

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06797

研究課題名(和文)カーボンナノウォールの構造制御と燃料電池電極への応用

研究課題名(英文)Potential application of carbon nanowalls to fuel cell electrodes

研究代表者

橘 勝 (Tachibana, Masaru)

横浜市立大学・理学部・教授

研究者番号：80236546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、燃料電池用非白金系触媒の開発に向けて、ユニークなナノカーボン材料の一つであるカーボンナノウォールをベースとした触媒の開発および触媒活性メカニズムを明らかにした。触媒作製には申請者によって開発されたプラズマ化学気相蒸着/スパッタリング複合装置を用いて、CNWへの鉄および窒素の添加を行った。結果として、微量の窒素だけでなく鉄を添加することによって高い触媒活性が得られることがわかった。また表面だけでなく内部に添加されたFe-Nが触媒活性を高めることを明らかにした。さらに、酸素還元反応(ORR)の開始電圧は、0.90Vを超える極めて高い触媒活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、安全安心の水素社会における基盤技術となる電気エネルギー発生装置である燃料電池開発に基盤を担う研究である。現在、燃料電池の心臓部である触媒電極として白金が用いられている。しかしながら、良く知られているように白金は高価で枯渇燃料であることから安価で高性能な触媒材料が求められている。カーボンベースの非白金系触媒は次世代の触媒として注目されている。本研究では、その中でも我々が長年研究してきたカーボンナノウォールを用いた非白金触媒の開発と反応メカニズムの解明を行った。本研究成果は、これらの実用化に向けて重要な知見を与えた。

研究成果の概要(英文)：We have studied on synthesis of carbon nanowall (CNW) catalysts and the mechanism of the catalytic activity. N-, Fe-, and Fe-N-doped CNW catalysts were synthesized by dc plasma-enhanced chemical vapor deposition with sputtering we developed. It was found that Fe-N-doped CNW catalysts exhibit high oxygen reduction reaction (ORR) activity exceeding the onset potential of 0.9 V. It was clarified that the ORR effectively occurs on Fe-N rather than C neighboring N. Both Fe-N on the surface and inside of CNW was found to be useful for the ORR activity. The control of morphology and structure of CNWs can lead to higher ORR activity which is important for high performance of fuel cells.

研究分野：材料科学

キーワード：カーボンナノウォール 燃料電池 酸素還元反応 白金代替触媒 鉄・窒素添加カーボン触媒 グラフ
エン 金属酸化物ナノウォール 熱膨張

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノウォール (CNW) とは、“ナノグラファイト” のドメインから構成された特異な構造をもち、これまでに知られている様々なグラファイト系カーボン材料とは異なる。これまでも様々な興味深い基礎物性が報告されてきた。研究代表者らは、世界に先駆け、CNW のリチウムイオン二次電池の負極材や燃料電池触媒電極の白金担体としての優れた特性を観測し、その特異な構造の実証と応用の可能性を示してきた。最近では、遷移金属や窒素をドーピングした CNW が高い触媒活性を示すことも観測し、白金代替触媒としての可能性も見出しており、次世代触媒電極として大いに期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、CNW の燃料電池用白金代替触媒電極としての実用化に向けて、ドーピングによる CNW の形態や構造制御の方法論を確立し、触媒活性および電池特性の向上を目指すことを目的とした。特に、その触媒活性サイトの局所構造の理解は、成長機構や触媒反応メカニズムの解明、さらには触媒材料の最適構造の提案にも繋がる。また、CNW の構造上の特徴を活かした新規触媒材料の創製も目指す。

3. 研究の方法

白金代替触媒としての CNW ベースの触媒の作製では、研究代表者らによって開発された直流プラズマ化学気相蒸着 (dc-PECVD)/スパッタリング複合装置を用いた。この手法では、電極材料であるカーボンペーパーへの直接作製が可能であり、前処理や後処理を施すことなくそのまま触媒活性の測定が可能である (図 1 参照)。この触媒電極の作製および評価法は、実用に用いられる電極をそのままの状態での測定ができるため、より現実的な電極特性を測定していることになり、実用化においても大変有効である。触媒活性の評価には、サイクリックボルタモグラム (CV) の測定を行い、特に酸素還元反応 (ORR) 活性を評価した。また、活性サイトの同定には、主に X 線光電子分光 (XPS) 測定を用いた。これらの測定を通して、触媒活性のメカニズムの解明を目指した。また、CNW の構造上の特徴を活かした新規触媒の作製も行った。

4. 研究成果

dc-PECVD/スパッタリング複合装置を用いて、CNW への鉄 (Fe) および窒素 (N) の添加を行った。作製した Fe と N が添加された Fe-N-CNW は、本来の CNW のエッジにより微細な形状が生じ、添加により結晶性が僅かに低下することがわかった。さらに、酸性溶液下で CV 測定を行ったところ、ORR 活性に対応する開始電圧は 0.72 V を示し、添加処理を施していない CNW の値より遥かに高い触媒活性を示した (図 2 参照)。

より優れた触媒活性に向けて、Fe や N の添加量の最適化および反応サイトや反応メカニズムの理解を目指した。N-CNW の開始電圧は N 濃度を増加させると、わずかに向上する傾向は見られたものの、Fe-N-CNW ほど高い開始電圧は得られなかった。このことから、ORR 活性の向上には Fe の添加が重要であることが分かった。さらに、注目されることは、ORR 測定後の Fe-N-CNW の XPS からは、Fe が検出されなかったことである (図 3 参照)。しかし、この状態で安定して高い開始電圧が得られていることと、N のみの添加だけでは開始電圧の向上が見られなかったことから、XPS の検出限界以下の微量な Fe でさえ、高い触媒活性に寄与することが明らかとなった。

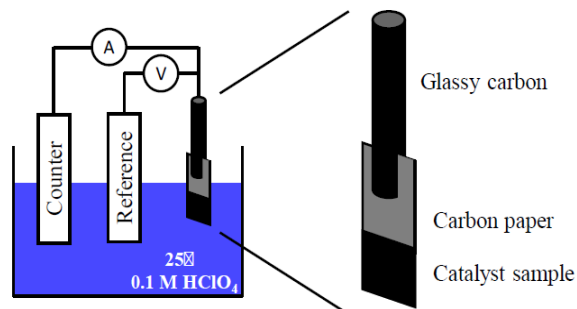


図 1 触媒活性測定のための作製された CNW 触媒電極と三極セルの模式図

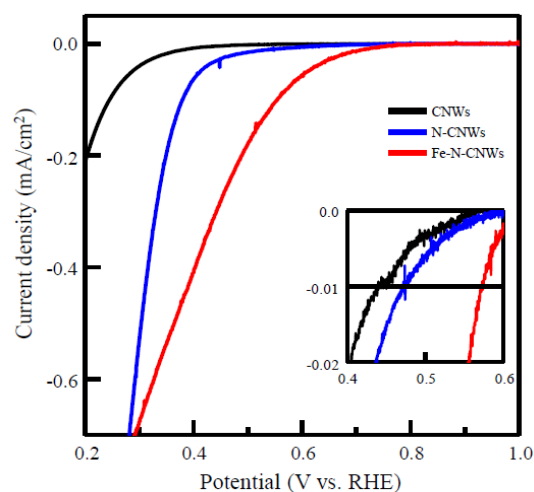


図 2 作製された触媒電極の酸素還元反応 (ORR) に対応するサイクリックボルタモグラム (CV)

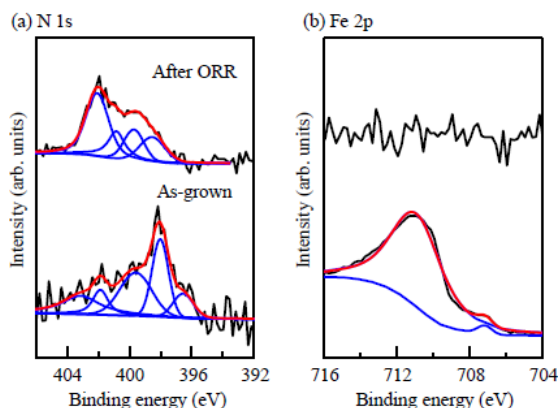


図 3 ORR 測定前後の Fe-N-CNW 触媒の XPS

ORR 活性サイトを明らかにするために、ORR 活性前後の高分解 XPS 測定も行った。特に、ORR 測定後の XPS 測定も、本研究で作製したカーボン電極でのみで可能であり、ORR 反応下での活性サイトの評価における重要な知見となる。結果として、開始電圧の値は CNW、N-CNW、Fe-N-CNW の 3 領域の順で向上した(図 4 参照)。活性サイトは、それぞれ、ピリジン型 N、Fe-N、内部に Fe や Fe-N を含む Fe-N であることを明らかにした。また、開始電圧の最高値として 0.90 V が観測され、実用に向けたカーボン触媒の開発に向けた重要な知見を得ることができた。

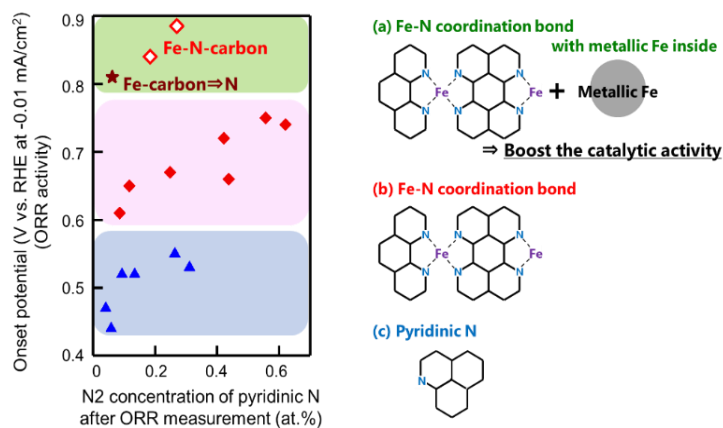


図 4 作製された CNWs、N-CNW、Fe-N-CNW の ORR 活性とピリジン N 濃度との関係および活性サイト

今回の研究での派生的な成果であるが、CNW をベースとした新規材料の創製に関して、興味深い結果が得られた。具体的には、本研究で作製した Fe-CNW を大気中で 500°C 以上で加熱することによって、カーボンが蒸発して鉄酸化物ナノウォールが生成することがわかった(図 5 参照)。他にも、Si や Ti についても同様な酸化物ナノウォールの形成が明らかとなった。これは CNW をテンプレートした新たな触媒材料の創製法として発展が期待される。

さらに、動作環境の温度を考慮して、CNW の温度特性といった基礎物性の測定も行った。CNW の熱膨張係数の温度依存性の測定は初めてのものであり、CNW の構成要素であるドメインサイズに強く依存するユニークな熱膨張係数が観測された。特に、グラファイトのベール面の関わる負の熱膨張係数が、CNW のドメインサイズの減少とともに正に転じることを明らかにした。これは、グラファイトの負の熱膨張係数の制御にもつながり、応用に向けて重要な知見となると思われる。

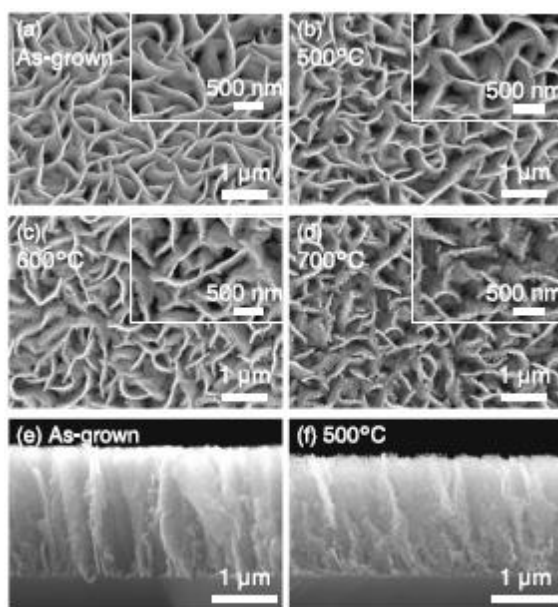


図 5 Fe-CNW を大気中で加熱処理することによって作製された鉄酸化物ナノウォール

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Dager Akansha, Uchida Takashi, Maekawa Toru, Tachibana Masaru	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s41598-019-50397-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Akikubo Kazuma, Kawaguchi Norihito, Tachibana Masaru	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis of metal oxide nanowall structures using a carbon nanowall template	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 090912 ~ 090912
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab37fe	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsujiimoto Marina, Ogata Yuya, Tachibana Masaru	4. 巻 101
2. 論文標題 Pit formation with graphene growth on copper foils by ethanol chemical vapor deposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 107602 ~ 107602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Taniguchi Moeka, Yoshie Ryo, Akikubo Kazuma, Tateno Akira, Hotozuka Kozue, Kawaguchi Norihito, Uchida Takashi, Tanimura Makoto, Tachibana Masaru	4. 巻 306
2. 論文標題 Effect of nitrogen and iron in carbon nanowalls on oxygen reduction reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 132 ~ 142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2019.03.088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kozue Hotozuka, Ryo Yoshie, Hidenobu Murata, Akira Tateno, Gen Ito, Norihito Kawaguchi, Takahiro Matsuo, Hitomi Ito, Ikuo Kinoshita, Masaru Tachibana	4. 巻 679
2. 論文標題 Fe-N-doped carbon catalysts prepared by hybrid PECVD/sputtering system for oxygen reduction reaction	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 71-76
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.085	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Saori, Funamori Yuto, Kaneda Yuko, Tanimura Makoto, Tachibana Masaru	4. 巻 730
2. 論文標題 Solvent-mediated phase transformation of C60 crystals with well-defined hexagonal shape	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 105 ~ 111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.047	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 15件)

1. 発表者名 Masaru Tachibana
2. 発表標題 Characteristics and potential applications of carbon nanowalls synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition
3. 学会等名 The 17th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaru Tachibana
2. 発表標題 Carbon Nanowalls and Its Potential Applications to Energy Devices
3. 学会等名 2019 Symposium for Nanotechnology & Micro Energy Storage Device Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaru Tachibana
2. 発表標題 Perfection of protein crystals by X-ray diffraction
3. 学会等名 International Symposium & School on Crystal Growth Fundamentals (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaru Tachibana
2. 発表標題 Carbon nanowalls and related materials as electrodes in lithium-ion batteries and fuel cells
3. 学会等名 International Conference on Functional Carbon (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 K. Miyazawa, Y. Ochiai, M. Tachibana, T. Kizuka, S. Nakamura	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Pan Stanford Publishing	5. 総ページ数 311
3. 書名 Fullerene nanowhiskers, 2nd ed	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 炭素量子ドットの製造方法および炭素量子ドット	発明者 橘勝, ダガール・アカンシャ	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-195216	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 炭素量子ドット及び炭素量子ドットの製造方法	発明者 橘勝, ダガール・アカンシャ	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-090961	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----