

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24580244

研究課題名(和文)セルロースを出発原料とする白金代替燃料電池用ウッドカーボンカソード触媒の開発

研究課題名(英文)Development of Pt substituted wood carbon cathode catalysts from cellulose for fuel cells

研究代表者

畑 俊充(HATA, TOSHIMITSU)

京都大学・生存圏研究所・講師

研究者番号：10243099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：窒素をドーピングしたセルロース炭素化物からの燃料電池カソード触媒の開発を行い、合成条件の検討と構造解析を行った。非白金系窒素ドーブ燃料電池用触媒サンプルの元素分析、表面化学分析、および高解像電子顕微鏡による組織構造観察を行い、酸素還元活性への影響を調べた。第四級型窒素と酸素含有官能基が酸素還元活性を向上させる上で重要な役割を果たすことがわかった。鉄錯体の触媒作用によりシェル状黒鉛微結晶が生成し、酸素還元活性の向上につながった。本研究の成果は、未利用バイオマスからの燃料電池用触媒の開発による持続可能な社会の実現のために役立つであろう。

研究成果の概要(英文)：The development of the catalyst for fuel cells from unused biomass is important for the society to realize the sustainability. Elemental analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and high-resolution electron microscope (HR-TEM) were performed in order to reveal the influence of synthesis conditions on oxygen reduction activity. Quaternary nitrogen and oxygen component functional groups were found to be important in order to improve oxygen reduction activity of the catalysts. Nano-shell structure of carbons was formed by the catalytic action of the iron complex, which led to the improvement of the oxygen reduction activity. Multiple regression analysis give informative results for determining optimum conditions of the synthetic conditions.

研究分野：木質炭素複合材料

キーワード：セルロース メラミン 炭化 窒素官能基 酸素還元反応 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

高効率で無公害の燃料電池の実用化は、地球温暖化、環境汚染問題に対する有効な対処法である。特に、電気自動車や定置用電熱併供システムに用いられる固体高分子型燃料電池(PEFC)は、低コスト化の可能性が高く、これを研究することは学術的に極めて意義が高い。従来のPEFCでは、比表面積が大きくかつ導電性を有するカーボンブラックを多孔質構造体兼触媒単体としたものがその電極に使用されている。触媒には白金あるいは白金合金系触媒が使用され、これらのレアメタル触媒が担体中で分散している。しかし、白金はとても高価な金属であり、それが燃料電池を高コストにする最大の原因になっている。また、白金を用いた燃料電池が大量に使用されるようになると、需給がひっ迫し価格が高騰する恐れが非常に大きい。

白金に代替する技術開発には多くの注目が集まっているが、その中でも炭素材料が有望視されている。炭素材料からなるカーボンカソード触媒では、窒素のドーピングにより酸素還元活性(OR 活性)が大幅に向上することが知られている。現在は、主としてCoやFeの金属錯体を含むポリイミド等の窒素含有樹脂を電気炉で焼成してサンプル調製を行っている。本研究課題では、これらの高価な樹脂を用いずに、Co、Feなどの金属イオンをセルロースのOH基にエステル化あるいはエーテル化により化学的に導入して誘導体を作成する。化石資源である石油由来の炭素材料ではなく、再生可能なバイオマスから製造可能なセルロースを出発物質としている点に独創性がある。アセトアセチル基を導入して得られるセルロース誘導体はエステル結合したアセトアセチル基をもち、均一系による生成が容易である。置換度(DS、セルロース1ユニット中の3つの水酸基OHに長鎖アルキル鎖が置換される程度)の制御がしやすい反応性に優れた物質であり、金属吸着性が高いことで知られている。セルロースのケトン基とのキレート化により木質粉末中にCo、Feなどの微小金属を均一に高分散化させ、メラミンを混入したセルロースに直パルス通電加熱法を施すことにより、安価に大量にPEFC用のウッドカーボンカソード触媒を合成できると予想される。

木質主成分の50%を占めるセルロースは典型的な難黒鉛性材料であり炭化しても結晶化が難しく、木質炭化物の用途展開がこれまで阻まれていた。本課題は金属原子が材料中で高分散しセルロースの結晶化が促進されることを応用して触媒を開発する研究で、その成果は燃料電池やリチウム電池への用途展開のみならず、炭素材料学や木質科学においても、新しい学問分野における学術的な波及効果大きい。また、最近注目されているバイオエタノール生産において扱いづらいセルロースの新用途開拓につながり、建築廃材、間伐材、製材残材などの木質系廃棄物

にも対象を広げることができ、森林保護や木材の有効利用に社会の目を向けられる。これらの点で、本研究はこれまでとは全く違うバイオマスの未来志向型エネルギー利用であり、その合成手法に革新性が認められる。さらに、木質系成分の先進的な用途展開は、科学技術、産業、文化などでの、幅広い意味で社会に与えるインパクト・貢献を期待され、研究上の意義が極めて高い。レアメタルの高騰が取り沙汰される中で、白金を用いないウッドカーボンカソード触媒の開発は急を要する。草、紙パルプ等のセルロース系物質を原料にした燃料電池用触媒への応用をめざしている点で、触媒合成の実用化がなされれば、応用範囲が広く、社会へのインパクトが非常に大きい。

触媒の合成方法では、直流の大電流を発生する特別なインバーター電源をもつ直パルス通電加熱装置により窒素含有木質粉を焼結することに特徴がある。大きな表面積と活性をもつカーボンカソード触媒の合成をおこなうことにより、従来は難しいとされていた、熱分解時の炭素と窒素の反応を可能としている。電流を投入によりパルスが発生する瞬間に極めて大きな収斂エネルギーが物質にナノレベルで作用する。物質間にプラズマ現象を微小時間、断続的に発生させることにより熱のフローにより微小金属が材料全体に拡散すると同時に、カーボンカソード触媒の導電性向上に必要なマルチグラフェン積層構造の発達、グラフェン層エッジ部における炭素の触媒黒鉛化および炭素-窒素結合の同時生成により、触媒が合成されるという新規の手法を用いている。

木質は黒鉛化構造を持たない難黒鉛材料と考えられていたが、申請者は加熱速度1/secという急速熱分解を木質に適用することにより、湾曲したマイクロ黒鉛層面からなる炭素材料を世界で初めて作成した(T. Hata, 3番目, P. Bronsveld, 4番目, Microstructure of Wood Charcoal Prepared by Flash Heating, CARBON 41, 3057-3062 (2003))。ゾルゲル法を用いて木質中に約100nmのアルミナを分散させた木質サンプルを直パルス通電加熱法により焼結することにより、黒鉛結晶構造の発達によって従来法と比較して導電性が約二倍向上した(K. Nishimiya, 1番目, T. Hata, 2番目, Effect of Aluminum Compound Addition on Graphitization of Wood Charcoal by Direct Electric Pulse Heating Method, J. Wood Sci., 50(2) 177-181 (2004))。これらの研究成果から、金属触媒の添加量や加熱温度・圧力などの焼結条件等を変化させ、木質炭素の微細構造およびC-N結合型の制御をナノスケールで制御し、電子顕微鏡学的に分析した結果を合成条件にフィードバックして、ウッドカーボンカソード触媒の導電性とOR活性の両方を大幅に向上させるという着想を得た。

2. 研究の目的

(1) 直パルス通電加熱法における合成条件の最適化により、高価な樹脂を用いずにキレート化により微小金属粒子を均一分散させたセルロースとメラミンの混合粉体から最適な BET 比表面積をもち大部分メソ孔からなる窒素含有ウッドカーボンカソード触媒を合成し、OR 活性を測定する。

(2) 分析型電子顕微鏡、窒素ガス吸着装置、エックス線装置を駆使して、OR 活性発現機構を解明する。

(3) 得られた知見を総括して最適合成条件を求め、非白金系での酸素還元活性の向上を図る。

3. 研究の方法

(1) ウッドカーボンカソード触媒の合成

セルロースの金属キレート化合物とメラミン混合物に通電加熱法を適用し、大きい BET 比表面積をもち大部分メソ孔からなる窒素含有ウッドカーボンカソード触媒を合成し、その OR 活性を評価した。ウッドカーボンカソード触媒の合成は、特願 2011-70711、燃料電池用電極触媒の製造方法に従って行った。

CoあるいはFeの金属キレート化合物とメラミン混合物に通電加熱法を適用し、金属イオンとセルロースのケトン基とのキレート化により、セルロースを出発原料とするウッドカーボンカソード触媒を合成した。本合成方法の特徴は、木質の主成分であり難黒鉛化合物であるセルロースを実験対象としている。木質炭素化物粉末とメラミン紛体のバルクの混合と焼結というシンプルな合成法で混合比を変化させ、大量の窒素添加したサンプルを作製することが容易である。金属キレート化により金属微粒子がセルロース中に高分散し、結晶化が均一に生じる。つまり、セルロースの炭化によりほぼ均一な大きさのナノシェルが生成する。ナノシェルからなるサンプルをボールミルによる微細化と合成条件の最適化により、燃料電池に適した比表面積と空隙構造をもつカソード触媒を開発し、発電性能の向上を図った。

(2) 反応温度と触媒が OR 活性に及ぼす影響

上記で合成したウッドカーボンカソード触媒を、研究代表者の研究所に所属する分析型電子顕微鏡、窒素ガス吸着装置、エックス線装置等を用いて分析し、OR 活性発現機構を解明を試みた。反応温度(600 ~ 900)、メラミン重量濃度(20 ~ 80%)、加熱速度(20 /min ~ 1000 /min)といったウッドカーボンカソード触媒の合成条件が OR 活性へ与える影響を調べ、電気化学的な評価を行った。また、X 線光電子分光分析(XPS)、窒素ガス吸着法、小角 X 線散乱(SAXS)、分析電子顕微鏡(FETEM-EELS、SEM-EDS)による炭素

の構造評価により、ウッドカーボンカソード触媒の OR 活性発現機構を解明を試みた。さらに、第四級窒素型 C-N 結合を選択的に制御する条件を検討した。

電気化学的測定においては、セルロース炭素化物から調製した触媒インクをガラスカーボン電極上に滴下し、さらに Nafion を滴下・乾燥させ固定したものを作用電極とし、対極にはカーボンペーパーを用いた。参照極には Ag/AgCl 電極を用いて回転ディスク電極を用いた三極式セルを構成した。電解液には酸素を飽和させた 0.1M 硫酸を用いる。OR 活性評価のために、サイクリックボルタモ(CV)測定を 0.05-1.25 vs.RHE、の電位走査範囲、5mVs/s の走査速度、2000rpm の回転速度の条件下で行った。

(3) 木質炭素化物の応用を目指した特性解明

セルロースを出発原料として得られた最適合成条件を木質に応用し、木質を出発原料としてウッドカーボンカソード触媒を合成し OR 活性を求めた。電気化学測定の結果得られるサイクリックボルタモメトリーから電極反応について考察し、合成条件にフィードバックした。そのために、XPS、TEM、窒素ガス吸着についても分析を進め、OR 活性発現機構を解明し、安価で大量の窒素ドーブ炭素触媒を開発するための道筋を示すことを試みた。結晶化しにくいセルロースを原料とするため、多方面からの検討によりカソード触媒の最適合成条件を検討した。ここまで得られたデータの重回帰分析を行い、優れた OR 活性を示すウッドカーボンカソード触媒を示す指標の解明を試みた。

4. 研究成果

(1) ウッドカーボンカソード触媒の合成

合成中に発生するガスを Py-GC-MS により分析を行った。セルロースから従来法の熱分解によりレボグルコサンが生成するが、CAA またはメラミン導入による窒素ドーブではレボグルコサンが生成しない。800 で炭素化した FeCAA800 では黒鉛微結晶が観察されたが、700 で炭素化した FeCAA700 では黒鉛微結晶は生成しなかった。この結果は窒素ドーブ炭素の反応機構を考察上で重要である。

CoまたはFeからなる金属錯体を含むセルロースとメラミンを混合したサンプルに通電加熱法を適用したところ、個々の金属イオンがセルロースサンプル中で高分散し、黒鉛微結晶化をサンプル内で均一に起こすことに成功した。また触媒や合成方法の異なる条件との比較で検討により、Fe が高い触媒能を示すことを明らかとした。

(2) 反応温度と賦活が OR 活性に及ぼす影響

窒素ドーブ炭素の合成条件の最適化のためにさまざまな条件で合成したサンプルの窒素ガス吸着法を適用し、空隙構造を検討し

た。窒素ドーブ炭素の合成条件には、金属重量濃度、メラミン重量濃度、加熱速度、合成時間、合成時の圧力、あるいは合成温度といった因子によってサンプルの空隙構造が大きく影響を受けることがわかった。

(3) 重回帰分析による分析結果の評価

窒素ドーブ炭素触媒を安価で大量に合成するには、単に三配位の窒素を増やすというだけでは、来たるべき水素社会実現というゴールまでにたどり着くのに長期間必要であることが上記の研究から明らかとなった。一方、窒素ドーブ炭素触媒の合成条件は多岐にわたり、活性発現に寄与する最適条件を絞る混むことは極めて困難である。そこで重回帰分析を用いて、窒素ドーブ炭素触媒のどの物性が酸素還元活性に影響を及ぼすのかを調べ、合成条件にフィードバックする上で役立つ情報を収集した。

重回帰分析の結果から酸素還元活性を向上させるために、第四級型窒素と酸素含有官能基量の両方が重要なことがわかった。鉄錯体の触媒作用によりシェル状黒鉛微結晶が生成し、酸素還元活性の向上につながった。本研究の成果は、未利用バイオマスからの燃料電池用触媒の開発による持続可能な社会の実現のために役立つだろう。

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4件)

Honma S, Hata T, Watanabe T, Effect of Catalytic Pyrolysis Conditions Using Pulse Current Heating Method on Pyrolysis Products of Wood Biomass, The Scientific World Journal (査読有) 2014:10. doi:10.1155/2014/720527

畑 俊充, 木材から燃料電池用材料をつくる、生存圏研究 (査読無)、10巻、2014、17-21

Joko Sulisty, Hata T, Honma S, Asakura R, and Sri Nugroho Marsoem, Green aromatics from catalytic fast pyrolysis of fast growing meranti biomass, Wood Research Journal (査読有)、4(1)、2013、13-18

畑 俊充, ウッドバイオリファイナリー2 スギ炭素化物からの機能性材料の開発、材料 (査読有)、61巻8号、2012、742-747

[学会発表](計17件)

畑 俊充, 内本善晴, Benoit R, Bonnamy, S, Bronsveld, P, 窒素ドーブ木質炭素化物の空隙構造に及ぼす合成条件の影響、

第41回炭素材料学会年会、福岡県・大野市、2014.12

Hata T, Uchimoto Y, Benoit R, Bonnamy S, Bronsveld P, Effect of synthesis conditions on the porosity, microtexture, and surface chemistry of nitrogen-doped carbonized wood、CARBON2014, Jeju (Korea)、2014.7
本間千晶, 畑 俊充, 渡辺隆司, 通電加熱法による木材の急速熱分解で得られた生成物の性状に及ぼす酸化鉄の効果、第64回日本木材学会大会、愛媛県・松山市 2014.3

畑 俊充, 内本 善晴, Benoit R, Bonnamy S, Bronsveld P, 窒素ドーブ木質系炭素化物の合成条件が細孔構造に与える影響、第64回日本木材学会大会、愛媛県・松山市、2014.3

畑 俊充, 本間千晶, 内本喜晴, 窒素ドーブセルロース炭素化物の構造解析と熱分解 - GCMS による加熱発生ガス分析、第40回炭素材料学会年会、京都府京都市、2013.12

本間千晶, 畑 俊充, 渡辺隆司, 木材の急速熱分解と触媒添加が液化物組成・残渣性状に及ぼす影響、第40回炭素材料学会年会、京都府京都市、2013.12

畑 俊充, 木材から燃料電池用材料をつくる、生存圏研究所公開講演会、京都府宇治市、2013.10

Hata T, Asakura R, Uchimoto Y, Benoit R, Bonnamy S, Bronsveld P, Structural analysis of nitrogen contained carbonized cellulose used as catalytic cathode in fuel cells by electron energy loss spectroscopy、Woodchem2013、Nancy (France)、2013.9

Hata T, Asakura R, Uchimoto Y, Benoit R, Bonnamy S, Bronsveld P, Structural analysis of nitrogen contained in carbonized cellulose used as catalytic cathode in fuel cells, Effect of Synthesis Conditions on the Porosity、Carbon2013、Rio de Janeiro (Brazil)、2013.7

畑 俊充, 本間千晶, 内本喜晴, セルロースからの白金代替燃料電池用カソード触媒合成条件の最適化、第11回木質炭化学会発表会、新潟県新潟市、2013.6

畑 俊充, 朝倉 良平, 内本 喜晴, Benoit R, Bonnamy S, Bronsveld P, セルロースとメラミンを原料とした窒素含有炭素化物の構造解析、第63回日本木材学会大会、岩手県盛岡市、2013.3

畑 俊充, 朝倉良平, 内本喜晴, Benoit R, Bonnamy S, Bronsveld P, セルロースとメラミンを原料とした窒素含有炭素化物の合成、第39回炭素材料学会年会、京都府京都市、2012.11

Hata T, Asakura R, Uchimoto Y, Benoit

R, Bonnamy S, Bronsveld P, Synthesis and characterization of carbonized cellulose for eco fuel cells、Ecowood2012、Porto (Portugal)、2012.9
本間千晶、畑 俊充、木質熱処理物の化学構造および金属イオン処理における錯体の形成、第10回木質炭化学会発表会、岩手県盛岡市、2012.6

畑 俊充、朝倉良平、内本喜晴、本間千晶、木質からの白金代替燃料電池用カーボン触媒合成条件のPy-GC/MSによる最適化、第10回木質炭化学会発表会、岩手県盛岡市、2012.6

Hata T, Asakura R, Uchimoto, Y, Benoit R, Bonnamy S, Bronsveld P, Activation of carbonized cellulose for improvement of oxygen reduction reaction activity of catalytic cathode in fuel cells、Carbon2012、Krakow (Poland)、2012.6

Hata T, Asakura R, Uchimoto Y, Benoit R, Bonnamy S, Bronsveld P、Characterization of carbonized cellulose as catalytic cathode in fuel cells、Order/Disorder in Bulk Carbon Materials: Structure/ texture, quantification, imaging, modeling, structure-property relationships, Krakow (Poland)、2012.6

〔図書〕(計1件)

畑 俊充、2-3-B08 炭、持続型生存基盤論ハンドブック、第8巻、京都大学学術出版会、274-275

〔その他〕

ホームページ等

http://www.rish.kyoto-u.ac.jp/L/hata/na_iyo.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

畑 俊充 (HATA Toshimitsu)
京都大学・生存圏研究所・講師
研究者番号：10243099

(2) 連携研究者

本間 千晶 (HONMA Sensho)
地方独立行政法人北海道立総合研究機構・森林研究本部林産試験場・主査
研究者番号：704463334