

# 燃料電池触媒をサポートする ナノカーボン

東京理科大学 工学部 工業化学科 准教授 たなか ゆみ  
田中 優美

## はじめに

人類の炭素材料創成の起源は古く、今から少なくとも30万年前には炭素材料の走りである木炭が製造され、燃料として利用されていたものと考えられている。このように炭素材料は太古の昔からエネルギー源として人類の生活を支えてきたが、一方で約6,000年前には金属精錬用の還元剤、2,000年前には防腐剤や吸湿剤、顔料、インクへと用途が拡大し、現在に至るまでに、その優れた耐熱性や耐薬品性、力学特性、電気的特性、磁気的特性、光学的特性によって、さまざまな産業分野にとって欠くことのできない機能性材料としての地位を築くまでになった。

このような長い歴史をもつ炭素材料であるが、ナノ材料としての価値に注目が集まり始めたのはつい最近、20世紀末のことである。この時期に相次いで発見されたフラーレン(C<sub>60</sub>)やカーボンナノチューブをきっかけに、炭素材料の新たな分類である「ナノカーボン」が提唱されることになった。

ナノカーボンとは、「ナノメートルスケールで構造や組織、形態が制御された炭素物質」の総称である。この定義にあてはまるものであれば、フラーレンやカーボンナノチューブ、グラフェンなどの20世紀末以降に発見・調製された物質に限らず、カーボンブラック（「煤」の一種）のような既存材料もナノカーボンに分類することができる。

ナノカーボンは、10<sup>-9</sup>mの世界を制御する技術であるナノテクノロジーの牽引役とし

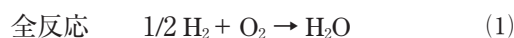
て、今後の更なる展開が期待されており、その応用範囲は、将来的な可能性も含めて多岐にわたる。この中で本稿では、我々が現在研究に取り組んでいる「固体高分子形燃料電池」のための触媒としての観点からその魅力を紹介したい。

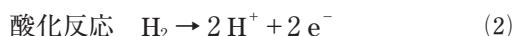
## 固体高分子形燃料電池とは？

本題に移る前に、まずは固体高分子形燃料電池について簡単に解説しておこうと思う。

燃料電池 (fuel cell : FC) とは、燃料と酸素 (空気) をそれぞれ連続的に供給しつつ、燃料の燃焼反応によって生じるエネルギーを直接電気エネルギーに変換するシステムである。一対の電極を用いて化学反応を酸化反応と還元反応に分割し、外部回路を介して電極間での電子移動を生み出すという原理からするとまさしく「電池」であるが、燃料を供給しつづける限り連続的に電力を取り出すことが可能であるという点においては「発電機」ともいえる。

火力発電が、燃料の燃焼熱を利用した水の気化およびガスタービンの回転という段階を経て電磁誘導に基づく電力変換に至るのに対し、燃料から電力への直接変換を可能にする燃料電池の発電効率は原理的に高く、また、燃料に水素を用いることで排出物が水のみというクリーンな発電が可能 (式1~3) であることが大きな特徴である。





燃料電池は一般的に、電解質の違いによって5つのタイプに分類される。これは、電解質が燃料電池の作動温度（≒電解質中でイオンが十分に移動できる温度）や性能、用途を特徴づける重要な構成部材であるためである。中でも「固体高分子形燃料電池（polymer electrolyte fuel cell；PEFC）は、電解質が薄くて軽い高分子イオン交換膜であり、安全かつ小型軽量化が容易でエネルギー密度が高く、作動温度が100℃以下と低いために起動停止応答性に優れるという特徴から、特に、車載用途での更なる普及拡大が期待されている。

しかし、ここで重要な課題がある。それは、低温作動であるが故に反応が進みにくい「式3」の酸素還元反応（oxygen reduction reaction；ORR）を促進させるとともに、車載FCにかかる頻繁な負荷変動（セル電圧の低下と回復）に耐え得る、高性能かつ安価な「ORR触媒」の開発が急務となっていることである。

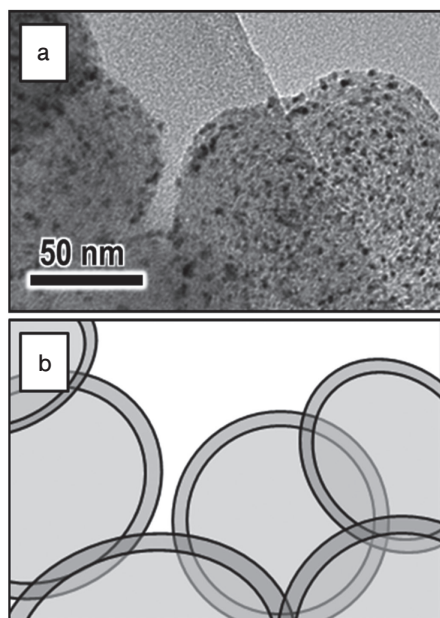


図1 代表的なPEFC用白金／カーボン系ORR触媒のTEM像(a)およびケッチェンブラック担体の模式図(b)

## 固体高分子形燃料用ORR触媒への要求

PEFC用ORR触媒が満たすべき主要な要件は、「高活性・作動環境（高電位、高加湿、高酸性）下での安定性・高導電性・環境安全性・耐被毒性・経済性」である。残念ながら現状として、これらを完全に満たす触媒の開発には至っておらず、「最もベター」な白金が使われている。白金は、単体金属に限定すれば、最も高いORR活性を示し、金に次ぐ酸化安定性を有し、導電率は高く、環境安全性についても問題ない。耐被毒性という観点では一酸化炭素や硫黄酸化物が吸着しやすく難ありであるが、これは、反応場に供給される物質の純度を系統的に高めることで補完が可能である。すなわち白金の利用における最大の課題は経済性であり、現行の白金ORR触媒では、白金を2～4 nmの微粒子にして反応面積（比表面積）を稼ぎ、白金単位質量あたりの活性（質量比活性，mass activity；MA）を高める、すなわち白金使用量を減らす工夫がなされている。ここで、2～4 nmのごくごく小さな白金粒子を高密度に固定するための、「安定性・高導電性・環境安全性・耐被毒性・経済性」に優れた足場＝触媒担体（catalyst support<sup>サポート</sup>）として重要なのがナノカーボンなのである。

図1(a)に示したのは、代表的なPEFC用白金／カーボン系ORR触媒（Pt：C = 重量比で約1：1）の透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope；TEM）像である。

灰色半透明の湾曲した物質（カーボン担体）の上に、小さな黒い粒（白金粒子）が付着している様子が分かる。ここで使われているのはケッチェンブラックというナノカーボンであり、グラファイトに似た構造を持つ微小なカーボン片の集合体で壁面形成される直径100 nm程度の中空粒子が分子間力によって連結した組織構造（図1(b))を有する高導電性カーボンブラックである。BET比表面積は1 gあたり約800 m<sup>2</sup>と大きく、多くの白

金微粒子を効果的に「担持（サポート）」している。ただし、ここで紹介したのはあくまで既存のPEFC用ORR触媒である。

米国エネルギー省（United States Department of Energy；DOE）が2017年に開示した「Hydrogen and Fuel Cells Program Record #17007」によると、年間1,000台の燃料電池自動車（fuel cell vehicle；FCV）を製造する場合、車載FCのコストに占める触媒のコストは約26%、年間10万台であれば37%、50万台であれば実に41%に達すると試算されている。また、経済産業省が2019年3月に発表した「水素・燃料電池戦略ロードマップ」によれば、我が国におけるFCVの2018年12月までの累積普及実績は2,926台（市場投入開始：2014年12月）であり、2025年までに20万台（年割約3万台）、2030年までに80万台（年割約12万台）程度の普及を目指すとされている。

米国の試算と併せて考えると、2030年までの目標達成に向けたコスト面における最大の課題の1つが、車載FCの約40%を占める触媒コストの低減であることは明らかである。このため、例えば、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（New Energy and Industrial Technology Development Organization；NEDO）では、「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業」において、2015年度比で1/10の低白金化を実現し得る要素技術を2019年度末までに確立することを目指している。

## ナノカーボンの「サポート力」を活かしたORR触媒の高性能化

触媒の活性を評価する際には、質量比活性（MA）に加えて、白金単位比表面積（正確には「電気化学的有効比表面積（electrochemical surface are；ECSA）」あたりの活性である面積比活性（specific activity；SA）も重要となる。MAとSAおよびECSAの関係は以下のとおりである。

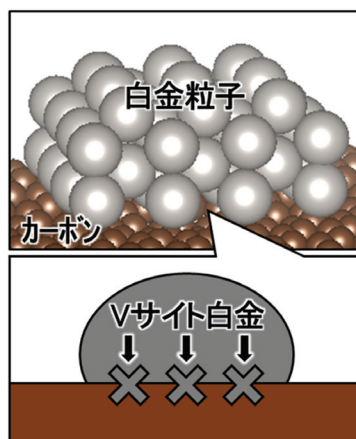


図2 界面にVサイト白金を導入した白金／ナノカーボン系ORR触媒の概念図

$$MA = SA \times \text{単位質量あたりの ECSA} \quad (4)$$

前述の通り、PEFC用ORR触媒には、従来比1/10までの低白金化、すなわちMAを10倍とすることが求められているが、式(4)によると、これは、白金粒子の更なる微細化によって単位質量あたりの比表面積を10倍（粒径にして0.2～0.3 nm）にすれば達成される。しかし、話はそう単純ではない。もちろん技術的な困難もあるが、白金の微粒子化は結晶性の低下に伴う活性点の質（SA）および作動環境下における安定性の指数関数的な低下につながるからである。このことは、これからの白金系ORR触媒の開発にとって、白金の電子状態の制御という観点からSAの向上につながるようなアプローチが不可欠であることを意味している。

ここで我々は、ナノカーボンの「サポート力」の積極的活用、すなわち白金とナノカーボンとの電子的相互作用に基づく「担体効果」の発現という観点から、白金粒子の電子状態を制御することができないかと考えた。具体的には、多層グラフェンや多層カーボンナノチューブに代表されるグラファイト構造の発達したナノカーボンの表面に戦略的に炭素原子の欠損部＝炭素空孔（vacancy；以降、Vサイト）を創り出して白金原子を埋め込み

(以降、Vサイト白金)、このVサイト白金をアンカーとして白金ナノ粒子を成長させる(図2)ことで、白金粒子/カーボン間の強い電子の相互作用を発現させるというアイデアである。詳細は割愛するが、このようなアイデアによる白金粒子の電子状態制御が可能であることは、我々がこれまでに行ってきた「第一原理計算」という手法によるシミュレーション結果からも予測できている。

ここで、触媒調製には、アークプラズマ堆積(Arc Plasma Deposition: APD)法と呼ばれる手法を用いた。APD法とは、パルス型の真空アーク放電によってプラズマ(電離気体)化した化学種を基材上に照射する手法である。高いエネルギーを有するプラズマ状態の白金を直接カーボン担体に衝突させることで、担体上のC-C結合を切断しつつそこに直接白金原子を埋め込むことが期待できるとともに、カーボン担体上にさまざまな条件で白金ナノ粒子をボトムアップ形成することが可能であることから、APD法は我々のアイデアを検証する上で好適な手法といえる。

図3は、多層カーボンナノチューブの表面

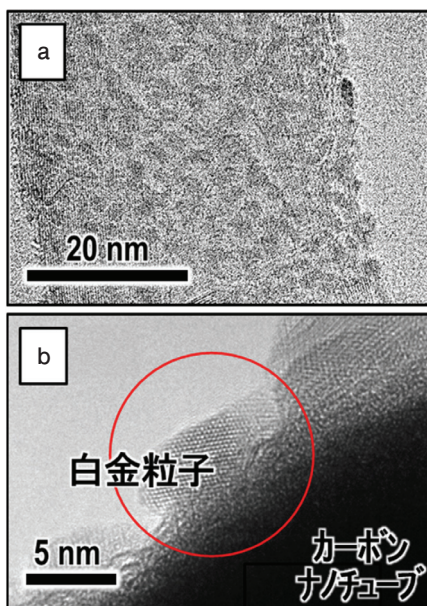


図3 APD法により調製した白金/多層カーボンナノチューブ系触媒の表面(a)および断面(b)TEM像

にAPD法によって白金ナノ粒子を直接堆積させることで得られた触媒(Pt/CNT-APD)の表面(a)および断面(b)のTEM像である。扁平な白金ナノ粒子(平均円相当径 $=2.5 \pm 0.7$  nm)がカーボンナノチューブの表面に癒着するような形態で緻密に担持されていることが分かる。一般に、カーボンナノチューブの表面は安定であり、金属粒子の担持には適さないことが知られている。したがって、写真で示したような高密度担持の成功には、Vサイト白金によるアンカー効果が少なからず寄与しているものと考えられた。こうなると、ORR活性への影響についても期待が持たれる。そこでPt/CNT-APDのORRに対する面積比活性SAを既存の白金/ケッチェンブラック系触媒と比較したところ、有意な向上(〜3倍)がみられ、さらに、分光法に基づく白金粒子の電子状態評価において、Pt/CNT-APD上の白金粒子における内殻電子の結合エネルギーが既存触媒に比して有意に高くなっていることが確認された。

これらはいずれも、ナノカーボンによって、白金ナノ粒子が強力に「サポート」されていることを支持する結果といえる。なお現在までに、同様のコンセプトに基づく検討によって、既存触媒比で7倍超のSAを示す白金/ナノカーボン系ORR触媒の調製に成功している。

## おわりに

太古の昔より、カーบอนは、自身の燃焼・消失という形でエネルギー創成を担ってきた。現在では、ナノカーボンに代表される機能性材料としての側面から、自身が消失することなくエネルギー創成を強力にサポートする役割も担っている。今回はその一例として、カーボンナノチューブによるPEFC用ORR触媒の担体効果について紹介したが、今後もナノカーボンによる魅惑的なサポートには大いに期待するところである。