

平成 31 年 4 月 4 日

報道機関 各位

国立大学法人 東北大学材料科学高等研究所  
国立大学法人 筑波大学  
国立大学法人 大阪大学  
公立大学法人 富山県立大学  
マックスプランク高分子研究所  
国立大学法人 金沢大学

**グラフェン構造を数学的観点から設計し、  
その優位性を電気化学イメージングにより初めて実証  
非金属の電極による安価な水素製造技術の加速へ**

【発表のポイント】

- ・数学的な観点でグラフェン(注 1)のエッジ構造を捉え、窒素およびリンを化学ドーピング(注 2)することで幾何学的歪みを意図的に作成することに成功しました。
- ・ナノ電気化学セル顕微鏡(注 3)と DFT(density functional theory)計算(注 4)などを駆使し、設計した構造と化学ドーピングの相乗効果により、水素発生反応(注 5)が飛躍的に向上することを突き止めました。
- ・貴金属を使わない安価な材料のみで構成された電極であっても、高効率に水素製造が可能であるという筋道を示すことができました。今後、再生可能エネルギーと水の電気分解を組み合わせることで、水素社会構築に向けたエネルギーキャリアである水素の基盤製造技術の研究開発の加速が期待されます。

## 【概要】

東北大学材料科学高等研究所(AIMR)／同大学院環境科学研究科の熊谷明哉准教授と大阪大学大学院基礎工学研究科の大戸達彦助教らは、筑波大学数理物質系の伊藤良一准教授を研究プロジェクトリーダーとして、炭素原子一層からなるグラフェンのエッジ構造に着目し、そのエッジ構造は数学的な観点から見ると幾何学的歪みが化学元素種の受け入れ先(ホスト)になりうることを見だし、意図的に化学元素種の導入(以下、化学ドーピング)を行いました。グラフェンのエッジ構造に意図的に窒素(N)とリン(P)を導入することにより、化学ドーピングしていないエッジ構造を持つグラフェンやエッジ構造を持たない化学ドーピングしたグラフェンよりも、化学ドーピングしたエッジ構造を持つグラフェンは水素発生能力が高いことが分かりました。その反応性は、DFT(density functional theory)計算によりピリジン型結合(図1化学式参照)を持つ窒素に由来していると予想され、最先端の電気化学顕微鏡技術を用いて実証しました。グラフェンのエッジに意図的に窒素とリンを化学ドーピングする技術の確立と、DFT計算による水素発生反応に関与するプロトンの吸着エネルギー結果を比較し、世界有数の高分解能を持つ最先端の電気化学顕微鏡技術により評価した結果、一般的に用いられる高価な貴金属である白金に迫るものであり、非金属元素の化学ドーピングとエッジ構造などの原子構造が、電極の反応性の向上に寄与するものであることを世界で初めて実証しました。これは、さらなる触媒活性の向上と、金属フリーで安価に水素を発生させる水素社会に向けた水素製造の基盤技術として期待できます。

今後、本研究を起点に、再生可能エネルギー電力と非金属のみで構成される電極を組み合わせることで、環境に負荷がかからない水素製造の創出技術に結び付くとともに、数学的観点を利用した材料の表面構造と化学ドーピング状態の制御などが次世代物質の探索・設計・開発につながり、水素社会構築に向けた研究への礎となることが期待されます。本成果は2019年4月1日(英国時間)にWileyが発行する「Advanced Science (オープンアクセス)」誌のオンライン版で公開されました。

### 【問い合わせ先】

#### ◆研究全般に関すること

筑波大学数理物質系 准教授 伊藤良一

電話 029-853-5247

#### ◆電気化学イメージに関すること

東北大学 材料科学高等研究所 准教授 熊谷明哉

電話 022-795-7281

#### ◆報道に関すること

東北大学 材料科学高等研究所 広報・アウトリーチオフィス

電話 022-217-6146

E-mail aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp

## 【開発の背景と経緯】

二酸化炭素を排出しない固形燃料に替わるクリーンな次世代エネルギーとして期待されるエネルギーキャリアである水素は、特に燃料電池車への応用が期待されています。その応用化・実用化への喫緊の課題として、通常用いられる高価な貴金属である白金に代わる、安価かつ大量に製造可能な電極触媒を基盤とする生産技術の確立が求められています。近年ではその代替材料として、原子一層で構成される二次元原子膜を用いた、高い水素発生反応性を目指した材料の研究開発が盛んです。本研究グループでは、二次元原子膜の中でも、特に炭素原子構成されたグラフェンの材料構造を数学的な観点で捉え、非金属構成の化学ドーピングをグラフェンに行うことで、グラフェンの反応性向上の可能性を模索してきました。特に、触媒能力が高いと言われているグラフェンのエッジ構造は、高い電気化学反応性を示すことがさまざまな手法から予測されていましたが、それらは全て試料全体の測定情報を平均した結果から推測されているものでした。つまり、試料構造情報と触媒反応サイトを空間的に一対一で直接的に結び付けることは極めて困難でした。

本研究グループはこの課題に対して、意図的にグラフェンのエッジ構造を作製し、そのエッジ構造に非金属元素である窒素(N)やリン(P)を化学ドーピングし、その反応性をDFT計算によりプロトンの吸着エネルギーを基に検証するとともに、電気化学イメージングとして触媒反応サイトを空間的に可視化することで、エッジ構造と化学ドーピングに起因した水の電気分解反応を利用した水素発生反応を実空間で結び付け、その機能性発現メカニズムを解明することにしました。

## 【開発の内容】

本研究グループは、グラフェンの作製にCVD法(注6)を用いました。二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )ナノ粒子を利用してグラフェンの成長を抑制し、図1に示すように、CVD法に導入するガスを調整することで、窒素とリンの化学ドーピングをグラフェンのエッジ構造に意図的に導入しました。また、窒素とリンの化学ドーピングについては、透過型電子顕微鏡法(注7)と原子レベル元素マッピング法(注8)を用いて、エッジ構造に各化学元素が多量にドーピングされていることを確認しました(図2)。その後、化学ドーピング効果を検証するために、化学ドーピング種とエッジ構造の条件を制御した各試料を用意し、試料全体が示す性能について、一般的に用いられるポテンショスタット(注9)により、水素発生能力を電気化学的に評価しました(図3左)。その結果、窒素とリンがともに化学ドーピングされたグラフェン試料のエッジ構造部分が、白金に迫る高い水素発生反応性を示すことが分かりました。本結果を踏まえて、DFT計算によりプロトンの吸着エネルギーを計算したところ、エッジ構造にある窒素が図1に示すピリジン型の化学結合状態であるときに電極触媒活性が高いことが分かりました。また、リンはピリジン型窒素に電子を供給することでピリジン型窒素の触媒性能の向上に寄与し、これらの相乗効果によって電極の触媒反応の向上につながっていることが示されました。(図3右)。

さらに、このエッジ構造への化学ドーピングが水素発生能力向上に直接関与しているこ

とを検証するために、最先端の電気化学顕微鏡であるナノ電気化学セル顕微鏡を用いて、その水素発生反応に起因する還元応答電流を実空間でマッピングしました。これにより、図4に示すように、エッジ構造における還元応答電流の高さが可視化され、その反応性は窒素とリンを同時にドーピングすることでさらに向上していることが明らかとなりました。すなわち、グラフェンのエッジ構造は幾何学的不安定性が高いことから、化学元素種をドーピングすることでエッジ構造の安定化を図るとともに、化学元素種が多くドーピングされたエッジ構造は白金に迫る電極性能を示すことがナノ電気化学セル顕微鏡によって世界で初めて明らかになりました。

このような材料原子構造の重要性と、非金属元素の化学ドーピングによる水素発生反応の向上は、再生可能エネルギー電力と組み合わせることで、二酸化炭素を排出しない安価かつ大量製造可能な水素精製の触媒電極として実応用が期待されます。

本研究成果は、東北大学大学院環境科学研究科：末永智一教授、大学院生の三浦千穂氏、井田大貴氏、筑波大学数理物質系：藤田淳一教授、同数理物質科学研究科大学院生の倉持宏隆氏、胡凱龍氏、Samuel Jeong 氏、富山県立大学工学部：脇坂暢教授、マックスプランク高分子研究所：永田勇樹グループリーダー、金沢大学ナノ生命科学研究科：高橋康史准教授との共同研究によるものです。

本研究は、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 さきがけ 研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出(研究期間：平成 27～30 年度)」および研究領域「統合 1 細胞解析のための革新的技術基盤(研究期間：平成 26～29 年度)」の共同研究で得られた成果です。また、材料構造と新規機能の探索という観点から、科学研究費助成事業「新学術領域研究(研究領域提案型)」：次世代物質探索のための離散幾何学の支援を受けて数学的な視点を触媒化学に取り込みました。さらに、科学研究費助成事業(科研費)、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームなどの支援を受けて実施されました。

【説明図】

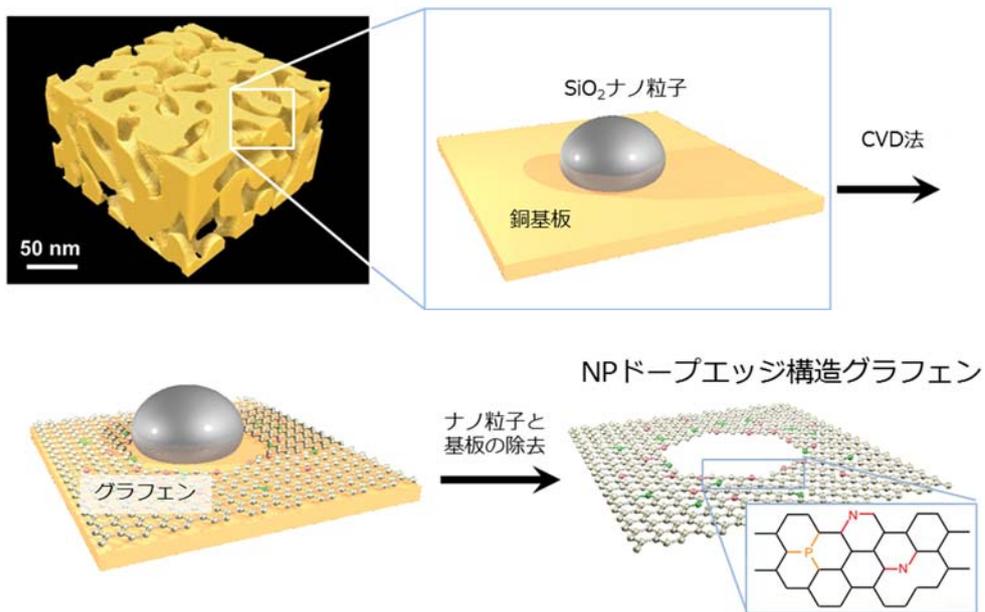


図 1 化学ドーブグラフェンエッジ構造の作製法の概略図。銅基板上に SiO<sub>2</sub> のナノ粒子を分散させ、CVD 法によりグラフェンを成長させる。グラフェンは、ナノ粒子上では成長せず、その後、ナノ粒子と基板を除去することでグラフェンにナノ粒子の粒径の大きさが開いたグラフェンエッジを作製し、CVD 法の導入ガスや成長温度を調整することで NP の化学ドーブを行った。導入された NP は挿入図の化学構造を持つピエリジン型を主に有する。

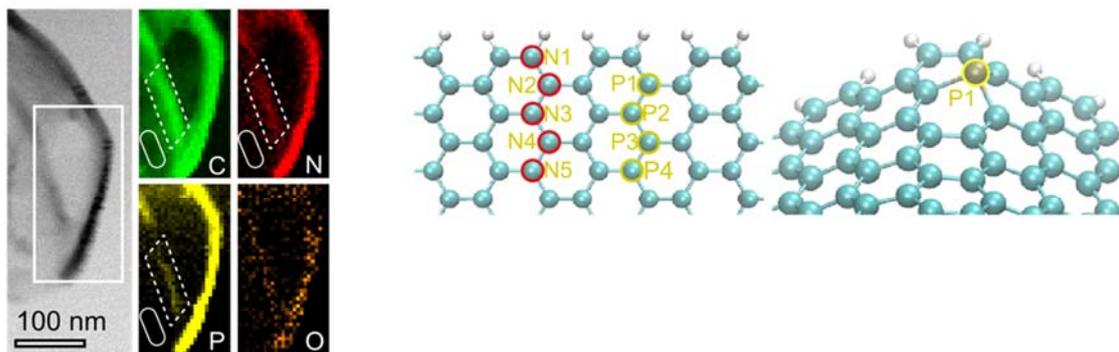


図 2 (左):透過型電子顕微鏡による、開口したグラフェンのエッジ構造と原子像と同一領域における元素マッピング法による各元素の分布像。(中央、右):数学的な観点からグラフェン表面を考慮した際の異種元素(N、P)が導入可能な構造を推定した。

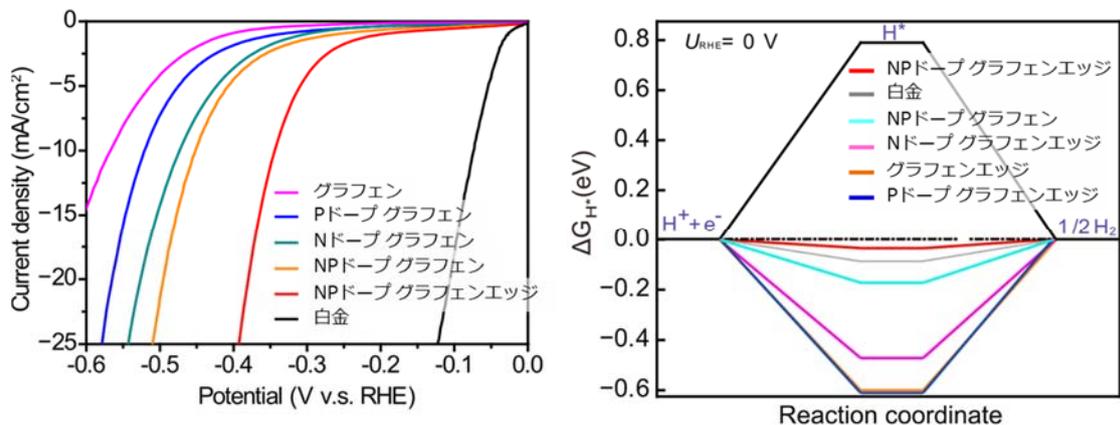


図 3 (左) :ポテンシオスタットを用いた水素発生反応に関与するサイクリックボルタンメトリー測定結果。電位を卑に掃引した場合の電流密度の変化を示しており、その反応開始電位と高い電流密度を得ることが、材料の水素が発生する反応性の高さを示す。グラフェンのエッジ構造に NP ドープを行った際に最も反応性が高いことが分かり、非金属のみで構成されているにもかかわらず、貴金属で一般的に用いられる白金に迫る特性が得られている。(右図) :DFT 計算による各グラフェンと白金におけるプロトンの吸着エネルギー。NP ドープを行ったグラフェンエッジ構造が白金よりも抑制されており、高い電極触媒能が期待される。

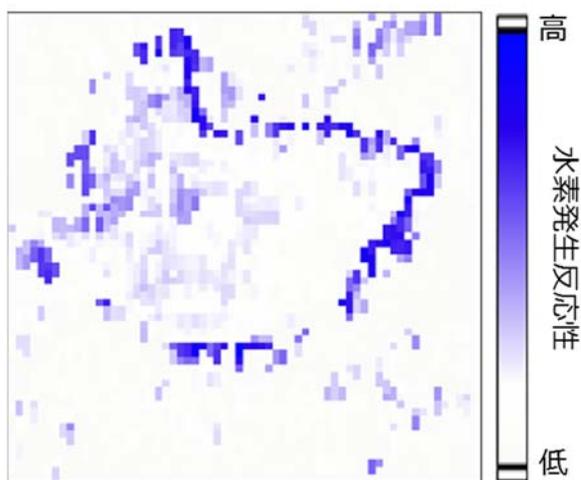


図 4 ナノ電気化学セル顕微鏡による電気化学イメージの画像。開口したグラフェンのエッジ構造が水素の発生する反応性の高い領域となっており、構造と NP ドープが電極触媒性の向上に大きく関与していることを、電気化学反応を直接可視化することで示した。

#### 【掲載論文】

Chemical Dopants on Edge of Holey Graphene Accelerate Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction

A. Kumatani, C. Miura, H. Kuramochi, T. Ohto, M. Wakisaka, Y. Nagata, H. Ida, Y. Takahashi, K. Hu, S. Jeong, J.-i. Fujita, T. Matsue, Y. Ito

Advanced Science (2019)

DOI: 10.1002/advs.201900119

#### 【用語解説】

注 1) グラフェン:炭素原子がハチの巣状の六角形構造にて構成された二次元平面上に広がったシート状の材料であり、原子 1 個の厚さからなる。理想的な平面構造を持ち、通常のシートが重なった三次元構造と違い特異な機能性を示す。近年では、エネルギー材料への応用が期待されている。

注 2) 化学ドーピング:材料結晶内に異種元素を意図的に少量添加することをいう。その異種原子内の電子や正孔を利用し、添加濃度を調整することで、電子状態や物理的特性などを制御することが可能であり、半導体の分野で多く用いられる。

注 3) ナノ電気化学セル顕微鏡:電解液と参照電極を挿入し、1 マイクロメートル以下で開口したピペットを試料に近づけて微小液滴の電気化学セルを形成し、そのセルを介して電気化学反応を直接測定もしくは観察する技術。

注 4) DFT 計算:密度汎関数理論(density functional theory)の略称であり、さまざまな物質の物理的特性、特に電子密度を電子エネルギーから計算することが可能な理論を用いた計算手法。

注 5) 水素発生反応:水の電気分解を用いた水素を製造する手法の一つ。化石燃料を使用せず、排気ガスを出さない。陽極と陰極に電気を流すと、陽極では酸素、陰極では水素が発生する。強酸性条件下において陰極には白金(約 3800 円/g)が用いられることが多い。

注 6) CVD 法:目的物質の前駆体を含んだガスを高温で加熱しながら流すことにより、化学的に薄膜を精製する手法である。熱分解された分子は基盤表面上で化学反応を起こし、その反応によって1層から数層の膜を作製することができる。

注 7) 透過型電子顕微鏡法:電子線を 1 ナノメートル以下まで細く絞り、試料に照射し、透過散乱された電子線を解析し、試料中の原子を直接観察する技術。

注 8) 元素マッピング法:元素の分布状態を視覚的に測定する分析手法であり、電子線を用いることで、その分布状態をマッピング分析することを可能とする技術。

注 9) ポテンシostat:電気化学反応を測定する機器であり、電極触媒や電池材料などの特性を評価するために一般的に用いられる。測定電極(作用極)の電位を、基準とする電極(参照極)に対して一定にする装置であり、作用極と対となる電極(対極)の間に流れる電流を測定する。