

燃料電池用カーボンアロイカソード触媒の開発と現状

Development of carbon alloy catalysts for a polymer electrolyte fuel cell

尾崎純一^{a),*}, 今城靖雄^{b)}

Jun-ichi Ozaki^{a),*} and Yasuo Imashiro^{b)}

Using hydrogen as an energy source is the most promising option to construct a society with low carbon dioxide emission. We are dreaming to establish such a world by using carbon materials to produce, store and use hydrogen. The present paper provides an explanation of the carbon alloy cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells, which we have discovered and nurtured to the level of platinum catalysts. The paper explains the necessity of developing non-platinum cathode catalysts and our ideas for carbon alloy cathode catalysts, to meet the demand. It then gives our research results on the active sites for oxygen reduction reaction (ORR) of the carbon alloy catalysts by comparing them with results from other researchers on non-platinum cathode catalysts. The paper concludes that the ORR active sites of our catalysts are disordered carbon structures formed on the carbon alloy catalysts. Lastly, the paper describes our efforts to improve the catalytic activity, where our latest carbon alloy catalysts with the highest cell performance are presented.

KEYWORDS: Carbon alloy, Cathode catalyst, Oxygen reduction reaction, Nanoshell-containing carbons, BN-doped carbons

1. 序 論

1.1 カーボンを使って低炭素社会を！

人類が文明的な生活を営むためには、エネルギーが必要不可欠である。自動車を動かす、お湯を沸かす、エアコンを動かす、いろいろな場面でエネルギーが使われる。その結果、地球温暖化をもたらす二酸化炭素が放出され、地球環境が破壊されていく。しかし、人類が再び以前の不便な生活に戻ることは、考えられない。そこで、二酸化炭素の放出を可能な限り抑制した社会、すなわち、文化的な低炭素社会の実現が求められる。低炭素社会の一つのあり方に、水素社会がある。そこでは、エネルギー通貨として水素が利用される。

水素をエネルギー通貨として用いるには、水素をつくる・ためる・つかう技術の開発が必要である。水素は、地球上で9番目に多い元素である。しかし、その多くは、水や炭化水素などの化合物として存在し、単体の水素としては存在しない。そのため、水素をこれらの化合物から抽出することになる。また、水素の沸点は -252.6°C の極低温であり、容易に液化しない。“ためる”ためには、高圧圧縮容器や高性能の吸蔵材料が必要になる¹⁾。

水素からエネルギーを取り出す方法の一つに燃料電池がある。燃料電池は、熱エネルギーから機械的エネルギーへの変換過程を含まないため、カルノー効率の制約を受けない²⁾。つまり、効率よく水素を使うことを可能にする。燃料電池を、水素を“つかう”ための手段として用い、つくる・ためる・つかうという全プロセスをカーボンで実現するのが、我々のグループの目標である。“カーボン材料による低炭素社会の実現”である。本号は「燃料電池と炭素」の特集号である。編集方針を念頭に置き、本稿では、我々が発見し、これまで育て上げてきた、“燃料電池用カーボンアロイカソード触媒”の全体像を解説する。

2007年度の全国地球温暖化防止活動推進センターの統計によると、日本の二酸化炭素総排出量は13億400万トンで、世界の約4%を占める。国内排出量の排出量は、部門別に見ると、エネルギー部門、製造および産業部門の排出量は、それぞれ39%と26%である³⁾。しかし、これらの部門では省エネ対策が進んでおり、これ以上のエネルギーの削減は、“乾いた雑巾からさらに水を絞り出す”状況にたとえられ、容易ではない。次に大きな排出量は運輸部門の17%である。2010年の自動車からのWell to Wheel（油田から車輪まで）を100とした場合、現

* Corresponding Author. E-mail: jozaki@gunma-u.ac.jp

(平成26年8月7日受理、平成26年8月26日採択)

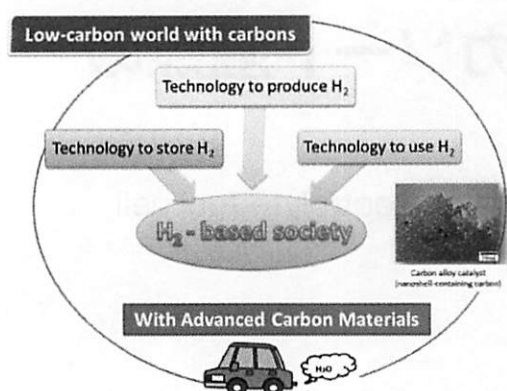
a) 群馬大学大学院理工学府 環境創生部門: 〒376-8515 群馬県桐生市天神町1-5-1

Graduate School of Science and Technology, Gunma University: 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

b) 日清紡ホールディングス株式会社 中央研究所: 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3

R&D Center, Nissinbo Holdings Inc.: 1-2-3 Onodai, Midori-ku, Chiba 267-0056, Japan

http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2014.204

Fig. 1 H₂-based society with carbon materials.

状の動力の改善にのみ頼るとすると、排出削減量は20%である。これに対して、再生可能資源より水素を取り出し、二酸化炭素を回収して貯留するCCS (Carbon dioxide capture and storage) 技術を併用すると、自動車からの排出量は80%も減少できる⁴⁾。このように、低炭素化社会を構築する上で、水素燃料電池車の実現は欠かすことのできない極めて重要なものである。

1.2 水素燃料電池車普及の要件

2015年の燃料電池車の市販に向けた開発と、そのためのインフラの整備計画が、自動車およびエネルギー各社より提示されたのは、2011年1月のことである。2013年の東京モーターショーでは、トヨタから燃料電池車(FCV)のコンセプトカーが披露された。さらに、トヨタの、2014年度中のFCV市販開始も報道されている。本誌がお手元に届く頃には、読者の中にFCVを手に入れている方が、あるいはいるかもしれない。また、経済産業省から水素・燃料電池ロードマップが提示されており⁵⁾、FCVひいては水素社会実現に向けた気運が高まってきている。FCVの今後の普及拡大には、さらなる低コスト化が求められる。

高コストの原因の一つが、カソード触媒である。FCVで用い

られる燃料電池は、80℃という低温作動を特徴とし、電解質にプロトン交換膜を使用する固体高分子形燃料電池(PEMFC)である。この電池の最大の問題は、アノード(負極)での水素酸化反応($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$)に比べて、カソード(正極)の酸素還元反応($O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$)の速度は低く、10万分の1程度ともいわれている⁶⁾。この解決策として多量の白金触媒が用いられている。しかし白金が、高価格であることや、産地が極めて限定されていることなどから、白金触媒量を低減させる方法や^{7)~11)}、全く白金に頼らないカソード触媒が模索されている。後者がいわゆる非白金触媒であり、金属カルコゲナイド^{12)~16)}、セラミックス系^{17)~20)}、表面N₄-M錯体系^{21)~26)}およびカーボン系^{27)~28)}触媒が研究されている。

1.3 カーボン系非白金カソード触媒

カーボン系カソード触媒は、1964年にJasinskiにより報告された、コバルトフタロシアニンの酸素還元活性の研究に端を発する²⁹⁾。その後、含窒素配位子を用いたコバルトや鉄の錯体をカーボンに担持、熱処理することで、高い活性と持続性の得られることが明らかにされた²²⁾。活性点解明を指向する研究も進展し、Fig. 2に示すような様々な考えが提唱された。最も有力なのは、カーボン担体に埋め込まれた窒素原子を配位子とする表面金属錯体を活性点とする説である。

現在のナノシェル含有カーボン(NSCC)の原型となる、電気化学的活性を有するカーボンを発見したのは1990年前後で、その後一貫して活性発現機構の解明や性能向上に取り組んでいる³⁰⁾。幸いなことに群馬大学には60年にわたるカーボン研究の蓄積があり、これを活用できたことも研究を展開する上で有効であった。従来のカーボン系触媒は、カーボン担体上に金属錯体を担持し、熱分解によって活性点を創出している。これに対し、我々の触媒は、金属錯体をカーボン原料ポリマーにあらかじめ混合し、これを炭素化することで調製している。この系では、炭素化過程を共存金属を用いて制御することで活性を発現させており、両者の手法は基本的に異なる。この点強調したい。

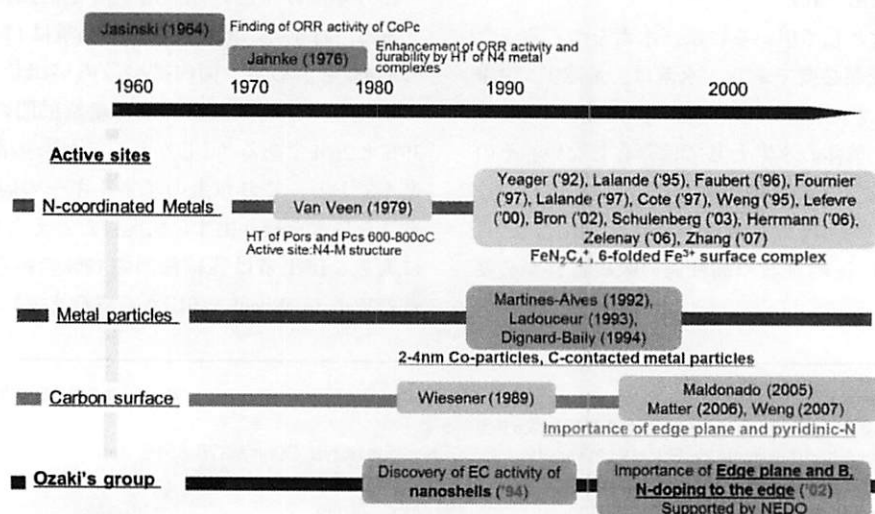


Fig. 2 History of carbon-based non-Pt cathode catalysts development.

我々の触媒研究が、新エネルギー技術開発機構(NEDO)の注目するところとなり、次世代研究に採択されたことで研究が格段に進展した。進展した研究成果が再度評価されて、NEDOによる国家プロジェクト「カーボンアロイ」として展開されることになった。2008年のことである。なお、「カーボンアロイ」の命名は、この触媒の発明者である尾崎によるものである。NEDOの意向により、東京工業大学にプロジェクトの集中研が設置されたため、尾崎は技術指導の役割でプロジェクトに参画した。その後、日清紡と群馬大学は、カーボンアロイ触媒の事業化を本格的に推進するためNEDOプロジェクトを辞し、プロジェクトとは別途に開発研究を行っている。一方、東京工業大学においてもプロジェクトが継続され、新たなグループのもとでカーボンアロイの研究が行われている。なお、我々は2009年より、文部科学省低炭素研究ネットワーク(LCnet)にサテライト拠点として参画している。また2011年度から独立行政法人科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業(先端的低炭素化技術開発ALCA)にて支援を受け、研究を推進している。

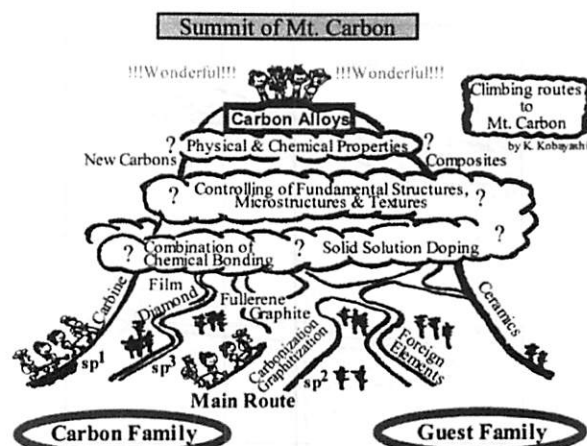
1.4 カーボン材料の捉え方

炭素の熱力学的安定状態には、高温低圧相のグラファイトと低温高圧相のダイヤモンドがある³¹⁾。これらに対して、通常扱うカーボン材料は、熱力学的な安定相ではなく、反応速度論に支配された状態にある。カーボン材料の構造が、原料や調製法によって変化するのはこのためである。熱力学的状態であれば、得られる構造は温度、圧力など少数のパラメーターで決定され、経路には依存しないが、反応速度支配においては、原料や炭素化時間などの時間と調製方法に依存して構造は変化する。このことは、炭素化過程を制御することで、所望の物性を有するカーボン材料を作りうることを意味する。著者(尾崎)がカーボン材料に魅力を感じ、大学院生時代から30年余りにわたって研究を続けてきた最大の理由である。

カーボン系非白金カソード触媒の主要な研究を、Fig. 2に示す。我々は、それまでの手法とは異なり、カーボン原料に加えた金属錯体が炭素化反応に及ぼす影響(触媒炭素化)を検討した。そこで得られたカーボン材料が電気化学的活性を有することを見だし、これを酸素還元反応に適用して新たな方向を切り開いた。言わば「カーボン前駆体」に、金属錯体を「炭素化プロセス修飾剤」として添加することで、新たなカーボン材料を創出したのである。

1.5 カーボンアロイ触媒とは?

1997年に文部省科研費特定領域研究として「カーボンアロイ」がスタートした。炭素材料学会により、カーボンアロイは、「カーボン原子の集合体を主体とした多成分系からなり、それらの構成単位間に物理的・化学的な相互作用を有する材料。ただし、異なる混成軌道を有する炭素は異なる成分と考える」と定義されている³²⁾。Fig. 3にCarbon誌に掲載されたカーボンアロイの概念図を示す³³⁾。ここには、従来カーボン材料を構成してきた sp^2 混成炭素原子を主体とする材料(Carbon Fam-



We have many climbing routes to the summit but nobody knows the whole distance.

Fig. 3 The concept of Carbon Alloy. Reprinted by permission from ref. 33. Copyright 2000 Elsevier.

ily)に、異種元素や異種材料などの外来性成分(Guest Family)を添加することで、従来のカーボン材料では得られなかった新機能を創出することが示されている。2008年のNEDOプロジェクト発足にあたり、プロジェクトリーダーよりプロジェクト名を決定する機会が与えられた。炭素材料学会のメンバーにははばかりながらも「カーボンアロイ触媒」との名前を使わせていただいた。この名称が、炭素材料学会の存在を広く知らしめることになれば、と願ってのことである。現在では、様々な機関で「カーボンアロイ」の言葉が広く使われており、それなりの意義があったと自負している。

カーボンアロイ材料の主流ともいえるものが、川口らが精力的に研究を続けているB/C/N化合物である³⁴⁾。彼らは、合成法の開拓とともに電気化学的な応用を目指した研究を展開している³⁵⁾。それまで、炭素と金属の混合系を扱ってきた我々は、この化合物に大きな魅力を感じた。早速、窒素とホウ素を含むカーボン材料を調製して酸素還元反応に適用してみたところ、窒素単独ドーブ試料よりも高い酸素還元活性の発現が見られた³⁶⁾⁻³⁸⁾。これは、カーボン前駆体中に窒素、ホウ素前駆体を導入することで炭素化反応過程を変化させる手法で、後述するナノシェル含有カーボンと同じ考え方である。

1.6 本稿の内容

上述のように、我々は「炭素化過程の制御により新機能の発現を図る」というコンセプトのもと、二つのカーボンアロイ触媒を開発した。ナノシェル含有カーボンとBN-ドーブカーボンである。本稿では、はじめにこれら触媒の概要を説明した後、活性点についての検討内容を述べ、最後に最新の高性能カーボンアロイ触媒の性能を簡単に紹介する。

2. カーボンアロイ触媒の酸素還元活性

2.1 ナノシェル含有カーボンの発見

初期のナノシェル含有カーボン(NSCC)は、ガラス状カーボ

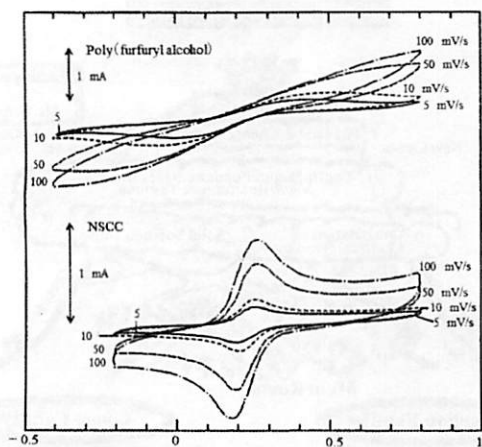


Fig. 4 Cyclic voltammograms of nanoshell-containing carbons. Reprinted by permission from ref. 30. Copyright 1994 Carbon Society of Japan.

ン原料であるフラン樹脂にフェロセンを混合し、この混合物を炭素化することで調製された³⁰⁾。得られたNSCCは、Fig. 4に示すように、フェリシアン化物イオンの酸化還元反応に対して高い可逆性を示し、その界面電子移動速度は白金電極に匹敵するものであった。このカーボンは、発達した積層構造で構成された球殻状粒子を含むことが、走査型電子顕微鏡観察とX線回折測定により明らかにされた。そして、その球殻状構造とサイズからナノシェル(NS)と命名した。この電気化学的な活性を有するカーボンの発見が、燃料電池用カーボンアロイ触媒を研究する端緒となった。

2.2 ナノシェル含有カーボン

Fig. 5は、典型的なNSCCの透過型電子顕微鏡像である。Fig. 5(a)に見られるように、ナノシェル(NS)は直径20~30 nmの中空粒子である。粒子の縁の部分拡大すると、Fig. 5(b)のような積層構造が見られる。写真中央は縦に走る帯状の積層構造で、その左側は中空部分である。この写真のようにNSの積層構造は、発達しているものの、X線回折からは乱層構造であることが示されている。また、NSは、特定の遷移金属種による触媒炭素化により生成することも明らかにされている。Fig. 5(b)の挿入図は、NSの一部を切断した構造模式図である。

Fig. 6に、NSCCの酸素還元反応(ORR)に対するリニアスイープボルタモグラムを示す。ここで用いたカーボンは、フェノールホルムアルデヒド樹脂に、各種の金属フタロシアニン(MPC; M=Cu, Mn, Ni, Co, Fe)を添加し、これらを1000℃で炭素化したものである。金属の種類によってORR活性は大きく異なり、鉄とコバルトを用い調製したNSCCは高い活性を示す。NS構造は、Cu, Mn以外の金属、すなわちNi, Fe, Co錯体の添加で生成する。

NSCCにはNSのほかに、触媒炭素化の影響を受けず生成したアモルファスカーボンも存在する。002X線回折図形からも、アモルファスカーボンとNSの存在が確認できる。002X線全散乱強度に対するNSの散乱強度の割合を f_{sharp} とし、NSの発達の程度を表す指標とした。 f_{sharp} は金属の種類と炭素化温度に依

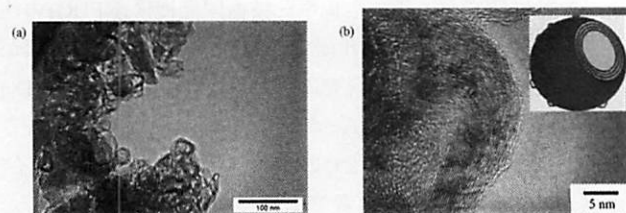


Fig. 5 Typical images of NS. (a) Low-magnification. (b) High-magnification.

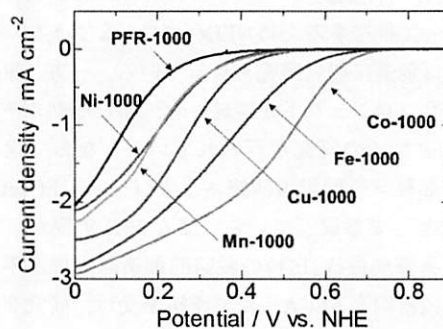


Fig. 6 Examples of ORR voltammograms of NSCCs.

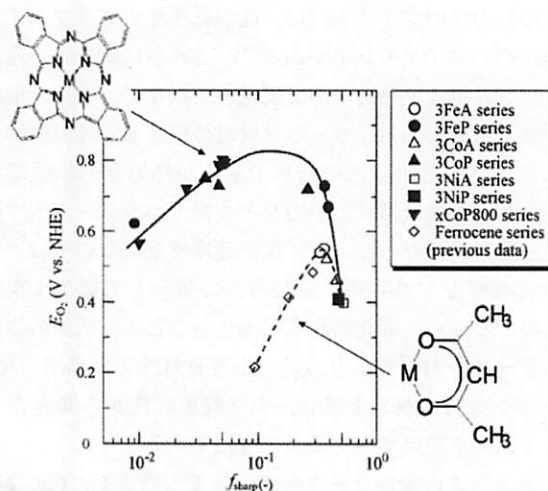


Fig. 7 Dependence of ORR activity on the development of NS structure. Reprinted by permission from ref. 39. Copyright 2010 Elsevier.

存する。Fig. 7は、酸素還元活性 E_{O_2} と f_{sharp} の関係を示している³⁹⁾。鉄とコバルトは E_{O_2} を増加させるが、同じようにNSを形成するニッケルは効果を示さない。また、同じ f_{sharp} で比較した場合、アセチルアセトンやフェロセンなどの窒素原子を含まない配位子の錯体よりも、フタロシアニン錯体を用いた試料の活性が高いことがわかる。ただし、いずれの錯体系においても、 f_{sharp} の増大と活性は単純な比例関係になく、最大活性を示す f_{sharp} 値が存在する。NSCCの活性点およびその最適値の存在については後の節で詳述する。

2.3 BN-ドーブカーボン

BN-ドーブカーボンは、我々が開発したもう一つのカーボンアロイ触媒である³⁶⁾⁻³⁸⁾。Fig. 8はフラン樹脂に窒素源のメラミン、ホウ素源の三フッ化ホウ素-メタノール錯体を混合し、炭

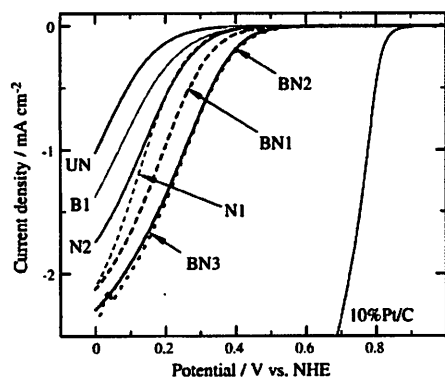


Fig. 8 ORR voltammograms of N, B, and BN-dope carbons. Reprinted by permission from ref. 37. Copyright 2007 Elsevier.

素化して調製したBN-ドーブカーボンの酸素還元ボルタモグラムである。ホウ素単独ドーブ試料(B1)、窒素単独ドーブ試料(N1およびN2)に比べ、両者をドーブした試料(BN)が高いORR活性を示す。BN-ドーブカーボンには、B-N-C結合の導入されていることが、N1s XPSスペクトルにより、明らかにされている。

BN-ドーブカーボンのORR活性は、ピリジン型やピロール/ピリドン型のように、グラファイト網面の外周に存在する窒素(エッジ窒素: N_{edge})の存在量とともに向上する。同程度の N_{edge} を有する試料で比較すると、BN-ドーブ試料の方がN-ドーブ試料より高いORR活性を示す。ところが、 N_{edge} の存在量に、上述のB-N-C結合を形成する窒素の存在量を加えると、N-ドーブ試料とBN-ドーブ試料のORR活性は一つの傾向に載るようになる。すなわち、窒素とホウ素の共存によって酸素還元を行う別のサイトが形成されるのではなく、 N_{edge} 成分およびB-N-C構造の導入により共通の活性点が形成されることを示している。これは、ある特定の炭素からなる構造であり、それは窒素、もしくは窒素とホウ素の共存により、間接的に形成されるものと考えている。

Diamond法は、カーボンのXRDプロファイルを用いてグラファイト網面の大きさの分布を推定する方法である⁴⁰⁾。Fig. 9に示すように、B、NおよびBNドーブにより、小さなグラファイト網面の形成が促進される。ここでのグラファイト網面の大きさは、XRDから求めたものである。したがって、単にエッジの存在だけではなく、非平面的な要素があった場合には、その効果も含むことを念頭に置いて考えていく必要がある。

上述したBNドーブは、炭素化時に窒素およびホウ素源を導入し、“炭素化過程を制御”して活性向上を図る方法である。これに対し、カーボンブラックのようなカーボン材に、直接窒素とホウ素をドーブする手法もある⁴¹⁾。アンモニアと酸素の共存雰囲気下でカーボン材料を熱処理する“アンモオキシデーション法”により窒素をドーブし、つづいて BCl_3 気相中で加熱してホウ素をドーブする方法である。この方法を用いて調製した試料も、先の試料と同様に高いORR活性を示した。溶液のpHを変えて測定したORRボルタモグラムからの検討より、

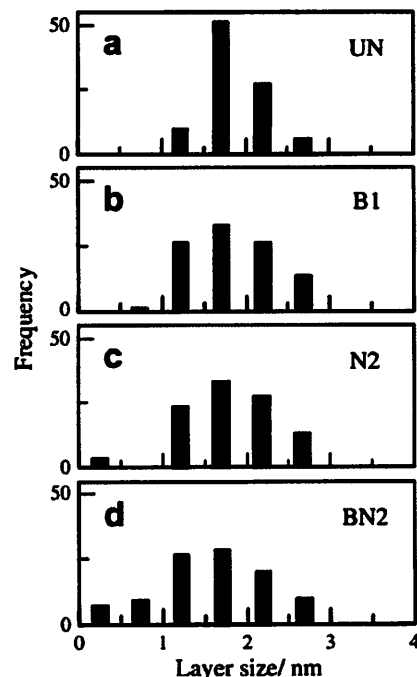


Fig. 9 Distribution of L_a size. Reprinted by permission from ref. 37. Copyright 2007 Elsevier.

活性が試料表面上に局所的に形成された塩基性場に基づくものと推定している。気相法の他にも、六方晶窒化ホウ素(h-BN)を用いたメカノケミカル処理によるドーブ法についても検討している³⁸⁾。

3. カーボンアロイ触媒のORR活性点

上述したように、NSあるいはBNの導入によりORR活性は向上する。次の課題は活性点の解明である。活性点が解明されることで、初めて活性向上に向けての材料設計が可能になる。NSCCを中心にカーボンアロイ触媒の活性点について考える。

3.1 カーボン系ORR触媒の活性点について

第1節で述べたように、カーボン系のORR触媒の多くは、フタロシアニンなどの N_4 錯体をカーボンに担持し、熱分解することで活性を発現させている。金属と窒素の存在がORR活性発現に重要で、活性点は、錯体の熱分解過程でカーボン中に導入された窒素原子に配位した金属原子にある、とする考え方が主流である⁴²⁾、これとは別に、窒素の作用を重視する説もある。一つは、窒素の導入によって形成されるグラファイト網面のエッジ炭素原子が活性点であるという説^{27),28)}、次に、グラファイト窒素により正電荷をもつようになった炭素原子が酸素の吸着を容易にするという説⁴³⁾、さらに、グラフェン構造中に導入された3配位窒素が隣接する炭素原子の電子状態を変化、活性化させるという説⁴⁴⁾、などである。

一方、NSCCは、カーボン前駆体とナノシェル形成触媒を、同時に炭素化する方法により調製されている。この“両者を同時に炭素化する”という点を除けば、NSCCは従来表面 N_4 -M錯体触媒の調製法に似ている。そこで両者の差異を明確にする

ための検討を行ったところ、次のような違いが明らかになった³⁹⁾。

- (1) 表面 N_4 -M錯体触媒のORR活性は、酸洗処理により低下するが、NSCCでは低下しない^{45),46)}。
- (2) 表面 N_4 -M錯体触媒では、窒素と金属元素の存在は不可欠であるが、必ずしも、フタロシアニンやポルフィリンなどの N_4 錯体を用いる必要はない^{47),48)}。これに対し、NSCCは窒素導入をせずとも活性を示す。
- (3) 表面 N_4 -M錯体触媒では、シェル状構造が形成されると活性が低下する^{47),49),50)}、NSCCでは低下は見られない。

以上の相違点より、NSCCは、従来の表面 N_4 -M錯体触媒とは異なる活性点をもつ触媒であると考えている。

3.2 残留金属とORR活性

神成らは、鉄フタロシアニン(FePc)を用いて調製したNSCCに酸洗処理を施し、表面に残留する金属がORR活性に及ぼす影響を検討し、次の結果を得ている。その概要は、次のとおりである。表面に存在する金属を、酸洗処理でXPSの検出限界以下(<0.1%原子)にまで低減させても、ORR活性は全く影響を受けない。また、炭素表面に形成される N_4 -M構造がORR活性点であるとする研究では、表面の金属濃度は0.5~2%であり⁵¹⁾、我々の触媒より高い。我々は、以前より“表面に残留する金属は、ORR活性に影響しない”と主張しているが、この主張を裏づける結果である。

3.3 カーボン構造とORR活性

f_{sharp} をNS構造の発達の指標とすることは、上述した。Fig. 10は、フェリシアン化物イオンのサイクリックボルタメトリー測定で得られる酸化ピークと還元ピークの電位差(ΔE_p)と f_{sharp} の関係を示している⁵²⁾。 ΔE_p は、 f_{sharp} の増加とともに低下する。 ΔE_p は、電極界面における電荷移動速度を表す。したがって、 f_{sharp} が増加、すなわち、NSの発達に伴い、電荷移動速度が増加することがわかる。

一方、ORR活性は、Fig. 7に示すように、 f_{sharp} の増加に対し単純な比例関係にはない。極大活性をもたらす特定の f_{sharp} 値が存在する。これは、単純な電子移動系であるフェリシアン化物の酸化還元反応とORRとでは、それぞれ律速過程が異なることに基づく。つまり、ORRの反応過程には、カーボン表面上に吸着した酸素分子との間の電子授受の過程が含まれるため⁵³⁾、酸素の吸着サイトの有無が、ORR活性を決定する重要な因子となる。

ORR活性に対するNSの寄与が示唆された。そこで、過酸化水素水によりNSCC中のアモルファスを除去し、NS表面が露出した試料を調製し、そのORR活性を測定した⁵⁴⁾。予想どおり、ORR活性は、NSの露出割合が増すことで向上した。また、NSCCを高温処理すると、ORR活性が低下した。これは、NSを構成するグラファイト網面の欠陥密度が減少したためである。

上述のように、NSCCのORR活性がNS表面上の乱れた構造に起因することが、明らかになった。このことは、Fig. 11に示

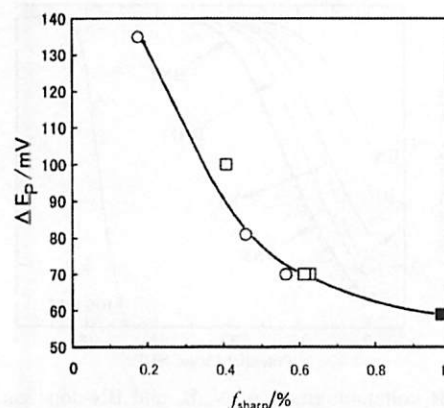


Fig. 10 Dependence of ΔE_p on f_{sharp} . Reprinted by permission from ref. 52. Copyright 1998 The Chemical Society of Japan.

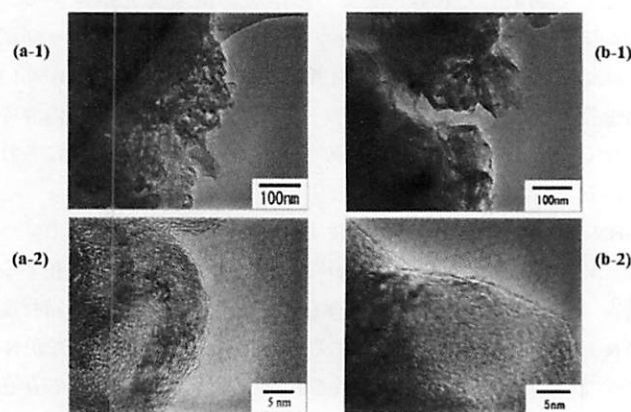


Fig. 11 TEM images of (a) an active NSCC and (b) an inactive NSCC.

した高いORR活性を有するNSCC (Fig. 11(a))と、低活性NSCC (Fig. 11(b))のTEM像に明確に現れている。高活性NSCC中のNSの径は30 nm前後と小さく、拡大図(a-2)に示すように、NS表面上には多数のエッジや曲面構造が見られる。一方、ニッケルアセチルアセトン錯体を用いて調製した試料中のNSの径は50 nm以上と大きく、表面は発達したグラファイト網面で覆われ、活性試料に比べて欠陥が少ない(b-2)。以上の結果から、NSCCの有する活性点がNS表面の乱れた積層構造にあると結論した。

3.4 カーボンの乱れの本質

乱層構造炭素は、六角網面構造が面間の規則性を失ったものであり、X線回折において、グラファイトに比べてブロードな002回折線の出現と3次元回折線の消失により確認できる。大谷杉郎先生は、その著書の中で、乱層構造は、単に積層の規則性が存在しないだけでなく、5員環や7員環構造の存在によって平面性の低下した構造も含むものと推測している⁵⁵⁾。NSCCも、乱層構造に特徴的なX線回折プロファイルを示し、かつ積層に乱れを有する。以上より、5員環や7員環構造の存在が、ORRの活性点である可能性も十分に考えられる。

カーボン構造の乱れがORR活性の発現因子であることを確認するため、次の3種の試料を用いた検討を行った⁵⁶⁾。①フ

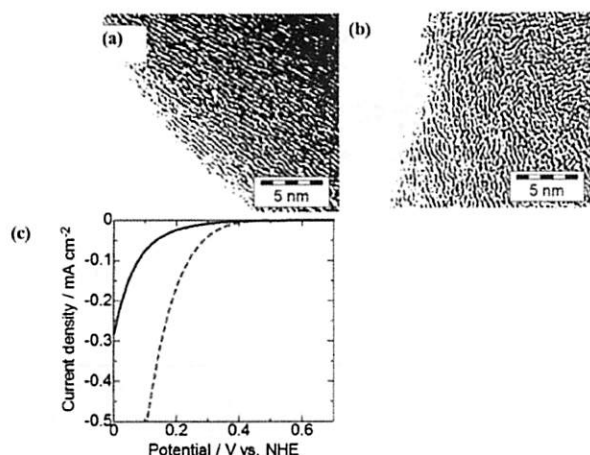


Fig. 12 TEM images of carbons prepared without FM(a) and with FM(b). (c) ORR voltammograms. Solid line and broken line represent the voltammograms for the pitch-derived and the FM-pitch-derived carbons, respectively. Reprinted by permission from ref. 56. Copyright 2011 Carbon Society of Japan.

ラーレンを添加して積層状態を乱したカーボン、②ナノダイヤモンドの熱処理で調製したカーボンナノオニオン、そして③湾曲構造を有するフラーレンシートである。ここではフラーレン添加カーボンの結果のみを紹介する。

メソフェーズピッチは、メソフェーズ（多環芳香族が積層した一種の液晶）を含有するピッチで、炭素化温度の上昇とともに炭素構造が発達し、最終的には高配向性カーボンを与える。このピッチに、 C_{60} と C_{70} のフラーレン混合物（混合比75:25、FMと略）を添加混合し、1000℃で炭素化した試料を得た。Fig. 12は、網面発達に及ぼすFM添加の影響を示すTEM像である。Fig. 12(a)は、FMを添加していない試料である。画面の左上から右下にかけて、配向した網面が見られる。一方、FM添加試料では、Fig. 12(b)に示すように乱れた積層構造が観察される。得られた二つのカーボンのORRボルタモグラムをFig. 12(c)に示す。FMの添加によりORR活性が向上している。また、 O_2 -TPDより求めた酸素吸着量は、FMを添加していな

いカーボンでは0.12 mmol/gであるのに対し、FM添加試料では0.18 mmol/gであり、FMの添加により酸素吸着量が増加した。

カーボンの積層構造の乱れが酸素分子の吸着サイトとなり、ORR活性をもたらしことが明らかになった。欠陥の少ないNSを含有するNSCCの活性は低い。それは酸素吸着サイトが少ないためである。BNドーピングによるORR活性の向上も、このカーボンには L_0 値の小さなカーボンの存在に関係することから酸素吸着サイトの増加によると推測される。

4. 高性能化を指向した材料設計

NSの形成機構は、まだ明らかではない。基本的には、溶融-再析出機構と考えている。金属フタロシアニンのようなナノシェル形成触媒の熱分解で金属微粒子が生じる。そこに炭素原子が溶解し、NSとして再析出する。この構造に基づくと、得られるNSの大きさは、金属粒子の大きさによって支配されることになる。これまでの研究から、大きなNS表面には欠陥が少なく、ORR活性向上には、20 nm前後の径を有するNSが有効ことが明らかになっている。したがって、このサイズのNSを選択的に、かつ大量に生成させることが、NSCCの活性向上のポイントである。

これまで、フタロシアニン錯体をフェノールホルムアルデヒド樹脂などのカーボン前駆体に混合し、これを炭素化することでNSCCは調製されてきた。ところが、Fig. 13(a)に示すように、フタロシアニンは、混合に用いる溶媒に溶解しないため、微結晶粒として前駆体ポリマー中に存在する。このため、サイズの大きな金属粒子が生じてNSも大きくなり、結果的に活性の低いNSCCが生成することになる。したがって、金属を原子状態でポリマー中に分散できれば、20 nm前後の径を持つ高活性なNSを調製できると考えた(Fig. 13(b))。

そこで考案したのが、高分子金属錯体の利用である。Kannariらは、オキシンをホルムアルデヒドで重縮合しポリマーを調製し、そこにコバルトを中心金属とするキレート形成させた高分子錯体を合成した(Fig. 14)。この錯体を炭素化したところ、予想よりは大きな30 nm程度の直径ではあったが、均一なNS

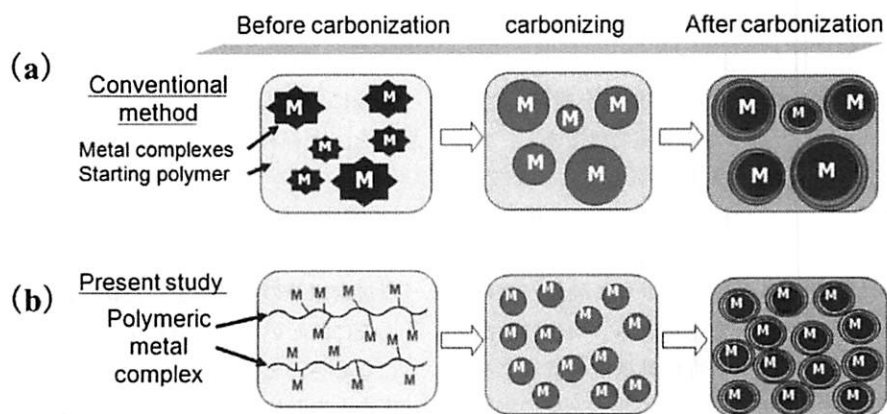


Fig. 13 Schematic diagrams of the structural changes occurring during carbonization. Reprinted by permission from ref. 57. Copyright 2012 Elsevier.

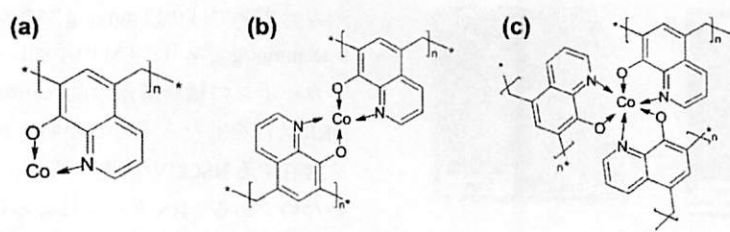


Fig. 14 Chemical structures of cobalt-coordinated oxine-formaldehyde resins. (a) 1ORF(Co), (b) 2ORF(Co), and (c) 3ORF(Co). Reprinted by permission from ref. 57. Copyright 2012 Elsevier.

が生成し、従来法で調製したNSCCよりも高いORR活性が観測された⁵⁷⁾。瀧上らは、この考え方を多数の金属配位サイトを有するフミン酸に適用し、高活性なカーボンアロイ触媒を調製している。しかし、フミン酸系の試料では、NSは生成していない。NSCCとは異なる活性機構を有するカーボンアロイ触媒が、この場合得られた可能性が高い。

カーボン材料が反応速度論的な物質であることは、すでに述べた。この点に着目して、触媒以外の方法で反応過程を変える検討も行っている。Maieらは、500℃で処理したNSCC原料をボールミルで粉砕処理し、それを炭素化することで、ORR活性を向上させることに成功した⁵⁸⁾。フェノール樹脂と金属フタロシアニンの分解温度が、この処理により接近し、その結果、NSCC中の窒素量が増加したことを、活性向上の理由としている。しかしORR活性が窒素原子そのものに起因するのか、あるいは窒素が近傍の炭素構造に乱れをもたらすことによるのかは、明らかではない。

炭素前駆体への界面への導入が、得られるカーボン中の物質移動、あるいは内部応力の発生に影響することが考えられ、これが炭素化過程を変化させる手法となる可能性がある。Kobayashiらは、ポリビニルピリジンのコバルト錯体(PVP-Co)をカーボンブラック(Ketjen Black)に被覆し、熱処理したものが、PVP-Co単独で炭素化したものよりも、高いORR活性を示すことを報告した⁵⁹⁾。また真家らは、NSCC前駆体への酸化黒鉛の導入が、得られたカーボンのORR活性を向上させることを見いだした。詳細は本特集号に掲載されている論文をご覧ください。

日清紡と群馬大学は、これまでのカーボンアロイ触媒に関する研究成果を基に、実用に耐える触媒の開発を行っている。最近、我々は高性能カーボンアロイカソード触媒を開発した。Fig. 15は、それをカソードとした単セルの発電特性である。カソード触媒担持量を1.0 mg/cm²、酸化剤を空気とすることで、最大出力600 mW/cm²を得た。この値は、従来の空気を酸化剤とした従来の非白金触媒に比べると、驚異的なものである。このような高い出力密度は、我々のカーボンアロイ触媒が高いORR活性を有するため実現されたと考えられる。つまり、高いORR活性を有する触媒の利用は、物質移動抵抗の低減に有効な触媒層の薄層化を可能にし、結果として高出力密度の実現をもたらすのである。

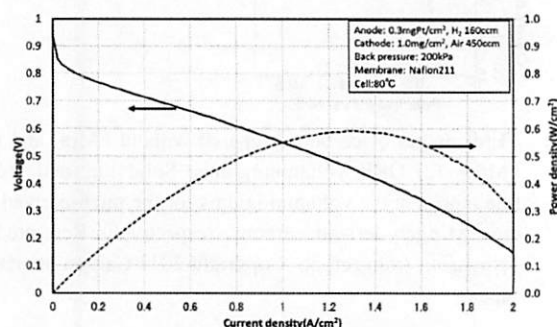


Fig. 15 Polarization curves of the latest carbon alloy catalyst obtained for H₂/air condition.

5. おわりに

カーボンアロイ触媒発見の経緯、その後の一連の開発状況を紹介した。特に、活性点の解明と高性能化の手法について、詳細に説明した。燃料電池は、家庭用燃料電池（エネファーム）などを含め、すでに実用に供されている。しかし、冒頭で述べたように、非白金系触媒の開発の成否は、燃料電池の今後の展開を左右しかねないほどに重要である。非白金系触媒の最有力候補ともいえるカーボンアロイ触媒の性能は、ここ15年ほどの間に格段に向上して白金触媒に迫りつつある。カーボン構造の解明などにより、特に、この1~2年で急激な性能向上が見られている。残された最大の課題は耐久性である。大谷杉郎先生、大谷朝男先生と受け継がれ、群馬大学に蓄積されてきたカーボンに関する知識・技術を駆使して、何としても我々のグループの手で実用化を達成したいとの思いを日々強くしている。

最後に、炭素材料研究において、念頭に置いている筆者の思いを、大谷杉郎先生の著書の一節で代言し、終わりとしたい⁵⁶⁾。

「有機物から炭を作る」ということは、このような物質から炭素以外の元素を除いて、炭素だけの、そして希望するような炭素原子の並び方をした物質に変えてゆくことである。そんなに難しいことを言わずとも、有機物を焼きさすれば炭になるさ、と言われそうである。確かにその通りであるが、工夫もなしに焼いたのではどんな炭ができるかは出たところまでである。これでは「炭ができてしまった」のであって、「炭をつくった」ことにはなりそうにない。

文献

- 1) 田村英雄監修, 固体高分子形燃料電池のすべて (内田裕之, 池田宏之助, 岩倉千秋, 高須芳雄編) (2003) pp. 239-261, エス・ティー・エス.
- 2) 湯浅 真, 燃料電池の基礎1: 燃料電池とは何か? (2005) pp. 24-33, 工学研究社.
- 3) 独立行政法人国立環境研究所「日本の温室効果ガス排出量データ (1990-2012年度速報値)」.
- 4) 産業競争力懇談会2008年度テーマ報告「燃料電池自動車・水素供給インフラ整備普及プロジェクト」(2009).
- 5) 経済産業省「水素・燃料電池戦略ロードマップ」(2014).
- 6) F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefevre, R. Chenitz, J. P. Dodelet, G. Wu, H. T. Chung, C. M. Johnston and P. Zelenay, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 114.
- 7) E. Higuchi, K. Miyata, T. Takase and H. Inoue, *J. Power Sources* **196** (2011) 1730-1737.
- 8) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3750-3756.
- 9) T. Asaoka, K. Hiroshima and Y. Morimoto, *R&D Rev. Toyota CRDL* **40** (2005) 33-39.
- 10) T. Ichiya, N. Koiwa, A. Ohma, S. Tada, K. Fushinobu and K. Okazaki, *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **14** (2010) 110-122.
- 11) R. Adzic, Annual Merit Review and Peer Evaluation Report Project #FC-09 (2010), pp. 371-375.
- 12) H. Behret, *Electrochim. Acta* **20** (1975) 111-117.
- 13) D. Susac, L. Zhu, M. Teo, A. Sode, K. C. Wong, P. C. Wong, R. R. Parsons, D. Bizzotto, K. A. R. Mitchell and S. A. Campbell, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 18715-18723.
- 14) E. Vayner, R. A. Sidik, A. B. Anderson and B. N. Popov, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 10508-10513.
- 15) Y. Feng, T. He and N. Alonso-Vante, *Chem. Mater.* **20** (2008) 26-28.
- 16) K. Lee, L. Zhang and J. Zhang, *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 1704-1708.
- 17) Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) B664-B669.
- 18) J. Y. Kim, T. Oh, Y. Shin, J. Bonnett and K. S. Weil, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 4557-4564.
- 19) J. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 2492-2497.
- 20) K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3479-3485.
- 21) F. Charretre, F. Jaouen, S. Ruggeri and J. P. Dodelet, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 2925-2938.
- 22) H. Jahnke, M. Shonbor and G. Zimmermann, *Top. Curr. Chem.* **61** (1976) 133-181.
- 23) D. A. Scherson, A. A. Tanaka, S. L. Gupta, D. Tryk, C. Fierro, R. Holze, E. B. Yeager and R. P. Lattimer, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 1247-1258.
- 24) F. Jaouen, S. Marcotte, J. P. Dodelet and G. Lindbergh, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1376-1386.
- 25) M. Bron, S. Fiechter, P. Bogdanoff and H. Tributch, *Fuel Cells* **2** (2003) 137-142.
- 26) J. Maruyama and I. Abe, *Chem. Mater.* **17** (2005) 4660-4667.
- 27) P. M. Matter, L. Zhang and U. S. Ozkan, *J. Catal.* **239** (2006) 83-96.
- 28) S. Maldonado and K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 4707-4716.
- 29) R. Jasinski, *Nature* **201** (1964) 1212-1213.
- 30) J. Ozaki, M. Mitsui and Y. Nishiyama, *TANSO* **1994** [No.165] 268-274 [in Japanese].
- 31) F. P. Bundy, *J. Geophys. Res.* **85** (1980) 6930-6936.
- 32) カーボン用語辞典 (炭素材料学会カーボン用語辞典編集委員会編) (2000), p. 41, アグネ承風社.
- 33) Y. Tanabe and E. Yasuda, *Carbon* **38** (2000) 329-334.
- 34) M. Kawaguchi, *TANSO* **2007** [No.227] 107-114 [in Japanese].
- 35) M. Kawaguchi and T. Kawashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1133-1134.
- 36) J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura and A. Oya, *Carbon* **44** (2006) 3358-3361.
- 37) J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara and A. Oya, *Carbon* **45** (2007) 1847-1853.
- 38) J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura, C. Ida, A. Oya, B. B. Bokhonov, M. A. Korchagin and M. Sakashita, *TANSO* **2007** [No.228] 153-157 [in Japanese].
- 39) J. Ozaki and S. Tanifuji, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 1864-1871.
- 40) H. Fujimoto and M. Shiraishi, *TANSO* **1999** [No.187] 83-87 [in Japanese].
- 41) 成塚久美, 尾崎純一, 第40回炭素材料学会年会, 京都, 2013.12.3-5, 1A09.
- 42) M. Lefevre, J. P. Dodelet and P. J. Bertrand, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 16718-16724.
- 43) K. P. Gong, F. Du, Z. H. Xia, M. Durstock and L. M. Dai, *Science* **323** (2009) 760-764.
- 44) T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki and S. Miyata, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 8933-8937.
- 45) M. Ladouceur, G. Lalande, D. Guay, J. P. Dodelet, L. Dignard-Bailey, M. L. Trudeau and R. Schulz, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 1974-1981.
- 46) G. Lalande, D. Guay, J. P. Dodelet, S. A. Majetich and M. E. McHenry, *Chem. Mater.* **9** (1997) 784-790.
- 47) R. Cote, G. Lalande, D. Guay, J. P. Dodelet and G. Denes, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2411-2418.
- 48) G. Lalande, R. Cote, D. Guay, J. P. Dodelet, L. T. Weng and P. Bertrand, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1379-1388.
- 49) M. Bron, J. Radnik, M. Fieber-Erdmann, P. Bogdanoff and S. Fiechter, *Electroanal. Chem.* **535** (2002) 113-119.
- 50) L. D. Bailey, M. L. Trudeau, A. Joly, R. Schulz, G. Lalande, D. Guay and J. P. Dodelet, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 3203-3209.
- 51) M. Lefevre and J. P. Dodelet, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 2749-2760.
- 52) J. Ozaki, K. Nozawa and A. Oya, *Chem. Lett.* **7** (1998) 573-574.
- 53) K. Kinoshita, Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties, Wiley (1988) Chap. 6, New York.
- 54) J. Ozaki, S. Kusadokoro, T. Maie, N. Kannari, Carbon 2013, Rio de Janeiro, Brazil, 2013.7.14-19. 391.
- 55) 大谷杉郎, 炭の科学とその世界 (1976) p. 98, 横川書房.
- 56) N. Kannari and J. Ozaki, *TANSO* **2011** [No.248] 102-104 [in Japanese].
- 57) N. Kannari and J. Ozaki, *Carbon* **50** (2012) 2941-2952.
- 58) T. Maie, T. Moteki, N. Kannari and J. Ozaki, Carbon 2013, Rio de Janeiro, Brazil, 2013.7.14-19. 398.
- 59) R. Kobayashi and J. Ozaki, *Chem. Lett.* **38** (2009) 396-397.