

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：53701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420162

研究課題名(和文) 高酸素還元活性を示すカーボンナノチューブ型触媒の非平衡プラズマによる化学気相合成

研究課題名(英文) Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotube Type Catalysts with High Oxygen Electroreduction Activity by Nonequilibrium Plasma

研究代表者

石丸 和博 (ISHIMARU, Kazuhiro)

岐阜工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：60232344

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：高電子温度の非平衡状態を実現する高周波プラズマは、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ナノチューブ触媒の化学的気相合成に適用する方法を考案した。この材料は欠陥を伴うカーボンナノチューブであり、固体高分子形燃料電池のカソード触媒に用いることができる。プラズマ特性の把握により、適切な原料ガスの混合状態を示唆するとともに、目的とするカーボンナノチューブ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、合成されたカーボンナノチューブに欠陥を作る方法についても検討された。

研究成果の概要(英文)：The high frequency plasma which realizes the nonequilibrium state of high electron temperature has possibility of promoting a unique chemical reaction. Then, the method of applying this plasma to chemical vapor deposition of carbon nanotube catalyst which shows high oxygen electroreduction activity has devised. This material is a carbon nanotube with defects, and it can be used for cathode catalyst of a polymer electrolyte fuel cell. While the appropriate mixed condition of raw material gases was suggested by grasp of plasma characteristics, it became synthesizable the carbon system material which has the possibility of the carbon nanotube catalyst made into the purpose. Moreover, methods to make defects to a synthesized carbon nanotube were also considered.

研究分野：熱工学

キーワード：非平衡プラズマ 化学気相合成 カーボンナノチューブ 燃料電池触媒

### 1. 研究開始当初の背景

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 (固体高分子形燃料電池) 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の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 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と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。従って、PEFC の本格普及のためには Pt を用いない触媒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

本研究では、PEFC の製造コストの大幅な削減と高い耐久性を目指し、特にカソード電極に必要とされる Pt (白金) の代替となる高性能な触媒を、熱化学的手法にて合成する方法を提案する。その具体的な合成法として、非平衡プラズマによる化学反応を用いた CVD (化学的気相合成) 法を用いる。

そして、その触媒材料の有力な候補として知られている「外側層に欠陥のある CNT (多層カーボンナノチューブ)」を取り上げる。これは、2~3 層の CNT が同心の入れ子構造となった多層 CNT を基本に、CNT の外側層を一部切断することによってナノサイズのグラフェン構造を形成させるとともに、内側層は無欠陥のままとすることで、触媒活性すなわち酸素還元活性を生じさせることできる。さらに、この状態の多層 CNT に微量の N (窒素原子) 等の不純物が添加されると、この活性度が非常に高くなる。

以上のように、カソード電極触媒に代用される「高酸素還元活性を示す多層カーボンナノチューブ型触媒」を「プラズマを用いた最適な化学反応制御」によって効率的に合成することを目的とする。また、外側 CNT の欠陥を積極的に形成する方法として、オゾンを用いた部分酸化手法、AMPJ (大気圧マイクロプラズマジェット) を用いた物理的手法を提案し、本研究応用として位置づけ、検討を行う。

### 3. 研究の方法

本研究は、実験装置の設計・製作 (基本的には、既存装置の改良)、プラズマ特性評価

実験、材料合成実験、そして、CNT の欠陥を形成させる方法としての本研究の応用から構成される。

#### (1) 実験装置

実験装置の概略を図 1 に示す。反応容器本体は、ステンレス鋼製 (内径 208mm、高さ 120mm) であり、水平方向に石英ガラスの観測窓が設置されており、プラズマ状態の観測が可能である。

本実験で用いる装置のプラズマ形成部は、平行平板型電極に整合器を通して 13.56MHz の RF 電力を加えることで、容量結合型プラズマを形成することが可能となっている。上部 RF 電圧印加電極、下部接地電極とも、ステンレス鋼製円板型 (直径 30mm) である。電極間距離の調整を容易にするため、RF 電圧印加電極の移動に直線導入機を採用した。これによりチャンバーの開閉なく、内部圧力、状態を保持したまま、電極間距離の調整・変更が可能になる。基板ホルダーを兼ねた下部接地電極には、ヒーター及び熱電対が内蔵されており、正確に温度制御された下での基板加熱が可能となっている。

反応供給ガス (He, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) は、マスフローコントローラにて所望の流量に制御して反応容器内に導入される。He の導入は大気圧下での合成を可能にする。H<sub>2</sub> の導入は過剰なグラファイトの生成を抑制する。この際、ポンプ吸気量にて内部圧力も制御される。

RF 放電の投入電力は、RF 電源に付属する電力計により計測する。

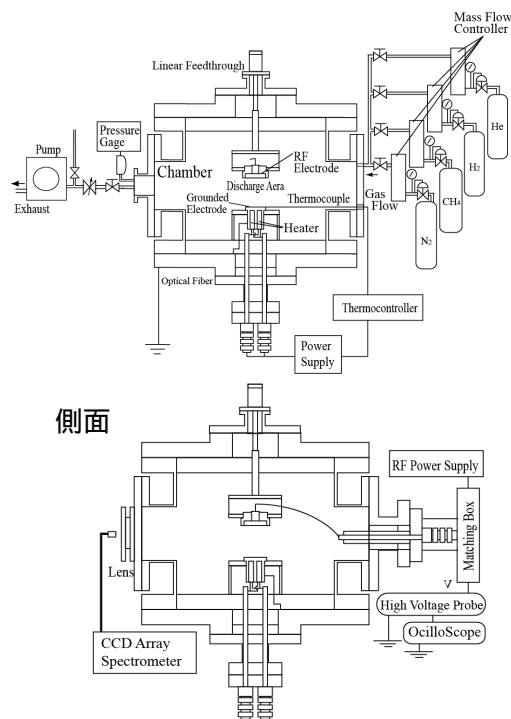


図 1 実験装置の概略

#### (2) プラズマ特性評価実験

反応容器の観測窓に、デジタルカメラ、CCD 分光器が設置を設置し、各種条件によるプラ

ズマ状態の観測、プラズマの発光スペクトルの計測を行った。

(3) 材料合成実験

合成基板には、Cr/Ni 層が触媒としてコーティングされた Si を使用し、水素雰囲気中で 20 分間、水素プラズマ(40W)雰囲気中で 10 間前処理を行った。

基板上的の合成材料の観察には、電子顕微鏡 (SEM) とともに、ラマン分光器を使用し、合成状態を確認した。

(4) 能動的 CNT 欠陥形成法 (オゾンの利用)

CNT 欠陥形成法として、オゾンの強力な酸化力を利用する部分酸化により、欠陥を生じさせる方法が上げられる。ここでは、このプロセスのコスト低減につながる「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。この装置を図 2 に示す。

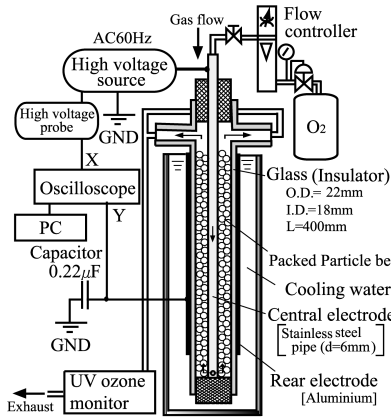


図 2 オゾン生成装置

(5) 能動的 CNT 欠陥形成法 (AMPJ の利用)

CNT 欠陥形成法として、大気圧マイクロプラズマジェットを用い、物理的に欠陥を生じさせる方法が上げられる。ここでは、このプロセスの迅速化及びコスト低減につながると考えられる「同軸二重管大気圧マイクロプラズマジェット」を新たに開発し、その基礎特性の把握・検討を行った。この装置を図 3 に示す。(局所的な照射を可能とするため、細管構造となっている。)

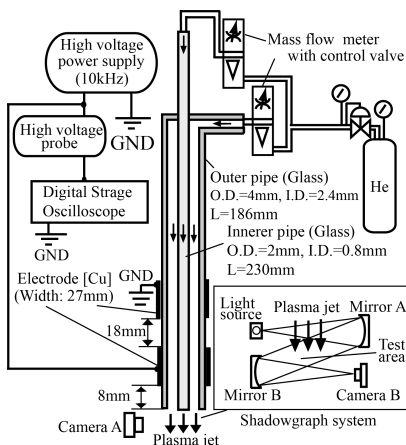
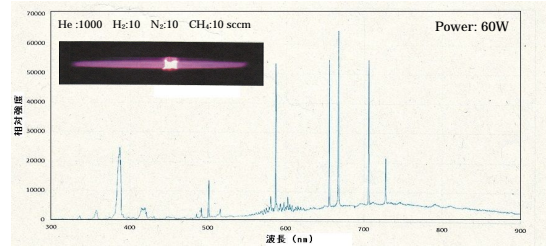


図 3 AMPJ 装置

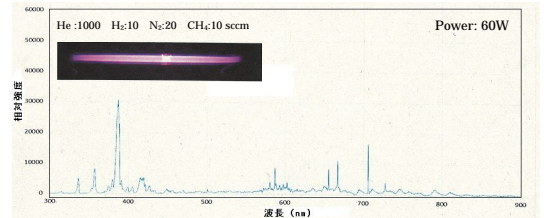
4. 研究成果

(1) プラズマ特性評価実験

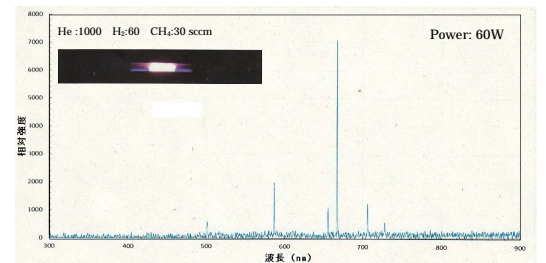
電極間距離 4mm、全圧 760Torr (大気圧) とした場合の各種条件におけるプラズマ発光状態、発光スペクトルを図 4 に示す。条件 3 については、N<sub>2</sub> を含まない。大気圧プラズマのガスの基本組成としては、He、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> となるが、これに適当な N<sub>2</sub> を混合することにより、やや赤色を帯び、発光強度は上昇する。(N<sub>2</sub> 量が多すぎると逆に弱くなる)。ただし、発光のピーク値を示す波長は異なる結果となり、N<sub>2</sub> の有無で出現する励起種が変化することが考えられる。



(a)条件 1



(b)条件 2



(c)条件 3

図 4 各種条件におけるプラズマ状態

(2) 材料合成実験

前項(1)に示す条件において、下部電極(接地電極)に基板を設置した結果、材料の合成が確認された。この状態を図 5 に示す。

条件 1 において、ファイバー状の材料が基板上に合成されていることが分かる。一方、条件 2 は小さな微粒子が付着したような状態となっており、条件 1 の前段階の状態と考えられる。N<sub>2</sub> が多くなることよって、化学反応が進みにくくなっていることが予想され、プラズマの発光強度の傾向に一致する。

N<sub>2</sub> を含まない条件 3 では、条件 1, 2 とは大きく異なり、鱗状の合成物が確認された。このような状態になった理由として、気相中での反応よりも表面での反応がメインとなったことが考えられる。発光強度が弱いことを考えれば、反応がゆっくりと進行している

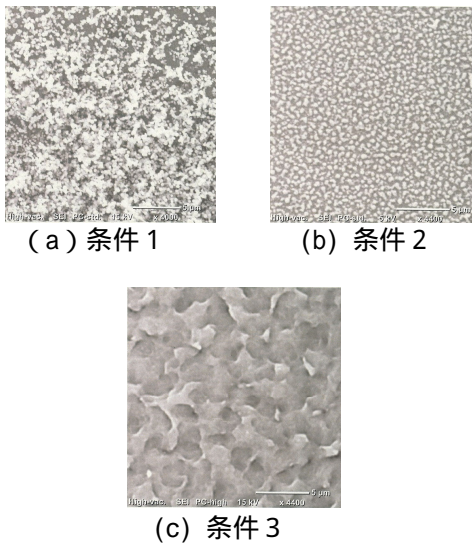


図5 合成された材料の状態 (SEM 写真)

ことも考えられる。

合成された材料において、ラマン分光分析を行った。炭素材料がグラファイトの場合には 1585nm 付近に G バンドと呼ばれるスペクトルが現れる。(CNT はグラフェンシートの筒である) また、1350nm 付近にあるスペクトルは D バンドと呼ばれ、欠陥に起因する。条件 1 及び条件 2 においては欠陥に起因するスペクトルは確認できなかったが、条件 3 では図 6 に示すように、D バンドを確認した。N 原子を混合(付着)させた形での CNT 合成は、さらなる工夫を要すること考えられる。しかし、N 原子を含まない形であれば、高酸素還元活性を示す多層 CNT 型触媒を合成できる可能性が示された。

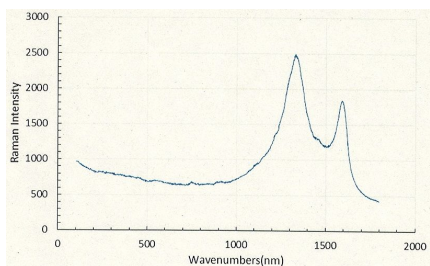


図6 条件3のラマンスペクトル

### (3) 能動的 CNT 欠陥形成法 (オゾンの利用)

このオゾン生成方法を用いた場合、一般的な誘電体である  $Al_2O_3$  を用いた粒子充填層を用いた場合と比較し、図 7 及び図 8 から分かるように、低電力域において高オゾン濃度と高オゾン収率が得られること確認し、さらに以下の知見を得た。これらの特性は、CNT の部分酸化による欠陥の形成に有効に働くことが考えられる。

両粒子充填層を用いた場合の平均維持電圧と放電電力の関係において、すべての結果は、一曲線上にて表すことができる。すなわち、充填層粒子の種類に関わらず、充填層粒子表面への電荷の蓄積状態によって決定さ

れる電極間に加わる実質的な電圧(平均維持電圧)によって放電電力は決定され、電気的特性に大きな差異はない。

オゾン濃度とオゾン収率の関係において、 $Al_2O_3$  粒子充填層利用の場合、オゾン収率を最大化するオゾン濃度が存在するとともに滞留時間の影響を受けやすいが、 $TiO_2$  粒子充填層利用の場合、オゾン濃度の増加とともに、単純にオゾン収率は減少する結果となる。

粒子充填層における  $Al_2O_3$  粒子と  $TiO_2$  粒子の割合を変化させた場合のオゾン濃度とオゾン収率の関係において、 $Al_2O_3$  粒子の割合が大きいと、オゾン収率を最大化するオゾン濃度が顕著に現れる。しかし、 $TiO_2$  粒子の割合が大きくなるにつれて、オゾン濃度の増加とともに、単純にオゾン収率は減少する結果となり、ほぼ段階的に変化する。

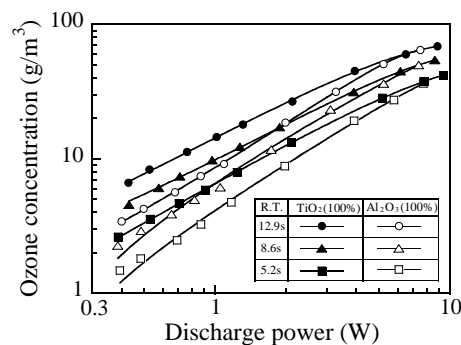


図7 放電電力とオゾン濃度の関係

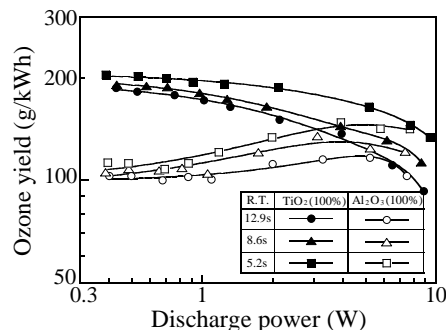


図8 放電電力とオゾン収率の関係

### (3) 能動的 CNT 欠陥形成法 (AMPJ の利用)

図 9 に、10kHz、28kVpp の交流電圧を印加し、二重管外側流速を 3m/s 固定、内側流速を 5、9、11m/s と増加させた際の AMPJ の状態を示す。最上段が AMPJ の形状であり、二段目がプラズマ化前の He 流れ、三段目がプラズマ化後の He 流れをシャドウグラフ法により可視化したもの、そして、四段目がプラズマ化前の He 流れのシミュレーション結果である。これにより、AMPJ の特性、そしてその形状と実際の He 流れの関係を明らかにし、以下の知見を得た。これらの特性は、CNT の欠陥を局所的に形成することに有効に働くことが考えられる。

内側流速を増加させるとともに、ジェット長さが長くなるが、内側流量は小さく、流速

の差ほどは現れない。

流れがプラズマ化することにより、流れが真直ぐに伸びる傾向が顕著になるとともに、先端の流れが大きく乱れる。これらの効果は、プラズマの発生によって生じるイオン、電子による電気磁気的効果の影響と考えられる。また、流れが乱れてHeが拡散し濃度が低くなることによって、プラズマ(可視域)のエリアは小さくなる。

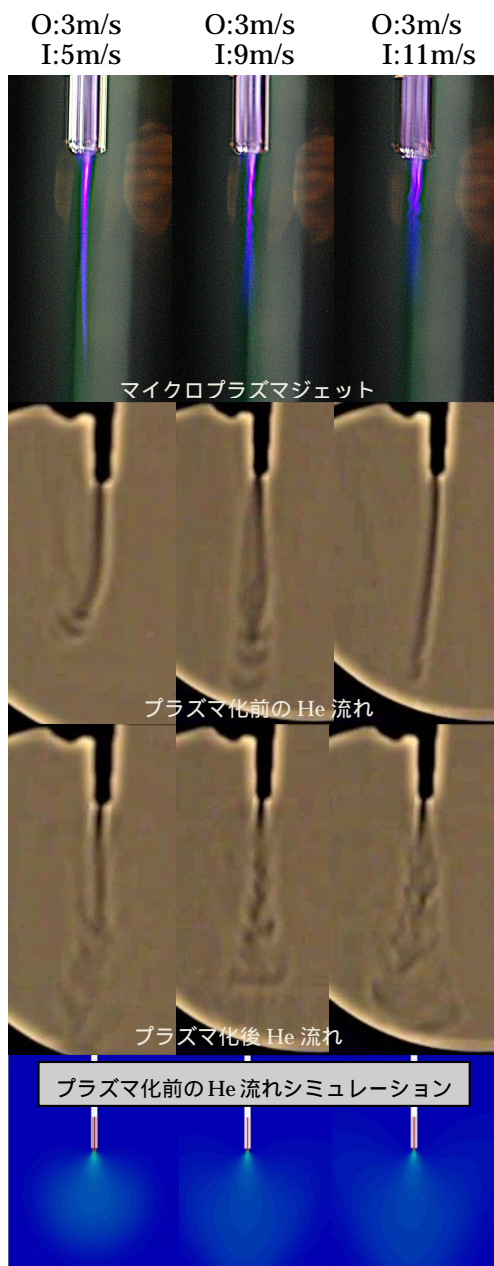


図9 AMPJの状態

#### 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2件)

1. 石丸和博, 酸化チタンを含む粒子充填層を用いた非平衡大気圧プラズマによるオゾン生成, 日本機械学会論文集, Vol. 82,

No. 842, DOI:10.1299/transjsme.16-00122, 2016.

2. 石丸和博, 松原侑祐, 同軸二重管による大気圧マイクロプラズマジェットの生成, 岐阜工業高等専門学校紀要, 第50号, p15-19, 2015.

〔学会発表〕(計7件)

1. 石丸和博, 野寺祐生, 藤野秀太, 同軸二重管による大気圧マイクロプラズマジェットの基礎特性, 第54回日本伝熱シンポジウム, 2017.5.26, 大宮ソニックシティ(埼玉県大宮市).
2. 石丸和博, 野寺祐生, 同軸二重管を用いた大気圧マイクロプラズマジェットの流動特性, 日本機械学会東海支部第66期総会・講演会(TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2017), 2017.3.15, 静岡大学浜松キャンパス(静岡県浜松市).
3. 石丸和博, 撫養裕一郎, 光触媒コーティングされた電極を用いた誘電体バリア放電によるオゾン生成の特性, 第53回日本伝熱シンポジウム, 2016.5.24, グランキューブ大阪(大阪府大阪市).
4. 野寺祐生, 石丸和博, 大気圧マイクロプラズマジェットの特性に及ぼす同軸二重管構造の効果, 日本機械学会東海支部第65期総会・講演会(TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2016), 2016.3.17, 愛知工業大学(愛知県豊田市).
5. 石丸和博, 野原彬生, 光触媒充填層を用いた誘電体バリア放電によるオゾン生成に及ぼす電源周波数の影響, 第52回日本伝熱シンポジウム, 2015.6.5, 福岡国際会議場(福岡県福岡市).
6. 石丸和博, 松原侑祐, 同軸二重管を用いた大気圧マイクロプラズマジェットの特性に及ぼすガス種の影響, 日本機械学会東海支部第64期総会・講演会(TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2015), 2015.3.14, 中部大学(愛知県春日井市).
7. 石丸和博, 岡部穂乃加, 誘電体バリア放電を用いた高濃度酸素からのオゾン生成に及ぼす光触媒反応の効果, 第51回日本伝熱シンポジウム, 2014.5.21, アクトシティ浜松コンgresセンター(静岡県浜松市).

#### 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