

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 23 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14213

研究課題名（和文）燃料電池反応器のためのナノカーボン電極の設計

研究課題名（英文）Design of nano-carbon electrode for fuel cell type reactor

研究代表者

田川 智彦（Tagawa, Tomohiko）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：10171571

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：燃料電池や電気化学合成における電極触媒反応に注目し、新規な電極触媒の開発を行いこれまでになかった炭素触媒にて新規な反応メカニズムによる触媒活性の発現を目指した。そのため、炭素触媒材料開発として非平衡反応を利用したプラズマCVD法を用い、構造制御された炭素触媒の開発を試み、ウォール状炭素電極の作製に成功した。さらに、窒素ドーピングを試みた。得られた炭素触媒に対し電気化学評価を行い、従来より高い、還元電流を確認することができた。しかし、窒素ドーピングの影響は小さかった。

研究成果の概要（英文）：New carbon electrode catalyst was developed by using non-equilibrium plasma CVD method for the application to fuel cell or electrochemical synthesis. Carbon electrode with wall shape was synthesized and N-atom doping was tested. Electrochemical evaluation showed high reduction current than ever. But effect of N-atom doping was limited.

研究分野：触媒反応工学

キーワード：炭素電極 非平衡プラズマ メタン分解 ウォール状炭素電極 燃料電池反応器

### 1. 研究開始当初の背景

炭素材料は炭素結合の多様性により様々な物性を示す。我々は電気化学による有機化合物の合成に注目し、燃料電池型反応器の開発を行っている。この反応器で用いる電極触媒への応用を目指し、炭素触媒の開発を行うこととした。

### 2. 研究の目的

燃料電池や電気化学合成における電極触媒反応に注目し、新規な電極触媒の開発を行いこれまでにない炭素触媒にて新規な反応メカニズムによる触媒活性の発現を目指す。

#### (1) 炭素触媒材料開発

非平衡反応を利用したプラズマ CVD 法を用い、構造制御された炭素触媒を開発する。

#### (2) 作製した炭素触媒の物性評価

得られた炭素触媒に対し微視解析や機器分析により構造と表面状態の解析を行う。

#### (3) 炭素触媒の電気化学評価

燃料電池反応器への応用を目指し、酸素還元反応活性について調査する。既往の研究例として窒素ドーピング炭素触媒の活性と比較することで反応機構の検討を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 炭素触媒の作製

炭素材料の製造法として、非平衡化学反応プロセスであり、多様な成膜条件による構造制御性に優れたプラズマ化学気相成長法 (P-CVD 法) を用いた。成膜にはメタンなどの気体原料を供給し、RF 印加によるプラズマ生成にて成膜を行った。実験装置概略を図 1 に示す。

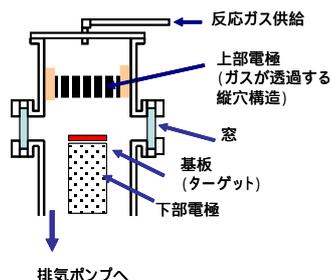


図 1 炭素触媒作製に用いた P-CVD 装置

メタンと水素を供給し、基板には安価で実用性に富むステンレスを用い、温度は 700 とした。チャンパー内には上下二枚の平板電極を 50 mm 間隔で設置し、下部電極上に試料を固定した。印加 RF は 13.56 MHz であり、プラズマ成膜中に発光分光計測を行った。この分光システムの実用計測波長は 350 nm から 850 nm であり、プラズマ成膜中に全域の波長域を計測した。波長範囲には、CH ラジカルおよび水素の発光波長が含まれている。メタン、水素のみの発光スペクトルも測定し、解析には発光強度の強い遷移モードとして、CH 発光 [CH A2 X2] と水素発光 [H ] を選択した。炭素成膜時のメタン、水素混合

ガスからの発光強度から各活性種の濃度を推測した。

原料ガスのメタンと水素の割合が成膜に及ぼす影響を検討するために供給比率を 10 : 0 から 6 : 4 まで変え、1.0 Torr を全圧力とした。供給比率 10 : 0 の場合のみ圧力の影響を調べるため、0.1 Torr においても成膜を行った。

また、炭素触媒に窒素を導入すると触媒活性が向上するという報告があるので、上記炭素触媒の製造中に窒素ガスを混入して窒化炭素の製作も試みた。

#### (2) 作製した炭素触媒の物性評価

P-CVD 法にて作製した炭素触媒のうち特異な構造を持つウォール状炭素についてラマン分光測定と XPS 測定を行い、構造に関する情報を得た。ラマン分光測定結果を考察するために計算化学を援用した。

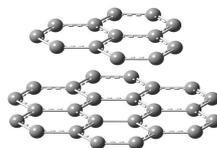


図 2 化学計算に用いた二層構造炭素クラスター

図 2 に計算に用いた分子構造モデルを示す。Gaussian98 を用い、安定化構造の計算を行い、同時に得られる電子状態エネルギー分布と振動モードデータから分光スペクトル計算を行った。計算手法は密度汎関数法とし、B3LYP 関数を用いた。モデルについては量子化学計算による電子状態密度計算と振動計算を行い、構造最適化を行った。クラスターモデルは二層構造とし、下層は 27 個、上層は 13 個の炭素原子で構成した。得られた電子状態エネルギー分布と振動モードデータから分光スペクトル計算を行ない、ラマン分光測定結果と対比した。

#### (3) 炭素触媒活性評価

作製した炭素材料の触媒活性を調べるために板材用電気化学セルを用意し、サイクリックボルタモグラム (CV) 測定および酸化反応活性評価を行った。(図 3) CV 測定では、電解液は 1 N 硫酸とし、窒素ガスをバブリングした。対極には白金を用い、Ag/AgCl を参照極とした。-200 mV から 1400 mV (SHE 換算) の電位範囲を 10 mV/sec のスピードで挿引した。電極面積は 1cm<sup>2</sup> である。酸化活性評価では電解液に酸素をバブリングし、開回路電圧が安定した後、電流を増加させながら電圧変化を測定した。

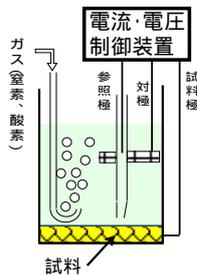


図3 炭素触媒評価に用いた電気化学セル

#### 4. 研究成果

##### (1) 炭素触媒の作製

P-CVD 装置で作製した炭素触媒の電子顕微鏡観察結果を図4に示す。平板状あるいは粒状炭素が形成された。0.1 Torr、メタン比率100%ではランダムに配向したウォール状炭素が確認できた。ウォール状炭素は、厚みが10 nm程度でグラファイト層が数十層積層していると推察され、特異なナノ構造を持つ炭素材料であることがわかった。

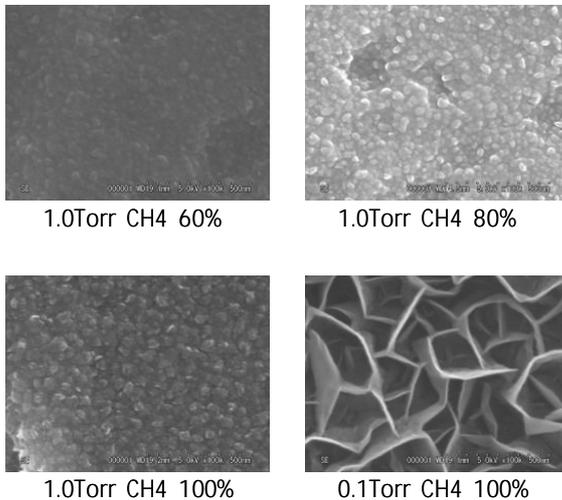


図4 各製造条件における炭素触媒形状 (電子顕微鏡 10万倍観察)

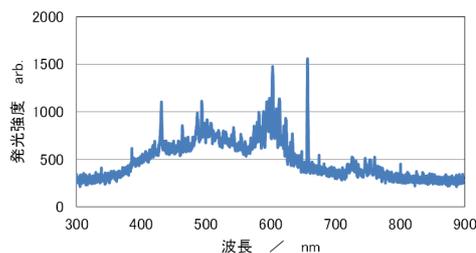


図5 炭素触媒作製中のプラズマ発光スペクトル

炭素触媒作製中における発光スペクトルを図5に示す。炭素成膜には炭素活性種と水素種が重要な役割を果たしている。そこで炭素活性種に相関するCH発光に由来する431 nmピークと水素発光[H]の656 nmピークの強度比をとり、炭素結晶構造との相関を考察

した。メタン濃度が高くなるほどCHラジカルのピーク強度比が大きくなり、プラズマ中の炭素活性種濃度が高くなっていることが推察された。特異な形状のウォール状炭素はCHラジカル量が多いことが作製条件であることがわかった。

##### (2) 作製した炭素触媒の物性評価

P-CVDにて作製した炭素触媒のうち特異な構造を持つウォール状炭素についてラマン分光スペクトルを図6に示す。

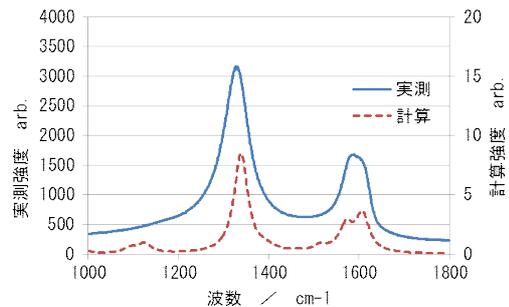
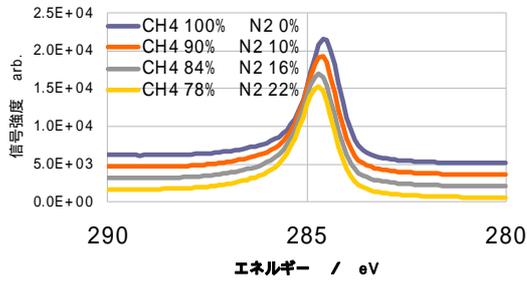


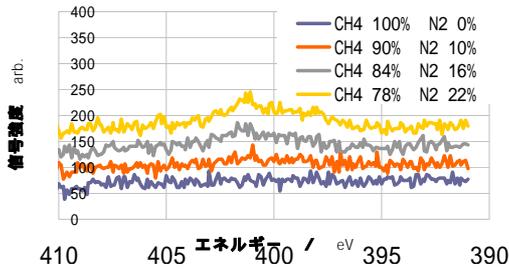
図6 実測したウォール状炭素のラマン分光スペクトルと計算化学から求めたスペクトルの比較

構造最適化されたクラスターモデルに対し、電子状態エネルギー分布と振動モードデータからラマン分光スペクトルを求めた。作製したウォール状炭素成膜のラマン分光スペクトル結果と計算から求めた結果を併せて示す。真空補正值は0.92とした。1350  $\text{cm}^{-1}$ 付近(Dバンド)と1580  $\text{cm}^{-1}$ 付近(Gバンド)に特徴的なピークが認められるため、計算結果を解析したところ、クラスター辺縁の炭素原子は1350  $\text{cm}^{-1}$ ピークに関与し、クラスター内部に位置する炭素原子は1580  $\text{cm}^{-1}$ ピークに関与していることがわかった。ウォール状炭素はDバンド強度が強く、クラスター辺縁構造、すなわち結晶端が多いことが推察された。

メタンガスのみから作製した炭素触媒とメタンガスに窒素ガスを加えて作製した炭素触媒のXPS測定結果を図7(a)(b)に示す。図(a)には炭素の1s、(b)には窒素の1sスペクトルを示した。混合した窒素ガスが増加するほど炭素1sピークは低エネルギーにシフトし、窒素1sピークは強度が増大した。残念ながら窒素1sでは強度が弱くノイズのためにスペクトルのシフトは確認できなかった。スペクトルから窒素添加効果は認められ、炭素-窒素結合が形成されていることが確認できた。



(a)窒素ドーピング炭素触媒における炭素 1s の XPS 測定結果



(b)窒素ドーピング炭素触媒における窒素 1s の XPS 測定結果

図7 窒素ドーピング炭素触媒の XPS 測定結果

### (3) 炭素触媒の触媒活性評価

今回作製した炭素触媒のうちウォール状炭素の1N硫酸中におけるCV測定結果を図8に示す。0.75 V (vs. Ag/AgCl) 付近に酸化ピークが確認され、高電位では酸素が発生した。

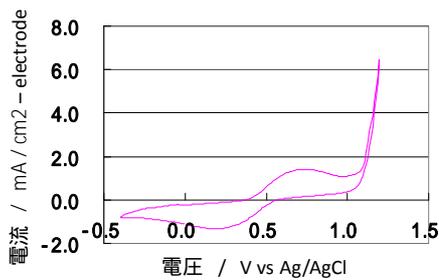


図8 炭素触媒の CV 測定結果

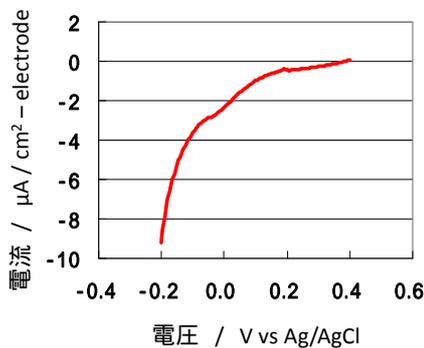


図9 炭素触媒の酸素還元特性

図9には酸素還元特性の測定結果を示す。開回路電圧は0.40 V (vs. Ag/AgCl) と低いものの還元電流を確認することができた。0.6 V 分極で  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の還元電流は炭素触媒の既往と比べても高い性能を示している。

本研究ではノンドープ、ノンアロイの炭素触媒において高い酸化触媒特性を示すことを明らかにした。

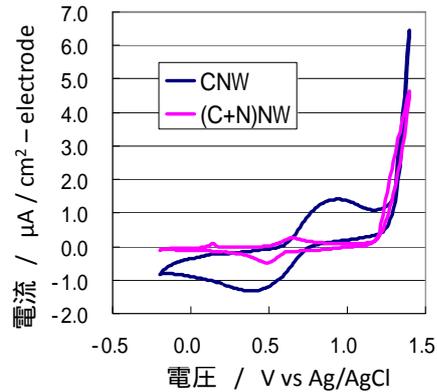


図10 窒素ドーピング炭素触媒の CV 測定結果

また、炭素触媒の作製時に窒素ガスを混入し、窒素ドーピングした試料の CV 測定結果を図10に示す。図中 CNW と記した CV 結果が炭素触媒であり、(C+N)NW と記した結果が炭素触媒に窒素をドーピングした試料の CV 結果である。既往の研究では窒素ドーピンググラファイトにおいてドーピングした窒素が活性点として作用し触媒活性が向上すると報告されているが、今回はそうした傾向は見られなかった。

### (4) 考察

本研究では炭素触媒の開発においてグラファイトの薄片が直立したウォール状炭素の作製を行い、酸素還元反応の触媒活性を有することを明らかにした。これはノンドープかつノンアロイ触媒として高い活性であった。

既往の研究とは異なり窒素ドーピングにおいて触媒活性の向上は見られなかった。本研究で作製した炭素触媒は、ウォール状炭素の端部が活性点として機能しているためと考えられる。

今後は端部の構造や電子状態と触媒活性の相関を調べ、より高活性な炭素触媒の開発に繋げていきたい。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

1.(名市工研) 宮田康史, (名大院工) 山田博史, 田川智彦

「ナノカーボンを用いた二次電池電極の開発」, ケミカルエンジニアリング 2016 年 12 月号 p.863-p.867 vol.61  
査読無し

[学会発表](計 4 件)

1.(名大院工) 船橋和樹, 田川智彦, 山田博史, (名市工研) 宮田康史

「固体高分子形燃料電池反応器を用いたエタノールの選択酸化反応」, 第 45 回石油・石油化学討論会, 2015 年 11 月 6 日, 名古屋

2.(名大院工) 船橋和樹, 山田博史, 田川智彦, (名市工研) 宮田康史

「固体高分子形燃料電池反応器におけるアルコールの選択酸化と反応解析」, 化学工学会第 81 年会, 2016 年 3 月 14 日, 吹田市

3.(名古屋市工研) 宮田康史, (名大院工) 山田博史, 田川智彦, 他 2 名

「ナノカーボンを用いた二次電池電極と燃料電池触媒の開発」, 化学工学会第 48 回秋季大会, 2016 年 9 月 8 日, 徳島市

4.(名大院工) 栗山修平, 田川智彦, 山田博史, (名市工研) 宮田康史

「固体高分子形燃料電池反応器を用いた 2-プロパノールの選択酸化反応」, 化学工学会第 48 回秋季大会, 2016 年 9 月 6 日, 徳島市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田川 智彦 (TAGAWA Tomohiko)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 10171571

(2) 研究分担者

山田 博史 (YAMADA Hiroshi)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 70293644

(3) 連携研究者

宮田 康史 (MIYATA Yasushi)  
名古屋市工業研究所・  
プロジェクト推進室・主任研究員  
研究者番号: 50446697