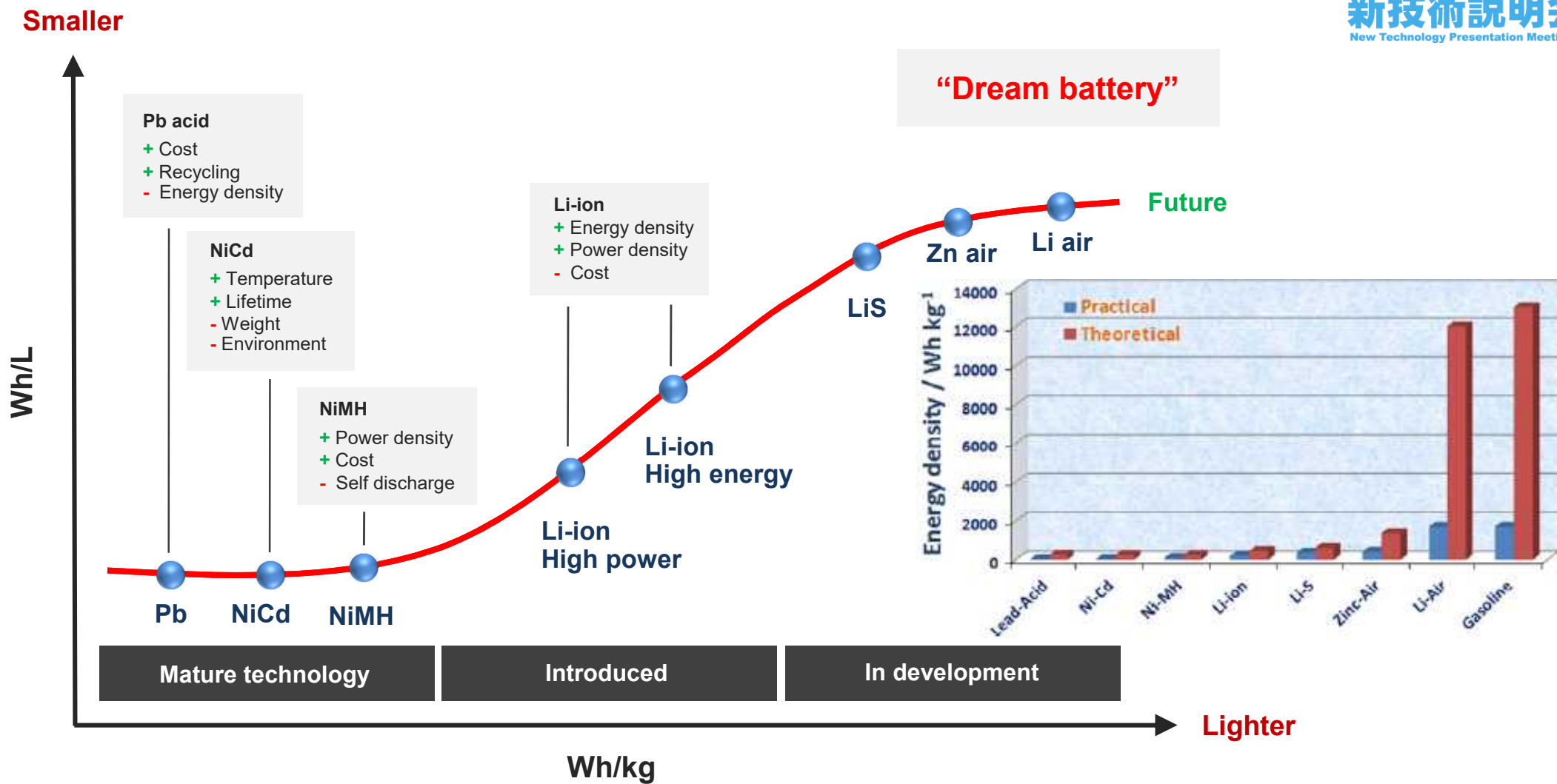


# 複合材料からなるカーボン系触媒

**芝浦工業大学 工学部材料工学科**

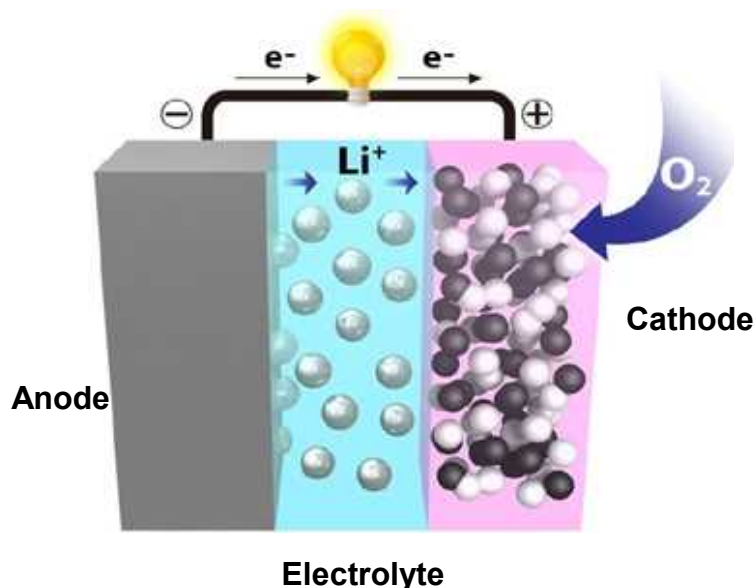
**教授 石崎 貴裕**

# 電池技術：エネルギー密度の推移

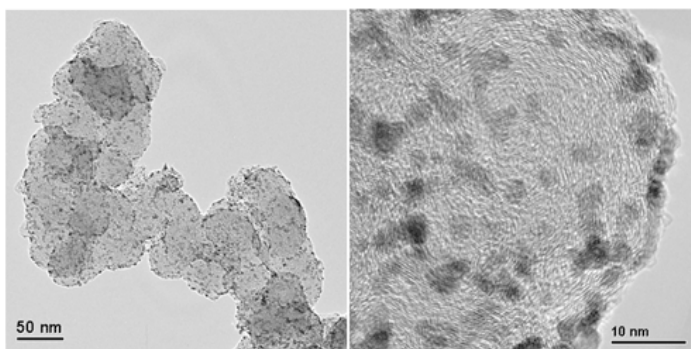


➡ Li-airバッテリーが有望

# Li-airバッテリー



Y.-K. Sun, et al., *Nat. Chem.* 4 (2012) 579.



V. Mehta and J. S. Cooper, *J. Power Sources* 2003, 114, 32.  
Y.-C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12170.

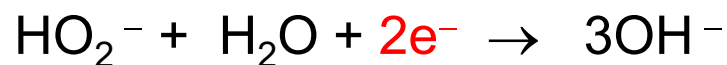
➡ **カーボン (グラフェン)**

## 電池性能を向上させるための要素

- 空気極となるカソード材料の開発
- 最適な電解液の探索
- 充放電で生じている化学反応の解明



## カソードでの酸素還元反応(ORR)



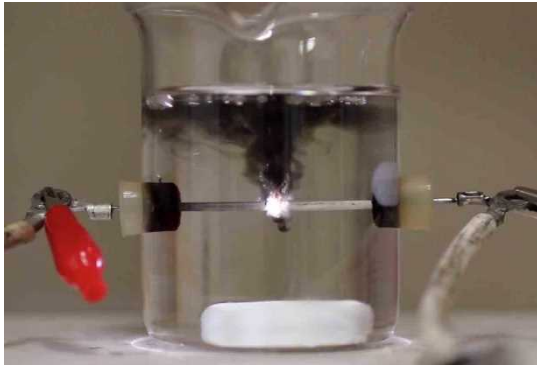
## “既存のPt担時カーボンの課題”

高コスト, 希少性, CO被毒  
長期安定性が低い



異種元素(窒素、ホウ素、リン、硫黄など)含有カーボン材料が注目

# ソリューションプラズマ

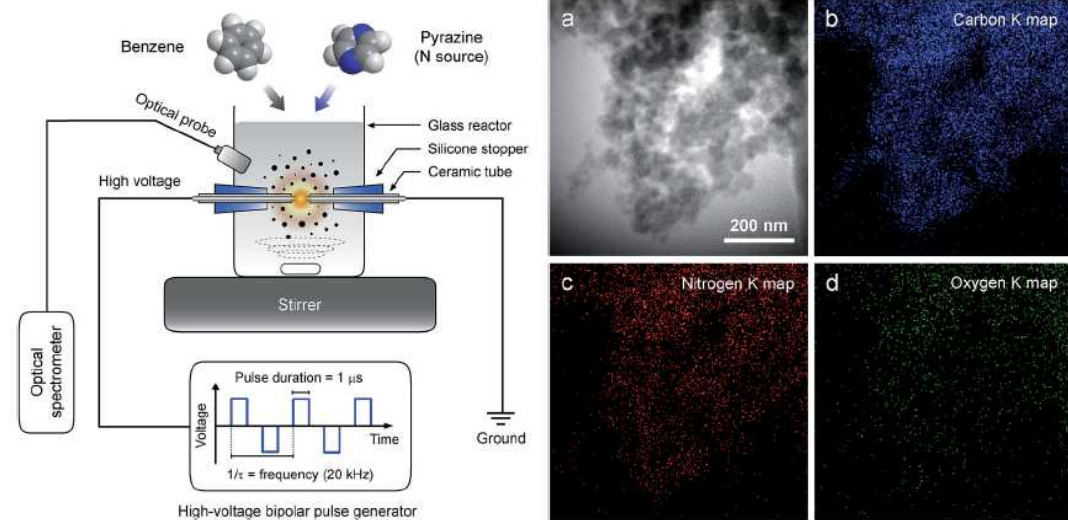


## ソリューションプラズマ

独自に開発したバイポーラパルス電源を用いて液中に発生させるプラズマ  
関連特許

1. 出願番号: 2013-039731、液中プラズマ用電極および液中プラズマ発生装置
2. 出願番号: 2013-026102、グラフェンの製造方法
3. 出願番号: 2013-015994、表面修飾炭素材の製造方法
4. 出願番号: 2012-252066、カーボン系触媒の製造方法
5. 出願番号: 2012-085672、カーボン多孔体及びその製造方法
6. 出願番号: 2010-157116、液中連続プラズマ生成のための電源装置

これまでにソリューションプラズマを用いて窒素含有カーボン材料を合成することに成功してきた。

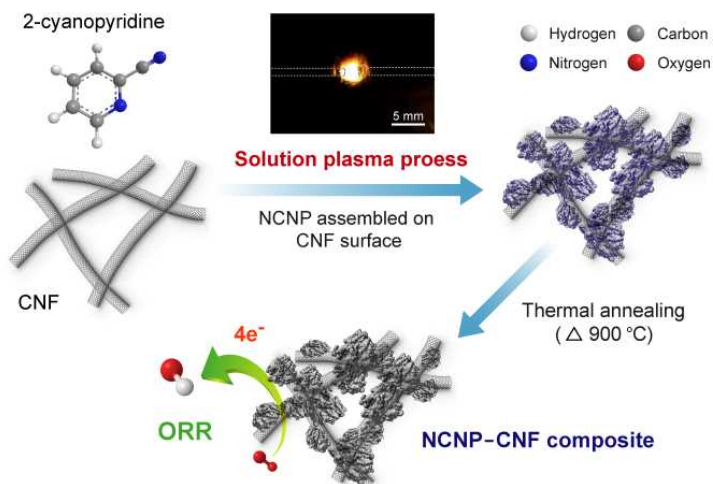


G. Panomsuwan et al, *J. Mater. Chem. A*, 2, 18677 (2014)

しかし、本技術で得られるカーボン材料は黒鉛化が不十分であったため、十分な酸素還元反応活性を示さなかった。

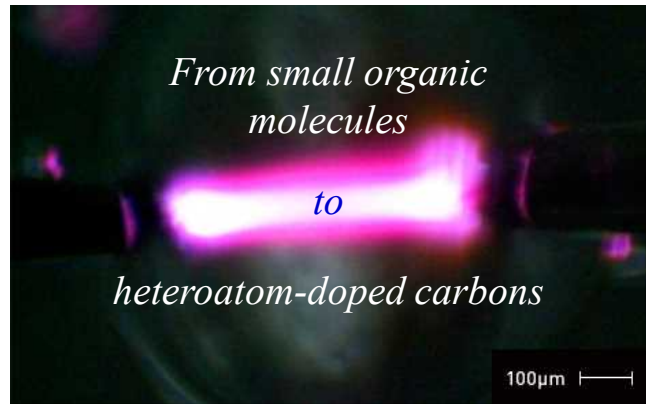
# 新技術の概要

本技術は、触媒活性なサイトを多く有する、ソリューションプラズマで合成したNCNP(窒素含有カーボン)と電子の移動に関して優れた性能を発揮するCNF(カーボンナノファイバー)のコンポジット材料を一段階で合成する技術



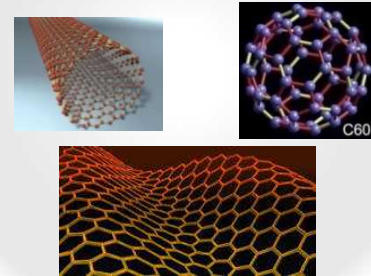
- 酸素還元反を活用する電極材料の触媒として利用可能
- 他の材料を利用した複合材料の合成への展開が可能  
(例えば、カーボンと酸化物ナノ粒子等)

# ソリューションプラズマプロセスとその特徴



T. Ishizaki, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2** (2014) 10589.  
J. Kang, et al. *Carbons*, **60** (2013) 292.

Heteroatom-doped carbon nanomaterials



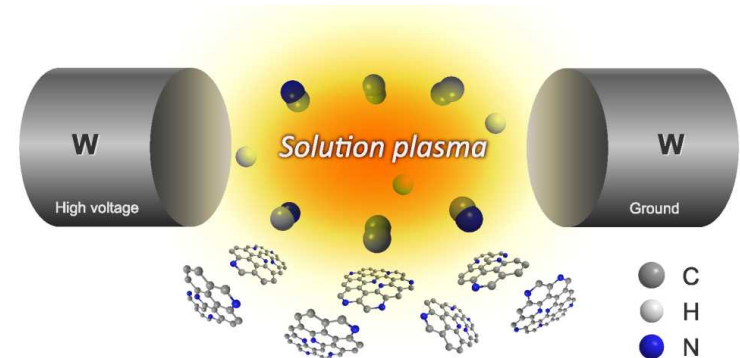
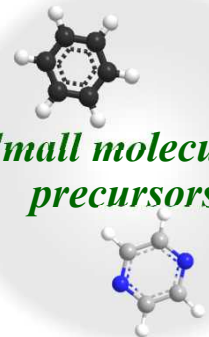
Solution plasma synthesis

小分子構造からのビルドアップ

## 利点

- ◆ 低温プロセス
- ◆ 高速合成
- ◆ 低エネルギー消費
- ◆ 原料の多様性
- ◆ 簡易な実験装置と構成

Small molecular precursors



# 合成方法

原料混合 ( CNF : 100 mg  
2-Cyanopyridine : 100 mL )

攪拌 ( マグネチックスターラー  
超音波バス )

ソリューションプラズマ処理

ろ過・洗浄

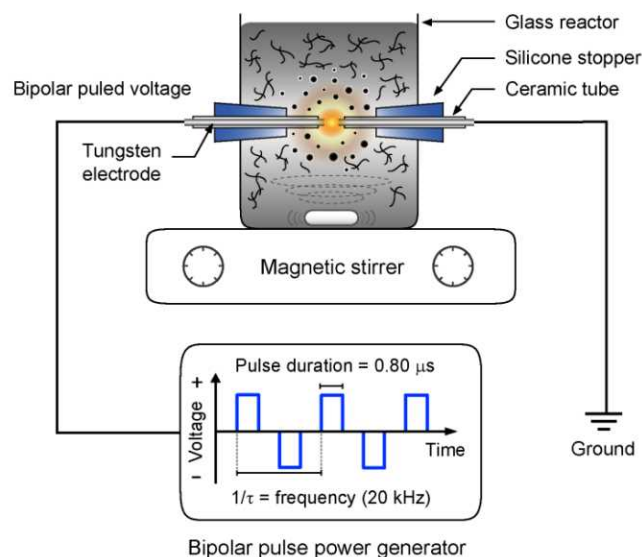
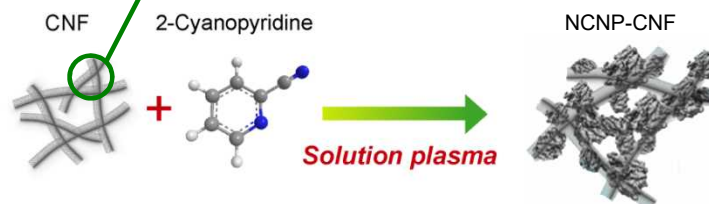
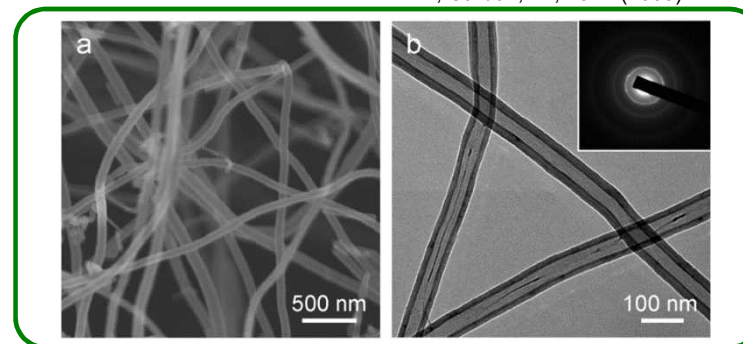
乾燥 ( 空気雰囲気  
60 °C, 12 h )

粉碎

熱処理 ( 0.5 L·min<sup>-1</sup> アルゴン循環  
900 °C, 1 h  
昇温速度 : 5 °C·min<sup>-1</sup> )

各種測定

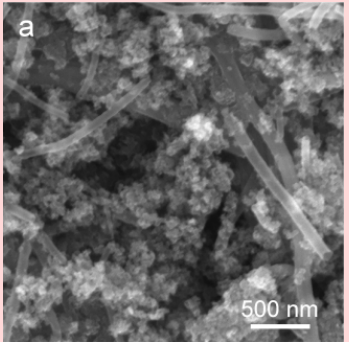
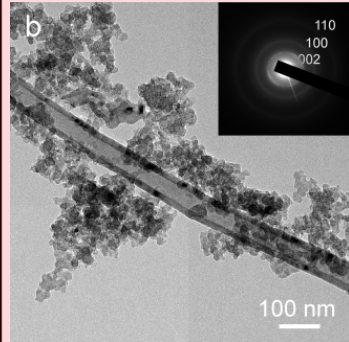
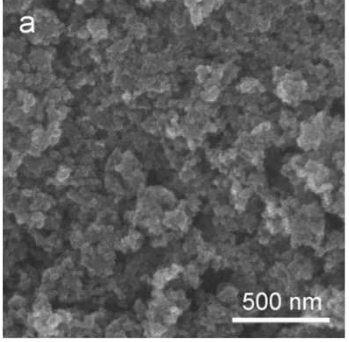
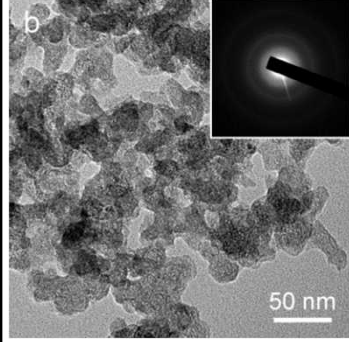
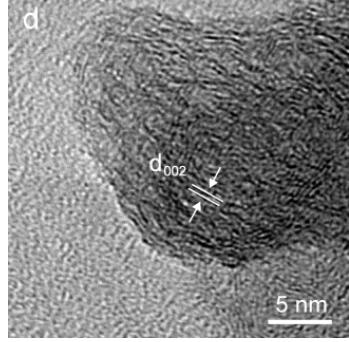
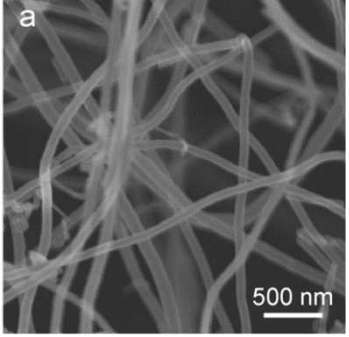
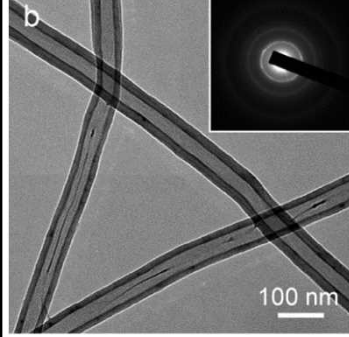
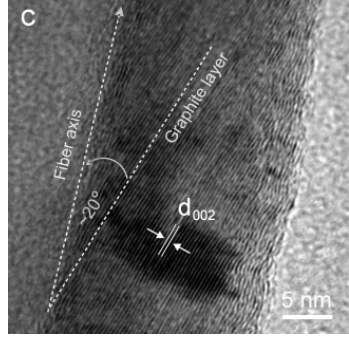
遠藤ファイバー — M. Endo et al., *Appl. Phys. Lett.*, 80, 1267 (2002)  
M. Endo et al., *Carbon*, 41, 1941 (2003)



プラズマ条件

処理時間	30 min
電極	タングステン
電極間距離	1 mm
パルス幅	0.80 $\mu$ s
周波数	20 kHz
電圧	1.0 ~ 1.2 kV

# 合成した複合材料の形状

	field-emission SEM (日立ハイテクノロジーズ製, S-4800, 加速電圧: 10 kV))	TEM (日本電子製, JEM-2010, 加速電圧: 120 kV))	high-resolution TEM	
NCNP-CNF				<ul style="list-style-type: none"> <li>・ CNFの周りにNCNPが凝集し、複合材料を形成。</li> </ul>
NCNP				<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 結晶性が低く、アモルファス構造。</li> <li>・ 粒子はほぼ球状で、大きさは約20-40 nm。</li> </ul>
CNF				<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 高い結晶性。</li> <li>・ 内径30-40 nm、外径70-80 nm。</li> <li>・ ファイバーの軸とグラファイトの(002)面が20-30°の角度をなす。</li> </ul>



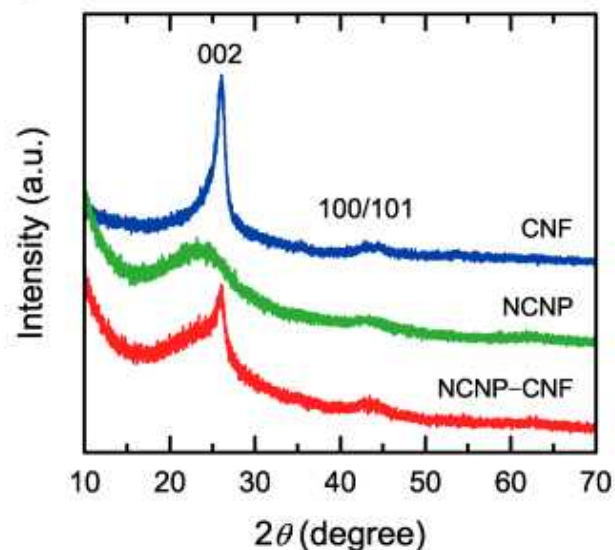
# 合成した複合材の構造評価

BET比表面積測定 (島津製, Gemini 2375)

Catalyst	Specific surface area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
CNF	47
NCNP	282
NCNP-CNF	256

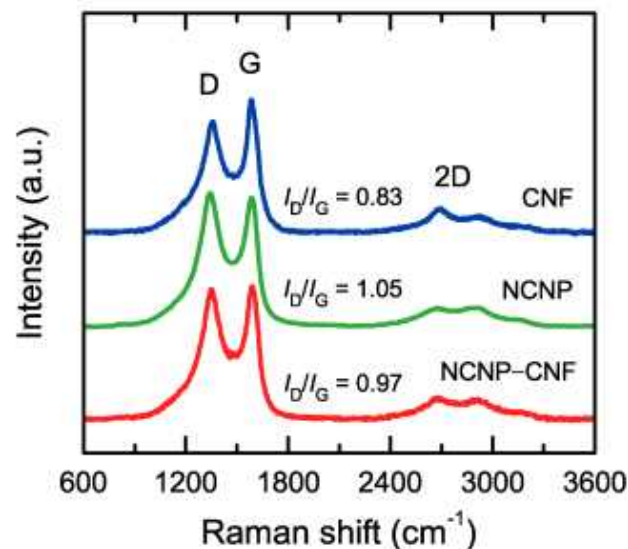
NCNP-CNFの大きな比表面積は主にNCNPの多孔性によるものである。

X線回折測定 (リガク製, UltimaIV)



CNFでは(002)面の鋭いピークが見られたが、NCNPでは幅広く弱いピークであった。  
→CNFは黒鉛化が進み、高い結晶性を有する。

ラマン分光分析 (日本分光製, NRS-5100)

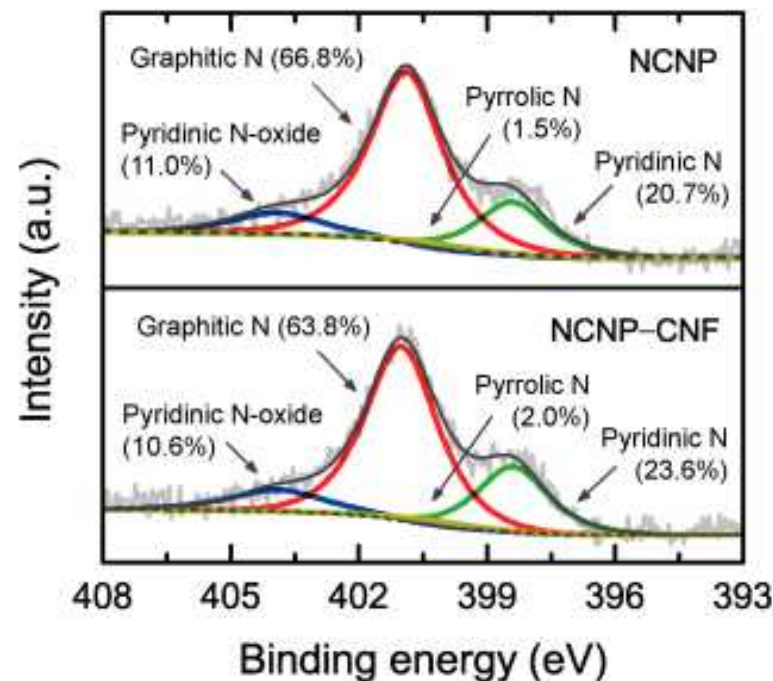
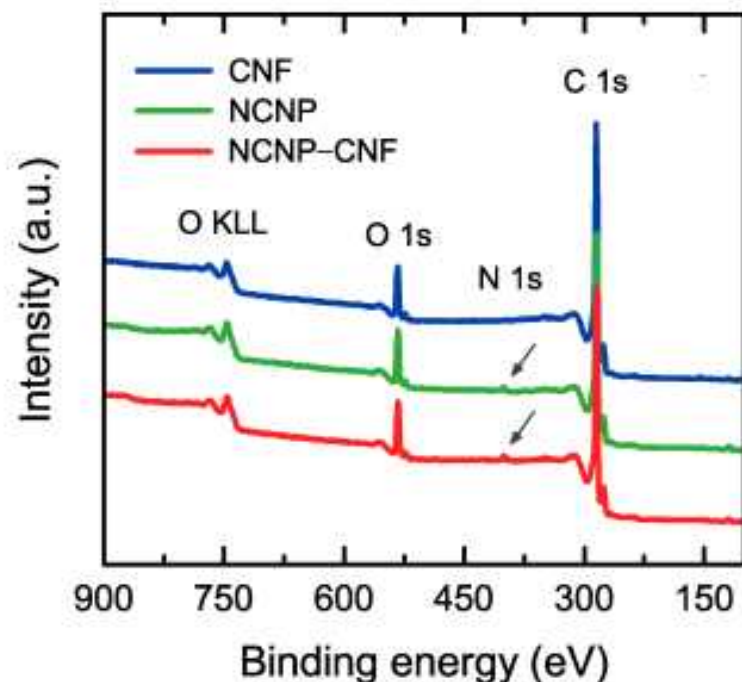


$I_D/I_G$ は、CNFで高く、NCNPで低い値が得られたことから、X線回折と同様、NCNPはCNFに比べて黒鉛化が進んでいないことがわかる。

# 組成と化学結合状態

X線光電子分光 (日本電子製, JPS-9010MC)

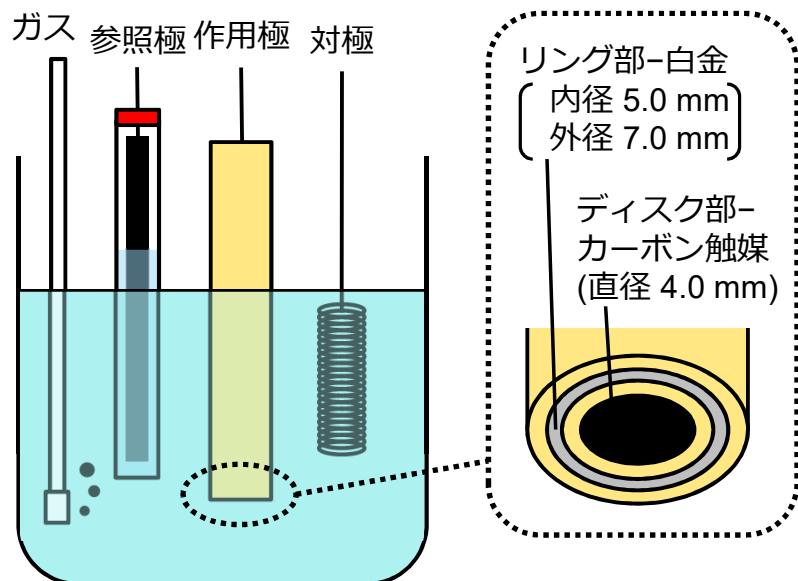
新技術説明会  
New Technology Presentation Meetings!



Catalyst	Atomic content (at. %)		
	C	O	N
CNF	94.80	5.20	
NCNP	91.69	6.98	1.33
NCNP-CNF	91.87	6.78	1.35

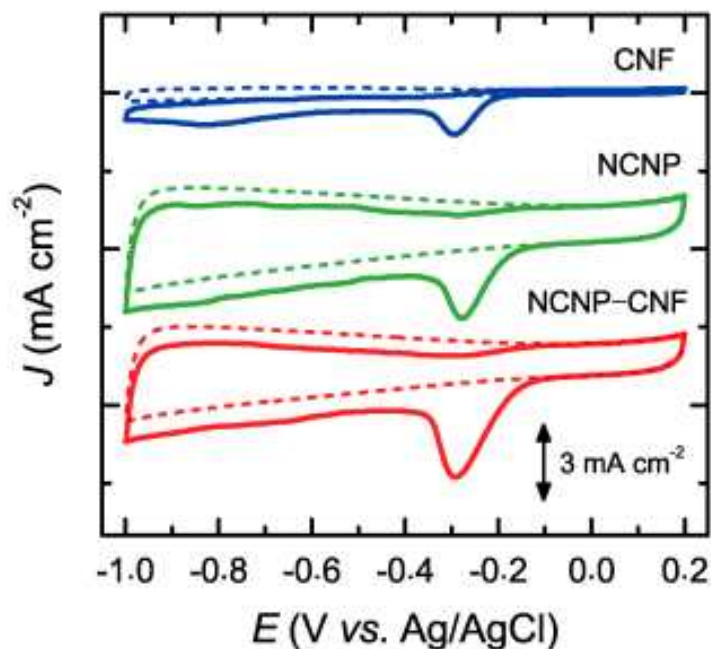
- ・ ソリューションプラズマにより、カーボンの構造中に窒素を含有させることに成功した。  
(NCNPで1.33 at.%、NCNP-CNFで1.35 at.%)
- ・ NCNPに含まれる窒素とNCNP-CNFに含まれる窒素の化学結合にほとんど違いはなく、触媒性能に寄与する結合であるGraphitic NとPyridinic Nが多く形成されていることが示された。

# 触媒活性評価



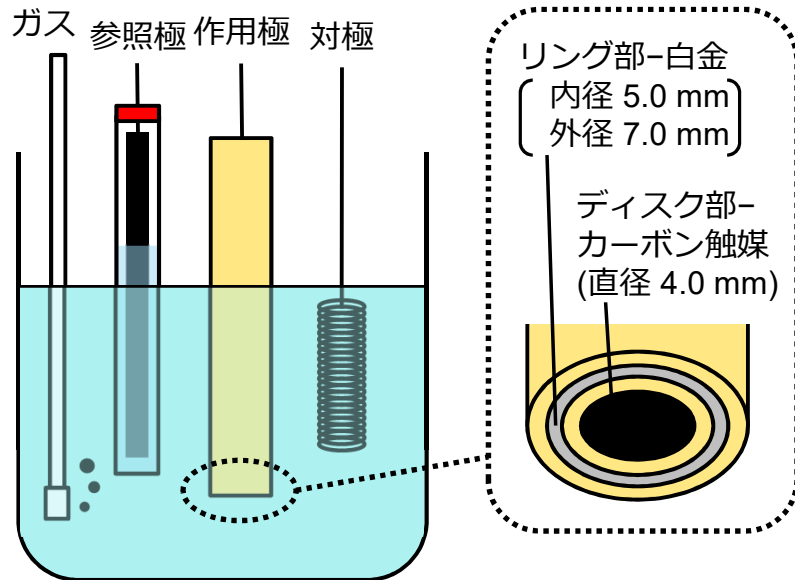
使用装置 : CH Instruments製, ALS-CHI 832A

作用極 (W) : CNF, NCNF, NCNP-CNF  
参照極 (R) : Ag/AgCl (飽和KCl)  
対極 (C) : Pt  
支持電解質 : 0.1 M KOH  
走査速度 :  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$   
走査範囲 :  $0.2 \sim -1.0 \text{ V}$   
ガス :  $\text{N}_2$ 飽和(点線),  $\text{O}_2$ 飽和(実線)  
触媒担持量 :  $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$



- ・  $-0.28 \text{ V}$  で酸素還元反応に由来するピークが観察された。
  - ・ **NCNP-CNF**は他の2つに比べて大きく鋭いピークであった。
- ➡ 酸素還元反応に対し、**NCNP-CNF**が最も優れた触媒活性を示した。

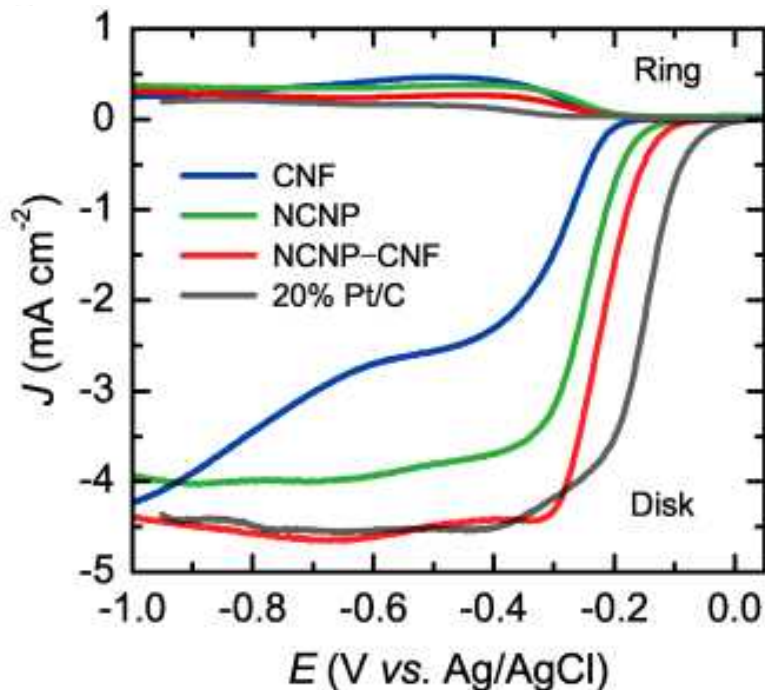
# 触媒活性評価



使用装置 : CH Instruments製, ALS-CHI 832A

作用極 (W)	: CNF, NCNF, NCNP-CNF, Pt/C
参照極 (R)	: Ag/AgCl (飽和KCl)
対極 (C)	: Pt
支持電解質	: 0.1 M KOH
走査速度	: 10 mV·s <sup>-1</sup>
電極回転速度	: 1600 rpm
ガス	: O <sub>2</sub> 飽和
触媒担持量	: 0.4 mg·cm <sup>-2</sup> (カーボン) 40 μg·cm <sup>-2</sup> (Pt/C)

Pt/C : Vulcan XC-72Cに20 wt%の白金を担持 (Sigma Aldrich)



- CNFではオンセット電位が2箇所(-0.21 V と -0.64 V) の観測された。  
→酸素還元反応の活性が低く、2電子反応が生じた。
  - CNFやNCNPと比べ、NCNP-CNFは最も貴なオンセット電位であり、限界電流密度も大きな値であった。
  - NCNPとNCNP-CNFは広い範囲で電流密度が一定になり、反応が一段階に進んだ。
- ➡ オンセット電位、電流密度ともにNCNP-CNFが最も優れた触媒活性を有することを示した。

# 触媒活性評価

使用装置 : CH Instruments製, ALS-CHI 832A

作用極 (W) : CNF, NCNF, NCNP-CNF, Pt/C  
 参照極 (R) : Ag/AgCl (飽和KCl)  
 対極 (C) : Pt  
 支持電解質 : 0.1 M KOH  
 走査速度 : 10 mV·s<sup>-1</sup>  
 電極回転速度 : 1600 rpm  
 ガス : O<sub>2</sub>飽和  
 触媒担持量 : 0.4 mg·cm<sup>-2</sup> (カーボン)  
 40 μg·cm<sup>-2</sup> (Pt/C)

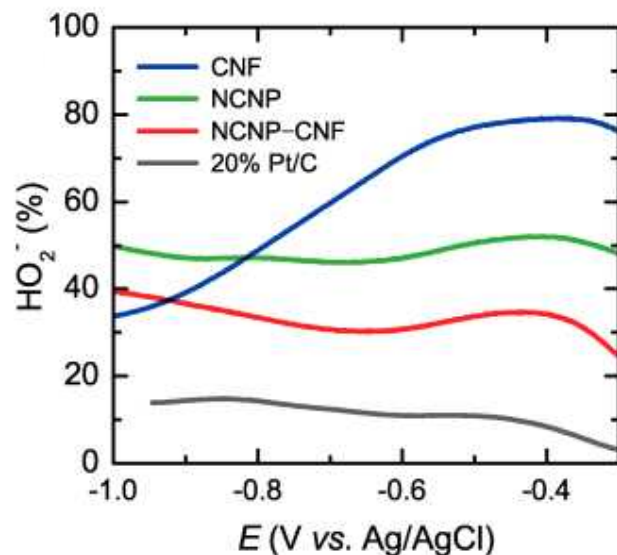
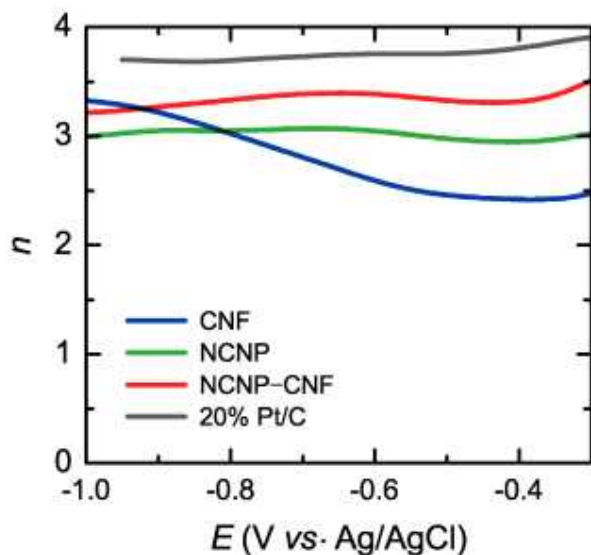
Pt/C : Vulcan XC-72Cに20 wt%の白金を担持 (Sigma Aldrich)

$$n = 4 \times \frac{I_d}{I_d + I_r/N}$$

$n$  : 反応電子数  
 $I_d$  : ディスク電流  
 $I_r$  : リング電流  
 $N$  : 補足率

$$\text{HO}_2^- \% = 100 \times \frac{2I_r/N}{I_d + I_r/N}$$

より、反応電子数 $n$ とHO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成率を計算

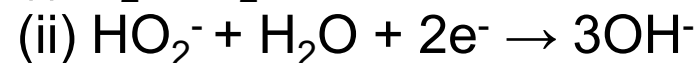


## • CNF

反応電子数 : 小

HO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成 : 多

→ 2電子反応を含む2段階で  
反応が進行

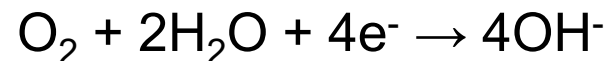


## • NCNP-CNF

反応電子数 : 大

HO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成 : 少

→ 4電子反応が支配的



# ここまでのまとめ

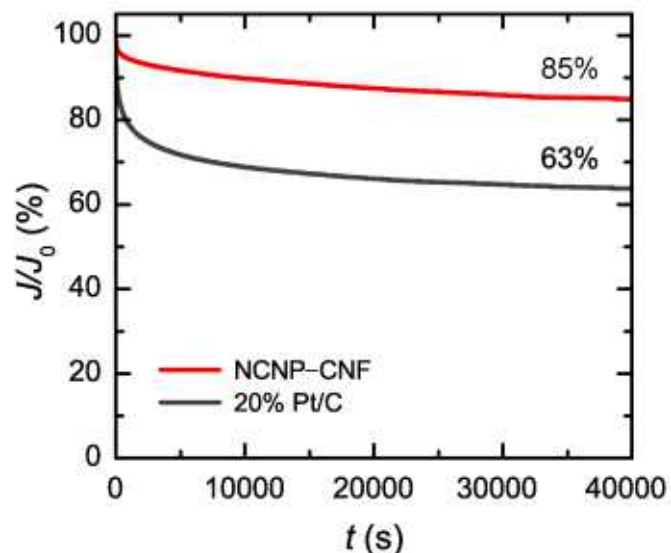
CNFとNCNPのコンポジット材料は、窒素含有量が少ない(1.35at. %)にも関わらず、アルカリ性溶液中で酸素還元反応に対する優れた触媒活性を示した。

➡ NCNPとCNFの相乗効果

NCNP : 多孔質で比表面積が大きいいため、酸素還元反応の触媒活性に寄与する活性サイトを数多く有する。

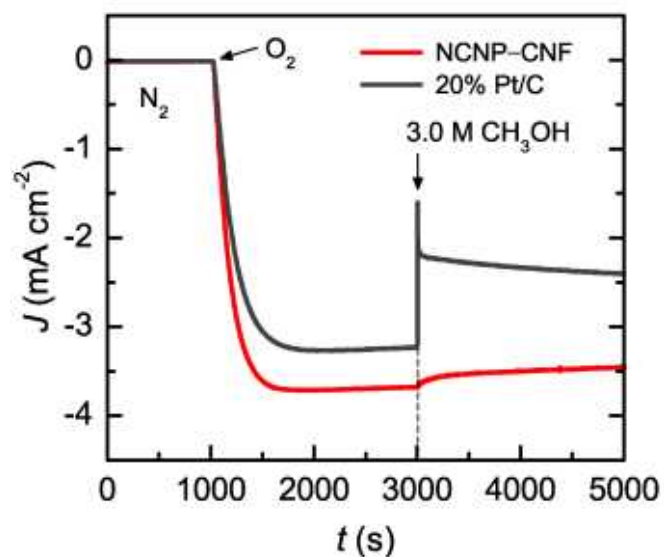
CNF : 高度に黒鉛化されているため、網目状に構築されたコンポジット材料の導電パスとなり、電子の移動を促進させる。

# 触媒活性評価：劣化試験



使用装置：CH Instruments製, ALS-CHI 832A

作用極 (W) : NCNP-CNF, Pt/C  
参照極 (R) : Ag/AgCl (飽和KCl)  
対極 (C) : Pt  
支持電解質 : 0.1 M KOH  
電位 : -0.35 V  
電極回転速度 : 1600 rpm  
ガス :  $O_2$ 飽和  
触媒担持量 :  $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  (NCNP-CNF)  
 $40 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Pt/C)

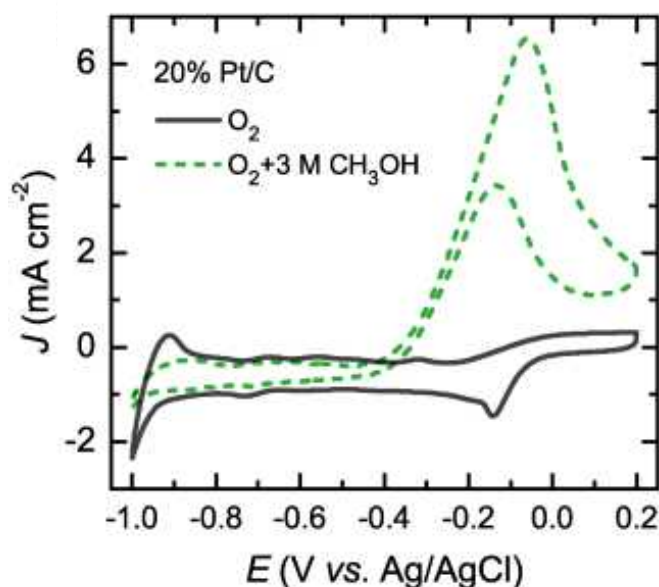
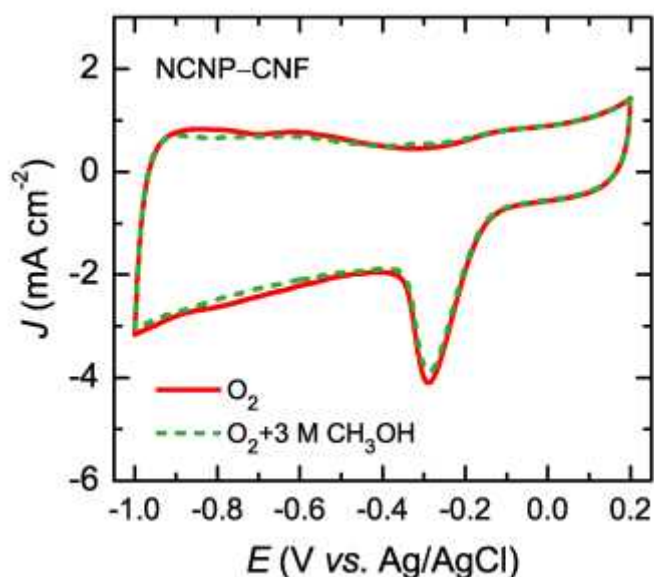


- ・測定開始から40,000 sで、Pt/Cの電流密度が64%まで低下したのに対し、**NCNP-CNF**では85%までの低下に留まった。
- ・測定中にメタノール( $CH_3OH$ )を添加したところ、Pt/Cの場合は瞬時に電流密度が減少したのに対し、**NCNP-CNF**ではほとんど変化がなかった。

# 触媒活性評価：劣化試験

使用装置：CH Instruments製, ALS-CHI 832A

作用極 (W) : NCNP-CNF, Pt/C  
参照極 (R) : Ag/AgCl (飽和KCl)  
対極 (C) : Pt  
支持電解質 : 0.1 M KOH  
走査速度 : 50 mV·s<sup>-1</sup>  
走査範囲 : 0.2 ~ -1.0 V  
ガス : O<sub>2</sub>飽和  
触媒担持量 : 0.4 mg·cm<sup>-2</sup> (NCNP-CNF)  
40 μg·cm<sup>-2</sup> (Pt/C)



- **NCNP-CNF**ではメタノールを添加しても、酸素還元反応を示すピークに変化は見られなかった。
  - Pt/Cではメタノールを添加すると、-0.15 ~ -0.08 V でメタノールの酸化によるピークが現れ、酸素還元反応のピークは見られなくなった。
- ➡ **NCNP-CNF**はPt/Cに比べ、高い長期安定性と、メタノールに対する耐久性を示した。



# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 溶液中のプラズマを利用することで、1プロセスでカーボン系の複合材料の合成を実現！
- 原料種を適切に選定することで、カーボンにドーピングする元素種を選定可能！（室温合成可能）
- 高速で合成可能であり、1プロセス(省プロセス)で複合材を形成できるため、異種材料の複合化への展開が可能であり、この点にアドバンテージがある。

## 想定される技術用途

- 触媒材料 → エネルギーデバイス関連で重要となる酸素還元反応の高効率化
- 複合材料の合成技術 → 機能化させたカーボンファイバーとカーボン粒子やナノ粒子の複合材など
- 合金化したナノ粒子 → 使用量を減らしたい貴金属と異種金属や金属酸化物ナノ粒子の複合体の合成など

# 実用化に向けた課題

- カーボン中への異種元素ドーピング量を制御するための条件最適化
- ナノ粒子のナノファイバーへの付着状態の制御 → 活性サイトの最適化
- 大量生産、低コストを目的とした場合のプロセスの最適化

## 企業への期待

- **各種機能性材料・触媒材料を製造している企業には、本技術の導入が有効であると思われる。**
- **カーボンをベースとした複合材料を合成したいニーズのある企業との共同研究を希望**
- **金属空気電池、燃料電池、固体酸触媒等の材料を合成したいニーズを有する企業との共同研究を希望**

# 本技術に関する知的財産権

- **発明の名称** : **複合材料からなる  
カーボン系触媒**
- **出願番号** : **PCT/JP2017/003857**
- **出願人** : **学校法人 芝浦工業大学**
- **発明者** : **石崎貴裕**

# 産学連携の経歴

- 2012年-2017年 JST CRESTに採択・実施
- 2016年- JST研究成果展開事業に採択  
(産学共創基礎基盤研究プログラム)  
(A-step育成シーズ)
- 2016年- C社と共同研究実施

# お問い合わせ先

芝浦工業大学  
産学官連携コーディネーター  
篠宮 学

TEL : 03 - 5859 - 7180

FAX : 03 - 5859 - 7181

e-mail : [shinomiya.manabu@ow.shibaura-it.ac.jp](mailto:shinomiya.manabu@ow.shibaura-it.ac.jp)