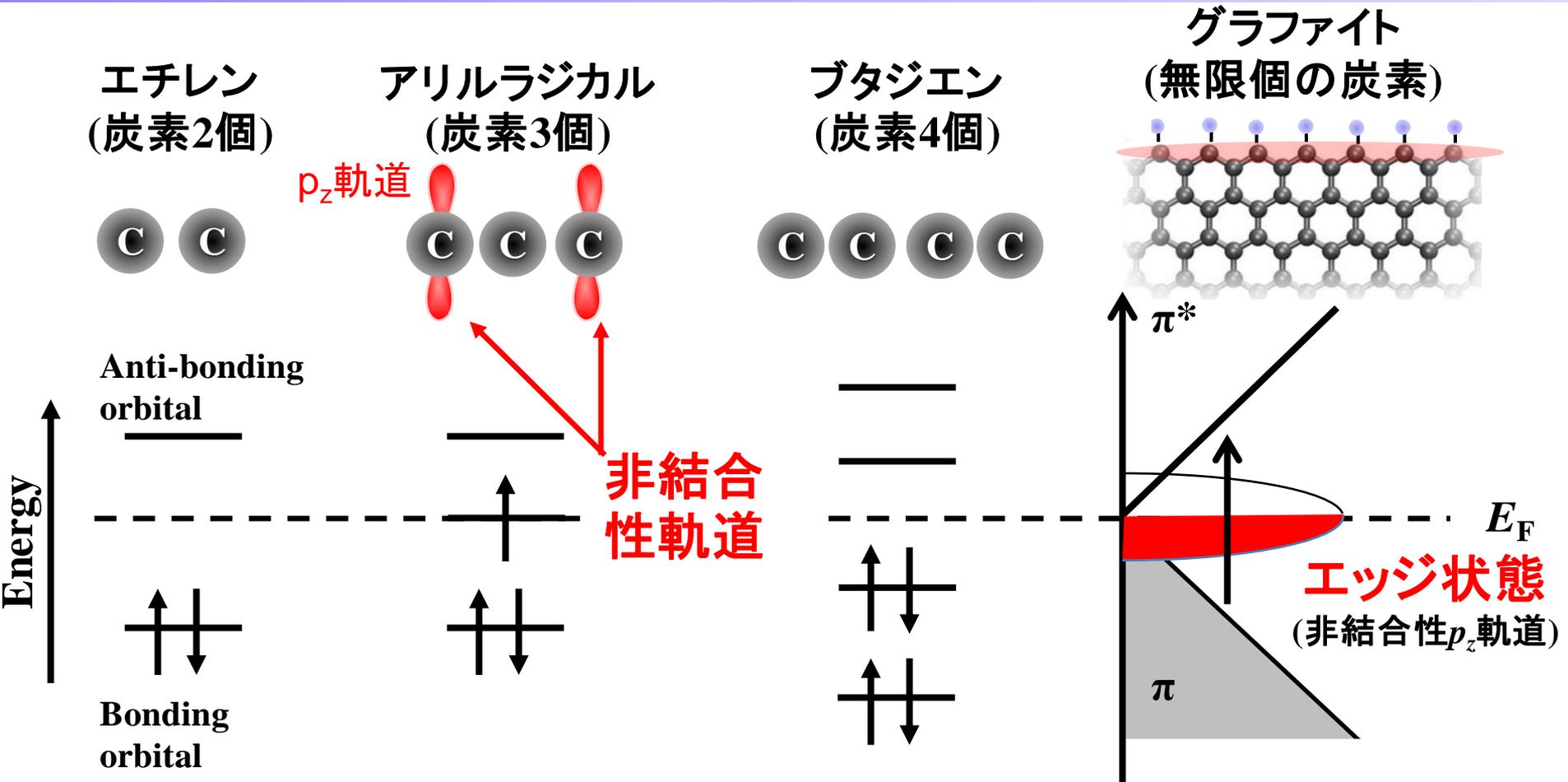
「化学の言葉：非結合性軌道（ローンペア、空の軌道）」

すなわち、**酸：空の軌道（電子対授受）**

塩基：ローンペア（電子対供与）

グラファイト系炭素のどこに酸点、塩基点があるのか、またその起源は何か？

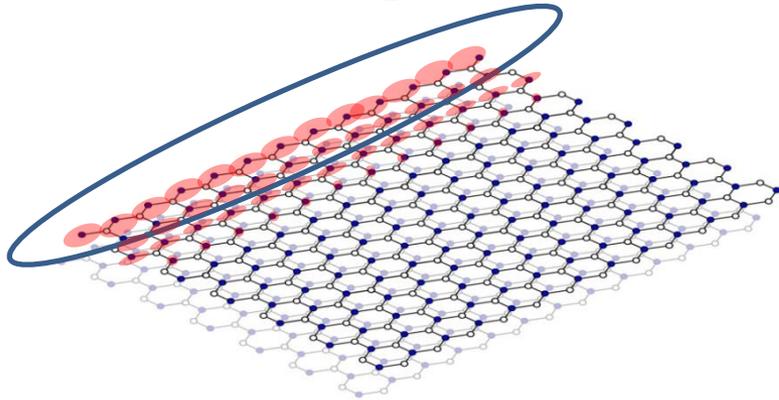
p_z 軌道からなる π 共役系のエネルギー準位とバンド構造



ジグザグエッジには**非結合性軌道**と等価な**エッジ状態**が発生

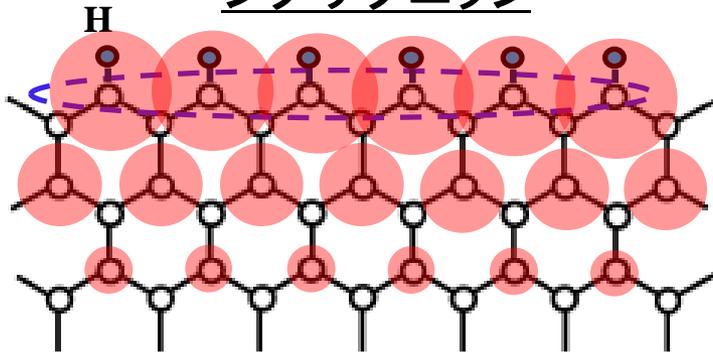
ジグザグエッジの電子状態

Graphite



局在化 p_z 軌道 (エッジ状態)

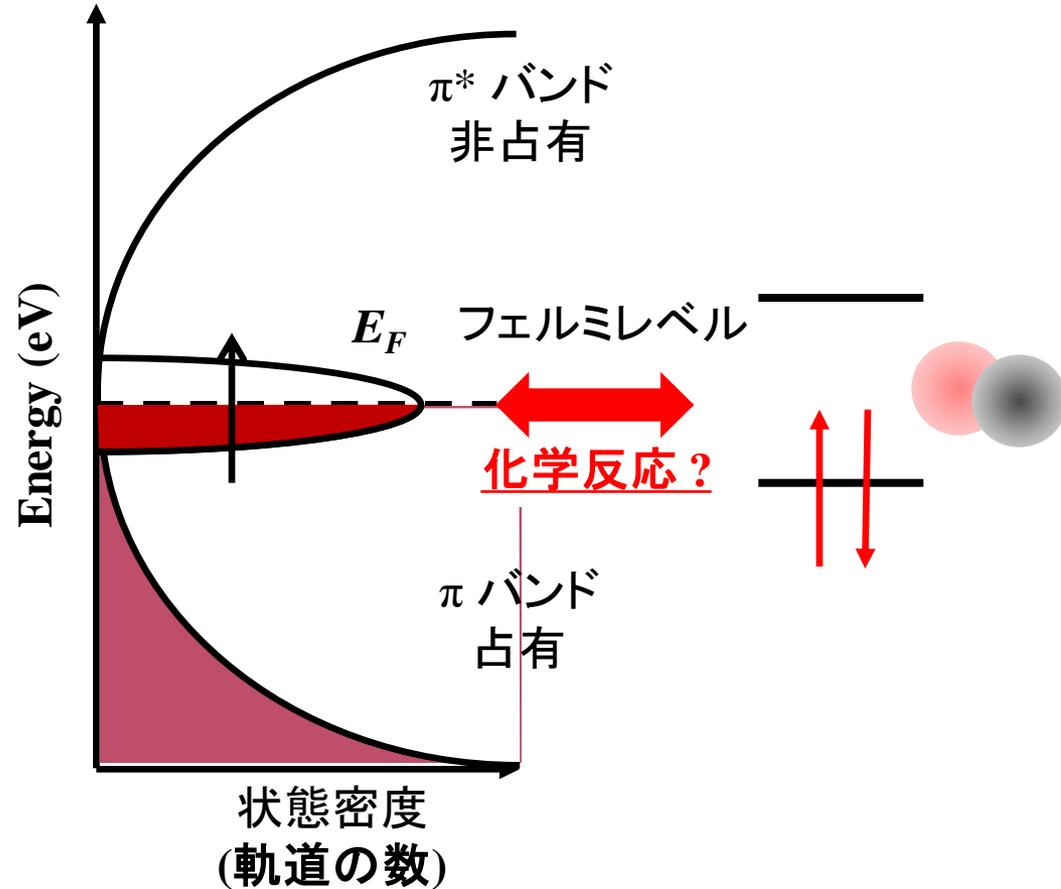
ジグザグエッジ



Mitsutaka Fujita, et al, J. Phys.Soc. Japan **65**, 1920 (1996).

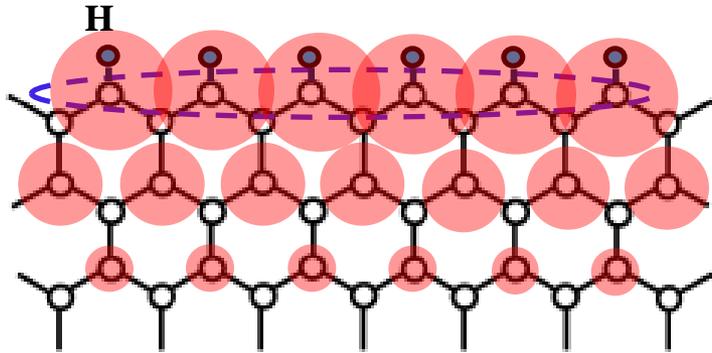
Y. Kobayashi, et al., Phys. Rev. B **71**, 193406 (2005).

バンド構造



エッジ状態は非結合性軌道に対応
グラファイト系炭素の反応性の起源ではないか

点欠陥やドーブ元素付近に非結合性軌道が現れないのか？

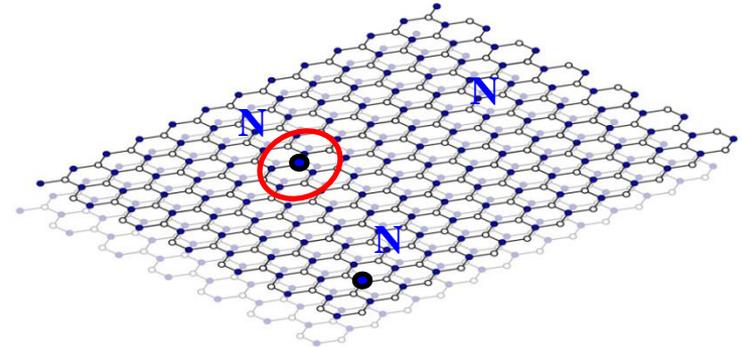


Mitsutaka Fujita, et al, J. Phys.Soc. Japan **65**, 1920 (1996).

Y. Kobayashi, et al., Phys. Rev. B **71**, 193406 (2005).

0次元の欠陥状態

窒素ドーブグラファイト

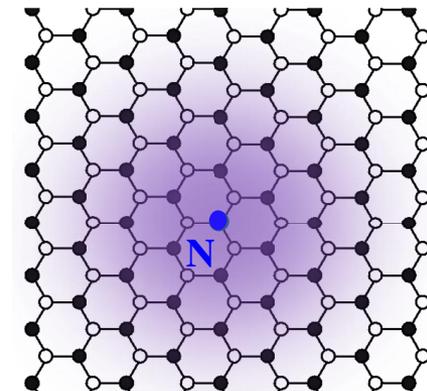


エッジ状態は1次元の欠陥状態

周期性の崩れによる現れるデフェクト

触媒では欠陥構造が重要なことはよく知られる

窒素原子付近の炭素原子の電子状態は？

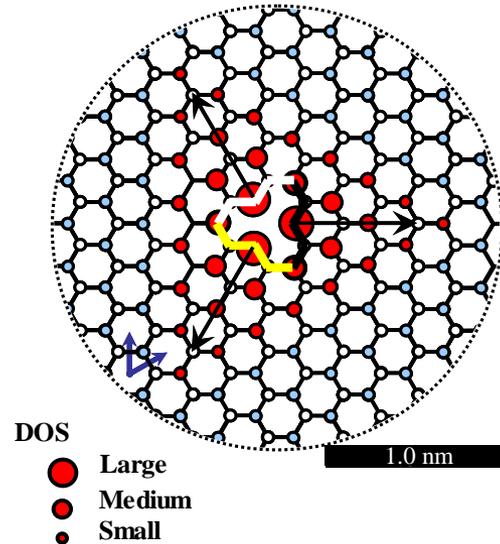
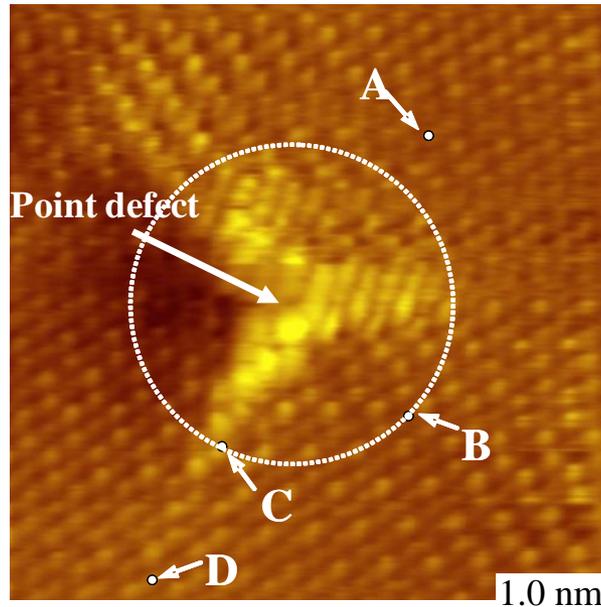
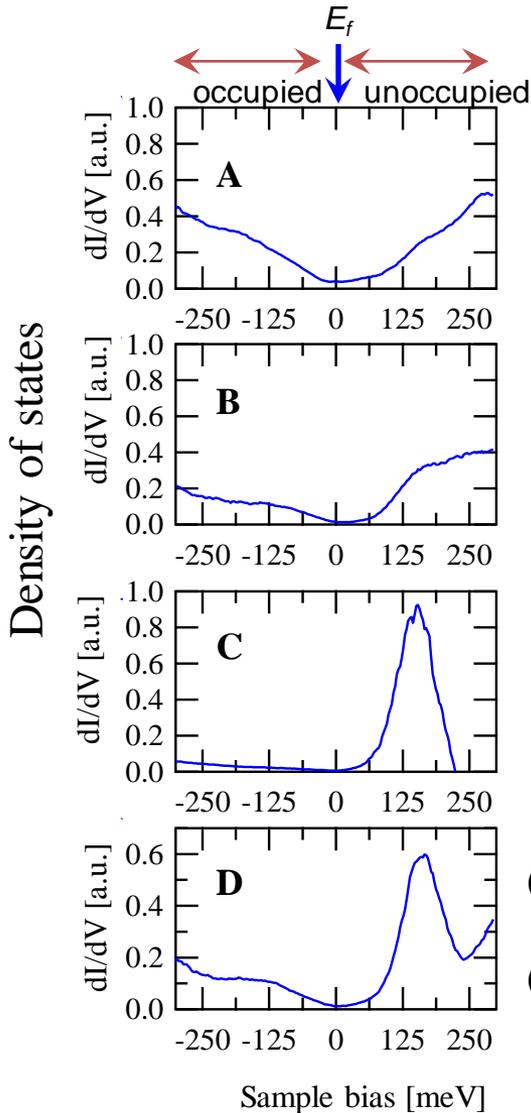


点欠陥、ドーブ窒素の局所電子状態を走査トンネル分光法(STS)で観測

点欠陥付近のSTS測定

点欠陥付近のエッジ状態は3方向に伝搬する

エッジの p_z 非結合性軌道はバンドのなかの状態と共鳴して伝搬するのではないか

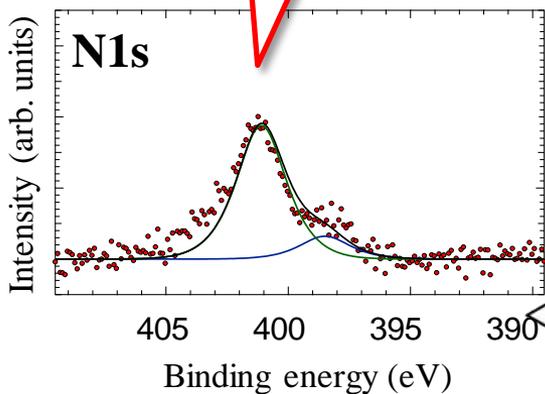


特徴

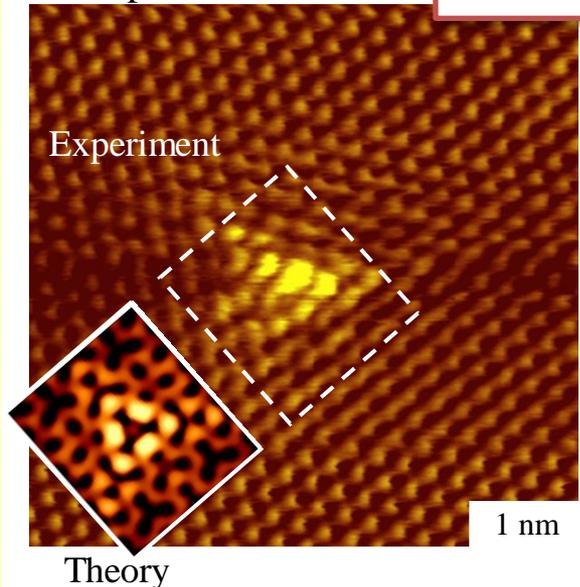
- (1) エッジ状態は点欠陥の短いジグザグに垂直に伝搬
- (2) 非結合性軌道は非占有状態に出現
炭素の電荷が負

グラファイト型窒素

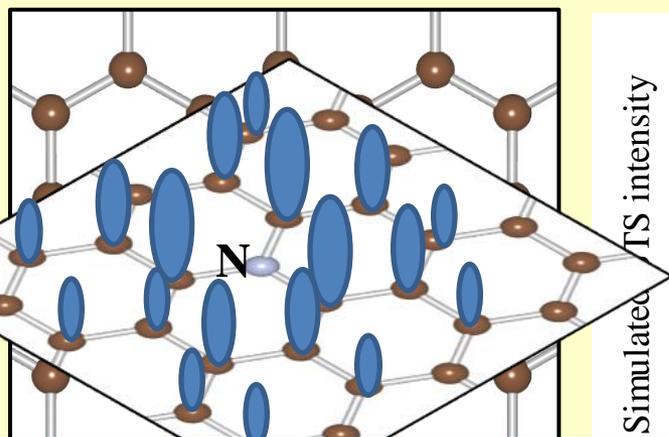
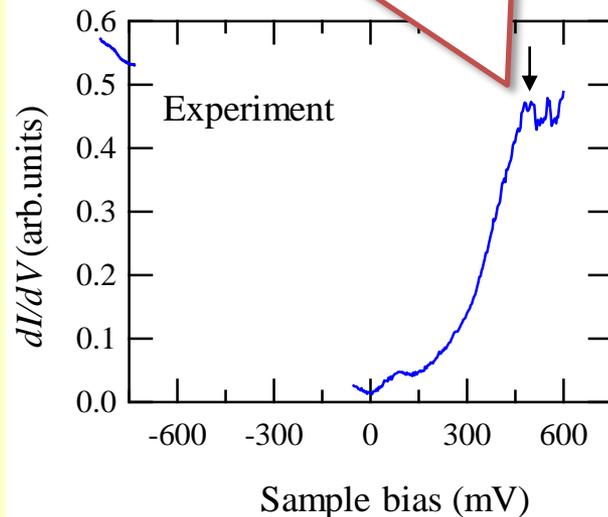
正に帯電



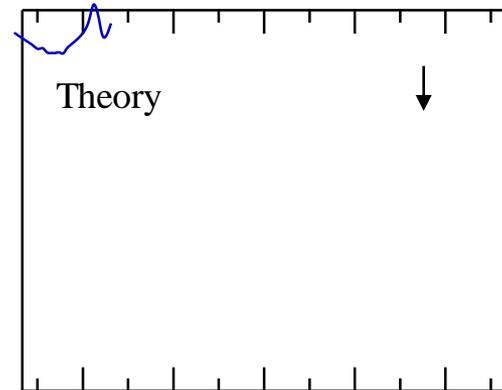
Sample bias = +0.5 V



炭素は負に荷電



Simulated dI/dV intensity

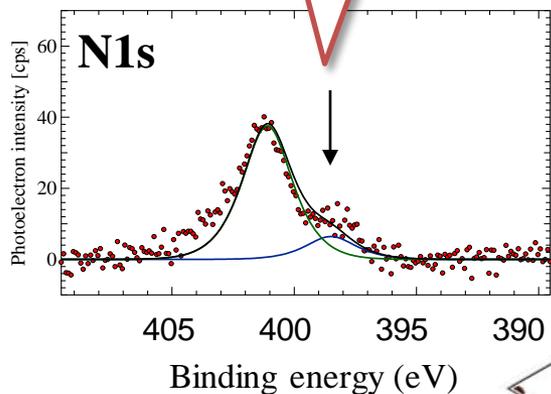


グラファイト型窒素近傍の炭素原子は
ルイス酸点となる

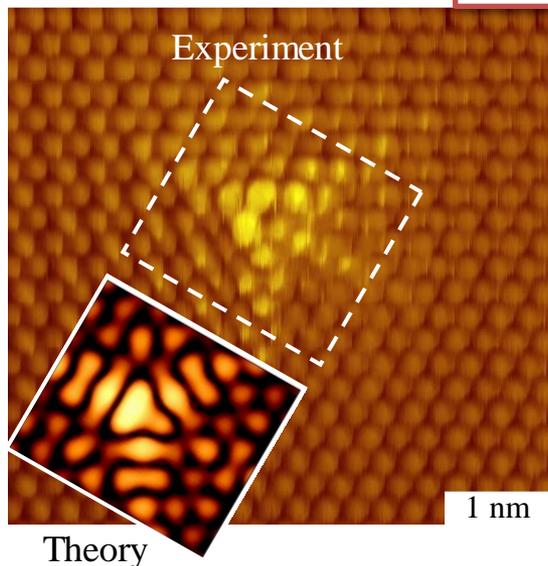
炭素位が

ピリジン型窒素

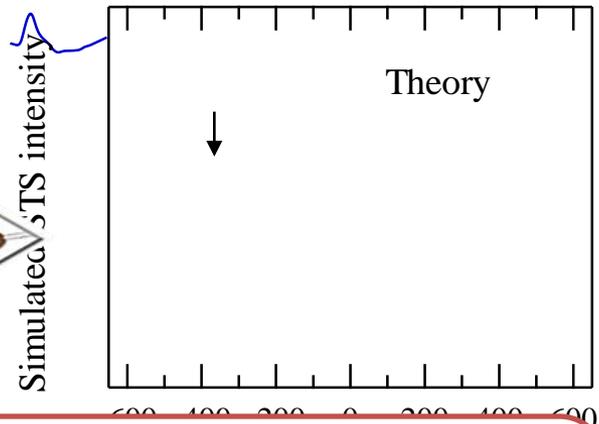
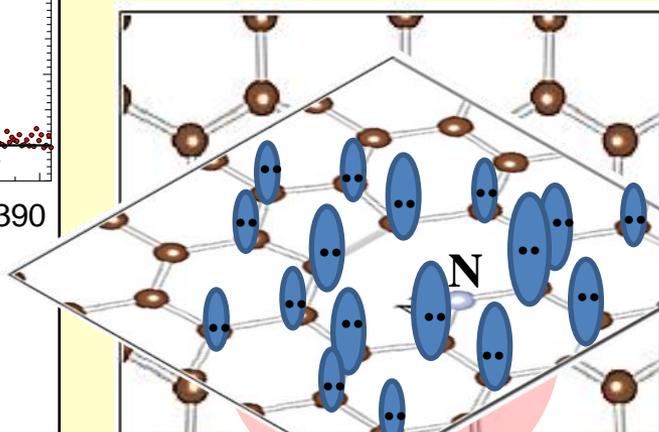
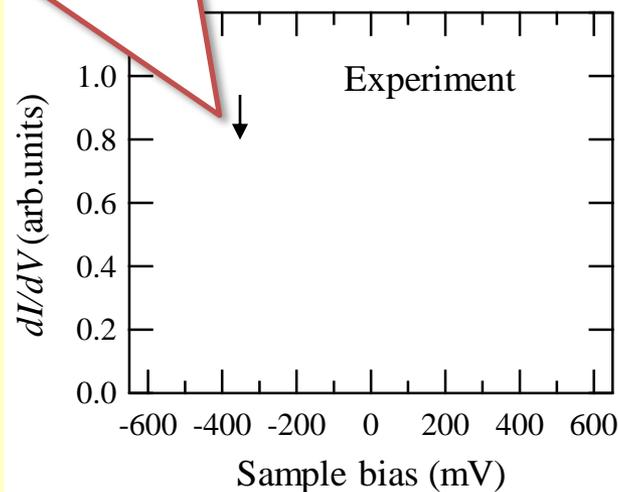
負に荷電



Sample bias = -0.1 V

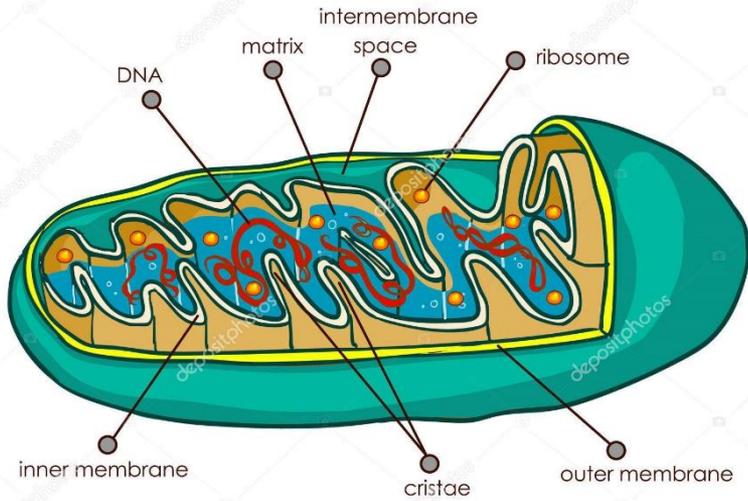


炭素は正に荷電



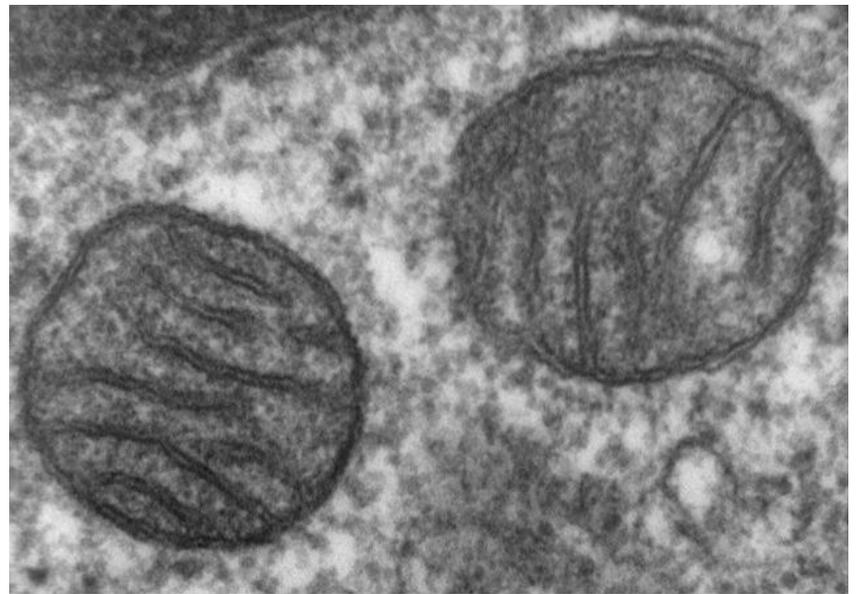
ピリジン型窒素近傍の炭素原子は
ルイス塩基点となる

Mitochondria



depositphotos

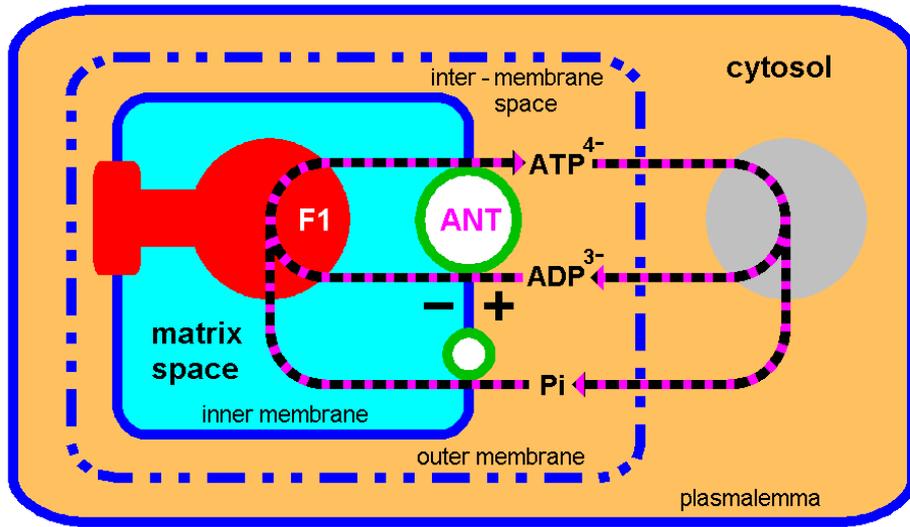
Image ID: 182568730 www.depositphotos.com

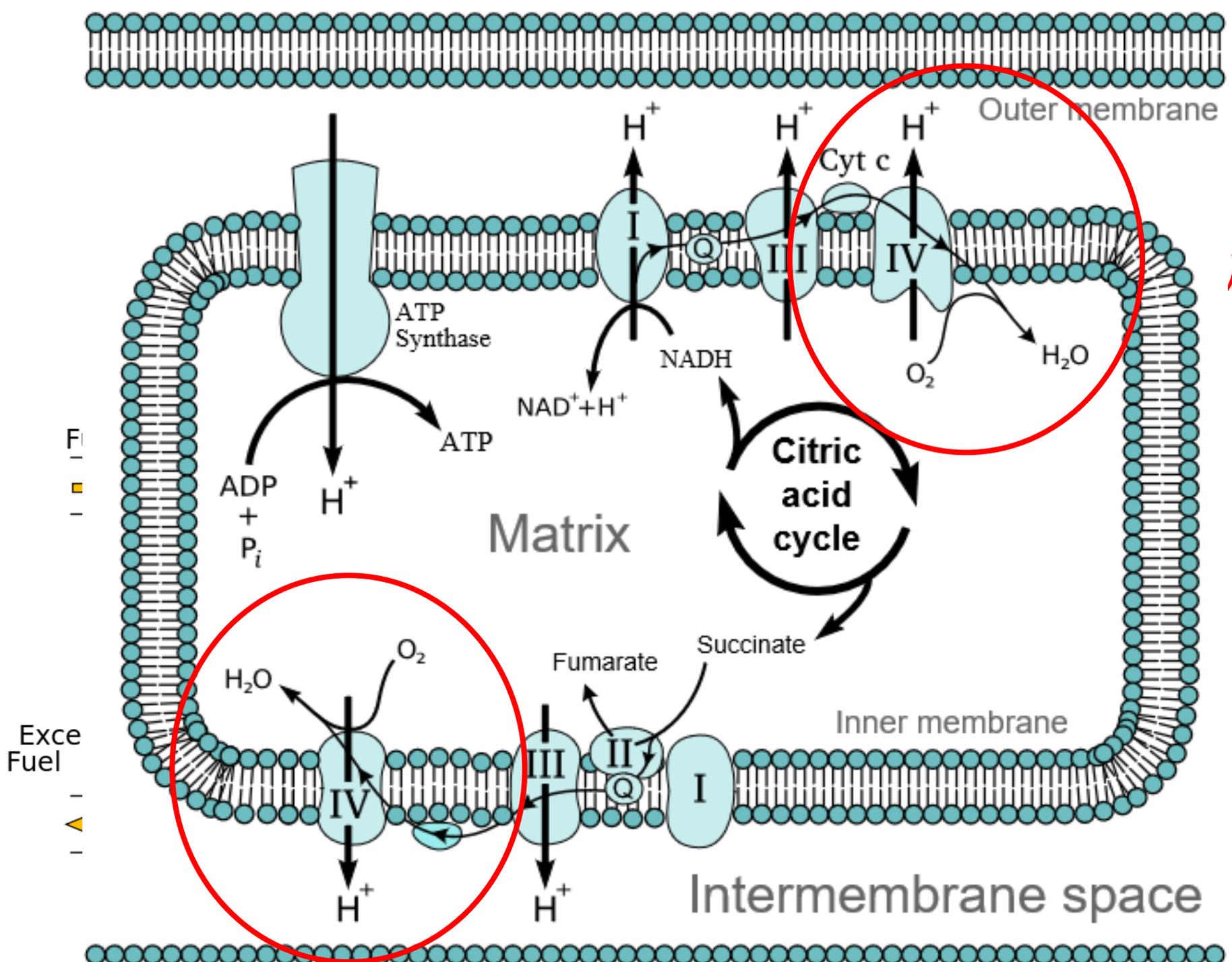


50 nm

08LungTEM

1/7/0 REMF





まとめ

1. 水素社会とは何か

水から水素をつくり水に戻す。水素はエネルギーキャリア。

2. 燃料電池と触媒

水素と酸素の反応からエネルギーを取り出すのが燃料電池。反応には触媒が必要である。

3. 安価な窒素ドーピングカーボン触媒

白金に代わる触媒の開発が必要。ピリジン型窒素が活性点を形成することを発見。

4. カーボンの電子状態と反応性

窒素近傍の炭素の状態がどのようなになっているかを物理的・化学的に理解した。

5. ミトコンドリアと燃料電池

生物はミトコンドリアによってエネルギーを得ている。その仕組みは燃料電池と同じである。