

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名 「電気化学エネルギー変換の擬似三次元界面設計」

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

太田 健一郎(横浜国立大学大学院工学研究院 教授)

主たる共同研究者

出来 成人 (神戸大学工学部 教授)

桑畑 進 (大阪大学大学院工学研究科 教授)

3. 研究内容及び成果

“電気化学エネルギー変換システム”は、エネルギー変換効率が極めて高く、環境負荷が小さい。熱機関によるエネルギー変換では、カルノー効率が変換の上限を与えるのに対し、電気化学的エネルギー変換では低い温度でも高効率が得られる。特に固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC)は、出力密度が高く、低温作動が可能のため、移動用電源や小型分散用電源として活発な研究開発が行われている。水素を燃料とする PEFC の理論効率は室温で 83%と非常に高い、しかし、理論起電力は 1.18V(80°C)であるが、実際の電圧は大きく低下する。電圧降下の中でも、カソード(酸素極)における過電圧による割合が最も大きい。本プロジェクトでは、このカソード過電圧を減少させ PEFC をより理論効率に近い状態で運転させることを目的とした。

PEFC のカソードでは酸素還元反応が起こり、水が生成する。したがって、まず電極/電解質界面に反応物である酸素ガスの供給が必要である。電極/電解質/ガスの界面を三相界面と呼ぶ。カソードの三相界面では、電子伝導・イオン伝導・酸素ガスの供給及び生成水の排出のネットワークが有機的に構造化されることが必須である。すなわち、本質的に電極/電解質界面の二次元反応である電気化学反応を、擬似的に三次元界面として設計することが必要となる。本プロジェクトではカソードの飛躍的な性能向上のため、①高い酸素還元触媒能を持つ新規電極材料の開発、②擬似三次元界面の構築 (a)触媒の微細化と電解質膜へのミクロスケールの配置 (b)光還元析出法による擬似三次元界面形成、③擬似三次元界面の総合的な評価を行ってきた。

(1) 高い酸素還元触媒能を持つ新規電極材料の開発

次のような多角的な観点から、酸素還元触媒の探索を行ってきた。すなわち、(1)現在触媒として用いられている白金について、白金表面の時間変化が酸素還元反応に及ぼす影響、(2)白金の粒子数と酸素還元触媒能の相関、(3)新規炭素材料の触媒担体としての検討、(4)遷移金属酸化物と白金の相互作用が酸素還元触媒能に及ぼす影響、(5)非白金系として遷移金属化合物の探索である。(1)に関して、従来詳細に検討されていない触媒表面の時間変化と酸素還元反応の相関を調べ、電位域による吸着形式の変化や吸着速度定数の測定を行い、触媒能の評価として

時間因子も考慮すべきことを提言した。(2)に関して、2次元平面の白金アイランドでは、約2100個の白金原子が集合したとき、平滑白金と同程度の触媒能を持つことを明らかにした。(3)に関して、新規炭素材料である気相成長炭素繊維(VGCF)が機械処理を行うことにより、白金触媒担体として活用できることを明らかにした。(4)に関して、白金触媒能のさらなる高活性化を狙い酸化タングステン、酸化イリジウム、酸化スズなど遷移金属酸化物との相互作用を利用した。特に酸化イリジウム被覆白金電極や酸化スズを担体とした白金触媒では、白金を超える触媒活性を示すことを明らかにした。これは、白金の酸素還元能を向上させる触媒設計の新たな指針を与える可能性がある。

ここでは従来とは異なる全く新しい独自のアイデアで行った試みである(5)について述べる。本プロジェクトでは、白金と同程度の安定性と触媒能を持つ非白金系材料の探索及び開発を試みた。当初、炭化物を中心に探索していたが、全て酸性電解質中で不安定であり、触媒能を評価することすら不可能であった。しかし、スパッタ法を駆使し、タングステンカーバイドにタンタルを添加することにより、安定性を、さらに、タンタルの添加量により、酸素還元触媒能を持たせることを可能とした。次いで、タンタルオキシナイトライド(TaON)が酸素還元触媒能を持つことを世界で初めて見出した。続いて、現段階で最も高活性な酸化ジルコニウムを見出した。特に、金と共存させた酸化ジルコニウムの活性は高く、本プロジェクトの目標電圧に肉薄する性能を示している。また、同時にジルコニウムオキシナイトライド(ZrON)、タンタルナイトライド(TaN)、ジルコニウムナイトライド(ZrN)、酸化ジルコニウム(ZrO_{2-x})、酸化チタン(TiO_{2-x})、カーボンナイトライド(CN)などが、酸性電解質中で安定に存在し、かつ酸素還元触媒能を持つことを次々と明らかにしてきた。

(2) 擬似三次元界面の構築

(a) 触媒の微細化と電解質膜へのミクロスケールの配置

擬似三次元界面作製のためには、触媒を電解質膜へ高分散させることが必要である。そこで、まず、白金ナノ粒子を、代表的な導電性高分子であるポリピロール(PPy)に高分散させることを試みた。酸化剤として塩化白金酸(H_2PtCl_6)を用いて、重合の進行とPtイオンの還元を同時に進行させ、白金ナノ粒子をポリピロール中に析出させた。作製したPt/PPyコンポジット触媒は粒子径が50 nmから数百 nmのポリピロールが集合体となって合成されていることがわかった。この集合体の大きさはピロールモノマーの添加量によって制御できる。さらに、ポリピロール中に約2 nmの白金ナノ粒子がほぼ均一に分散していることが確認できた。この析出した白金ナノ粒子の多くは単結晶であり、白金の価数はほぼ0価の金属状態であることが確認できた。以上のことから、一段階で導電性高分子中に白金ナノ粒子を高分散させる手法が確立できたと考えている。

さらに、新しい高分散白金/高分子コンポジットの作製法として、ポリアクリロニトリル(PAN)の熱処理によるグラファイト化を利用した白金の高分散コンポジットの作製に成功した。PANに白金などの触媒錯体を含浸させ不活性雰囲気中で800°Cまで焼成することにより、触媒は平均粒子径1~2 nmの微細で均一なナノ粒子として析出させる新しい手法が確立できつつある。

(b) 光還元析出法による擬似三次元界面形成

全く新しい独自のアイデアである光還元析出法による界面設計を考えた。その基本的な考えは、

導電性高分子を光触媒として利用し、光照射によって高分子粉末表面に白金微粒子を析出させることである。導電性高分子として、ポリピロールとポリアニリンを使用した。次いで、高分子被覆カーボン電極ならびにそれへ白金を光析出させた電極を用いて酸素還元挙動を調べたところ、白金を析出させていない電極は酸素還元電流が観察されないのに対し、白金を析出させた膜では酸素還元電流が観察された。さらに、回転電極により酸素還元触媒能を定量的に評価したところ、本手法を用いて $43 \mu\text{g cm}^{-2}$ の白金を析出させた電極の酸素還元特性は、カーボン粉末電極に 100mg cm^{-2} 程度の白金を析出させたものと同程度であった。光析出の場合、白金酸が到達する部分のみに白金が析出するので、結果的にはほぼ全ての白金が三相帯に存在し、触媒として有効に使われていることを示唆している。

(3) 擬似三次元界面の評価

光析出法を利用して、白金触媒が存在する最適箇所を特定することが可能となったので、白金をイオン伝導体(高分子電解質膜)側と電子伝導体(カーボンペーパー)側に析出させ、析出させる側が発電特性に与える影響及び光照射時間の影響を調べた。その結果、電解質膜側に光照射し、白金を析出させたセルの方が、発電特性がはるかに優れていることを明らかにした。触媒層の場所はイオン伝導と電子伝導の兼ね合い、さらに反応物の供給と生成物の除去の兼ね合いで最適化が決定されると考えられるが、一般に電子伝導よりもイオン伝導の方が抵抗が大きく、その影響を受けやすい。また、酸素還元反応では反応物である酸素が触媒表面まで拡散する必要がある。これら全ての兼ね合いにより、触媒層はイオン伝導体である電解質側に存在する方が電池の抵抗成分を軽減させることになり、発電特性を向上させたものと考えられる。本手法を用いることにより、擬似三次元界面の設計指針として、触媒層とイオン伝導体および電子伝導体の配置の最適化に関する情報を得ることが可能となった。

いずれのテーマに対しても、独自のアイデアで問題解決に取り組んだ。その結果、触媒設計の新たな開発指針の提案、全く新しい非白金触媒材料の開発、新規触媒高分散手法の確立、擬似三次元界面の制御手法など独自性が高く、今後の展開が期待できる研究成果を得ることができた。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

発表論文数は国内11編、海外28編、小計39編、口頭発表数は国内65件、海外38件、小計103件、特許出願件数は国内10件、海外2件と十分な件数であるが、国内申請に比し、海外への出願が少ないようだ。

地球温暖化抑止は現代の人類に与えられた至上の命題である。究極的には自然エネルギーで水素を作り供給する時代を迎えねばならない。来るべき水素エネルギー社会の中で、燃料電池はエネルギー変換システムの中核に位置づけられており、大きな期待が掛けられている。化学エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する“電気化学エネルギー変換システム”は、エネルギー変換効率が極めて高く、環境負荷が小さい。熱機関によるエネルギー変換では、カルノー効率が変

換の上限を与えるが、電気化学的変換では低い温度でも高い変換効率が得られる。各種燃料電池の中でも、固体高分子型燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC)は、出力密度が高く、低温作動が可能のため、自動車用や家庭用の電源として活発な研究開発が行われている。水を燃料とするPEFCの理論効率は室温で83%と非常に高い値であるが、しかし実際には様々な要因により効率は低下する。PEFCの理論起電力は1.18V(80°C)であるが、しかし実際の電圧は大きく低下する。電圧降下の中でもカソード(酸素極)における過電圧による割合が最も大きい。即ち燃料電池のカソードで起こる酸素還元反応の活性の低さが燃料電池の効率を低下させる最大の原因となっている。本研究は「電気化学エネルギー変換の擬似三次元界面設計」と題し、このカソード過電圧を減少させ、PEFCを、より理論効率に近い状態で運転させることを研究の主目的とした。

PEFCのカソードでは、酸素還元反応が起こり、水が生成される。従って、まず電極/電解質界面に反応物である酸素ガスの供給が確保されねばならない。電極/電解質/ガスの界面を三相界面と呼ぶが、カソードの三相界面では、電子伝導・イオン伝導・酸素ガスの供給及び生成水の排出のネットワークが有機的に機能することが必須の条件である。即ち、本質的に電極/電解質の界面における二次元反応である電気化学反応を、擬似的に三次元界面として設計することが必要となる。本研究では、カソード性能の格段の向上を目指し、①高い酸素還元触媒能を持つ新規電極材料の開発、②擬似三次元界面の構築、(a)触媒の微細化と電解質膜へのミクロスケールの配置、(b)光還元析出法による擬似三次元界面の形成、③擬似三次元界面の総合的評価を行った。

酸素還元反応の活性を高めるためには、まず高活性触媒の開発が重要である。ここでは、以下のような観点に立って酸素還元触媒の探索が行われた。即ち、(1)現在触媒として多用されている白金について、白金表面の時間変化が酸素還元反応に及ぼす影響、(2)白金の粒子数と酸素還元触媒能の相関、(3)カーボン担体の科学的性質が白金の酸素還元触媒能に及ぼす影響、(4)遷移金属酸化物と白金の相互作用が酸素還元触媒能に及ぼす影響、(5)非白金系として遷移金属化合物の探索、である。ここでは特に全く新しいアプローチと自負する(5)について述べる。

現在、100kWの燃料電池車には触媒として約100gの白金が使用される。2002年の世界の白金資源量は28,000トンを過ぎないので、これを全て使っても約3億台分しかない。2002年の世界の自動車保有台数は8.15億台であり、既に全ての自動車に白金を触媒として用いることは不可能である。しかし、白金や白金合金以外の触媒としては遷移金属錯体が研究されているに過ぎず、早晩、PEFC本格普及の阻害要因として問題になることは明らかである。本研究グループは白金と同程度の安定性と触媒能を持つ非白金系材料の探索及び開発を行った。その結果、タンタルを添加したタングステンカーバイド(WC+Ta)、タンタルオキシナイトライド(TaON)、ジルコニウムオキシナイトライド(ZrON)、タンタルナイトライド(TaN)、ジルコニウムナイトライド(ZrN)、酸化ジルコニウム(ZrO_x)、酸化チタン(TiO₂)などが酸性電解質中で安定に存在し、かつ酸素還元触媒能を持つことを初めて見出した。中でも遷移金属オキシナイトライド系が酸素還元触媒能を持つことを世界で初めて見出した。この発見は新しい非白金系触媒の先駆けとなる発見である。この発見に続き4、5族の遷移金属窒化物・酸化物が酸性電解質中で高い安定性と酸素還元触媒能を持つことを見出している。特に酸化ジルコニウムが良い性能を示している。これらの成果は世界に誇るべき大きな成果として

特記される。あとは実用化に向けて注力して欲しい。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究チームは、①高い酸素還元触媒能を持つ新規電極材料の開発、②擬似三次元界面の構築と評価、を目指し世界に冠たる成果を挙げてきた。特に資源量に限りのある白金触媒に代わる遷移金属オキシナイトライド系が酸素還元触媒能を持つことを世界で初めて発見したこと、また酸化ジルコニウムが良い性能を持つことを見出したことなど世界に誇れる成果である。多年にわたる研究の積み重ねが、いよいよ世界をリードする成果を生み始めたことは、このCRESTによる研究投資が果実を生み始めたことを示すもので大いに誇ってよいだろう。

各サブグループ間の密なる協力体制が大きく成果に貢献したようだ。

4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

①カナダ水素協会賞 太田健一郎 (2004年9月)

②Poster Presentation Award, Hiroaki Nakano (Osaka Univ.), The 5th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry (Jan. 2005)