

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K20997

研究課題名（和文）液中プラズマ・エレクトロスプレー併用反応場による貴金属レス水素化反応触媒合成

研究課題名（英文）Precious-metal-less hydrogenation reaction catalyst synthesis by combined process of plasma in liquid and electrospray

研究代表者

竹内 希（Takeuchi, Nozomi）

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：80467018

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：有機溶媒中での超音波キャビテーションにより、液中プラズマによる炭素材料合成反応場に微小気泡と液流を導入することで、比表面積の大きい炭素材料を合成すると同時に、電極材料であるニッケルを担持することが可能であることを示した。その酸化還元反応触媒性能は、1000度での焼成によってより向上し、他研究で合成された炭素材料よりも高い開始電圧が得られた。キシレンに代えて、窒素を含有した有機溶媒であるピリジンなどを用いれば、炭素材料への窒素のドーピングが可能となり、担持されたニッケル粒子と合わせて、スピルオーバー効果による優れた水素化反応触媒の合成が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超音波分散機（ホモジナイザ）の電極を液中プラズマの一方の電極とすることで、微小気泡と高速液流を有機溶媒からの炭素材料合成反応場に供給する新規プロセスを開発し、合成される炭素材料比表面積の大幅向上に成功した点に学術的意義がある。合成された炭素材料は、従来の単純な液中プラズマ法で合成された炭素材料よりも優れた酸素還元反応触媒性能を示した。また、窒素含有有機溶媒とニッケル電極を用いて本手法を適用すれば、比表面積の大きい窒素ドーピング炭素担体にニッケル粒子を担持した材料をワンステップで合成でき、スピルオーバー効果による優れた水素化反応触媒の合成が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Plasma in an organic solvent with ultrasonic cavitation could synthesize carbon materials with a large specific surface area by introducing microbubbles and liquid flow to the plasma reaction field. Also, it was confirmed that nickel particles were produced from the nickel electrode and supported on the carbon materials. The catalytic performance of the synthesized material for oxygen reduction reaction was enhanced by annealing treatment and higher onset voltage was achieved. The use of pyridine, an organic solvent containing nitrogen, instead of xylene would enable doping of nitrogen into the carbon material, and together with the supported nickel particles, it is expected to synthesize excellent hydrogenation reaction catalysts due to the spillover effect.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：液中プラズマ 微小気泡 エレクトロスプレー 超音波キャビテーション 酸素還元反応触媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

化石燃料の枯渇や地球温暖化の進行に伴い、再生可能エネルギーへの移行が不可欠となった。バイオマスの転換で得られるバイオマスエネルギーは、エネルギー危機を解決する有力な候補である。代表的なバイオマスであるセルロースをバイオマスエネルギーに変換する手法は、セルロースのグルコースへの酸加水分解と、グルコースからバイオ燃料である炭化水素類(アルカン類など)への水素化反応の2ステップからなる。に必要な水素化反応触媒の合成には、従来は白金などの貴金属触媒が用いられているが、水素化反応の選択性と反応速度の向上、および貴金属使用量の低減が課題であり、窒素をドーブした炭素担体にニッケルのような遷移金属粒子を担持した触媒への期待が高まっている。このような触媒の性能向上には、炭素担体の多孔質化による表面積の拡大が有効であるが、表面積の大きな多孔質炭素材料の合成には、通常、微細加工を施したシリカなどの高価なテンプレートが必要であり、また合成後に高温で除去する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究は、有機溶媒中での液中プラズマによる炭素材料合成反応場に微小気泡を導入することで、高価なシリカテンプレートを用いずに炭素担体を多孔質化して触媒表面積の極大化を可能とし、また同時に、ニッケルのような遷移金属粒子を炭素担体に担持するプロセスの実現を目的とする。

### 3. 研究の方法

液中プラズマ反応場への微小気泡導入手法として、エレクトロスプレー法、および、超音波キャビテーションを試行した。

図1に、エレクトロスプレー法による微小気泡生成の装置構成を示す。超純水またはキシレン中に設置した内径0.15 mmのSUS製ノズルを通して、シリンジポンプを用いて流量15~200 mL/minで空気を流して、溶液中に気泡を生成した。ノズルを接地し、上部30 mmに設置したリング電極に直流高電圧を印加することで、ノズルから生成される気泡を微細化した。

図2に、超音波キャビテーションを併用した液中プラズマ生成の装置構成を示す。超音波分散機(ホモジナイザ)を用いて、有機溶媒であるキシレン中に超音波キャビテーションにより微小気泡を生成した。ホモジナイザ電極の下部0.3 mmに、直径2.4 mmのニッケル製の棒電極を設置し、ホモジナイザを駆動しながら電極間に両極性パルス電圧を印加することで、プラズマによる炭素材料合成反応場に微小気泡を供給した。印加した両極性パルス電圧の電圧振幅値は3.4 kV、周波数は80 kHz、パルス幅は500 nsとした。合成された炭素材料は吸引濾過を行うことで溶液から分離、回収した。合成された炭素材料について、酸素還元反応触媒としての性能を評価した。この際、1000度での焼成を行い、触媒性能に与える影響を調査した。

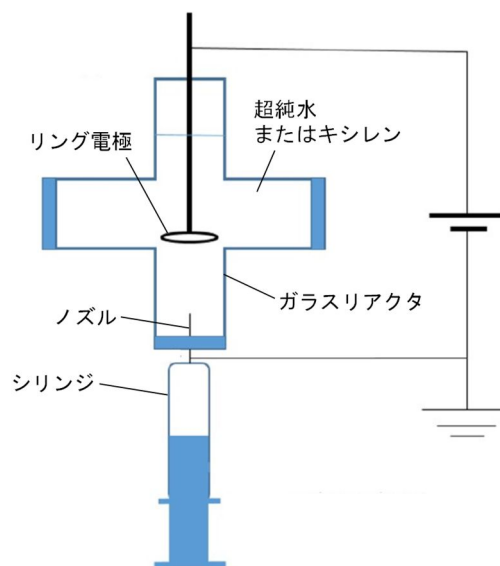


図1：エレクトロスプレーによる微小気泡生成

### 4. 研究成果

#### (1) エレクトロスプレーによる微小気泡の生成

始めに、超純水中にノズル電極と対向電極を設置して、ノズル電極を負極として直流高電圧を印加した。ノズルを通して空気を供給し、気泡径を高速カメラを用いて観測した。流量80  $\mu\text{L}/\text{min}$ の条件では、電圧印加なしのときの気泡径は520  $\mu\text{m}$ 程度であった。気泡径は直流電圧絶対値の増加に伴って減少し、最小で80  $\mu\text{m}$ 径程度の気泡が観測された。また、印加電圧を固定して流量を変化させたところ、ある流量において極小値をとる傾向が得られた。

続いて、有機溶媒であるキシレン中で同様の実験を行った。印加電圧に対して気泡径が減少したが、観測された最小気泡径はおよそ420  $\mu\text{m}$ であった。

電圧印加がないときは、気泡径は表面張力と浮力のバランスで決定される。ノズルに電圧を印加すると、電気流体学効果によって電界により発生する流体運動と、帯電した気泡に働く誘電泳動力が浮力の方向に作用し、気泡の微細化がなされる。特に電気流体学効果は、流体の誘電

率が大きいほど働く力が大きくなることから、比誘電率の大きい超純水の場合により気泡の微細化が可能となったと考えられる。

エレクトロスプレー法による気泡の微細化には成功したものの、有機溶媒であるキシレン中では微細化に限界があること、また、絶対的な気泡の供給量を大きくすることが困難であることが分かった。そこで、有機溶媒中でも微小気泡を大量生成可能で、かつ、液中に液流を発生することができるホモジナイザを用いることとした。

## (2) ホモジナイザを併用した液中プラズマプロセス

ホモジナイザを液中プラズマ生成のための一方の電極として使い、キシレン中でホモジナイザを駆動しながらプラズマを生成することで、炭素材料合成反応場に微小気泡を供給した。

ホモジナイザの駆動により、図3に示すように、微小気泡とともにニッケル電極に向かう液流が発生することが確認された。白く見える部分が微小気泡であり、グラフアイト粉末を懸濁させて PIV (particle image velocimetry) 法により得られた平均流速は、駆動電力小のときに 6.58 mm/s、駆動電力大のときに 228 mm/s であった。

ホモジナイザの駆動電力を変化させて液中プラズマを生成し、合成された炭素材料の比較を行った。得られた材料は、球形の一次粒子がランダムに繋がった構造であった。一次粒子径は、流速小のときに 15~120 nm、流速大のときに 10~30 nm の範囲であり、平均粒子径はそれぞれ 38.7 nm、18.7 nm であった。また、流速大のときに合成された炭素材料の比表面積は 403 m<sup>2</sup>/g であり、流速小のときの 1.7 倍の比表面積が得られた。また、流速小の条件では電極材料であるニッケルが、流速大の条件では酸化ニッケルが主に炭素材料に含まれていることが X 線回折法によって確認された。また、流速大で合成した炭素材料を 1000 度で焼成すると、ニッケルおよび酸化ニッケルの含有が確認された(図4)。よって、超音波キャビテーションを併用した液中プラズマプロセスによって、ニッケル粒子が担持された比表面積の大きい炭素材料を合成可能であることが分かった。

得られた炭素材料の触媒性能を、酸素還元反応の触媒として評価したところ、2電子反応が支配的であった。参照電極である Ag/AgCl 電極に対する開始電圧は、流速小で -0.171 V であったのに対して、流速大では -0.135 V へと増加した。さらに、1000 度での焼成によって、開始電圧が -0.083 V へと大きく向上することが確認された。他研究で合成された炭素材料との比較を表1に示す。下の2段が本研究で合成した材料であり、開始電圧は他研究と比較して高い値が得られた。一方、活性支配電流は相対的に小さく、その向上が課題として残っている。

## (3) まとめ

有機溶媒中での超音波キャビテーションにより、液中プラズマによる炭素材料合成反応場に微小気泡と液流を導入することで、比表面積の大きい炭素材料を合成すると同時に、電極材料であるニッケルを担持することが可能であることを示した。その酸化還元反応触媒性能は、1000 度での焼成によってより向上し、他研究で合成された炭素材料よりも高い開始電圧が得られた。キシレンに代えて、窒素を含有した有機

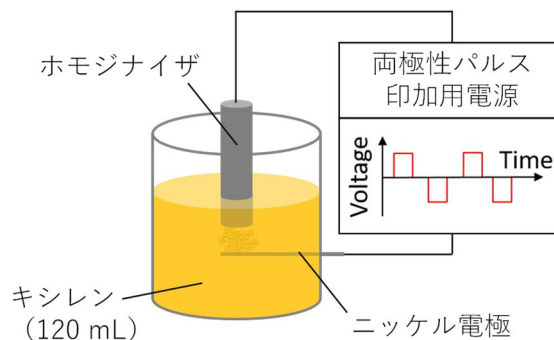


図2：超音波キャビテーションを併用した液中プラズマプロセス

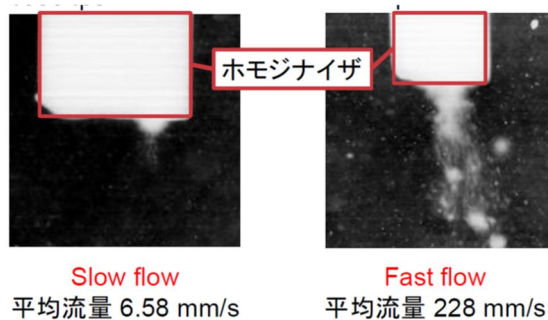


図3：超音波キャビテーションによる微小気泡と液流の発生

流速小のときに 15~120 nm、流速大のときに 10~30 nm の範囲であり、平均粒子径はそれぞれ 38.7 nm、18.7 nm であった。また、流速大のときに合成された炭素材料の比表面積は 403 m<sup>2</sup>/g であり、流速小のときの 1.7 倍の比表面積が得られた。また、流速小の条件では電極材料であるニッケルが、流速大の条件では酸化ニッケルが主に炭素材料に含まれていることが X 線回折法によって確認された。また、流速大で合成した炭素材料を 1000 度で焼成すると、ニッケルおよび酸化ニッケルの含有が確認された(図4)。よって、超音波キャビテーションを併用した液中プラズマプロセスによって、ニッケル粒子が担持された比表面積の大きい炭素材料を合成可能であることが分かった。

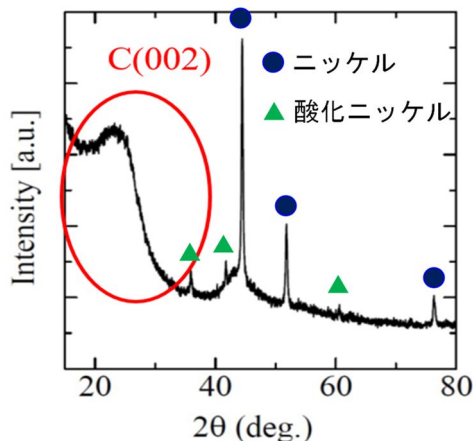


図4：焼成した炭素材料の X 線回折パターン

溶媒であるピリジンなどを用いれば、炭素材料への窒素のドーピングが可能となり、担持されたニッケル粒子と合わせて、スピルオーバー効果による優れた水素化反応触媒の合成が期待される。

表 1：ORR 触媒性能の比較

\*記載がないものは (vs. Ag/AgCl)

溶液	*オンセット 電位 (V)	反応電子数	活性支配電流 (mA/cm <sup>2</sup> )
アクリロニトリル	-0.14	3.15	15.16
ピリジン	-0.153	2.3~2.6	-
チオフェン	0.85 (vs. RHE)	2.38	15.26
キシレン (熱処理なし)	-0.141~ -0.173	2.11~2.41	8.5~14.5
キシレン (Fast raw)	-0.135	2.18	3.21
キシレン (Fast 1000)	-0.083	2.24	13.87

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 今泉颯太、竹内希、高奈秀匡、Oi Lun Li	4. 巻 46
2. 論文標題 ホモジナイザで気泡導入した液中プラズマによる炭素材料合成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 静電気学会誌	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 N. Takeuchi, M. Chiba, and H. Takana
2. 発表標題 Analysis of reaction field in cavitation plasma for high-speed and eco-friendly synthesis of carbon catalysts
3. 学会等名 The Twenty-first International Symposium on Advanced Fluid Information (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今泉颯太、竹内希、高奈秀匡、Oi Lun Li
2. 発表標題 ホモジナイザで気泡導入した液中プラズマによる炭素材料合成
3. 学会等名 2022年度静電気学会春期講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今泉颯太、全俊豪、竹内希、Oi Lun Li
2. 発表標題 ホモジナイザで気泡導入したソリューションプラズマによるナノ炭素材料合成
3. 学会等名 電気学会誘電絶縁材料/放電・プラズマ・パルスパワー/高電圧合同研究会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京工業大学 工学院 電気電子系 竹内研究室ホームページ  
<http://www.plasma.ee.titech.ac.jp/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------