

令和元年5月15日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04530

研究課題名(和文) 特異配向炭素ナノファイバーを担体とする高活性・高耐久性酸素電極の創製

研究課題名(英文) Preparation of highly active and durable oxygen electrodes using carbon nanofibers with a unique orientation

研究代表者

幅崎 浩樹 (Habazaki, Hiroki)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：50208568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、細孔径の揃ったシリンダー状細孔を有する多孔質アノード酸化アルミナを鋳型として、液相鋳型法でプレートレット構造炭素ナノファイバー(pCNF)を合成し、これをナノ粒子の均一担持担体として利用し、次世代燃料電池や空気電池に必要な高活性な酸素電極の創製を目指すものである。炭素のエッジ面が露出したpCNFはCo304ナノ粒子の均一担持に適していることが側面が炭素の基底面で構成される多層カーボンナノチューブ(CNT)との比較から明らかになり、さらに酸素還元反応活性が大きく向上することから、酸化物ナノ粒子の担持に、炭素表面の構造制御が重要であることとすることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の化石エネルギーに依存した社会から脱却し、再生可能エネルギーの有効利用のために、高効率な蓄電やエネルギー変換を可能とする電気化学デバイスの重要性が増している。酸素還元反応や酸素発生反応は燃料電池や金属-空気電池の正極反応であり、この高活性電極の開発が社会から求められている。本研究は、そのような高活性電極の設計に重要な指針を与えるものであり、導電性炭素担体の構造制御が触媒となる酸化物ナノ粒子の均一担持とともに電極触媒活性にも重要な影響を与えることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：In this study, platelet-type carbon nanofibers (pCNF) were prepared using porous anodic alumina template with many cylindrical nanopore channels and Co304 nanoparticles were deposited on pCNF for tailoring highly active and durable oxygen reduction and oxygen evolution reactions that would be required to develop next-generation fuel cells and metal-air batteries. We found that Co304 nanoparticles were uniformly dispersed on pCNF that has exposed carbon edge plane at the side wall of pCNF, and the Co304/pCNF exhibited a good oxygen reduction reaction activity. In contrast, poor dispersion of Co304 was found on multi-walled carbon nanotubes, in which basal planes of carbon were exposed on the side wall. Through this study, we found the importance of carbon surface structure on the dispersion of oxide nanoparticles and electrocatalytic activities.

研究分野：材料表面化学

キーワード：カーボンナノファイバー 鋳型合成 電極触媒 炭素担体 酸素発生 酸素還元 燃料電池 空気電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

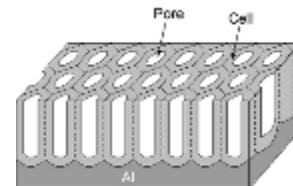
再生可能エネルギーの有効利用と水素社会を支える基盤として、高効率・低コスト・長寿命な燃料電池、金属-空気二次電池や水分解による水素生成系の構築が必要となっている。これを実現する上で最大の課題は、少ない貴金属使用量もしくは貴金属フリーで高活性・高耐久性な酸素発生・酸素還元電極を開発するおとである。現在、使われている炭素担持 Pt ナノ粒子 (Pt/C) 電極触媒においても、Pt や炭素担体の溶解・消耗という耐久性の問題とともに、酸素発生および酸素還元反応ともに過電圧が大きいという課題がある。高活性・高耐久性の酸素電極の開発は、次世代型のエネルギーシステムの構築という点で極めて重要であり、国内外で活発な研究が現在行なわれている。

Pt/C 電極においても、炭素は単なる Pt の単体ではなく、電極の活性や耐久性に大きな影響を及ぼす。したがって、貴金属フリーの酸化物等のナノ粒子と炭素の複合電極においても、その炭素の構造や組成は電極触媒の活性・耐久性に大きな影響を及ぼすと期待される。実際、 Co_3O_4 とグラフェンはそれぞれ単独で電極とした場合、酸素電極活性は乏しいが、グラフェン上に Co_3O_4 ナノ粒子を担持した電極は、良好な活性を示し、さらにグラフェンに窒素ドーピングを行った場合、活性は Pt/C に近づき、耐久性は Pt/C を上回ることを、米国スタンフォード大学のグループが報告している (Nature Mater., 2011)。これを契機に、グラフェンを電極材料として利用する研究が数多く報告されている。

一方、申請者らは、多孔質陽極酸化アルミナを鋳型として高分子前駆体の液相炭素化によりプレートレット構造を持った炭素ナノファイバーが得られることを見出した (Carbon, 2004)。ファイバーの側面が炭素のエッジ面となっているこの炭素ナノファイバーは、リチウムイオンの高速挿入・脱離反応に適しており、リチウムイオン二次電池の負極として優れた特性を有する (Electrochem. Commun., 2008) ことに加えて、Pt ナノ粒子を極めて高分散で均一に担持できる優れた炭素材料であることを申請者らは最近見出している (Carbon, 2015)。活性な炭素エッジには、Pt ナノ粒子が強く吸着し、耐久性も従来の炭素担体に比べて飛躍的に改善されることも明らかとなった。また、窒素含有高分子を用いることで窒素ドーピングの炭素ナノファイバーも容易に合成でき、また、反応活性な炭素のエッジには温和な条件下で容易に窒素や酸素官能基を導入できる。これによりプレートレット炭素ナノファイバーの炭素エッジ面にさらに強く貴金属フリーナノ粒子を吸着させることもできると期待され、その場合、炭素側の構造や組成制御によって、 Co_3O_4 /グラフェンよりもより効果的な活性向上効果が期待される。

2. 研究の目的

プレートレット炭素ナノファイバー (pCNF) は、右図のようなポア構造を持つ多孔質アノード酸化アルミナ膜をテンプレートとして、炭素前駆体としてポリ塩化ビニル、ポリアクリルアミドやポリエチレングリコールなどを用い、液相炭素化法により合成する。これによりファイバー径の揃った炭素ナノファイバーが合成できる。また、そのファイバー径も 30 nm から数百 nm まで調整可能であり、様々なファイバー径の炭素ナノファイバーを径を揃えて合成できるのが本手法の特徴である。高分子材料の選択により窒素を始めとした異種元素の封入も可能となる。さらに、黒鉛化度を熱処理温度により簡便に制御可能でもある。



上記で合成した様々な pCNF に酸素還元能に優れる貴金属フリー Co_3O_4 などのナノ粒子を pCNF に担持し、その特性を明らかにする。同時に、このようなナノ粒子をカーボンブラック等の通常の炭素材料に担持した場合との活性を比較し、プレートレット炭素の特徴を明らかにする。また、このような複合電極中の各元素の電子状態を X 線光電分光法等で調べ、活性の支配因子を明らかにする。さらに、酸素発生反応にも高活性な電極の創出を目指し、電極のバイファンクショナル化のための指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

pCNF の合成は、液相鋳型炭素化法により行なった。鋳型としては、アルミニウムを硫酸水溶液中において 25 V の定電位アノード酸化を行って得た多孔質アルミナ皮膜を用いた。これは多数のシリンダー状のナノ細孔をもち、その細孔径は約 50 nm である。この鋳型とポリ塩化ビニル (PVC) 粉末を混合してアルゴン雰囲気中において 600°C で 1 時間の熱処理を行い、高分子の炭素化を行なった。この過程で PVC はピッチ状液相中間体を經由して炭素化するので、液相中間体がナノ細孔内に浸透することで pCNF が得られる。一旦、アルカリ水溶液中において鋳型を溶解除去した後にさらに熱処理をアルゴン中にて 1500°C まで行なうことで黒鉛化度を制御した。また、窒素ドーピングの pCNF (N-pCNF) を得るために、高分子としてポリアクリルアミド粉末を用いて合成も行なった。

Co_3O_4 /炭素電極触媒は以下のように調製した。pCNF、N-pCNF または MWCNT をエタノール中に 30 分間超音波分散させた。0.1 mol dm⁻³ 酢酸コバルト(II)水溶液および 28% アンモニア溶液を添加し、混合物を 30 分間攪拌し、353 K で Co_3O_4 の沈殿反応を 12 時間行なった。最後に、炭素担持 Co_3O_4 をろ別し、空気中で乾燥した。

4. 研究成果

合成した pCNF, N-pCNF および市販の多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の SEM 写真を Fig. 1 に示す。pCNF (Fig. 1a) と N-pCNF (Fig. 1b) はナノファイバーの形態を示し、50 nm の直径を有している。これは多孔質陽極酸化アルミナ鑄型の孔径に相当する。ナノファイバーの長さは 1 μm 未満であり、鑄型の細孔チャンネルの長さ (20 μm) よりはるかに短い。これは、炭素化の過程で発生したガスが細孔内にトラップされ、中空状のナノファイバーが局所的に生成し、そこでナノファイバーが機械的に破断することで短いファイバーになったと推察される。一方、使用した市販の MWCNT (Fig. 1c) では、チューブ外径が 50~100 nm の範囲で、長さは 5 μm よりはるかに大きい。そのため、MWCNT のアスペクト比は pCNF および N-pCNF のアスペクト比よりもかなり大きい。

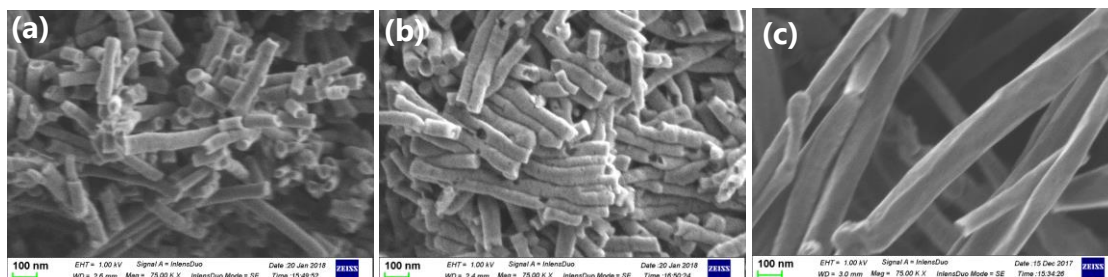


Fig. 1 Scanning electron micrographs of (a) pCNF, (b) N-pCNF and (c) MWCNT.

さらに、TEM を用いて構造解析を詳細に行なった結果を Fig. 2 に示す。pCNF および N-pCNF には中空の領域があることが Fig. 2a と 2b から明らかであり、炭素化の過程でのガス発生に起因すると推察される。pCNF と N-pCNF では、炭素六角網面がファイバー軸に直交して配列していることが高分解能 TEM 写真から見ることで、プレートレット構造となっていることが確認できる。一方、MWCNT ではファイバー軸に平行に炭素六角網面が発達しており、配向が異なる。したがって、pCNF と N-pCNF では、ファイバー側面に炭素のエッジ面が露出し、一方 MWCNT では炭素の基底面がファイバー側面を構成する構造となっている。

以上の 3 種類の炭素材料に Co_3O_4 の担持を行なった。担持後の SEM 写真を Fig. 3 に示す。明るいコントラストで見える Co_3O_4 ナノ粒子が pCNF や N-pCNF 上で MWCNT よりも多く存在しており、また、より均一に担持されていることがわかる。熱重量測定から Co_3O_4 の担持率を求めたところ、pCNF と N-pCNF では 30-40% 程度の担持率になっている一方、MWCNT では 20% 以下に留まっており、プレートレット構造はナノ粒子担持に有利であることが確認された。また、生成したナノ粒子は Co_3O_4 であることがラマン分光法により同定された。

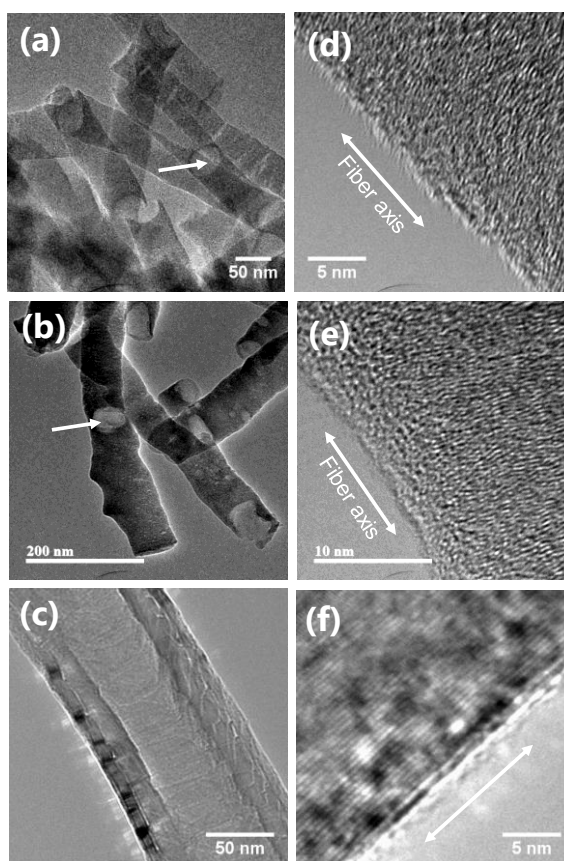


Fig. 2 Transmission electron micrographs of (a, d) pCNFs, (b, e) N-pCNFs, and (c, f) MWCNTs.

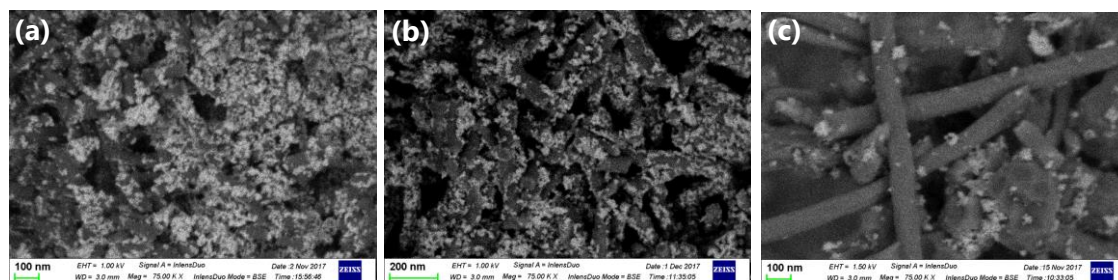


Fig. 3 Backscattered scanning electron micrographs of (a) Co_3O_4 /pCNF, (b) Co_3O_4 /N-pCNF, and (c) Co_3O_4 /MWCNT.

Co₃O₄/炭素とナフィオン溶液からなるインクを作製し、これをグラッシーカーボン上に塗布することで電極とし、回転リングディスク電極法により酸素還元反応活性を 0.1 mol dm⁻³ KOH 水溶液中において評価した。ディスク電極によって電極活性を評価し、Pt リング電極から反応の電子数を評価できる。その結果を Fig. 4 に示す。ディスク電流から酸素還元活性は MWCNT < pCNF < N-pCNF の順に大きくなり、特に MWCNT に比べて pCNF の活性は大きく向上していることがわかる。さらに N-pCNF を用いることでその活性は上昇する。反応電子数も同じ順番で4電子反応に近づいており、酸素の水への還元が進行しやすくなっていることがわかる。

以上のことから、pCNF、更には窒素をドーピングした N-pCNF は酸化物ナノ粒子の炭素担体として優れた特性を示し、酸素還元反応に高活性であることが明らかとなった。この知見は、高活性な酸素電極を得るための重要な設計指針を与えるものであり、燃料電池や空気電池の材料開発に寄与するものと期待される。

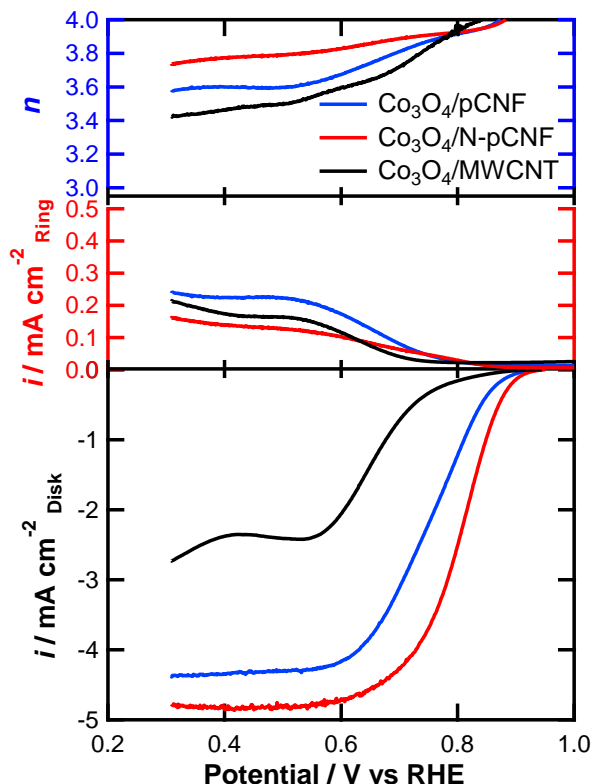


Fig. 4 RRDE linear sweep voltammograms for ORR in O₂-saturated 0.1 mol dm⁻³ KOH solution.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

1. N. Yamada, D. Kowalski, A. Koyama, C. Zhu, Y. Aoki, H. Habazaki, High dispersion and oxygen reduction reaction activity of Co₃O₄ nanoparticles on platelet-type carbon nanofibers, RSC Advances 9(7) (2019) 3726-3733 (査読あり). doi: 10.1039/c8ra09898k

[学会発表] (計 9 件)

1. 山田 直史, Damian Kowalski, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹:「プレートレットカーボンナノファイバーを担体とする酸素発生・酸素還元反応二元電極触媒の作製」, 化学系学協会北海道支部 2019 年冬季研究発表会, 1 月 22-23 日, 北海道大学, 札幌 (2019)
2. 山田 直史, Damian Kowalski, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹:「アノード酸化多孔質アルミナを鋳型として作製した炭素ナノファイバーを担体とする電極触媒の作製と ORR 特性」, 第 35 回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 浜名湖コンファレンス, 10 月 25-26 日, ホテルリステル浜名湖, 浜松 (2018)
3. 山田 直史, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹:「配向制御カーボンナノファイバーの電極応用」, 材料シンポジウム ワークショップ ナノ形態の制御と応用, 10 月 16-17 日, 京都テルサ, 京都 (2018)
4. 山田 直史, 佐藤 優樹, Damian Kowalski, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹:「プレートレット構造カーボンナノファイバーによる Co₃O₄ 担持性の向上と酸素還元特性」, 表面技術協会第 138 回講演大会, 9 月 13-14 日, 北海道科学技術大学, 札幌 (2018)
5. H. Habazaki, N. Yamada, D. Kowalski, C. Zhu, Y. Aoki, “Template-assisted Synthesis of Platelet-type Carbon Nanofibers and their Application to Oxygen Reduction Reaction Electrodes”, 12th Int. Symp. on Electrochemical Micro & Nano System Technologies, 28-31 August, Politecnico di Milano, Milano (2018)
6. N. Yamada, Y. Sato, D. Kowalski, C. Zhu, Y. Aoki, H. Habazaki, “Improved dispersion of Co₃O₄ nanoparticles on platelet carbon nanofibers for oxygen reduction reaction”, 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 2018.04.15-18, Waseda University, Tokyo, Japan
7. 山田 直史, 佐藤 優樹, Damian Kowalski, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹:「Co₃O₄ 担持プレートレット構造カーボンナノファイバーの酸素還元特性」, 第 34 回ライラックセミナー・第 24 回若手研究者交流会, 6 月 16-17 日, おたる自然の村おこぼち山荘, 小樽 (2018)
8. 山田 直史, 佐藤 優樹, Damian Kowalski, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹:「コバルト酸

- 化物担持プレートレット構造カーボンナノファイバーの酸素還元電極特性」, 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会, 1 月 16-17 日, 北海道大学, 札幌 (2018)
9. 坂下 良介, 朱 春宇, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹:「プレートレットカーボンナノファイバーを用いたナノ複合電極触媒の作製とその酸素還元/酸素発生電極特性」, 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会, 1 月 17-18 日, 北海道大学, 札幌 (2017)

[その他]

ホームページ等

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/elechem/>

6. 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名 : Damian Kowalski

ローマ字氏名 : Damian Kowalski

研究協力者氏名 : 青木 芳尚

ローマ字氏名 : Yoshitaka Aoki

研究協力者氏名 : 朱 春宇

ローマ字氏名 : Chunyu Zhu

研究協力者氏名 : 山田 直史

ローマ字氏名 : Naohito Yamada

研究協力者氏名 : 坂下 良介

ローマ字氏名 : Ryosuke Sakashita

研究協力者氏名 : 佐藤 優樹

ローマ字氏名 : Yuki Sato

※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。