

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889056

研究課題名(和文)カーボン粒子表面ナノ構造形成による触媒ナノ粒子ダイナミクスの制御

研究課題名(英文)Stability enhancement of catalyst nanoparticles by developing surface nanostructure on carbon particle support

研究代表者

亀谷 雄樹 (Kameya, Yuki)

東京工業大学・理工学研究科・特任准教授

研究者番号：50734422

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：炭素の微粒子は、固体高分子形燃料電池の金属触媒ナノ粒子を保持する担体などとして利用されており、その表面特性は触媒の耐久性を高める上で重要な要素の一つである。本研究では、炭素粒子の表面にナノスケール構造を形成することにより、炭素粒子の酸化耐性が高まることを実証するとともに、触媒ナノ粒子の保持されている局所的な炭素粒子表面上のナノ構造に依存して、触媒ナノ粒子の凝集が抑制されることを示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Carbonaceous fine particles are used as the support of metallic catalyst nanoparticles in polymer electrolyte fuel cells, and their surface characteristics are important for achieving the excellent durability of catalyst system. In the present study, we created nano-scale structures on carbon particles and demonstrated that the oxidative resistance of carbon particles is enhanced. In addition, it was suggested that the sintering of catalyst nanoparticles can be inhibited depending on the local deposition sites on the nanostructured carbon particle surface.

研究分野：熱工学

キーワード：熱工学 触媒・化学プロセス ナノ粒子 エネルギー変換 表面・界面 資源・エネルギー有効利用技術 エネルギー工学 環境調和

1. 研究開始当初の背景

申請者らはメタン熱分解による水素生成反応場でのカーボンブラック(CB)の触媒作用を検討する過程で、メタン分解により生成する炭素により、CB 表面に存在する微小結晶子の端部から結晶性の高いシート状の突起構造が形成され、その表面ナノ構造の発達度が反応条件により制御可能であることを明らかにした。申請者はこの副次的な研究成果を基として、CB 表面に炭素原子を供給し表面ナノ構造を形成することにより、従来の平滑な表面を持つ CB にはない新たな機能性を創出する本研究の着想を得た。

無定形炭素質の球状粒子(一次粒子径 20-200 nm)から成るカーボンブラック(CB)は、ゴム・樹脂などへの導電性付与・機械的強度や熱伝導性の向上・着色などを目的としたフィラー(充填剤)、燃料電池や化学物質改質などで利用される触媒の担体、さらにリチウムイオン二次電池の電極などとして広く工業的に利用されており、用途に応じた CB の粒子形態・内部結晶構造・表面性状の制御が重要になる。

粒径 10 nm 未満の金属触媒ナノ粒子を担持するために CB を利用する化学反応系においては、

(a) 熱による金属ナノ粒子の担体表面上での移動、

(b) CB の酸化腐食による担体構造変化、による触媒粒子の凝集(シタリング)が触媒反応系の性能低下をもたらす。このため、例えば CB の熱処理(グラファイト化)により結晶度を上げ Pt 触媒担持 CB の耐酸化性を向上させた研究が報告されている(Hara et al. *Electrochim Acta* 70 (2012) 171)。また、物理的な障壁構造を設けることで触媒粒子の凝集を抑制する効果が酸化物担体に関して報告されている(ex. 内澤ら、「触媒の設計・反応制御事例集」 技術情報協会 2013)。

以上のことから、CB を触媒担体として利用する系において CB 表面に形成されるシート状の突起構造を利用することにより、担持ナノ粒子の凝集に関して以下の効果が期待される：

- () CB 表面ナノ構造が、担持された触媒ナノ粒子に対して物理的障壁として作用する。
- () CB 表面ナノ構造の結晶度の高さにより、CB 担体の耐酸化性が向上する。

2. 研究の目的

本研究は、無定形炭素質の球状ナノ粒子から成るカーボンブラック(CB)表面上に担持される金属触媒ナノ粒子に関して、CB 表面にナノスケール構造を作製することにより発現する触媒ナノ粒子の凝集抑制機能につ

いて、その検証を目的としたものである。

CB 表面上に形成されるナノスケールのシート状突起構造は、過去の研究において申請者らによって明らかにされたものであり、そのナノ構造が発現する機能性を明らかにする本研究は、申請者ならではの特色のある研究になると考えられる。加えて、表面ナノ構造を用いて表面に担持された触媒ナノ粒子のダイナミクスを制御することの着想は、貴金属触媒粒子の凝集が問題となっているディーゼルエンジン排ガス浄化フィルターに関する申請者の研究経験に基づき得られたものであり、本研究は申請者独自の視点からの研究となっている。

本研究の予想される結果と意義を以下に挙げる：

(A) CB 表面に形成するシート状突起構造を調整することにより、表面に担持されたナノ粒子の担体表面上でのダイナミクスを制御する技術の基盤が構築される。

(B) 上記(A)の結果を応用することにより、固体高分子形燃料電池の CB 担持 Pt 触媒(Pt/CB)など、CB を固体触媒担体として用いる反応系における触媒使用量低減や耐久性向上に貢献する新しい技術の一つとしての可能性が示されることが期待される。

(C) CB 表面から突起して発達するナノ構造は、CB 表面から放射状の導電経路を構築すると考えられる。従って、CB 粒子内部の結晶度を高める従来の熱処理(グラファイト化)で生成された CB 粒子に比べ、多数の粒子が連なって導電経路を作ることが容易になることが期待され、ゴム・樹脂などへの導電性や熱伝導性の向上を目的としたフィラー用途の CB へ本研究の成果を応用展開できる可能性がある。

(D) 炭化水素系燃料の熱分解や燃焼で生成する CB や煤(すす)は、熱工学分野における重要な研究対象の一つであった。近年においても、自動車排ガスなどに含まれる粒子状物質(PM)を構成する炭素微粒子の物理化学特性評価や捕集除去に関する問題は、大気環境問題の観点から重要な課題である。本研究において CB の新しい機能性創出とその工学的応用の可能性を示すことで、無定形炭素に関わる熱工学分野の新たな進展が期待される。

平成 26 年度は、炭化水素ガスまたはアルコールを用いた高温熱化学反応による CB の表面構造作製方法を確立するとともに、その結晶構造を明らかにすることを目指した。平成 27 年度は、得られた CB の表面上に白金ナノ粒子を担持する手法を構築し、透過型電子顕微鏡を用いて高温環境下で白金ナノ粒子

の直接観察を行うことにより、CB 上での安定性を評価することとした。

3. 研究の方法

カーボンブラック (CB) 表面上に形成されるシート状突起構造を利用する“触媒ナノ粒子のダイナミクス制御”の可能性を実証し、CB 表面ナノ構造の工学的応用という新しい研究を展開する基盤を築くため、本研究では以下の研究方法を採用した：

(1) メタンおよびアルコールを炭素源に用いた CB 表面ナノ構造の形成

申請者らの使用実績のあるメタン、およびカーボンナノチューブの生成で実績のあるエタノールを用い、結晶性の高い CB 表面ナノ構造を形成し、評価するとともに、触媒ナノ粒子を担持する実験に用いる。

(2) CB 表面ナノ構造に関する結晶度の分析と酸化速度の定量評価

CB 表面に結晶度の高い表面ナノ構造が形成され、CB 担体の耐酸化性が向上することにより、CB の酸化腐食による担体構造変化が抑制されることを示す。申請者らが過去の研究で CB 結晶構造を評価した実績を基に、Raman 分光計測を用いて CB 試料を分析評価することで、初期状態の CB と比べ結晶度の高い表面ナノ構造が発達していくことを示していく。さらに、CB のような無定形炭素は結晶度に依存した酸化反応性の違いを示すことが知られており、その反応性は熱重量分析 (TGA) により定量的に評価できるため、酸化雰囲気中で昇温分析を実施することで、酸化開始温度の上昇として耐酸化性の向上を評価する。

(3) 電子顕微鏡を活用した試料表面ナノ構造の分析と触媒ナノ粒子ダイナミクスの評価

試料の粒子形態・内部結晶構造・表面ナノ構造は、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価する。さらに、触媒ナノ粒子を担持した試料を高温度場にさらし、その前後で TEM 観察を行うことで、CB 表面ナノ構造の有無による粒子凝集状態の違いを確認する。また、電子顕微鏡内で温度を制御することにより微小スケールで進行する現象を直接観察することが可能であり、高温度場における触媒ナノ粒子の凝集過程を直接観察し、その動的挙動を明らかにする。

4. 研究成果

メタンおよびエタノールを用いてその熱分解を CB 表面上で行うことにより固体炭素の生成を行った。このとき CB 表面にナノ表

面構造が発達することを電子顕微鏡観察で明らかにするとともに、ラマン分光計測により結晶化度の高い表面構造が形成されること、さらに熱重量分析を用いた酸化反応速度の検討により耐酸化性が大きく向上することを実証した。メタンまたはエタノールの熱分解により得られた CB 表面構造の特徴を比較するとともに、エタノール熱分解反応過程におけるガス組成の分析結果を通じて、形成される CB 表面構造の炭素源依存性を示した。

さらに、白金ナノ粒子を CB が存在する分散液中にて合成することにより、作製された CB 表面の突起部に白金ナノ粒子が単分散状態にて担持され得ることを明らかにした。試料を透過型電子顕微鏡の内部で最高温度摂氏 800°C まで加熱し、白金ナノ粒子の凝集過程について直接観察を行った。その結果、白金粒子の初期凝集状態および CB 担体表面上の位置に依存した動的挙動を明らかにし、CB 平坦部に単分散担持された白金ナノ粒子は CB 担体表面上を移動し低温度域で凝集したのに対し、CB 表面突起部に担持された白金ナノ粒子は顕著な表面上の移動がみられず、担体表面構造に依存した白金ナノ粒子の凝集挙動を確認することができた。

以上の実験結果から、メタンあるいはアルコールの熱分解反応で生成する炭素分が CB 表面上に突起状の表面構造を形成していくことにより、CB の耐酸化性が向上するとともに、表面突起構造が触媒ナノ粒子を安定に担持して凝集を抑制し、CB の触媒担体としての新しい機能性を創出できることが示された。

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) Yuki Kameya, Takuhiro Hayashi, Masahiro Motosuke, “Oxidation-resistant graphitic surface nanostructure of carbon black developed by ethanol thermal decomposition”, *Diamond and Related Materials*, Vol. 65 (2016), pp.26-31.

(査読有)

DOI: 10.1016/j.diamond.2016.01.002

(2) Yuki Kameya, Takuhiro Hayashi, Masahiro Motosuke, “Stability of platinum nanoparticles supported on surface-treated carbon black”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 189 (2016), pp.219-225.

(査読有)

DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.02.049

〔学会発表〕(計 4 件)

(1) 亀谷雄樹、元祐昌廣, エタノール熱分解によるカーボンブラック表面ナノ構造の形成, 第35回熱物性シンポジウム(2014年11月23日, 東京工業大学(東京都目黒区))

(2) 林拓宏、亀谷雄樹、元祐昌廣, エタノール熱分解によるカーボンブラックの表面処理, 第52回日本伝熱シンポジウム(2015年6月5日、福岡国際会議場(福岡県博多市))

(3) Yuki Kameya, Takuhiro Hayashi, Masahiro Motosuke, Surface nanostructure development on carbon nanoparticles as oxidation-resistant stable catalyst support, International Conference on Diamond and Carbon Materials(2015年9月9日, Bad Homburg, Germany)

(4) 亀谷雄樹、林拓宏、鳥越幹二郎、元祐昌廣, カーボン粒子表面ナノ構造の形成と触媒担持特性, 材料シンポジウム(2015年10月13日, 京都テルサ(京都府京都市))

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

特記なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀谷 雄樹 (Kameya, Yuki)

東京工業大学・理工学研究科・特任准教授
研究者番号: 50734422

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし