

(様式第 5 号)

実施課題名 貴金属を使用しない新しい電池触媒の構造解析

(English) Structure analysis of a non-precious metal-based new electrode catalyst

著者・共著者 中嶋直敏  
(English) Naotoshi Nakashima

著者・共著者 所属：九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所  
(English) International Institute for Carbon Neutral-Energy Research, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

高価で埋蔵量も少ない Pt や Ir などの貴金属を使わない、安価な電池触媒開発に大きな期待が寄せられている。この背景のもとに、申請者は、安価な Ni, 鉄、硫黄を素材とした CNT/Ni-Fe-S 酸化物触媒をデザインし、水熱合成法で合成、また、比較のために、硫黄を含まない CNT/Ni-Fe 酸化物触媒の合成も行った。これらのナノ構造解析のために、BL12 を用いた Ni L edge と Fe L edge の NEXAFS 測定を行った。本測定では、PBI 被覆多層カーボンナノチューブ (MWNT/PBI) に NiFeS を固定した MWNT/PBI-NiFeS (NiFeS) 触媒、並びにその比較サンプルとしての NiFe-carbon の 2 つの触媒の Ni L edge、Fe L edge、O K edge、C K edge、S L edge スペクトルを測定し、それらのエネルギーレベルを評価した。

(English) There are strong demand from industries for the development of inexpensive battery catalysts that not containing precious metals such as Pt and Ir, which are expensive and have small reserves. Based on this background, we designed a carbon nanotube (CNT)/Ni-Fe-S oxide catalyst made from inexpensive Ni, iron, and sulfur, and synthesized the catalyst by the hydrothermal synthesis method. Sulfur-free CNT / Ni-Fe oxide catalysts were also synthesized for comparison. In order to analyze these nanostructures, NEXAFS measurements of Ni L edge and Fe L edge were performed using BL12. In this measurement, the NiFeS catalyst was combined to PBI-coated multi-walled carbon nanotubes (MWNT / PBI) and the NiFe-carbon catalyst as a comparison sample. Then Ni, Fe, C, O and S edge spectra were measured and their energy levels were evaluated.

## 2. 背景と目的

燃料電池や水分解触媒等触媒として Pt や Ir が利用されているが、これらの貴金属は高価であり、埋蔵量も限られている。従って、これらを使わない電池触媒開発に大きな期待が寄せられている。我々は、フタロシアニン鉄(II)/カーボンナノチューブ(CNT)触媒、並びに CNT/Ni-Co 型スピネル酸化物触媒に関する研究を報告してきた。近年、Li イオン電池の普及に伴い、原料の1つであるコバルトの価格が急上昇している。これらを踏まえ、申請者らは、安価な Ni, 鉄、硫黄を素材とした CNT/Ni-Fe-S 酸化物触媒の合成を行い、この触媒が、優れた酸素還元反応 (ORR;  $E_{1/2}=0.8\text{ V vs RHE}$ )、並びに酸素発生能 (OER;  $E=1.5\text{ V vs RHE @}10\text{ mA/cm}^2$ ) という高いバイファンクショナル機能を持つことを見出した<sup>1, 2)</sup>。この触媒機能メカニズム解明のために、この触媒のナノ構造解析が必須であり、BL12 を用いた Ni L edge と Fe L edge の NEXAFS 測定を申請している。

### BL12 での測定条件

Ni L3, L2; Fe L3, L2; O K edge 範囲 500~900 eV、ステップ幅 0.1-0.3 eV 程度、dwell time 1 s  
C K edge: 範囲 270~355 eV、ステップ幅 0.1-0.3 eV 程度、dwell time 1 s

RHE)、並びに酸素発生能 (OER;  $E=1.5\text{ V vs RHE @}10\text{ mA/cm}^2$ ) という高いバイファンクショナル機能を持つことを見出した<sup>1, 2)</sup>。この触媒機能メカニズム解明のために、この触媒のナノ構造解析が必須であり、BL12 を用いた Ni L edge と Fe L edge の NEXAFS 測定を申請している。

## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

各試料について Ni L edge、及び Fe L edge の吸収スペクトル(NEXAFS)を測定する。エネルギー範囲等の測定条件は上記の通りである。

なお、試料温度は室温で測定を行った。

## 4. 実験結果と考察

本測定では、PBI 被覆多層カーボンナノチューブ (MWNT/PBI) に NiFeS を固定した MWNT/PBI-NiFeS (NiFeS) 触媒と比較サンプルとしての NiFe-carbon の2つの触媒の Ni L edge、Fe L edge、O K edge スペクトルを測定し、それらのエネルギーレベルを評価した。代表的なデータを図1、図2に示した。これらは、それぞれ、MWNT/PBI-NiFeS および NiFe-carbon 触媒をカーボンテープで固定したサンプルの NEXAFS スペクトルである。これらから、該当する触媒の Fe L edge, Ni L edge, 並びに O K edge のエネルギーレベルが求められた。両者のサンプルでは、これらは同様のエネルギーレベルであることがわかった。

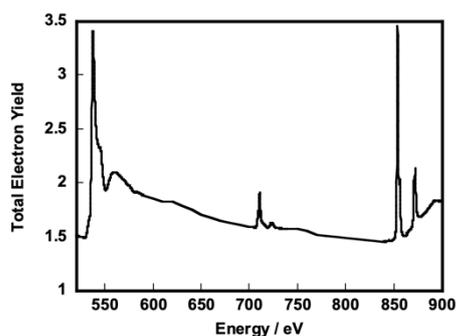


図1. MWNT/PBI-NiFeS の NEXAFS

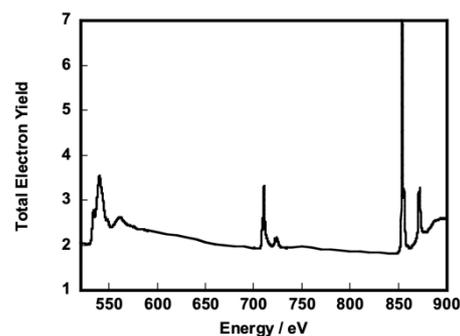


図2. NiFe-carbon の NEXAFS

カーボンテープの代わりに In インクで固定した NEXAFS のデータの測定を行い、両者が、同様なデータを与えることがわかった。

さらに MWNT/PBI-NiFeS サンプルについて、カーボンテープ、並びに In で固定したサンプル C K edge, S L edge の NEXAFS について測定した。いずれも 173 eV, 182 eV 近傍に NEXAFS のピークが観測された。

このように、本測定より、触媒の X 線吸収端エネルギーを求めることができた。

## 5. 今後の課題

今後は、触媒の「その場電気化学 NEXAFS 測定」を行い、より詳細なメカニズムの解析が望まれる。

## 6. 参考文献

(1) P. Ganesan, A. Staykov, H. Shu, M. Uejima, N. Nakashima, "Fe<sup>III</sup>-Doped Nickel Sulfides/Carbon Nanotube Hybrid Catalyst for Water Electrolyzer and Zn-Air Battery Performances", Annual Reports of The Ultramicroscopy Research Center, **2021**, *45*, 49-50.

(2) P. Ganesan, A. Staykov, H. Shu, M. Uejima, N. Nakashima, "Designing a Fe<sup>III</sup>-Doped Nickel Sulfides/Carbon Nanotube Hybrid Catalyst for Alkaline Electrolyte Membrane Water Electrolyzer and Zn-Air Battery Performances", *ACS Applied Energy Mater.* **2020**, *3*, 10961-10975. 10.1021/acsaem.0c01931.

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

該当なし

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

カーボンナノチューブ、酸素還元触媒、XAFS

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末(2021 年 3 月 31 日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |   |              |                         |
|---|--------------|-------------------------|
| ① | 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: 未定)              |
| ② | 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期: 2023 年 3 月 31 日) |

10. 謝辞 本測定にあたり、九州大学の杉山武晴准教授、並びに九州シンクロトロン光研究センターの小林英一博士に大変お世話になった。ここに謝意を表す。