

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 14日現在

機関番号：53701
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22560212
 研究課題名（和文） 高酸素還元活性を示すカーボンアロイ触媒の非平衡プラズマ化学反応による気相合成
 研究課題名（英文） Vapor Deposition of Carbon Alloy Catalysts with High Oxygen Electroreduction Activity by Nonequilibrium Plasma Chemical Reaction
 研究代表者
 石丸 和博（ISHIMARU KAZUHIRO）
 岐阜工業高等専門学校・機械工学科・教授
 研究者番号：60232344

研究成果の概要（和文）：

高密度で高電子温度の非平衡状態を実現する高周波誘導結合型プラズマは、特異な化学反応を促進する可能性を有する。そこでこのプラズマを、高酸素還元活性を示すカーボンアロイ触媒の化学的合成に適用する方法を考案した。プラズマ特性の把握により、プラズマ内へ効率的にエネルギー投入される傾向が示唆されるとともに、目的とするカーボンアロイ触媒の可能性を有する炭素系材料の合成が可能となった。また、本技術の応用についても検討された。

研究成果の概要（英文）：

RF inductively coupled plasma which realizes a highly nonequilibrium condition with high electron temperature has a possibility of promoting unique chemical reactions. Then, the method of applying this plasma to chemical vapor deposition of carbon alloy catalyst which shows high oxygen electroreduction activity has devised. A tendency by which energy is efficiently inputted into the plasma has shown by considering plasma characteristics. And it has become synthesizable carbon materials which has a possibility of being the carbon alloy catalyst. Moreover, applications of this technology have also considered.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：マイクロ・ナノスケール伝熱

1. 研究開始当初の背景

世界的な地球環境問題への取り組みや、エネルギー資源有効利用への動きに密接に関連し、水素と酸素の化学反応によりエネルギーを取り出す燃料電池は、次世代の発電シス

テムとして脚光を浴びている。その中でもPEFCは、最高使用温度が常温から90℃と最も低く、電気自動車の電源や家庭用コジェネレーションなど幅広い適用が期待されている。しかし、本格普及のために克服しなければ

ばならない課題が残されており、その一つが、「電極に用いられる触媒コストおよび耐久性」である。

現在、電極に用いられる触媒には、カーボンブラックに担持された高価なPt（白金）が使用されている。例えば、自動車用PEFCには概ね1台あたり60~100gのPtが必要とされ、PEFCの触媒だけで数十万円のコストがかかる計算となる。また、PEFCの作動条件下ではPtが溶解・析出を繰り返すことや、Ptが担体であるカーボンブラックの腐食を促進する触媒になってしまうことも知られており、PEFCの劣化要因となっている。すなわち、PEFCの本格普及のためには、Ptを用いない触媒の開発が必要不可欠であるが、特にカソード電極側では生じる酸素還元反応は、遅い反応であるためPt量を低減させることさえ難しく、新しい触媒開発が急務となっている。

2. 研究の目的

カソード電極側非Pt触媒の有効な候補として挙げられるのが、カーボンアロイ触媒である。これは、一般にフラン樹脂などの高分子に金属フタロシアニン錯体を添加し、高温で炭素化することによって得られる。この時、ナノシェル（ナノメートルレベルの微細な球状）と呼ばれる特殊な炭素構造が出現するとともに、炭素化の過程でフタロシアニンよりドーパされた窒素(N₂)の効果によって、「酸素還元活性」の触媒作用を示すようになると考えられている。そして、これをPEFCに用いた単セル試験においては、図1に示すように240mW/cm²程度の出力が得られていると同時に、Ptによる担体腐食の影響も解決されることになる。しかし、Ptと比較して十分な性能が得られているとは言えず、コストも1/6程度とまだ改善の余地も多い。そこで、このプロセスを窒素雰囲気において炭化水素系ガス原料による非平衡プラズマを用いたCVD法で行うことができれば、その制御性の良さと性質により、高純度・高品質の窒素がドーパされたカーボンアロイを効率的（低コスト）で合成できることが期待できる。

また、プラズマ技術は、他の関連する分野への応用の可能性は高く、これについても検討を行う。

3. 研究の方法

本研究は、実験装置の設計・製作、プラズマ特性評価実験、材料合成実験、そして、他分野への応用から構成される。

(1) 実験装置の設計・製作

図1に本研究において、設計・製作した実験装置の概要を示す。プラズマ反応容器は誘導結合型であり、外径25mm、内径21mm、長さ300mmの石英ガラス管の中央部約40mmの長さ部分に、直径2mmの銅製コイルが10回

巻かれた単純な構造となっている。プラズマ反応容器は水平に設置され、内部に材料合成のための基板が設置可能となっている。また、高周波電力の印加電圧側からガスが供給される構造となっている。コイルには整合器を介して13.56MHzの高周波電力が加えられる。この時、コイルに流れる電流が作る磁束の時間変化が絶縁体の石英管を通して電界を誘導し、その誘導電界で電子が加速されて放電プラズマが維持されるしくみとなっている。

原料ガスであるメタンと窒素は、プラズマ反応容器内を 4×10^{-3} Torr程度の十分な予備排気を行った後、ヘリウムを所定の割合で混合し、マスフローコントローラーを用いて流量を調整して供給される。また、プラズマ反応容器内は油回転ポンプの出力調整によって所定の全圧に保持される。

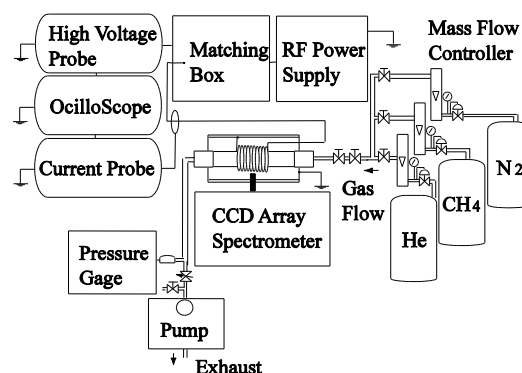


図1 実験装置の概略

(2) プラズマ特性評価実験

放電特性計測において、コイルに流れる電流については非接触型の電流プローブを用い、高速オシロスコープにより計測を行った。なお、計測される電流は、Peak to Peak値で評価を行った。投入電力については、高周波電源付属の電力計より電源出力電力として計測を行った。また、プラズマ発光の分光分析は、プラズマ反応容器中央部前面に取り付けた小型CCD分光器（測定時間0.8s）を用いて行った。

(3) 材料合成実験

プラズマ特性評価実験の結果を参考に、反応容器内に合成基板を設置し、材料合成実験を行った。基板には単結晶シリコン（鏡面仕上げ）を用いた。特に、基板の設置場所の違いの影響を考慮するとともに、反応容器内壁への材料の付着についても検討を行った。

(4) 他の関連する分野への応用

「誘電体バリア放電を用いたオゾン生成高効率化」と「低濃度水素燃料を用いた固体高分子形燃料電池の最適運転法」に対し、検討を行った。

4. 研究成果

(1) プラズマ特性評価

① プラズマ発光状態

図2に、反応容器内での発光状態の写真の例を示す。(条件：窒素：90vol%、ヘリウム：10vol%、全圧：1Torr (133Pa)、電力102W) 反応容器長さ方向に若干の発光状態の差が見られ、反応種の分布が発生する可能性が予測される。また、窒素の発光はメタンと比較して強いことが確認された。

② 放電開始電力及ぼすヘリウム混合の影響

図3に、メタンまたは窒素の分圧と放電開始電力(最小放電電力)の関係を示す。実験の範囲内においては、10vol%までのヘリウム混合によって、原料ガス分圧をほぼ変えることなく、放電開始電力を下げていることが分かる。メタンに比較して窒素の場合に効果は大きく、さらには高い原料ガス分圧においてはその傾向はより顕著となる。これらの傾向は、ヘリウムによるペニング効果が有効に働いている結果と考えられる。

③ 各原料ガスのプラズマ特性

図4に、メタンおよびそれにヘリウムを混合させた場合の放電電力とコイル内電流およびプラズマ発光強度の関係を示す。プラズマ発光強度については、メタンプラズマを特徴づける一つの発光励起種の波長 431.4nm ($\text{CH}(A^2\Delta-X^2\Pi)$) で評価することとした。低い圧力の場合、電力の増加とともに電流は緩やかに増加傾向を示すが、高い圧力の場合ほぼ一定値を示し、全ての圧力条件で、ほぼ同じ電流値に飽和する傾向を示している。電力の増加分は、プラズマ内へ効率良く投入されて

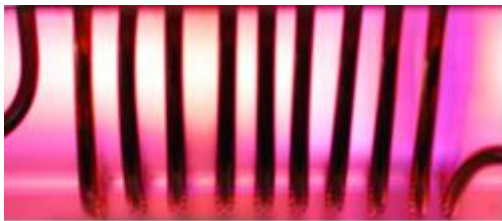


図2 プラズマ発光状態 (N₂-He)

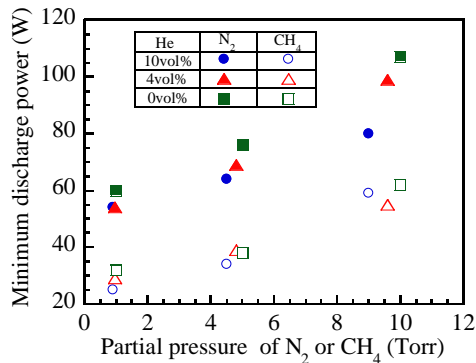
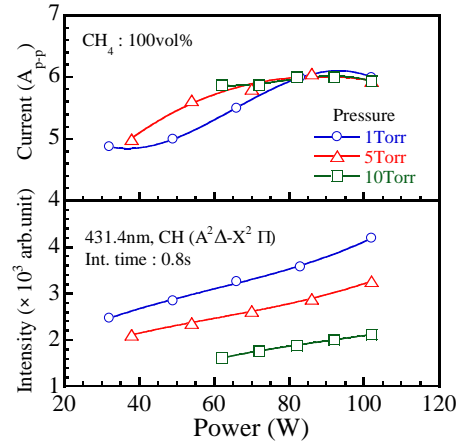


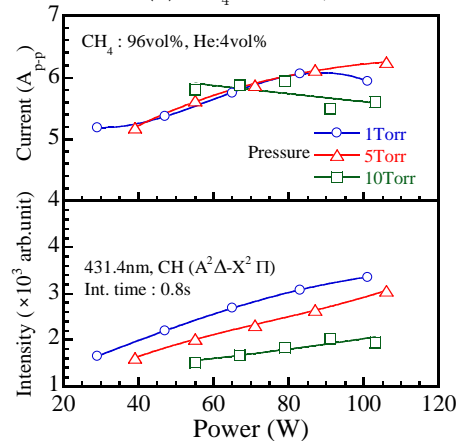
図3 最小放電電力に及ぼす原料ガス分圧の影響

いることが考えられ、発光強度が単純に増加傾向を示していることから推測される。また、圧力が低いほど同電力で高い発光強度を示しており、圧力が低い場合にエネルギーが入りやすい発光励起種であることが分かる。メタンとヘリウムの混合比によっては傾向に大きな差異はなく、少量のヘリウムの混合の影響は小さいと考えられる。

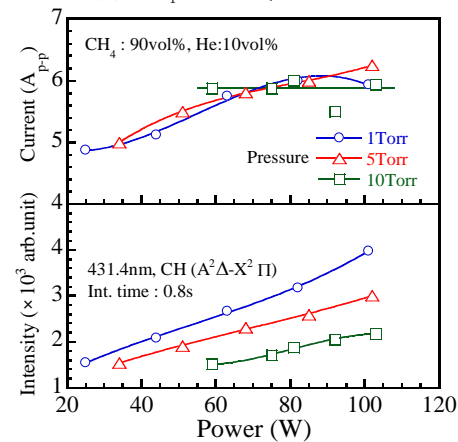
図5に、窒素およびそれにヘリウムを混合



(a) CH₄:100vol%

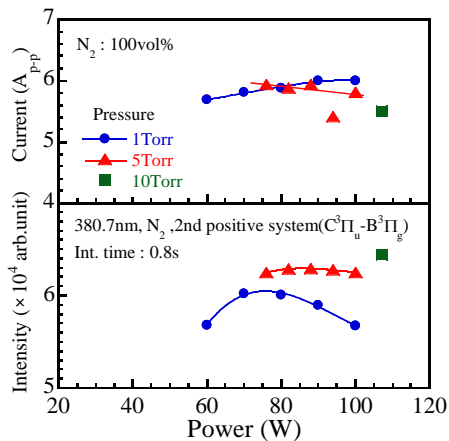


(b) CH₄:96vol%, He:4vol%

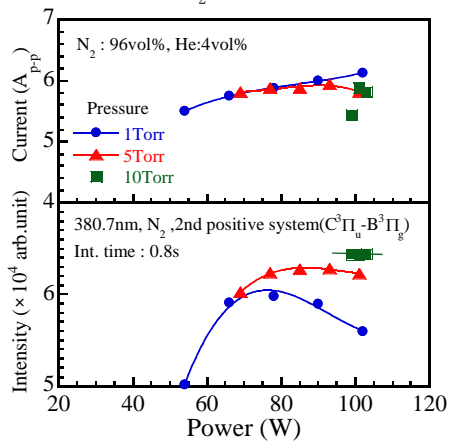


(c) CH₄:90vol%, He:10vol%

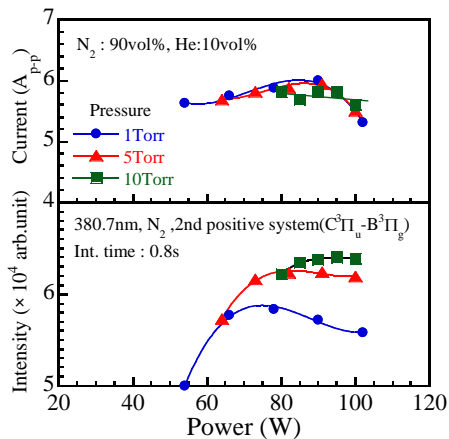
図4 誘導結合型プラズマの特性 (CH₄-He)



(a) N₂:100vol%



(b) N₂:96vol%, He:4vol%



(c) N₂:90vol%, He:10vol%

図5 誘導結合型プラズマの特性 (N₂-He)

させた場合の放電電力とコイル内電流およびプラズマ発光強度の関係を示す。プラズマ発光強度については窒素プラズマを特徴づける一つの発光励起種の波長 380.7nm (N₂, 2nd positive system (C³Π_u-B³Π_g)) で評価することとした。電流の傾向は、メタンの場合と同様である。発光強度については、電力の増加とともに増加し、その後飽和または減少傾向を示している。また、圧力が低い場

合にエネルギーが入りにくい傾向からも、高エネルギー電子では励起されにくい発光励起種であることが考えられる。また、窒素とヘリウムの混合比によって特性に大きな差異はなく、メタンの場合と同様、少量のヘリウムの混合の影響は小さいと考えられる。

(2) 材料合成状態

メタン流量 10sccm、ヘリウム流量 50sccm、全圧 1Torr、投入電力 100W、合成時間 30 分の実験条件において、図 6 のようなコイルの印加電圧側 (ガス上流側) の反応容器の内壁面に原料であるメタンの分解によって合成された炭素系物質と予想される物質 (図中矢印) が堆積した。この場所に基板を設置し実験を行ったところ、単結晶シリコン基板上に炭素系物質と予想される物質を堆積させることができた。メタンにヘリウムを混合することにより放電しにくくなるが、プラズマの発光状態 (特に色) の様子を見る限り、プラズマの発光状態は異なった形でプラズマ反応容器内に分布しており、印加電圧側で合成物質の前駆体となるものが活性化された結果と考えられる。

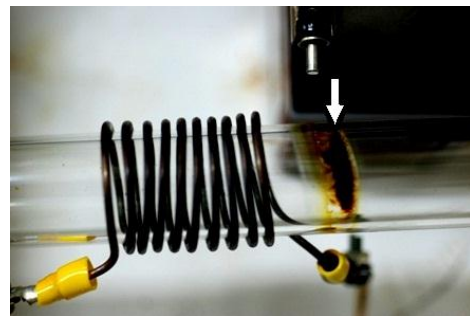


図6 反応容器壁面に付着した合成材料

(3) 多分野への応用 1 (誘電体バリア放電を用いたオゾン生成の高効率化)

本研究で蓄積された技術を応用し、「光触媒粒子充填層を用いた誘電体バリア放電による高効率オゾン生成」を行った。特にアルゴンガスを混合した場合の例を以下に示す。

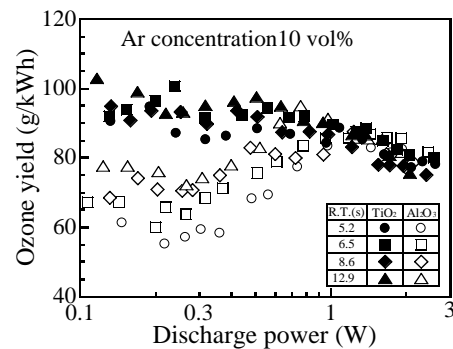


図7 光触媒効果とアルゴンガス混合効果による高オゾン収率化

図 7 に光触媒材料である酸化チタン粒子、および比較のためのアルミナ粒子による充填層を用いた場合の電力とオゾン収率の関係を示す。酸化チタン粒子充填層の場合、光触媒反応の効果により、約 1W までの低電力域において高いオゾン収率を示している。その特徴として、酸化チタン粒子充填層の場合、0.3W 近傍で最大値を示すのに対し、アルミナ粒子充填層の場合、最小値を示す。そして両充填層の場合とも、実験範囲内において、滞留時間が長く、アルゴン濃度が高くなるほど、オゾン生成に必要な酸素原子の生成が促進され、オゾン収率が向上する傾向が見られる。滞留時間が長くなるほど、放電によるジュール発熱によって生成オゾンが分解されてしまうが、低電力のため発熱量が少なく、設置された冷却槽によって十分に熱が除去されたことが考えられる。

(4) 多分野への応用 2 (低濃度水素燃料を用いた固体高分子形燃料電池の最適運転法)

本研究での成果を将来的に応用すべく、「低濃度水素燃料を用いた固体高分子形燃料電池の出力特性に及ぼす燃料消費状態の影響調査」を行った。その例を以下に示す。

図 8 に、固体高分子形燃料電池に、二酸化炭素によって希釈された水素燃料ガス流量を 300sccm と固定し、水素濃度を 50vol%以下に変化させた場合の V-I 特性を示す。なお、二酸化炭素はメタンから水素への改質過程で発生する物質である。水素濃度を低下させると、実験範囲内で急激な電圧降下が確認され、水素濃度が低いほど小さな電流密度でこの現象が確認できる。これは、電流を維持するための水素供給が十分行われなためと考えられる。しかし、電圧降下が発生する電流密度までの特性には水素濃度ごとの大きな差異は見られない。すなわち、電流値を限定すれば、低濃度水素であっても十分用いることができることを意味する。また、流量を増加させることで、より水素濃度の低い燃料でも大きな電流値を得ることが可能となる。

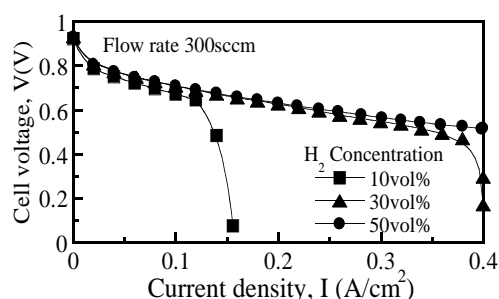


図 8 低濃度水素燃料による固体高分子形燃料電池の出力特性

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 5 件)

1. 石丸和博・川口大輔, 誘電体バリア放電によるオゾン生成に及ぼす光触媒反応と Ar ガス混合の影響, 第 50 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 査読無, Vol. 50-II, p318-319, 2013.
2. 石丸和博・前田宗大, 充填層型誘電体バリア放電を用いた高圧オゾン生成に及ぼすヘリウム混合の影響, 第 49 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 査読無, Vol. 49-II, p393-394, 2012.
3. 石丸和博・前田宗大, 誘電体バリア放電によるオゾン生成に及ぼす高ガス圧化の影響, 第 48 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 査読無, Vol. 48-II, p483-484, 2011.
4. 山本高久・石丸和博, PEFC の物質輸送・電気化学反応連成解析に関する研究—低水素濃度燃料使用時の PEFC 出力特性—, 神戸高専研究紀要, 査読有, Vol. 49, p1-7, 2011.
5. 石丸和博・前田宗大, 大気圧放電によるオゾン生成に及ぼす細管反応容器内での光触媒反応の効果, 第 47 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 査読無, Vol. 47-II, p321-322, 2010.

[学会発表] (計 3 件)

1. 土屋拓己・石丸和博, 低濃度水素燃料を用いた固体高分子形燃料電池の出力特性に及ぼす燃料消費状態の影響, 日本機械学会東海支部第 62 期総会講演会, 2013.3.18, 三重大学 (三重県津市).
2. 小林賢矢・石丸和博, 高周波誘導結合型プラズマの炭素系材料合成プロセスへの応用, 日本機械学会東海支部第 61 期総会講演会, 2012.3.15, 名古屋工業大学 (愛知県名古屋市).
3. 前田宗大・石丸和博, 誘電体バリア放電によるオゾン生成に及ぼす光触媒反応とガス圧力の影響, 日本機械学会東海支部第 60 期総会講演会, 2011.3.15, 豊橋技術科学大学 (愛知県豊橋市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石丸和博 (ISHIMARU KAZUHIRO)

岐阜工業高等専門学校・機械工学科・教授
研究者番号: 60232344