

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 26 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560932

研究課題名(和文) 金属フリーな非白金触媒としてのシルク活性炭による酸素還元活性メカニズムの解明

研究課題名(英文) Oxygen reduction reaction mechanism of silk-derived activated carbon as a metal free non-platinum catalyst

研究代表者

福長 博 (FUKUNAGA, Hiroshi)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：30313844

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：白金代替触媒として、シルク(絹)を原料とする「シルク活性炭」の開発を行った。作製条件を変え、活性に関与すると考えられる窒素種および細孔構造を定量し、酸素還元活性との関係について研究を行った。炭化後賦活したシルク活性炭は、ピリジン型、ピロール型の窒素が減少したのに対し、グラファイト型の窒素の変化量は小さく、最も安定なことが分かった。メソ孔体積で規格化した酸素還元電流は、高電位領域ではほぼ一定であり、酸素還元電流は窒素量よりもメソ孔に支配されていることが示唆された。また、酸素還元開始電位は、比表面積の影響をそれほど受けず、高い炭化温度によるグラファイト型の窒素種が高活性に寄与することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Silk-derived activated carbon (SAC) was studied as a metal free, non-platinum catalyst. The effect of nitrogen species and surface area of SAC on oxygen reduction reaction (ORR) activity was studied. SAC was prepared by carbonized and activated by steam or carbon dioxide. By activating SAC, pyridine-like and pyrrole-like nitrogen decreased, while graphite-like nitrogen showed small change. Catalytic activity toward ORR was measured by linear sweep voltammograms (LSV). ORR activity increased by activation treatment. The specific ORR current of SAC normalized by mesopore volume was nearly equal, indicating that ORR current is dominated by the process in the mesopore. Onset potential of ORR was influenced not by surface area, but by the graphite-like nitrogen for high temperature carbonization.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：固体高分子形燃料電池 非白金炭素系触媒 酸素還元活性

1. 研究開始当初の背景

白金は現在の産業の多くの分野で用いられおり、その代替材料の開発は大きな課題である。特に、環境・エネルギー問題の解決の一翼を担うと期待されている燃料電池をはじめ、様々な電気化学反応における酸素還元電極として、多くの場合、白金が用いられており、これを代替する触媒の開発は社会的な要請も大きい。

2. 研究の目的

白金の酸素還元能を代替する触媒として、金属フリーで安価かつ高性能な窒素含有炭素触媒である、シルク(絹)を原料とするシルク活性炭の開発を行った。炭化や賦活などの条件を変えて調製した触媒について、窒素種および細孔構造を定量し、それらと電気化学測定による酸素還元活性との関係からメカニズムの解明と酸素還元触媒としての性能向上を行う。

3. 研究の方法

窒素含有活性炭の活性メカニズムについて明らかにするために、作製条件(炭化处理、賦活処理)を変えて、シルク活性炭を作製し、XPS による窒素種とその含有量の測定、窒素吸着等温線測定による細孔構造の測定及び電気化学測定による酸素還元活性の測定を行った。これにより、窒素種と活性の関係及び、細孔構造と活性の関係について検討した。

シルク活性炭は、一次炭化 ポールミルによる粉碎 二次炭化 賦活という工程で作製した。得られたシルク活性炭について、X線光電子分光(XPS)により N1s, C1s スペクトルを測定し、窒素と炭素の比率を求めた。また、XPS スペクトルのピーク分離を行い、4種類の窒素の定量を行った。また、窒素吸着等温線測定とその解析により、比表面積、平均細孔径の定量を行った。更に、回転ディスク電極によるサイクリックボルタンメトリー(CV)を用い、電解液中を窒素及び酸素で飽和したときの、電位走査時の電流の比較により酸素還元活性を求めた。

4. 研究成果

(1)シルクの炭化条件(温度と時間)を変えることで窒素・炭素比を変え、酸素還元活性との関係を調べた。

高温条件で炭化した試料について、窒素種の影響を見たところ、それよりも低い温度で炭化したシルク活性炭と比較して、窒素含有量は少なくなったが、酸素還元開始電位は、わずかに向上した。このことから、酸素還元活性の活性点は窒素自体でなく、炭化時に存在する窒素によって形成されたサイトが、窒素が抜けた後も活性点となっていることが示唆された。一方、図1に示すように、酸素還元電流について比較したところ、高温で炭化したシルク活性炭の電流は低温のものに比べて小さかった。高温炭化したものは、比

表面積が小さく、そのために、電流が流れにくくなったと考えられる。このことから、高活性なシルク活性炭を得るためには、酸素還元開始電位だけでなく、電流が得られるように、比表面積も考慮して炭化温度を決定する必要があることがわかった。

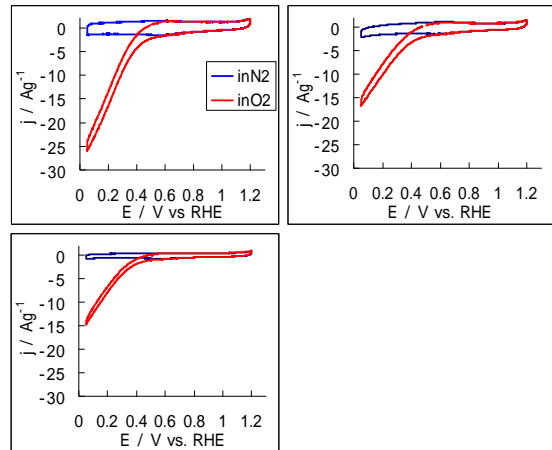


図1 炭化温度 800、900、1000 で作製したシルク活性炭の酸素還元活性

(2)シルク活性炭の活性サイトについての知見を得るため、また、収率を維持したまま、活性をあげることができるか、粉碎処理について検討した。粉碎および粉碎後に焼成を行なった試料と賦活を行なった試料について、炭化度の影響について調べた。図2に示すように、酸素還元開始電位(E_{ORR})は、賦活処理をしたものが最も高く、粉碎処理をしたものが未処理の試料に比べても大幅に低かった。図3に示すように、XPS 測定の結果、粉碎を行うと、N/C、O/Cが増加していること、及び五員環からなるピロール型の窒素種が多いことがわかった。このことから、粉碎により活性炭内部に存在した酸素、窒素

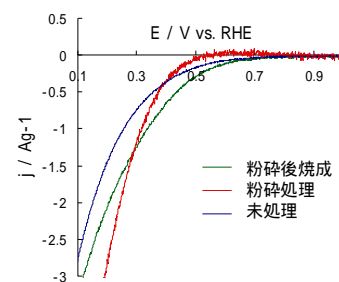


図2 未処理、粉碎処理、粉碎後焼成したシルク活性炭の酸素還元活性

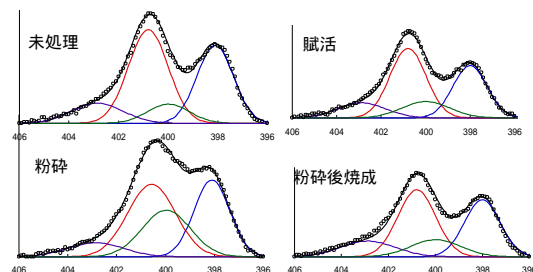


図3 未処理、粉碎処理、粉碎後焼成したシルク活性炭の N1s の XPS スペクトル

が表面に現れたと考えられる。粉碎後焼成を行うことにより N/C、O/C 及びピロール型の窒素種が減少し、酸素還元開始電位も上がった。ことから、粉碎を行った活性炭は、内部の炭化度が不十分な面が露出することで、活性が低くなり、再度炭化することで活性が回復したと思われる。このように、酸素還元開始電位は、シルク活性炭の炭化度による影響が大きいことが示唆された。一方、酸素還元電流は、酸素還元開始電位と必ずしも相関が高くなかった。各試料の表面積は、賦活したものが最も高く、次いで、粉碎処理、粉碎後焼成、未処理の順に低くなった。図4にシルク活性炭の酸素還元電流と比表面積の関係を示す。図から酸素還元電流は、比表面積の影響が大きいことがわかる。

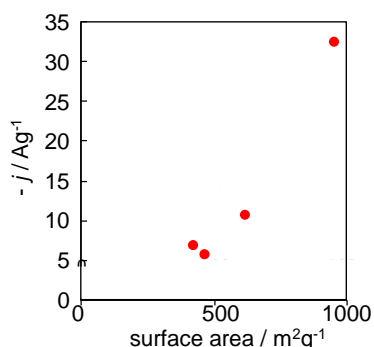


図4 シルク活性炭の酸素還元電流と比表面積の関係

(3) シルク活性炭の細孔が、触媒活性に与える影響を調べるために、賦活条件をかえてシルク活性炭を作製した。

図5に示す窒素のXPSスペクトルから、CO₂賦活によって全窒素量が減少していることがわかる。また、ピリジン型の窒素は、賦活の初期で減少し、その後変化が小さくなった。賦活時間の増加とともに、ピロール型の窒素が減少したのに対し、グラファイト型の窒素の変化量は小さかった。図6に示すように、酸素還元反応の電流は賦活処理により増加したが、処理時間が長くなると逆に減少した。酸素還元開始電位は、比表面積の影響をそれほど受けなかった。図7に示すように、メソ孔体積で規格化した酸素還元電流は、0.3V以上ではいずれのシルク活性炭についても同程度となった。これより、酸素還元電流はメソ孔に支配されていることが示唆された。

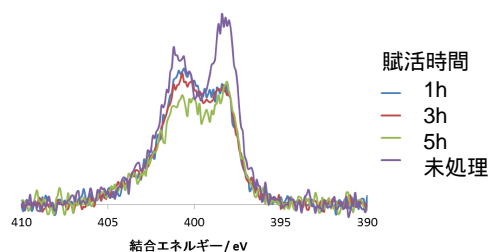


図5 賦活時間の異なるシルク活性炭の N1s の XPS スペクトル

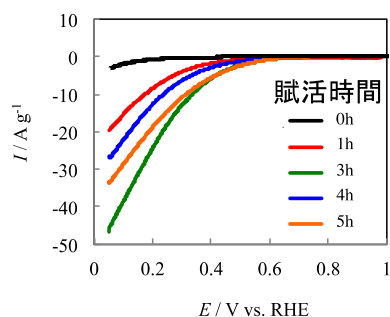


図6 賦活時間の異なるシルク活性炭の質量基準の酸素還元活性

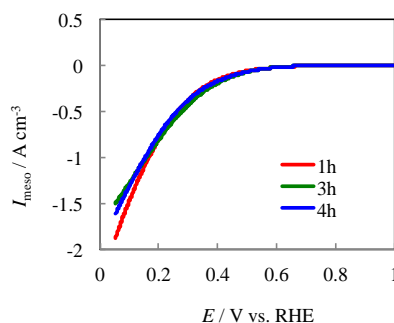


図7 賦活時間の異なるシルク活性炭のメソ細孔容積基準の酸素還元活性

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 1件)

Hiroshi Fukunaga, Takuya Shimoyama, Nobuhide Takahashi, Toru Takatsuka, and Hiroshi Kishimoto, Evaluation of Nitrogen Species and Microstructure of Silk-Derived Activated Carbon as Non-Precious Metal Catalyst for PEFC Cathode, ECS Trans., 査読有, 50(2), 1831-1838 (2013)
doi:10.1149/05002.1831

[学会発表](計 15件)

Hiroshi Fukunaga, Jin Fukaya, Yoshiyuki Hattori, Iori Shimada, Nobuhide Takahashi, Toru Takatsuka, Effect of Surface Area on Oxygen Reduction Reaction of Silk-Derived Activated Carbon as PEFC Cathode, 15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2014年4月27日-30日, Niagara Falls, Canada
福長 博, 深谷 仁, 嶋田 五百里, 高橋 伸英, 高塚 透, 服部 義之, PEFCカソード用非白金触媒としてのシルク活性炭の細孔特性と酸素還元活性, 電気化学会第81回大会, 3P21, 2014年3月29日-31日, 大阪
福長 博, 深谷 仁, 嶋田 五百里, 高橋 伸

英,高塚 透,服部 義之,「PEFC カソード用非白金触媒としてのシルク活性炭の賦活処理と酸素還元活性」,化学工学会第 78 年会, K208, 2014 年 3 月 18 日-20 日, 岐阜

福長 博,深谷 仁,服部 義之,高橋 伸英,高塚 透, PEFC カソード用非白金触媒としてのシルク活性炭の炭化及び賦活条件と酸素還元活性, 2013 年電気化学秋季大会, 1M28, 2013 年 9 月 27 日-28 日, 東京

Hiroshi Fukunaga, Yosuke Hattori, Takuya Shimoyama, Nobuhide Takahashi, Toru Takatsuka, Hiroshi Kishimoto, Characterization and Oxygen Reduction Reaction of Silk-derived Activated Carbon for PEFC Cathode, 3rd International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, IIIC-P3, 2013 年 9 月 4 日-6 日, Fukuoka

福長 博,服部 洋輔,服部 義之,高橋 伸英,高塚 透, PEFC カソード用非白金触媒としてのシルク活性炭の賦活と酸素還元活性の関係, 電気化学会第 80 回大会, 2C02, 2013 年 3 月 29 日-31 日, 仙台

福長 博,下山拓也,高橋伸英,高塚 透,岸本比呂志, 固体高分子形燃料電池のカソード用非白金触媒としてのシルク活性炭の窒素種及び微細構造と酸素還元活性,第 53 回電池討論会,1F04,2012 年 11 月 14 日-16 日,福岡

Hiroshi Fukunaga, Takuya Shimoyama, Nobuhide Takahashi, Toru Takatsuka, Hiroshi Kishimoto, Evaluation of Nitrogen Species and Microstructure of Silk-Derived Activated Carbon as Non-Precious Metal Catalyst for PEFC Cathode, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science, 1693, 2012 年 10 月 7 日-12 日, Hawaii (USA)

福長 博,大山 恭平,高橋 伸英,高塚 透,岸本 比呂志, アンモニア処理したシルク活性炭をカソードに用いた PEFC の発電特性, 化学工学会第 44 回秋季大会, L118, 2012 年 9 月 19 日-21 日, 仙台

Hiroshi Fukunaga, Takuya Shimoyama, Nobuhide Takahashi, Toru Takatsuka, Hiroshi Kishimoto, Enhancement of Oxygen Reduction Reaction of Silk-derived Activated Carbon by Ammonia Treatment, 10th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, s2a-013, 2012 年 4 月 15 日-18 日, Perth (Australia)

福長 博,下山 拓也,大山 恭平,高橋 伸英,高塚 透,岸本 比呂志, PEFC カソード用非白金触媒としてのシルク活性

炭の窒素種及び構造と酸素還元活性の関係, 電気化学会第 79 回大会, 2P12, 2012 年 3 月 29 日-31 日, 浜松

福長 博,下山 拓也,高橋 伸英,高塚 透,岸本 比呂志, PEFC カソード用非白金触媒としてのシルク由来活性炭の窒素種及び構造が酸素還元活性に及ぼす影響, 化学工学会第 77 年会, I206, 2012 年 3 月 15 日-17 日, 新宿

福長 博,下山 拓也,穴戸 了,高橋 伸英,高塚 透,岸本 比呂志, 固体高分子形燃料電池のカソード用非白金触媒としてのシルク活性炭の開発, 第 52 回電池討論会, 1F05, 2011 年 10 月 17 日-19 日, 東京

福長 博,穴戸 了,下山 拓也,苗 詩雨,高橋 伸英,高塚 透, PEFC カソード用非白金触媒としてのシルク由来活性炭の酸素還元活性, 化学工学会第 43 回秋季大会, W121, 2011 年 9 月 14 日-16 日, 名古屋

Hiroshi Fukunaga, Ryo Shishido, Takuya Shimoyama, Toru Takatsuka, Yoshio Takasu, Oxygen Reduction Reaction of Silk-Derived Activated Carbon for PEFC cathode, 62th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011 年 9 月 11 日-16 日, Niigata (Japan)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 酸素還元能を有する触媒の製造方法
発明者: 横山 正幸, 小林 真申, 福長 博, 岸本 比呂志, 神田 英嗣

権利者: 国立大学法人 信州大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-227251

出願年月日: 平成 23 年 10 月 14 日

国内外の別: 国内

名称: 燃料電池用触媒製造方法及び触媒材料
発明者: 岸本 比呂志, 神田 英嗣, 福長 博, 小林 真申, 横山 正幸

権利者: 国立大学法人 信州大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-014218

出願年月日: 平成 24 年 1 月 26 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.gVTmjekV.html?lng=ja&id=gVTmjekV>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福長 博 (FUKUNAGA, Hiroshi)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号: 30313844

(2)研究分担者

(3)連携研究者

服部 義之 (HATTORI, Yoshiyuki)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号： 20456495

(4)研究協力者

高須 芳雄 (TAKASU, Yoshio)

信州大学・名誉教授

研究者番号： 50035078