

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2011～2015

課題番号：23246175

研究課題名(和文) 超臨界流体プラズマ反応を用いた水素カーボンナノチューブのコプロダクションシステム

研究課題名(英文) Co-production system of hydrogen and carbon nanotube using supercritical fluid plasma reaction

研究代表者

本間 格 (Honma, Itaru)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90181560

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究においては、水素と高付加価値ナノカーボンのコプロダクションを可能とする低温プロセス開発を目的とし、亜臨界流体を反応場とした電気化学的ナノカーボン合成プロセスの研究を行った。研究の結果、亜臨界水素雰囲気における電気化学的還元反応を利用することで、酢酸から単層グラフェンと水素を同時合成することが可能であることを見出した。このコプロダクション系は過去に例のない反応系に基づいており、さらにより付加価値の高いドーピンググラフェンの合成も可能とすることから、今後革新的エネルギー技術として持続可能社会に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：To develop co-production system of hydrogen and valuable nanocarbon at low temperature, we studied the electrochemical synthesis of nanocarbon in sub-critical fluids. As a result, by hydrothermal cathodic reduction of acetic acid, mono-layer graphene and hydrogen co-production was achieved. This novel reaction system also facilitated the synthesis of more valuable nitrogen-doped graphene, and will contribute to the sustainable society as the innovative energy technology.

研究分野：エネルギーデバイス化学

キーワード：ナノカーボン 水素製造 グラフェン 亜臨界流体 電気分解

1. 研究開始当初の背景

温暖化対策促進と産業競争力向上の両立が重要な課題となっている現代社会において、二酸化炭素として捨てられていた炭素を効率良く回収・高付加価値化することが出来れば、二酸化炭素排出量削減に大きく貢献できるであろう。

中でも高エネルギー密度を有するメタン等の炭化水素から水素を製造するプロセスにおいて、低い反応温度で水素とカーボンナノチューブ(CNT)を始めとする高付加価値ナノカーボンの高収率同時生成(コプロダクション)が出来たならば、クリーン燃料である水素とリチウム二次電池やキャパシタの電極材料と成るナノカーボンのコプロダクションが可能な革新的エネルギー技術として持続可能社会に貢献する強力なエネルギー有効利用の基盤技術が構築できる。

2. 研究の目的

金属ナノ粒子触媒を利用することでメタンやアセチレンなどの炭化水素を400~800℃で水素(純度70%)とCNTに改質する研究が報告されている[1]。一方我々は過去に、超臨界流体に代表される高温高密度流体中における電気化学反応を利用することで、二酸化炭素からカーボンナノチューブを室温付近で作製するという、平衡論から逸脱した物質合成が行えることを実証してきた[2]。

本研究では、この高温高压流体中での電気化学反応を利用して、水素と高付加価値ナノカーボンのコプロダクションが可能な独創的エネルギー技術の開発を行うことを最終目的とする。

3. 研究の方法

図1に、本研究で開発した高温高压流体中電気化学合成反応装置の概略図を示す。基板となる作用極と、対極には白金箔を用いる。電極を酢酸水溶液に浸漬し、アルゴン加圧下において合成装置内を昇温し、水溶液を亜臨界状態とする。その後、ポテンシostatを用いて30分間3.5Vの電圧を印加することで、作用極表面にナノカーボンを電解析出する。

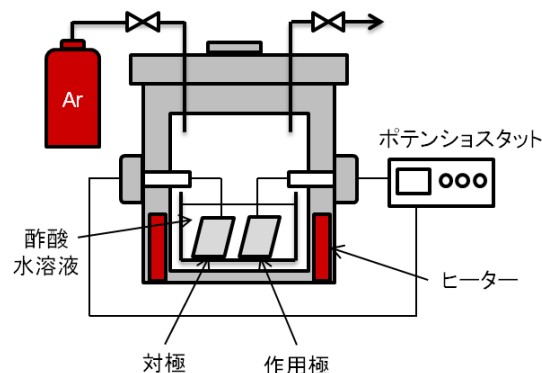


図1 高温高压流体中電気化学合成反応装置

析出したナノカーボンは、ラマン散乱分光法、走査型電子顕微鏡(SEM)により評価する。また、副生成物はガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)により、同時合成された水素は水素ガス用高感度検知器により評価する。

4. 研究成果

走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察したところ、基板表面にシート状物質が析出しており(図2)、さらにエネルギー分散型X線解析(EDX)のスペクトルから、このシート状物質が炭素であることを確認した。この炭素堆積は、印加電圧2V以下では確認できなかったことから、このカーボンの析出反応は、ず、また、常温常圧液体中電気化学的カーボン合成[3]で報告されているような、酢酸分子の電気還元により生じたエタンラジカルの電解縮合に基づくと考えられる。

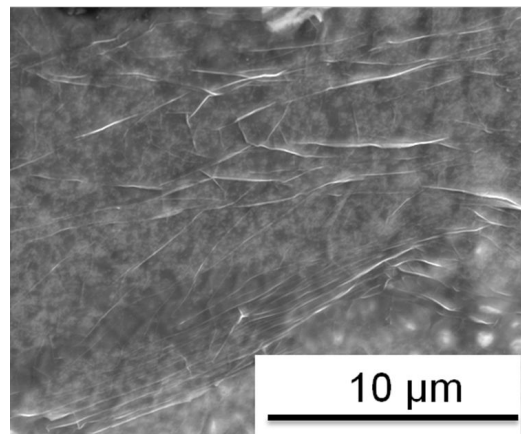


図2 Pt基板上に析出したシート状カーボンのSEM像

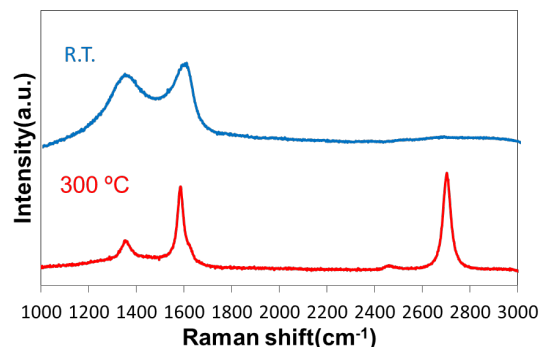


図3 常温(R.T.)と300°Cでの電気化学的反応で得られたカーボンのラマンスペクトル

図3に示すラマンスペクトルより、300の亜臨界条件において合成したシート状カーボンから、炭素間の sp^2 結合に由来するG、2Dバンドを確認した。2Dバンドのピーク強度がGバンドと比べ同等であることから、析出したナノカーボンが単層に近い高結晶性グラフェンであることが示唆された。一方で、常温常圧で電解を行った試料においては、微量のアモルファスカーボンが析出したのみであった。これは、高温高压水中では、カーボンの析出反応に加えて、アモルファスカーボンの分解反応が同時に生じていることを

示唆している。

一般的な CVD においては、アモルファスカーボンの分解反応と、カーボンの析出反応を競合させることが、CNT を始めとグラファイト構造を有するナノカーボン合成のために重要であることが知られている。本系においては、亜臨界水の有する強い酸化効果[4]によるアモルファスカーボンの除去効果と、カーボンの電気化学的析出反応が競合した結果、グラフェンのみが成長したと考えている(図4)。

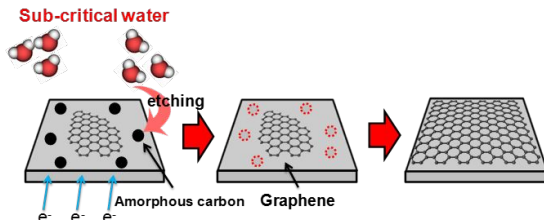


図4 亜臨界水中での電気化学的グラフェン生成メカニズム

図5に高压容器内に残留したガスのGC-MS測定結果を示す。既報から、電気化学的カーボン合成においては、酢酸からアセトアルデヒド、エタノール、エタンへと段階的に電気還元され、エタンから生じたエタンラジカルの電解縮合によりカーボン生成が生じると考えられており[5]、本実験系においても、同様の反応経路を経由していることが示唆された。

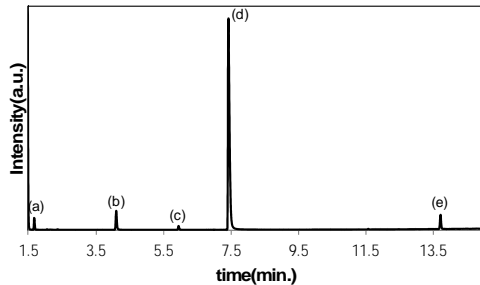


図5 残留ガスのGC-MS測定結果 (a)CO₂, (b)エタン, (c)アセトアルデヒド, (d)エタノール, (e)酢酸エチル

300 °C, 10 MPa において-3.5 V を 30 min 印加した後の容器内ガスを、水素ガス用高感度検知器(XP-3160)を用いて測定した結果、その水素濃度は 520 ppm であった。電解時の電流プロファイルから算出した全電気量と、各生成物の生成濃度から算出された物質質量より、各生成物の合成に参与した電荷量の割合である電流効率(%)を算出した。その結果、水素発生の電流効率は、92.8%であることが確認され、電解時9割以上の電気量が水素発生により消費されていることが示された。また残りの1割以下の電気量は、カーボン生成に参与する、酢酸の電気化学的還元反応により消費されたと考えられる。

図6にラマンスペクトルの I_{2D}/I_G マッピング

像を示す。コントラストの薄い部分が単層に近く、濃い部分がより多層に近くなる。マッピング像において、単層と数層程度のグラフェンが部分的に偏在しており、デバイス応用のためには、今後層数制御成長に関する検討が必要である。

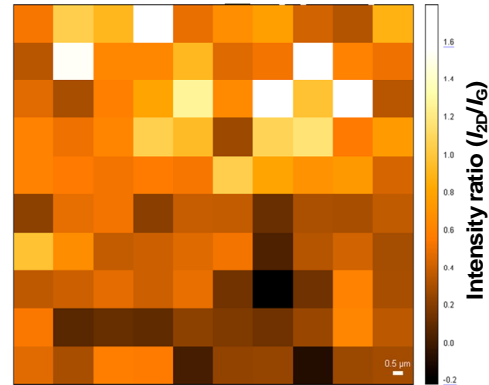


図6 ラマンマッピング像(I_{2D}/I_G)

一般的にグラフェン成長は基板の面方位に強く依存することが知られている。面方位制御によるグラフェン制御成長の実現可能性を検証するために、グラフェンが析出したPt作用極の表面をSEM-EBSD(後方散乱電子解析)を用いて面方位マッピング像を測定した。グラフェン析出部位と非析出部位において、それぞれの面方位の結晶粒の数を統計的に解析したところ、非析出部位においては、最安定面であるPt(111)が多数を占めた一方で、グラフェン析出部位では特異的にPt(110)が多く観察された。既報より、Ptの電気化学的活性はPt(110)>Pt(100)>>Pt(111)で有ることが報告されている[6]。このため、グラフェンとの格子マッチングが良いPt(111),Pt(110)のうち、比較的電気化学的活性の高いPt(110)においてグラフェンが生成したと考えられる。最後に、グラフェンの更なる高付加価値化を目的として、バンドギャップの生成や酸素還元反応の触媒活性の向上などからトランジスタや燃料電池などへの応用が期待されている、窒素ドープグラフェンの合成を行った。この場合、酢酸水溶液に代えて、窒素源であるアンモニアとエタノールの混合水溶液を使用している。

X線光電子分光(XPS)のN 1s スペクトルから、グラフェンへの窒素原子のドーピングが確認され、窒素のドーピング量を算出すると3.5 at%であった。窒素を含まないグラフェンに対しNH₃水溶液中にて水熱反応的に窒素ドーピングを試みてもグラフェンからN 1s スペクトルが確認されなかったことから、グラフェンのボトムアップ成長中に窒素原子が導入されたと考えられる。

さらに、300 と 25 でそれぞれ電気化学的に合成したグラフェン中のNの1sピークを解析した結果、300の水熱条件で合成したグラフェンでは、室温の場合と比較し、Oxidized型窒素が減少し、Graphitic型窒素の

ピークが顕著に現れており、亜臨界水中ではグラフェン成長中に導入される窒素原子の位置が常温成長の場合とは異なることが示唆された。

以上より、本研究においては、水素と高付加価値ナノカーボンのコプロダクションを可能とする低温プロセス開発を目的とし、高温高圧流体を反応場とした電気化学的ナノカーボン合成プロセスの研究を行った。本研究において見出された亜臨界水雰囲気における電気化学的還元反応に基づく、グラフェンと水素の同時合成は過去に例のない反応系であり、さらにより付加価値の高いドーブグラフェンの合成も可能とすることから、今後革新的エネルギー技術として持続可能社会に貢献することが期待される。

引用文献

- [1] N. Shah *et al.* *Energy & Fuels*, 15 (2001) 1528.
- [2] T. Tomai *et al.* *J. Supercritical Fluids*, 41 (2007) 404.
- [3] A. Shawky, *et al.*, *Carbon*, 50 (2012) 4184.
- [4] K. Hata, *et al.*, *Science*, 306 (2004) 1362.
- [5] A. T. Matveev, *et al.*, *Carbon*, 39 (2000) 137.
- [6] N. M. Markovic, *et al.*, *J. Phys. Chem*, 101 (1997) 5405.

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計4件)

Takaaki Tomai, Yusuke Okamura and Itaru Honma, "Graphene deposition by electrochemical methods in sub-critical water", The 11th International Symposium on Supercritical Fluids, October 11~14, 2015, Seoul, the Republic of Korea
Yusuke Okamura, Takaaki Tomai and Itaru Honma "Electrodeposition of mono-layer graphene from carboxylic acid under hydrothermal condition", 66th annual meeting of the international society of electrochemistry, October 4~9, 2015, Taipei, Taiwan

岡村優介, 笹居高明, 本間格, "亜臨界水中での電気化学反応を用いたグラフェンボトムアップ合成", 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), 日本, 2015年9月13~16日

岡村優介, 笹居高明, 本間格, "水熱電解法を用いたグラフェン合成", 化学工学会 第80年会, 芝浦工業大学豊洲キャンパス(東京都江東区), 日本, 2015年3月19~21日

〔産業財産権〕

取得状況(計1件)

名称: 炭素材料の製造方法
発明者: 本間 格、笹居 高明
権利者: 国立大学法人東北大学
種類: 特許
番号: 特許第 6059670 号
取得年月日: 平成 28 年 12 月 16 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本間 格 (HONMA Itaru)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 90181560

(2) 研究分担者

笹居 高明 (TOMAI Takaaki)
東北大学・多元物質科学研究所・講師
研究者番号: 80583351

宇根本 篤 (UNEMOTO Atsushi)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・講師
研究者番号: 10551525

(4) 研究協力者

岡村 優介 (OKAMURA Yusuke)
東北大学・環境科学研究科・博士前期課程
石黒 駿一 (ISHIGURO Shunichi)
東北大学・環境科学研究科・博士前期課程
片平 周介 (KATAHIRA Shusuke)
東北大学・環境科学研究科・博士前期課程