

平成 30 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】白金フリー燃料電池カーボン触媒イノベーション

【整理番号】TK-025

【代表機関】筑波大学

【調査研究代表者(氏名)】

中村潤児 029-853-5279 nakamura@ims.tsukuba.ac.jp

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

東京大学：原田慈久、物質・材料研究機構(NIMS)：森利之、高エネルギー加速器研究機構(KEK)：間瀬一彦

【TIA 外連携機関】

SLAC：小笠原寛人、慶應大学：近藤寛、Case Western Reserve University：Liming Dai

【報告書作成者】中村潤児

【報告書作成年月日】2019年3月29日

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

- ◆ 第1回研究会：平成30年7月12日 会場：筑波大学
- ◆ 第2回研究会：平成31年3月14日 会場：筑波大学
- ◆ SACSEM 平成30年11月8,9日(共催国際シンポジウム) 会場：筑波大学
窒素ドーパカーボン触媒の基調講演 Enrique Herrero 教授
- ◆ SACSEM 2nd 平成31年1月28,29日(共催国際シンポジウム) 会場：筑波大学
- ◆ 「カーボン触媒材料コンソーシアム」を筑波大学エネルギー物質科学研究センター内に設立
カーボン触媒に関する特許・論文の情報収集
科研基盤Aでの共同研究を行った。窒素ドーパカーボン触媒の反応メカニズムを、筑波大学、NIMS、KEK、SLAC、慶應大グループと共同で研究した。SLAC(スタンフォード)での放射光分枝実験を行った。
- ◆ ボトムアップ型触媒を開発し論文を発表した。
- ◆ 本プロジェクトに関連して多数の論文・学会発表をした。
- ◆ Advanced Materials(IF:21.95)にカーボン燃料電池触媒に関するレビューを発表した。
- ◆ Science 誌(2016)の論文の引用回数が1100回を突破した。



カーボン触媒材料コンソーシアム

【調査研究内容(実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果)】

論文

◆”Bottom-up design of nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction”, Riku Shibuya, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, ChemCatChem, **10**, 2019-2023 (2018).

燃料電池に用いるボトムアップ型の窒素ドーパカーボン分子触媒の可能性を示した論文。均一な活性点構造を有する触媒であるためモデル触媒として利用することができる。この触媒を用いることにより反応メカニズムおよび触媒機能の解明が可能になる。

◆”Active Sites and Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis on Nitrogen - Doped Carbon Materials” Singh Santosh K; Takeyasu Kotaro; Nakamura Junji, Advanced materials, **31**, 1804297 (2019).

窒素ドーパカーボン触媒の酸素還元反応に対する活性点とメカニズムを論じたレビューを発表。Science 誌 (2016) にて活性点を形成する窒素種がピリジン窒素であることを報告したが、それを触媒調製に発展させるための方法論をまとめた。

◆”Fe-NC Artificial Enzyme: Activation of oxygen for dehydrogenation and monooxygenation of organic substrates under mild condition and cancer therapeutic application” He F, Mi L, Shen Y, Mori T*, Liu S, and Zhang Y*, ACS Applied Materials & Interfaces, **10** (41), 35327-35333 (2018).

窒素ドーパカーボン触媒の応用：がん治療のための酵素触媒

以下は、グラフェン関連の電子状態に関する論文である。特に、電界をかけた状態におけるエッジ状態に関する研究が本プロジェクトの研究会で議論された。

◆” Geometric and electronic structures of a two-dimensional covalent network of sp² and sp³ carbon atoms” Mina Maruyama and Susumu Okada, Diamond and Related Materials Vol. **81**, 103-107 (2018).

◆” Energetics and electronic properties of B₃N₃-doped graphene” Hisaki Sawahata, Mina Maruyama, Nguyen Thanh Cuong, Haruka Omachi, Hisanori Shinohara, and Susumu Okada, ChemPhysChem Vol. **19**, 237-242 (2018).

◆” Mechanical properties of graphene nanoribbons under uniaxial tensile strain” Kazufumi Yoneyama, Ayaka Yamanaka, and Susumu Okada, Japanese Journal of Applied Physics Vol. **57**, 035101 (2018).

◆” Electronic structure of two-dimensional hydrocarbon networks of sp² and sp³ C atoms” Yasumaru Fujii, Mina Maruyama, Katsunori Wakabayashi, Kyoko Nakada, and Susumu Okada, Journal of the Physical Society of Japan Vol. **87**, 034704 (2018).

◆” Electrostatic Properties of Graphene Edges for Electron Emission under an External Electric Field” Yanlin Gao and Susumu Okada, Applied Physics Letters Vol. **112**, 163105 (2018).

◆” Field-induced structural control of CO_x molecules adsorbed on graphene” Manaho Matsubara and Susumu Okada, Journal of Applied Physics, Vol. **123**, 174302 (2018).

◆” Energetics and electronic structures of chemically decorated C₆₀ chains” Sho Furutani and Susumu Okada, Japanese Journal of Applied Physics Vol. **57**, 06HB02 (2018).

◆” Energetics of edge oxidization of graphene nanoribbons” Airi Yasuma, Ayaka Yamanaka, and Susumu Okada, Applied Physics Express Vol. **11**, 065201 (2018).

◆” Energetics and formation mechanism of borders between h-BN and graphene” Hisaki Sawahata, Ayaka Yamanaka, Mina Maruyama, and Susumu Okada, Applied Physics Express Vol. **11**, 065201 (2018).

◆” Energetics and electronic structures of perylene confined in carbon nanotubes” Yuya Nagasawa, Takeshi Koyama, and Susumu Okada, Royal Society Open Science Vol. **5**, 180359 (2018).

◆” Energetics and electronic structure of corrugated graphene nanoribbons” Kazufumi Yoneyama, Ayaka Yamanaka, and Susumu Okada, Japanese Journal of Applied Physics Vol. **57**, 085101 (2018).

- ◆”Electronic structure and cohesive energy of silyl-methyl-fullerene and methano-indene-fullerene solids" Sho Furutani and Susumu Okada, Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 57, 085102 (2018).
- ◆” Geometric and electronic structures of two-dimensionally polymerized triptycene: Covalent honeycomb networks comprising triptycene and polyphenyl" Yasumaru Fujii, Mina Maruyama, and Susumu Okada, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 57, 125203 (2018).
- ◆” Energetics and electronic structure of triangular hexagonal boron nitride nanoflake" Mina Maruyama and Susumu Okada, Scientific Reports Vol. 8, 16657 (2018).

以下は、カーボン触媒のスピン検出に関する研究

- ◆” Electron Spin Resonance Spectroscopy of Single-Walled Carbon-Nanotube Thin-Films and their Transistors” K. Marumoto, Frontiers in Magnetic Resonance: Electron paramagnetic resonance in modern carbon-based nanomaterials, eds. H. A. H. Kassiba and D. Savchenko (Bentham Science Publishers, Sharjah, 2018) Chapter 6 (130-146).
- ◆” Biogenic Reduction of Graphene Oxide: An Efficient Superparamagnetic Material for Photocatalytic Hydrogen Production” N. Gurbani, C. Han, K. Marumoto, R. Liu, R. Choudhary and N. Chouhan, ACS Applied Energy Materials 1 (11) (2018) 5907-5918.
- ◆” Dramatically improved tensile strength of fullerene needle-like crystals” T. Konno, T. Wakahara, K. Miyazawa and K. Marumoto, New Carbon Materials 33 (4) (2018) 310-315.
- ◆” Analysis of the Size of Two-Component C60-C70 Fullerene Whiskers" T. Konno, T. Wakahara, C. Hirata, K. Miyazawa and K. Marumoto, Transactions of the Materials Research Society of Japan 43 (4) (2018) 229-232.

以下は、ボトムアップ型材料設計のための有機合成

- ◆” Phenanthroline-fused Pyrazinacenes: One-pot Synthesis, Tautomerization and a Ru(II)(2,2'-bpy)₂ Derivative” Švec, Pavel; Webre, Whitney A.; Richards, Gary J.; Labuta, Jan; Wakayama, Yutaka; Miklík, David; Karr, Paul A.; Mori, Toshiyuki; Ariga, Katsuhiko; D'Souza, Francis; Hill, Jonathan P., *ur. J. Inorg. Chem.*, (2018), 2018(22), 2541-2548.
- ◆” Carbon Nanosheets by Morphology-Retained Carbonization of Two-Dimensional Assembled Anisotropic Carbon Nanorings” Mori, Taizo; Tanaka, Hiroyuki; Dalui, Amit; Mitoma, Nobuhiko; Suzuki, Kengo; Matsumoto, Mutsuyoshi; Aggarwal, Nikhil; Patnaik, Archita; Acharya, Somobrata; Shrestha, Lok Kumar; Sakamoto, Hiroto; Itami, Kenichiro; Ariga, Katsuhiko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2018), 57(31), 9679-9683.
- ◆” Multimodal Switching of a Redox-active Macrocyclic” Payne, Daniel; Webre, Whitney; Matsushita, Yoshitaka; Zhu, Nianrong; Futera, Zdeněk; Labuta, Jan; Jevasuwan, Wipakorn; Fukata, Naoki; Fossey, John; D'Souza, Francis; Ariga, Katsuhiko; Schmitt, Wolfgang; Hill, Jonathan P., *Nat. Commun.*, (2019), 10, 1007.

受賞 :

- ◆平成 30 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 研究部門 中村潤児
受賞業績「表面科学的手法を用いた固体触媒機能の解明に関する研究」
- ◆平成 30 年度 触媒学会学会賞 (学術部門) 中村潤児
受賞業績「表面科学的手法によるモデル触媒の活性点および反応機構の解明」
- ◆The Young Researcher Award (ACSIN-14 & ICSPM-26)
受賞者 : Manaho Matsubara (ナノナノ専攻 3 年)
- ◆若手奨励賞受賞 (第 28 回日本 MRS 年次大会 シンポジウム G-1)
受賞者 : 伊藤滋啓 (鶴岡高専、准教授)

- ◆平成 30 年度平川賞（卒研発表優秀賞）
受賞者：本間海斗（鶴岡高専、本科 5 年生）

招待講演・依頼公演・成果報告会

- ◆“Model catalyst studies of methanol synthesis on Cu/ZnO”, Junji Nakamura, International Symposium on Spectroscopy and Dynamics at Surface and Interface, Kyoto University (Kyoto, Japan), May 25, 2018.
- ◆“Model catalyst studies using surface sciencetechniques”, Junji Nakamura, Tailored surfaces in operand conditions (Tailor 2018), Ystad, Sweden, June 11, 2018.
- ◆「白金フリー燃料電池カーボン触媒イノベーション」中村潤児 TIA かけはし成果報告会 2018 年 7 月 4 日 東京大学武田先端知ビル
- ◆「表面科学的手法による窒素ドーパカーボン触媒の機能解析」
中村 潤児 第 10 回岩澤コンファレンス サステイナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学 2018 年 10 月 9 日
- ◆「燃料電池に用いる白金代替炭素電極触媒の機能解明と材料設計」中村 潤児 水の先進理工学第 183 委員会第 47 回 総会・定例研究会 2019 年 2 月 19 日
- ◆ “Electrically controllable spin states in single-layer graphene: direct observation by ESR spectroscopy”, K. Marumoto, 15th Annual Congress on Materials Research and Technology (Materials Research 2018), Holiday Inn Paris, Paris, France, February 19, February 19-20, 2018.
- ◆「計算科学によるファンデルワールス積層ヘテロ構造の物性探索」岡田 晋 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2018 年 9 月 18 日--21 日.
- ◆「層状物質ヘテロ構造の物性」岡田 晋 ニューダイヤモンドフォーラム平成 30 年度第 2 回研究会, 東京大学, 2018 年 10 月 1 日.

【今後の活動予定】

- ① コンソーシアムの活動を精力的に推進する。すなわち、情報提供、研究会、チュートリアルを開催する。コンソーシアム設立をHP、学会情報、チュートリアルを通じて外部に宣伝する。
- ② 外部資金による共同研究を継続する（科研費基盤 A 継続課題、NEDO 新規応募課題申請中）。
- ③ 外部資金申請（CREST、SIP など）
- ④ 企業との大型共同研究を模索
- ⑤ コンソーシアム外国人メンバー（Prof. Liming Dai、Prof. Yuanjian Zhang、Prof. Plamen Atanassov、Prof. Iryna V. Zenyuk）を集め国際会議を開催する。

以上