

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Study on electrochemical characteristics
of carbon nanowalls composite materials
for fuel cell applications**
(カーボンナノウォール複合材料の電気化
学特性および燃料電池応用に関する研究)

氏 名 今 井 駿

論 文 内 容 の 要 旨

近年、化石燃料の枯渇や、二酸化炭素 (CO₂) 排出量の増加による地球温暖化が世界的に問題となっており、これらの問題に対して、再生可能エネルギーの実用化が求められている。再生可能エネルギーの中でも、水素をエネルギーとする固体高分子形燃料電池 (PEFC) は自動車電源への応用が期待されており、実用化される事で、CO₂ 排出量の削減に大きく寄与する事が期待されている。一般的に、PEFC の触媒電極にはカーボンブラック (CB) と呼ばれる触媒担持体に Pt の微粒子が触媒として担持された複合材料が用いられているが、耐久性とコストの面から、実用化に向けて課題を抱えている。本研究では、比表面積が大きな三次元構造を持ち、物理的にも化学的に強固であり、カーボン由来の導電性を併せ持つカーボンナノウォール (CNWs) に着目し、CNWs 複合材料の合成及び燃料電池応用に向けた電気化学特性を明らかにした。本論文は 7 章で構成されており、以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、カーボンナノ材料のエネルギーデバイス応用及び燃料電池の背景について述べた。世界におけるエネルギー消費量は今後も増加することが予想されているが、化石燃料に依存したエネルギー生産は地球の環境に悪影響を与える事が懸念されており、脱化石燃料を目指した再生可能エネルギーの実現及び普及が求められている。エネルギーデバイスとして、スーパーキャパシタ、バッテリー、燃料電池などが例として挙げられるが、普及に向けて、機械的、熱的、電気的特性に優れたカーボンナノ材料に注目が集まっている。フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン等がカーボンナノ材料として幅広く知られて

いるが、本論文では比表面積の大きな三次元構造を持つ CNWs の燃料電池応用に着目した。CNWs を含む種々のカーボンナノ材料及び、それらのエネルギーデバイス応用の背景に加え、エネルギーデバイスの中でも特に PEFC について、背景、動作原理、構造、普及に向けた問題点及びその解決に向けた取り組みについて述べた。またこれらを踏まえた本論文の目的及び構成についても述べられている。

第 2 章では、CNWs 複合材料の合成方法及び評価方法について述べた。CNWs 複合材料の合成方法として、CNWs の合成に用いたラジカル注入型プラズマ励起化学気相堆積 (RI-PECVD) 法及び、CNWs への触媒担持を実現した超臨界流体有機金属化学体積 (SCF-MOCVD) 法について述べ、CNWs 複合材料の、微細構造、結晶性、化学状態、元素分布の評価方法と、電気化学特性の評価方法であるサイクリックボルタンメトリー法、交流インピーダンス法について述べた。

第 3 章では、 CH_4 ガスを原料として CNWs を成長し、その表面に Pt ナノ微粒子を担持した Pt 担持 CNWs (以下、 $\text{Pt}/\text{CH}_4\text{-CNWs}$) の電気化学的耐久性能及び、その劣化メカニズムの考察に関して述べた。PEFC の起動・停止時において、PEFC の電極に高電位が印加され触媒担体が腐食し、PEFC の性能が劣化することが知られており、より結晶性の高いカーボンナノ材料を用いて耐久性能を向上させる試みが検討されている。本章では $\text{Pt}/\text{CH}_4\text{-CNWs}$ の耐久性能の評価を行い、 $\text{Pt}/\text{CH}_4\text{-CNWs}$ が一般的に用いられている触媒である Pt 微粒子担持カーボンブラック (Pt/CB) に比べ電気化学的 surface area (ECSA) をより高く保持する結果が得られ、より高い耐久性能を有している事を明らかにした。耐久試験前後における $\text{Pt}/\text{CH}_4\text{-CNWs}$ の構造、結晶性、Pt の担持状態の評価をそれぞれ走査型電子顕微鏡 (SEM)、ラマン分光法、透過型電子顕微鏡 (TEM) により評価し、劣化試験前後で、Pt の凝集が示唆された事と、 $\text{CH}_4\text{-CNWs}$ の構造及び結晶性が変化していない事を明らかにした。また、ECSA の減少に伴い酸化還元電流が減少するという結果が得られ、減少した酸化還元電流の抵抗成分のうち、 10^5 Hz から 10^2 Hz の範囲に対応する抵抗成分が、耐久試験による劣化時に大きく変化することを明らかにした。また、CNWs に対し過酸化水素処理を行い、Pt を担持した結果、過酸化水素未処理の Pt/CNWs に比べて、過酸化水素処理を行った Pt/CNWs は ECSA の減少が大幅に促進されるという結果が得られ、 Pt/CNWs の耐久性能において、CNWs の表面が大きく寄与することが示唆された。これらの結果より、 Pt/CNWs の劣化において、Pt と CNWs の界面が重要な役割を担っている事が示唆され、Pt と CNWs が結合している界面における、局所的な劣化が Pt の凝集に寄与している事が示唆された。

第 4 章では、 C_2F_6 ガスを原料として CNWs を成長し、Pt ナノ微粒子を担持した Pt 担持 CNWs (以下、 $\text{Pt}/\text{C}_2\text{F}_6\text{-CNWs}$) の耐久性能と、 $\text{Pt}/\text{CH}_4\text{-CNWs}$ との比較について述べた。耐久性能として、 $\text{Pt}/\text{CH}_4\text{-CNWs}$ の ECSA が 30,000 サイクル後に約半分まで減少したのに対し、 $\text{Pt}/\text{C}_2\text{F}_6\text{-CNWs}$ の場合、140,000 サイクル後においても 48% の ECSA を保持する結果が得られ、 $\text{Pt}/\text{C}_2\text{F}_6\text{-CNWs}$ が $\text{Pt}/\text{CH}_4\text{-CNWs}$ に比べ高い耐久性能を有する事が示唆された。 $\text{CH}_4\text{-CNWs}$ と $\text{C}_2\text{F}_6\text{-CNWs}$ について、ラマン分光法による G バンドピーク半値幅の比較から、

C₂F₆-CNWs がより高い結晶性を有している事が示唆され、結晶性の違いが、Pt/CH₄-CNWs と Pt/C₂F₆-CNWs の耐久性能の違いとして現れている事が示唆された。

第 5 章では、CNWs の三次元構造が、燃料電池応用に向けた酸素還元性能に与える影響について述べた。具体的には RI-PECVD での CNWs 成長時における圧力を 1 Pa, 2 Pa, 3 Pa と変化させる事で、壁密度の違う CNWs を作成し、交流インピーダンス法を用いて、酸素還元反応時の電流における抵抗成分を評価した。その結果、10⁷-10⁵ Hz, 10⁵-10² Hz および 10²-10⁻¹ Hz の範囲においてそれぞれ異なる反応律速要因に対応した抵抗成分が現れる事が明らかとなった。特に CNWs の壁密度の増加に伴い、10² Hz 以下の周波数帯に現れる活物質輸送に関連する抵抗成分が増加する事が明らかになった。この結果から、CNWs の構造が活物質の輸送に大きく影響を与える事が明らかとなった。すなわち Pt/CNWs 表面における触媒反応では CNWs の壁密度に依存した活物質輸送が本質的であることが実験的に示された。

第 6 章では、CNWs の構造を基にした低コスト非白金触媒電極の実現に向け、Fe 及び N をドーピングした異種元素含有 CNWs 合成に取り組み、合成した CNWs の触媒活性を評価した。一般的に用いられている Pt 触媒は非常に希少でありコストが高いことから、Pt を利用しない非白金触媒の実現が求められている。非白金触媒として、C、N、Fe を含む原料を熱処理する事で合成されるカーボンアロイ触媒が比較的高い触媒活性を有する事が報告されている。本章では、原料ガスである H₂ ガスと C₂F₆ ガスに加えて N₂ ガスを導入し、更に Fe 錯体をバブリング法によってプラズマ中に導入するプロセスを考案し、このプロセスにおける CNWs の合成及びその触媒活性の評価を行った。このプロセスにおいて CNWs を成長させる事に成功し、Fe 錯体導入に用いたバブリング用 H₂ ガスの流量を 0、0.5、1 および 5 sccm と変化させた条件において、それぞれ -0.01、-0.23、-0.12 および -0.04 mA/cm² (at 0.2 V vs. RHE) の酸素還元電流値が得られた。二次イオン質量分析法を用いて元素分布の評価を行った結果、CNWs と基板の界面付近のみに Fe が偏在している事が示唆され、バブリング用 H₂ ガスの流量 0.5 sccm 及び 5 sccm の条件において、CNWs 領域に存在する N の量が増加している事が明らかになった。バブリング用 H₂ ガス 0.5 sccm と 5 sccm の条件で CNWs への N ドーピング量が増加したにも関わらず、0.5 sccm の条件で成長した CNWs の電流値が 5 sccm の条件で成長した CNWs より大きかったことから、異なる結合状態で窒素が CNWs の構造の中にドーピングされており、触媒活性に関わっている事が示唆された。

第 7 章では、本論文のまとめ及び、今後の展望について述べた。本研究では、Pt を担持した CNWs の燃料電池応用に向けた電気化学特性の評価を行い、その耐久性能を明らかにした。特に、C₂F₆-CNWs が高い耐久性能を有する事が明らかとなり、高耐久性能燃料電池実現の可能性が示唆された。また、CNWs の特殊な三次元構造が物質輸送を含む系における電気化学特性に与える影響を明らかにし、壁密度の制御によって物質輸送の制御が可能である事が明らかとなった。非白金触媒の実現に向け、異種元素を導入した CNWs の合成に取り組み、プラズマへの鉄錯体導入によって酸素還元電流値が変化することが明らかとな

った。CNWs の劣化メカニズムについて、CNWs の表面状態が Pt/CNWs の劣化に大きく寄与することが過酸化水素処理の結果から示唆されたが、今後の展望として、Pt と CNWs の界面のナノスケールでの分析が必要である。特に、Pt/CNWs の界面における局所的な劣化が、劣化メカニズムとして提案されたが、TEM などの観察においてこの局所的な劣化を観察することはできなかった。より分解能の高い観察、分析によって、耐久試験前後の CNWs 表面の局所的な結晶性の変化を評価することが、Pt/CNWs の劣化メカニズムの更なる理解において重要である。また Pt/CNWs の酸素還元性能について、CNWs の壁密度が物質輸送に影響している事が明らかになったが、CNWs の高さの影響も検討が必要である。CNWs の壁密度を減少させると活物質の輸送に関係する抵抗成分の抵抗値が減少するが、同時に CNWs の表面積が減少し、反応面積を減少させてしまう。この問題に対し、CNWs の高さを増加する事で、反応面積の増加することが可能だが、CNWs の高さを変化させた際に酸素還元特性がどのような影響を受けるか、明らかになっていない。また、異種元素導入 CNWs の成長によって、CNWs の構造を基とした非白金触媒の実現可能性が示唆されたが、得られた電流値が微弱であることから、触媒活性の更なる向上が求められる。触媒活性の向上に向けて、異種元素、特に窒素が CNWs の構造内でどのように結合しており、どの結合が触媒活性を発現しているか、明らかにすることが必要不可欠であり、そのためにはより感度の高い測定方法による化学結合評価と、CNWs 構造内に作られる結合の制御が重要となる。触媒活性点となる結合を同定し、目的となる結合を選択的に作りつつ CNWs を成長させる事で、大きい反応面積を有する CNWs 構造を基とした非白金触媒の合成が実現され、PEFC の普及に貢献すると期待される。