

平成 21 年度 成果報告書
09008052-0 (契約管理番号)

平成 21 年度 エコイノベーション推進事業
「レアメタル代替材料となる燃料電池用の炭素触媒の探索研究」

調査委託成果報告書（公開用）

平成 22 年 2 月
独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構

委託先 国立大学法人信州大学

本報告書の著作権は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構にあります。
本報告書の一部又は全部を引用する場合、独立行政法人新エネルギー・産業技術開発機構 研究開発推進部 エコイノベーション担当の許可を受けてください。

TEL 044-520-5173 FAX 044-520-5177

目 次

1	探索研究要約	3
1. 1	和文要約	3
1. 2	英文要約	5
2	調査の目的と概要	7
2. 1	探索研究項目	8
2. 2	探索研究方法	9
2. 3	探索研究実施スケジュール	10
2. 4	探索研究体制	10
3	シルク活性炭触媒の構造制御と酸素還元活性の向上	11
3. 1	シルク活性炭の作製	11
3. 2	シルク活性炭の分析	11
3. 3	シルク活性炭の細孔構造の最適化	14
3. 4	シルク活性炭触媒の窒素種の制御と活性条件の明確化	23
3. 5	シルク活性炭を白金触媒の担体として利用する可能性の検討	29
3. 6	酸性水溶液中における新規合成シルク活性炭の酸素還元活性の評価	30
4	シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池の高性能化	32
4. 1	触媒量がカソード性能に及ぼす影響	32
4. 2	イオン伝導体がカソード性能に及ぼす影響	33
4. 3	触媒量がカソード性能に及ぼす影響	33
4. 4	炭化温度がカソード性能に与える影響	34
4. 5	賦活水蒸気濃度がカソード性能に及ぼす影響	35
4. 6	炭化の昇温速度がカソード性能に及ぼす影響	35
4. 7	炭化の昇温速度と温度がカソード性能に及ぼす影響	36
5	特許調査・市場性調査	38
5. 1	特許調査	38
5. 2	市場性調査	43
6	結言	48

1 探索研究要約

1. 1 和文要約

世界的な地球環境問題への対応として、燃料電池は高効率で省エネルギーな発電システムとして本格的普及が待たれている。しかし、現在の燃料電池の電極触媒に欠かせない“白金”はいわゆるレアメタルであり、資源量が少なく高コストなため、その代替触媒の開発が求められている。白金代替カソードは古くから研究されているが、多くは性能が不十分で、特に金属が含まれるものは作動する環境の pH が低いと金属が溶解するなど、安定性に問題がある。近年では、活性と耐食性に優れた触媒として金属酸化物系触媒や窒素含有炭素触媒の報告があるが、未だ実用化レベルには至っていない。このような状況を踏まえ、本研究では、固体高分子形燃料電池のカソード用の炭素触媒の開発を目的とし、シルクを原料として金属種を一切含まない活性炭の探索を行った。

シルク活性炭は、シルク表面のセリシンを取り除いた後のフィブロインを原料として作製した。一次炭化の昇温速度、二次炭化の最高温度を変え、その影響を評価した。窒素雰囲気下で TG 分析を行ったところ、昇温速度の高い試料の重量減少速度が高く、また、最終的な重量減少が小さかった。電子顕微鏡による観察から、昇温速度が高い方が最終的な形状の細かい炭素が得られたことがわかった。

窒素吸着等温線測定とその解析からカーボンシルク活性炭は、ミクロ孔が発達した細孔体であることが明らかとなった。また炭化温度が高い試料ではミクロ孔が減少し、メソ孔が増加することが示された。炭化温度の低い試料では平均細孔径が小さく、分子に対して非常に強い分子ポテンシャル場が形成されていると考えられる。炭化温度の差異により、単純な比表面積の変化だけではなく、平均細孔径の変化、メソ孔の付与など、ナノ空間の異なる試料が得られることが明らかとなった。カーボンシルク活性炭のナノ空間と触媒活性の相関を明らかにすることが今後の課題としてあげられる。このナノ空間の分子場と燃料電池用触媒の触媒活性との相関が明らかになれば、カーボン系触媒研究の発展が期待できる。

シルク活性炭の酸素還元挙動をボルタモグラムにより測定した。賦活時間の違いによる酸素還元開始電位の違いは顕著ではなかった。また、その値は、本研究開始時よりもわずかに低かった。今後、残存不純物量、比表面積、細孔構造などの物性値の詳細な検討が必要である。さらに、シルク活性炭の低担持白金試料の担体としての検討を行ったところ、酸素還元開始電位は通常のカーボンブラック担体と比べて高く、その有効性が明らかになった。

シルク活性炭をカソード触媒に用いた燃料電池を作製し、電極構造の違いによる性能の評価を行った。一般的な燃料電池のカソード触媒層と異なり、シルク活性炭触媒は活性が低いが安価な触媒である事を考慮し、白金の場合と異なる設計を行う必要がある。触媒とイオン伝導体の混合比、触媒塗布量などをパラメータとして、電極構造の最適化を行ったところ、測定温度 80℃、常圧において約 70 mWcm⁻² の出力密度が得られた。これは本研究開始前の同条件における出力より 2 割程度向上している。本研究で作製したシルク活性炭の中で最も高い性能を示

したのは、昇温速度が 1℃、二次炭化温度が 1000℃で作製した触媒であった。これは通常の活性炭よりも炭化温度の高い条件であり、シルクを原料とした活性炭特有の反応サイトが酸素還元活性に影響を与えている可能性が示唆された。今後、触媒作製条件、電極構造の最適化を進めていくことでレアメタル代替材料となる燃料電池用の炭素触媒として期待できることが明らかとなった。

1. 2 英文要約

Climate change is one of the most important issues that human being is facing. Development of highly efficient energy system is necessary, and polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is one of the key technologies. However, in most PEFCs, platinum (Pt), which is a rare metal, is used for the electrode catalyst. Since Pt is a metal of low abundance and high cost, alternative catalyst is required to put PEFCs to practical use.

Many non-Pt catalysts have been investigated. However, much of them exhibit low oxygen reduction reaction (ORR) activity, or low durability. Furthermore, metal containing catalysts dissolve in a low pH environment. In recent years, metal oxides and nitrogen containing carbon are reported as novel catalysts which exhibit high activity and durability, but they are not yet ready for practical use. Therefore, in this study, silk-derived activated carbon (SAC) was investigated as a metal free activated carbon catalyst for cathode of PEFC.

SAC was prepared using silk fibroin as a starting material after removing sericin from the silk fiber. Temperature rate during the primary carbonization, and maximum temperature during the secondary carbonization were varied and the obtained SAC was evaluated. Comparing thermogravimetric (TG) analysis, SAC prepared at higher temperature rate showed faster weight change and smaller total weight loss. From the scanning electron microscope (SEM) images, the particle size of the sample prepared by high temperature rate was smaller.

From the nitrogen adsorption isotherm analysis, it was revealed that SAC exhibit large volume of micropores. Decrease in micropores and increase in mesopores were observed for SAC prepared at high carbonization temperature. The average pore size of SAC prepared at low carbonization temperature was small, which indicates formation of strong molecular potential field. By changing the carbonization temperature, characteristics of nano-space changed, such as average pore size and mesopore fraction. Development of highly active carbon catalysts is expected by further investigations.

Catalytic activity toward ORR was measured by linear-sweep voltammograms. The onset potentials for ORR showed little dependence to the steam activation time, and its value was slightly lower than those before this study. Further investigation on impurities, relative surface area, and properties of microstructure are necessary. SCA as a support material for Pt was also investigated. The onset potential for ORR was higher than carbon black indicating the validity of SCA as support material.

Membrane electrode assembly was prepared, and the relationship between the electrode microstructure and the performance was evaluated. Since SCA is a catalyst of lower activity but is less expensive than Pt, different design from a general electrode should be optimum. By varying parameters such as amount of catalyst and mixing ratio of catalyst and ionomer, the microstructure of the electrode was optimized. The maximum power density was 70 mWcm^{-2} at 80°C under ambient pressure, which was 20% higher than the value obtained before the investigation. The highest performance was

obtained when the maximum temperature during carbonization was 1000 °C. This temperature is higher than the carbonization of usual active carbon, which indicates an existence of a unique active site. Further investigation would make SCA a promising material for an alternative of rare metal catalyst for PEFCs.

2 調査の目的と概要

我が国では、世界的な地球温暖化への対応の取り組みの中、2008 年 5 月に“温暖化ガス排出削減の長期目標を現状比で 2050 年までに 60-80%削減する方針を固め”、更に 2009 年 6 月に政府により、“2020 年の温室効果ガス削減の中期目標を、「真水」分で 1990 年比で -8%(2005 年比で-15%)とする”と発表した。この目標の実現のため、2009 年 6 月、2050 年の目標として「60～80%削減」を明記した“低炭素社会法最終案”が固まり、国を挙げた地球温暖化対策を継続している所である。

燃料電池においても、家庭用発電や自動車用電源として本格的普及が待たれており、その実用化に向け研究開発が盛んに行われている。しかしながら、燃料電池に欠かせない触媒は“白金”いわばレアメタルであり、“1000 万台の燃料電池車を作ると世界中の白金を使っても足りない”という試算も出ており、このため白金代替触媒の開発が強く求められている。

このような中、経済産業省では 2009 年 7 月に“レアメタル確保戦略”を発表し、海外資源確保、リサイクル、代替材料開発、備蓄の 4 つの施策を柱とするレアメタルの安定供給確保対策を打ち出している。特に、代替材料開発は、“ナノテクノロジー等我が国の先進的技術による進展が期待される場所であり、我が国科学技術の叡智を結集して取り組んで行かなければならない”とされており、大きな期待がされている。

さて、白金代替カソード触媒は古くから研究されており、炭化物・ケイ化物・窒化物・酸化物など種々の化合物が報告されているが、これらの触媒の多くは酸素還元触媒活性あるいは耐食性が十分ではなく、白金触媒を代替できるほどの性能は発揮されていない。特に、金属を含む非白金カソードは、作動する環境の pH が低い場合金属が溶解するなど、安定性に問題がある。

近年では、活性と耐食性に優れた触媒として金属酸化物系 (TaO_xN_y , $\text{Ta}_x\text{CN}_y\text{O}_z$, ZrO_x , TiO_x , IrO_2 , $\text{Ir}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$) 触媒と窒素含有炭素触媒の報告があるが、高価な IrO_2 系触媒以外は導電性が低いという課題を抱えている。一方、カーボンアロイと呼ばれる金属錯体を原料に用いた窒素含有炭素や「ナノシェル構造」を有する活性炭が酸素還元触媒として高活性を示すことが報告されたが、原料の金属錯体に由来する金属が触媒中に含まれ、完全に金属フリーとはなっておらず、反応場を汚染する可能性がある。

このような状況を踏まえ、本研究では、非白金カソード触媒として金属種を一切含まない活性炭の開発を目的とする。

2. 1 探索研究項目

提案者らは、これまでに産業廃棄物である屑絹を原料として用い、シルク由来活性炭（以下、シルク活性炭）を作製し、これを電極として用いた際に、高い酸素還元開始電位（0.84 V vs. RHE, 0.5 M H₂SO₄）を示すことを明らかにしている。これは、金属を一切含まない活性炭としては文献に出ている炭素系触媒で最も高い活性値である。

また、このシルク活性炭をカソードに用いて PEFC の MEA（電解質膜・電極接合体）を作製したところ、カソード触媒として高い活性を示すことを明らかにしている。現段階では、出力密度は十分に高いとは言えないが、触媒層構造の最適化により高性能化を行う事ができる可能性を秘めている。

よって、当事業では、シルク活性炭を用いた電極の実用化への可能性を探索する事を目的として、

①シルク活性炭触媒の構造制御と酸素還元活性の向上

②シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池の高性能化

を行い、シルク活性炭カソードを用いた MEA において、高性能発電の可能性の探索を目的とする他、

③白金代替材料の類似技術に関する特許調査・市場性調査

④燃料電池用カーボンシルク委員会の開催

を実施する事により、最新の外部の技術動向の調査と、今後の実用化に向けた研究開発への方針を決める。

本研究で開発するシルク活性炭触媒を実用化することができれば、燃料電池のカソードにおいて白金を用いること無く安価な製造が可能となり、社会的に大きなインパクトを与える。また、酸素還元電極は燃料電池のみならず、工業的に様々な分野で用いられており、例えば酸素陰極方式の食塩電解（省エネルギー電解方式として期待されているが、現在の技術では貴金属触媒を使用）などで用いることが可能となり経済的波及効果は非常に大きい。さらに、その出発原料にもシルク活性炭触媒中にも金属を全く含まないため、反応場を汚さないだけでなく、金属を含まない活性炭触媒の活性発現のメカニズムを明らかにでき、他の非金属触媒の設計にも有用な情報が得られる。

2. 2 探索研究方法

①シルク活性炭触媒の構造制御と酸素還元活性の向上

窒素含有炭素には4種の窒素種が存在する事、活性炭の酸素還元反応活性に関しては、他の研究者らによって、報告がなされており、触媒の活性点は4級窒素種およびその周辺の炭素サイトから構成されとの推測がなされている。

シルクに含まれる窒素（アミノ酸分子に含まれる）は炭化処理（不活性ガス中での加熱）温度にほぼ比例して減少するが、4種の窒素種の減少挙動は異なる。例えば酸素還元に対して最も活性と推定される4級窒素種は、熱に対して最も安定であり、1200℃での加熱でもかなり残存する。また、水蒸気賦活処理でも幾分減少するが、賦活条件により残存窒素の割合を制御できる可能性がある。しかしながら、その制御法は未確立である。

よって、シルクの炭化条件および炭化シルクの賦活条件を調節して、窒素種およびそれらの量を制御し、構造と組成の関係を調べる。これにより、シルク活性炭触媒の活性窒素種と触媒活性に対する他の窒素種の影響を調査し、高活性化条件を明確にする。

また、現在、水蒸気賦活により得られている窒素含有炭素触媒はミクロ孔が多く、メソ孔が少ない。メソ孔の割合を増加させるには、賦活処理方法の吟味が必要であるが十分検討されていない。酸素還元反応に有効な反応場であるメソ孔の割合を増加させ、触媒を高性能化＝大電流化する事を目的とする。

②シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池の高性能化

現状でのシルク活性炭触媒を用いてMEAを作製しての発電実験では、OCVが高いにも関わらず、出力密度は低い値に留まっている。出力密度は酸素ガス圧力や温度が高いほど高くなり、活性炭カソードを用いた発電試験では一定範囲内で触媒量が多いほど出力密度が高い。現在、出力密度が低い値に留まっている理由としては、触媒層構造が最適化されていないためであると考えられるが、律速となっている素過程は明らかになっていない。そこで、触媒層厚さ、空隙率、など構造が違うMEAを作製し、それぞれの場合における律速過程を調べる。

一般的な燃料電池のカソード触媒層は、白金担持炭素を電極触媒として用いているため、白金使用量を削減することに主眼をおいた設計になっている。本研究で用いるシルク活性炭触媒は、白金の場合と当然条件が異なり、シルク活性炭触媒に合わせた設計を行う必要がある。白金よりも活性が低いが安価な触媒である事を考慮すると、膜厚方向に反応場が広がる様な設計が望ましいと考えられる。

よって、触媒量を増やすことによる高性能化を検討する。しかしながら、触媒量の増加により膜厚が増加すると、物質移動過程を阻害する可能性がある。また、イオンおよび電子の伝導パスが長くなることによるオーム損の増加も考慮する必要がある。このような複数の素過程の中でどの過程が律速となるかは構造に依存する。そのため触媒層構造の最適化による発電性能の向上が求められる。実験的解析に基づく指針から最適構造をもつ電極を作製し実験を行い、出力密度の向上を図るとともに、実用化に向けた課題の抽出を行う。

③白金代替材料の類似技術に関する特許調査・市場性調査

白金代替材料に関連する技術において、パテントマップの作成を行い、整理された特許

情報より、他企業が抱える問題点、技術開発動向、研究開発の進行状況の調査を行う。また、市場調査として白金代替材料の開発を先進的に行っている、企業や研究機関の市場動向、市場規模、研究開発の動向の調査を行い、白金代替材料開発の現状を探り、今後、開発時や市場開拓時に課題となる問題の收拾を行う。

④燃料電池用カーボンシルク委員会の開催

事業の終盤に開催する。委員会では、調査終了時に、上記の調査結果を外部アドバイザーからの意見を取り入れ評価・吟味し、成果報告書の作成に向けての討議を実施する。

⑤成果報告書の編集と取りまとめ

当事業の実証内容・調査内容を編集・整理し、成果報告書を取り纏める。

2. 3 探索研究実施スケジュール

調査実施スケジュールを表 2-1 に示す。

表 2-1 調査実施スケジュール（委託期間：平成21年11月16日～平成22年2月26日）

調査項目	21年度			
	11月	12月	1月	2月
①シルク活性炭触媒の構造制御と酸素還元活性の向上	→			
②シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池の高性能化		→		
③白金代替材料の類似技術に関する特許調査・市場性調査	→			
④燃料電池用カーボンシルク委員会の開催				×
⑤成果報告書の編集と取りまとめ				→

※×は委員会の開催日時（平成21年2月15日）

2. 4 探索研究体制

調査実施体制及び実施担当一覧表を以下に示す。

・調査実施体制

【委託先】

国立大学法人 信州大学
 ①シルク活性炭触媒の構造制御と酸素還元活性の向上
 ②シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池の高性能化
 ③白金代替材料の類似技術に関する特許調査・市場性調査
 ④燃料電池用カーボンシルク委員会の開催
 ⑤成果報告書の編集と取りまとめ

【外注先】

外注先 A
 シルク活性炭の製造費

3 シルク活性炭触媒の構造制御と酸素還元活性の向上

3. 1 シルク活性炭の作製

シルク活性炭の作製は以下の手順で行った。

1. 一次炭化

窒素雰囲気下 500℃で 6 時間保持。昇温速度は 1℃/min 及び 10℃/min の 2 つの水準で行った。

2. 粉砕

ボールミル（振動ミル）で 15 分間粉砕後、脱気し、再度 15 分間粉砕を行った。

3. 洗浄

試料を 1M の HCl 水溶液に 60℃で浸漬し、2 時間攪拌後、水洗し、乾燥を行った。原料の洗浄は行わなかった。

4. 二次炭化

窒素雰囲気下所定温度で 3 時間保持。最高炭化温度を 800℃、900℃、1000℃の 3 水準について行った。

5. 賦活

窒素雰囲気下で 850℃まで昇温後、所定水蒸気濃度で 3 時間保持。水蒸気濃度は 20vol% (AC20)で行った。10vol% (AC10) 、30vol% (AC30)について行った。(9HT のみ 3 水準)

3. 2 シルク活性炭の分析

1) 熱分析

昇温速度が 1℃/min 及び 10℃/min のシルク活性炭について、窒素雰囲気下 1000℃までの TG 分析を行った。昇温速度 1℃/min の試料は 10℃/min のものに比べて分解開始時の重量減少速度が低く、また、最終的な重量減少が大きかった。

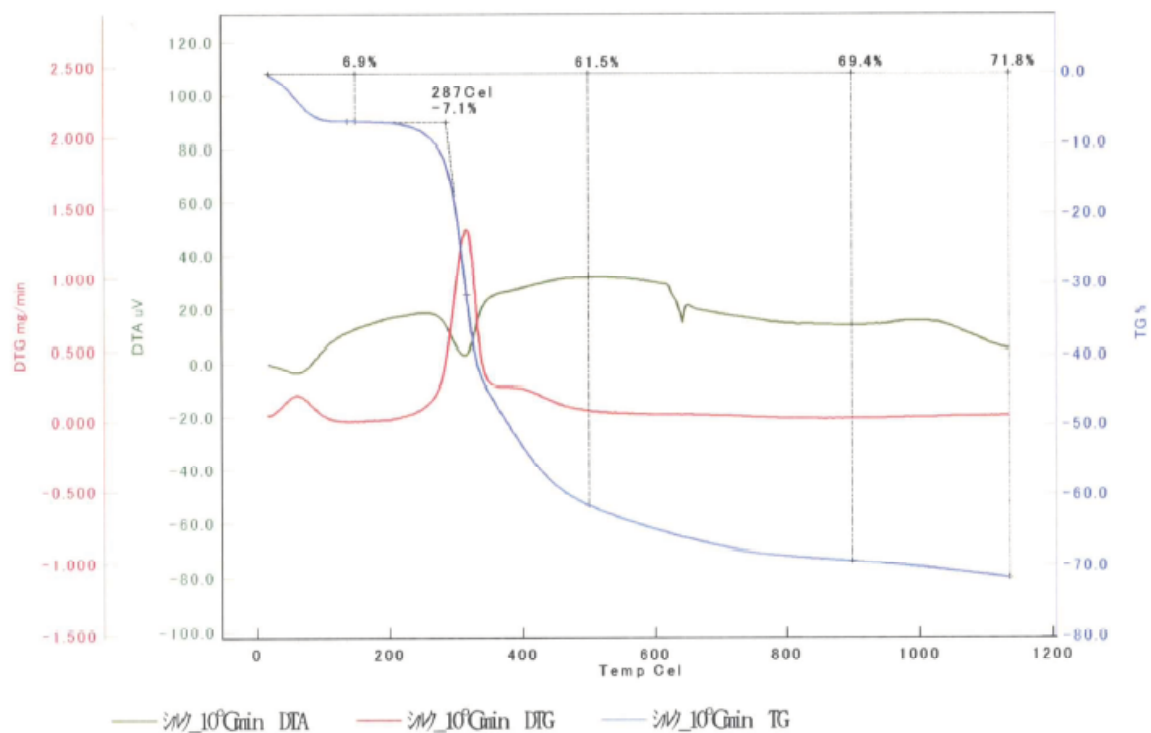


図 3-1 昇温速度 10°C/min で作製したシルク活性炭の熱分析結果

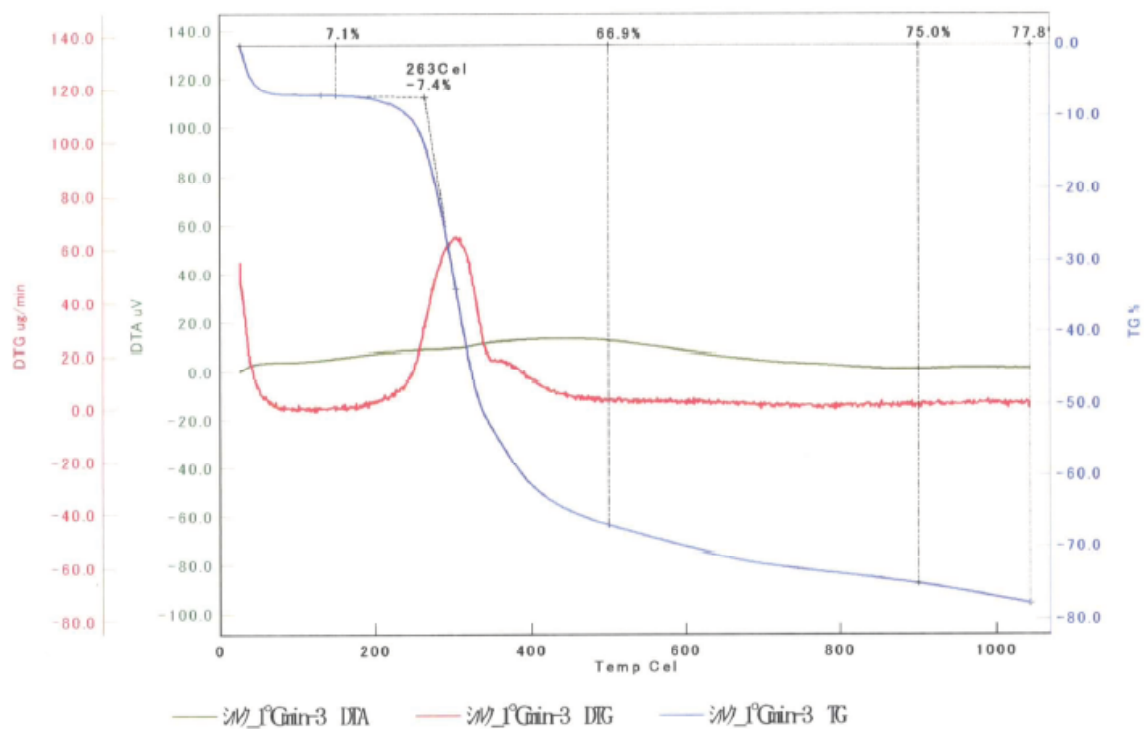


図 3-2 昇温速度 10°C/min で作製したシルク活性炭の熱分析結果

2) 元素分析 (蛍光 X 線)

原料シルクの組成についての傾向を知るために、蛍光 X 線により定性分析を行ったところ、Fe が数十 ppm 含まれていた。

3) 元素分析 (ICP、原子吸光)

原料シルクと焼成試料の定量分析を行ったところ、Fe の濃度が 100ppm 程度含まれていた。

3. 3 シルク活性炭の細孔構造の最適化

(1) はじめに

固体表面は、その表面の有する表面構造、表面化学種、細孔構造等に依存した種々の物性を示す。表面構造と表面化学種に関しては、電子線回折や X 線光電子分光の発展等により、機能性を構造的に理解できるようになった。固体表面から形成される細孔は、触媒活性に大きな影響を与える空間であるが、一般的には表面構造の分析手法は適応できず、細孔表面の分析・解析は困難であった。ところが分子プローブ法とその解析手法の進展により、細孔表面の特異性が次第に明らかにされ、空間の持つ機能性が理解されつつある。ここでは、分子プローブ法によりカーボンシルク活性炭の持つ細孔構造を解析することにより、細孔構造と触媒活性の相関を解明する一助とすることを目的とした。

一般には、表面が凹凸を持つことで比表面積が増加し、活性点が増えるため触媒活性が向上することが認識されている。固体表面の凹凸とは、分子のレベルでみると、細孔として認識される。凹凸と細孔の明確な区別は無いが凹凸の深さが細孔径に対して十分に深くなれば細孔と考えてよい。IUPAC によれば細孔を細孔径の大きさにより 3 種類に分類している。細孔径を w とすると、 $w < 2 \text{ nm}$ がミクロ孔、 $2 < w < 50 \text{ nm}$ メソ孔、 $w > 50 \text{ nm}$ がマクロ孔と分類されている。このうちミクロ孔とメソ孔が、分子やイオンに対して優れた機能を生み出している。このミクロ孔やメソ孔は原子群からなる細孔壁により構成されることから、細孔を原子群がつくる分子間相互作用場としてとらえることで、分子に対するポテンシャル場を決定でき、細孔の機能と可能性を科学的に理解できるようになる。ここでは、まず簡単に細孔の分子ポテンシャル場について触れ、その後、本研究において開発されたカーボンシルク活性炭の分子吸着特性と細孔構造を実験的に明らかにすることにした。

(2) 細孔の分子ポテンシャル場

分子間において電子交換相互作用が働かない場合、分子間距離がおおよそ 0.5 nm 以下の領域では距離とともに指数関数的に増加する電子雲間の反発力が働いている。一方、その距離が 0.5 nm 以上の領域ではその反発力はきわめて小さくなり、代わって引力項である分散力が作用する。この分散力こそが物理吸着を支配する大きな因子となる。分子間力は、この分散力による引力項と、先に述べた分子の電子雲の重なりによる斥力項との和であらわすことができ、近似的に Lennard-Jones (LJ)12-6 ポテンシャルとして表すことができる。

$$U_{ff}(r) = 4\epsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right]$$

ここで ϵ_{ff} と σ_{ff} は、それぞれポテンシャルの井戸の深さに関するパラメータと剛体接触に対

応する距離である。つぎに固体表面と分子の相互作用について考える。固体表面と分子との相互作用は、固体表面の原子と分子との相互作用の総和により求めることができる。本事業で研究開発の対象となる活性炭の細孔構造モデルは、スリット型細孔で表現することができる。活性炭のスリット型細孔モデルとは、2枚のグラファイトが対向した間にできるナノ空間を意味する。グラファイトは、六角網目構造が二次元的に発達した炭素網面が c 軸方向に層間距離 $\Delta = 0.335 \text{ nm}$ で積層した構造である。よって平坦な炭素網面からなる基底面の分子ポテンシャルを c 軸方向に積層し、それらの和を取ったものが全相互作用ポテンシャルとなる。固体表面の原子配列構造は考慮せず、深さ方向の構造的性を考慮した場合の固体表面と分子の相互作用は、Steele により導かれ、次式の Steele の 10-4-3 ポテンシャルとして表すことができる¹⁾。

$$\Phi_{sf}(z) = A \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(z + 0.61\Delta)^3} \right]$$

$$A = 2\pi\epsilon_{sf}\rho_s\sigma_{sf}^2\Delta \quad \sigma_{sf} = \frac{1}{2}(\sigma_{ss} + \sigma_{ff}) \quad \epsilon_{sf} = (\epsilon_{ss}\epsilon_{ff})^{1/2}$$

ここで、 ρ_s はグラファイトの原子密度であり $\rho_s = 114 \text{ atoms}\cdot\text{nm}^{-3}$ 、 z は炭素原子中心からの垂直距離である。この式を用いて計算したグラファイト平面上で窒素分子の受けるポテンシャル場は、図 3-3 となる。図の横軸は固体表面からの距離、縦軸は分子ポテンシャルである。固体表面からの距離が $0.3\sim 1 \text{ nm}$ で分子ポテンシャルが非常に深くなっている。これは、固体表面に分子に対して非常に安定な場が存在していることを示しており、これが固体表面の分子に対する吸着力の起源となる。

次にこのグラファイト平坦表面上の分子ポテンシャルを用いてナノ空間がつくる局所分子ポテンシャルについて考える。前述の通り、活性炭の細孔モデルはグラファイトスリット型空間である。よって活性炭の細孔空間は、Steele の 10-4-3 ポテンシャルを持つ平坦表面が対向したスリット状空間と考えることができる。スリット状細孔空間における分子の受けるポテンシャル場は、細孔壁の原子面間距離を H とすると、両細孔壁からのポテンシャルの重ね合わせとして次式であらわされる。

$$\Phi_{slit}(z) = \Phi_{sf}(z) + \Phi_{sf}(H - z)$$

この式より計算したポテンシャルプロファイルを図 3-4 に示す。ここで、 $\sigma_{sf} = 0.3494 \text{ nm}$ 、 $\epsilon_{sf}/k_b = 53.22 \text{ K}$ (k_b はボルツマン定数) である²⁾。また、図 3-4 の H^* は細孔中心からの距離である。 $H = 2.0 \text{ nm}$ ではスリット状空間の両側、すなわち両壁付近にポテンシャルの極小値が見られ、固体表面が支配するポテンシャル場を与えている。ところが $H=1.0 \text{ nm}$ 以下となる

と、ポテンシャルが急激に深くなり、かつ極小位置が細孔表面付近から中央付近へ移動している。 $H = 0.7 \text{ nm}$ では両表面からのポテンシャルが重なり、単一で非常に深いポテンシャル場を有することになる。つまり固体表面上における相互作用過程が制約されるにつれ、表面—分子間の相互作用過程から、空間—分子相互作用過程へと変化するといえる。

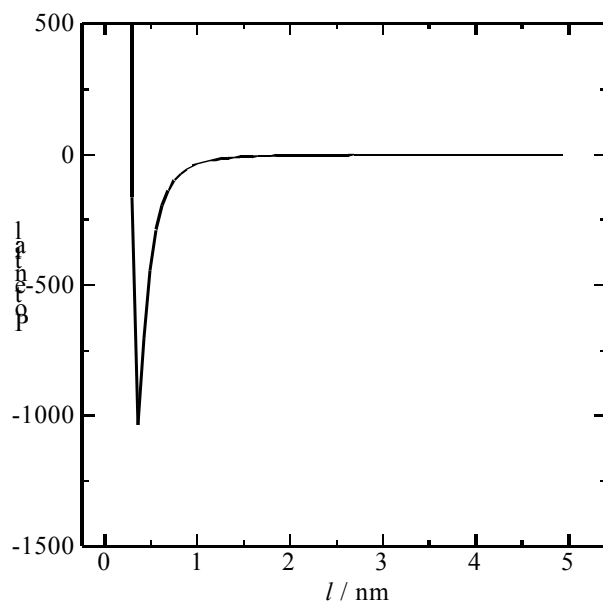


図 3-3 グラファイト平面上的窒素分子の受けるポテンシャル場

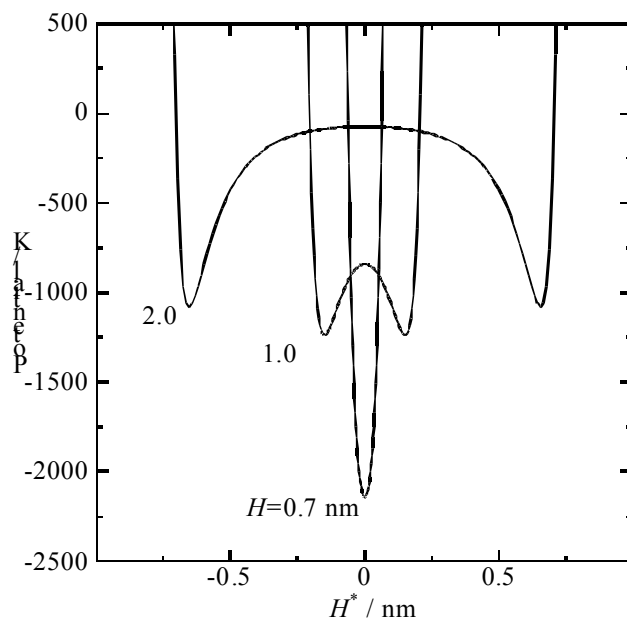


図 3-4 スリット状細孔空間における窒素分子の受けるポテンシャル場

分子に働くポテンシャルの r に対する微分は、2 分子間に働く力となる。ナノ空間中の分子では、分子と細孔壁に働く力と考えることができる。いま分子断面面積を A とすると、分子面積 A あたりに働く力は次式となる。

$$p = \left(\frac{\left(\frac{d\phi}{dr} \right)}{A} \right)$$

この P は分子に働く圧力であり、分子断面面積あたりの圧力に換算すると 10^3 - 10^4 atm にもなる。従って、ナノ空間中の分子はあたかも高圧力にあるような状態となる。金子らはこれをナノ細孔中での疑高圧効果と呼んでおり、ミクロ孔では分子の二量化やクラスター生成などの分子組織体を形成することを示した³⁻⁷⁾。制約されたナノ空間場では特異的な局所空間場が実現されている。よってこのナノ空間の理解には、これまでに述べたような細孔空間過程を把握するための概念が必要となる。

(3) カーボンシルク活性炭の細孔構造

ここでは炭化温度の異なる 3 種類の試料に関して、77 K における窒素吸着等温線測定およびその解析から、細孔構造の差異に関して議論する。まず、図 3-5 に各試料の 77 K における窒素吸着等温線測定結果を示す。図 3-5 より低相対圧領域から吸着量が急激に増加し、相対圧 0.1 以降は吸着量の増加が非常に緩やかになっていることがわかる。この吸着等温線は、IUPAC の分類によれば I 型と呼ばれる。I 型吸着等温線はミクロポーラスな細孔体に特徴的な吸着等温線であり、先に述べたとおりミクロ孔由来の分子に対して強調化されたポテンシャル場が形成されているため低相対圧領域から大きな吸着量を示すことになる。各試料の吸着等温線を詳しく見ると、A8HT-AC20 では相対圧 0.1 以降では吸着等温線がほとんど平坦であり、ミクロ孔以外の細孔がほとんど存在せず外表面が非常に小さいことが伺える。A9HT-AC20、A10HT-AC20 と炭化温度が増加するにつれて低相対圧領域での吸着量が減少していることが分かる。これは、ミクロ孔容量の減少を示唆している。また炭化温度の上昇に伴って、飽和吸着量の減少と、相対圧 0.1 以上での吸着量の増加がみられた。これら結果から、炭化温度の上昇に伴ってミクロ孔の減少とメソ孔の増加が示唆される。そこで次に、炭化温度と細孔構造パラメータの関係について解析を行った。

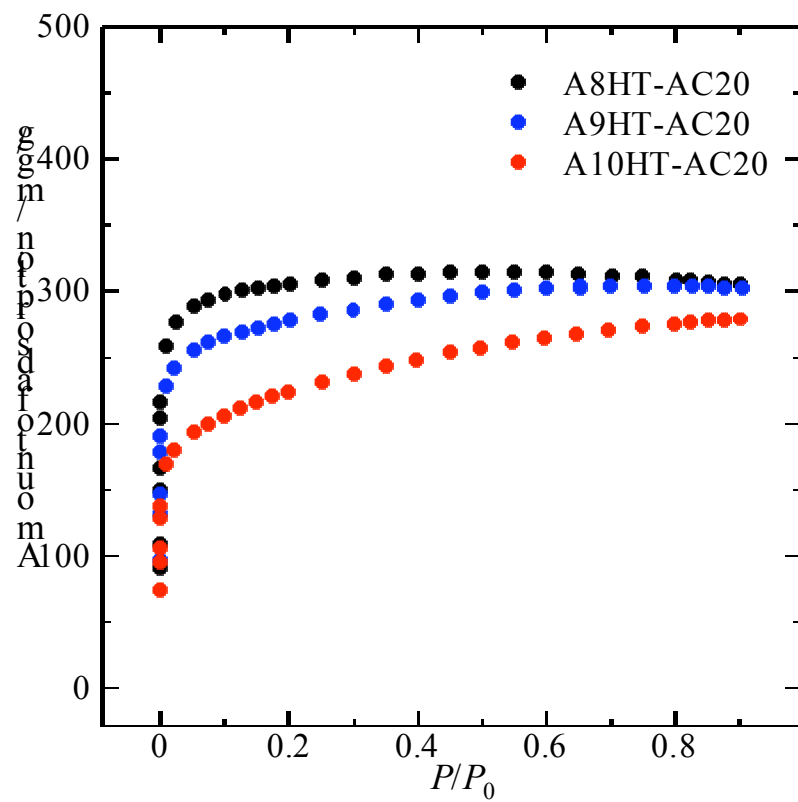


図 3-5 カーボンシルク活性炭の 77K における窒素吸着等温線

ミクロ孔への蒸気吸着は、下記に示す Dubinin-Radushkevich (DR)式により詳しく解析できる。

"

$$W_a = W_0 \exp \left(-\beta \left(\frac{A_p}{E_0} \right)^2 \right)$$

$$A_p = RT \ln \frac{P_0}{P}$$

ここで A_p は吸着ポテンシャル、 W_a は圧力 P での吸着量、 W_0 はミクロ孔容積、 β は親和係数、 E_0 は特性吸着エネルギーである。 β はベンゼンの値を基準 (1) として決められた値で、窒素分子では 0.33 である。また充填率が約 0.37 での等量吸着熱 q_{st} は、吸着ガスの蒸発熱を ΔH_V とすると次式で表すことができる。

$$q_{st} = E_0 + \Delta H_V$$

これら DR 式の関係から、細孔容量および等量吸着熱を求めることができる。DR 解析により求めた各試料の細孔容量と等量吸着熱の値を表 3-1 にまとめた。

表 3-1 カーボンシルク活性炭の DR 解析結果

	A8HT-AC20	A9HT-AC20	A10HT-AC20
W_0 cm ³ /g	0.37	0.33	0.25
q_{st} kJ/mol	13.5	13.3	12.8

表 3-1 より、炭化温度の上昇に伴ってミクロ孔容量が減少していることがわかる。この結果は、炭化温度の上昇に伴い吸着等温線の低相対圧領域での吸着量減少を示したことと一致している。また、炭化温度の上昇に伴い等量吸着熱が減少していることがわかる。これは炭化温度が高い試料では細孔径が広くなり、分子ポテンシャルが減少していることを示唆している。

次に、メソ孔の変化を解析するため、Dollimore-Heal (DH)によるメソ細孔径分布を計算した結果を図 3-6 に示す。細孔径が 10 nm 以上の領域には分布が認められなかったことから、図は 10 nm 以下の領域のみを示した。これより、炭化温度の増加に伴って 2~8 nm の領域においてメソ孔の分布が増加しており、炭化温度が高い試料では小さなメソ孔が生成しやすいことがわかる。

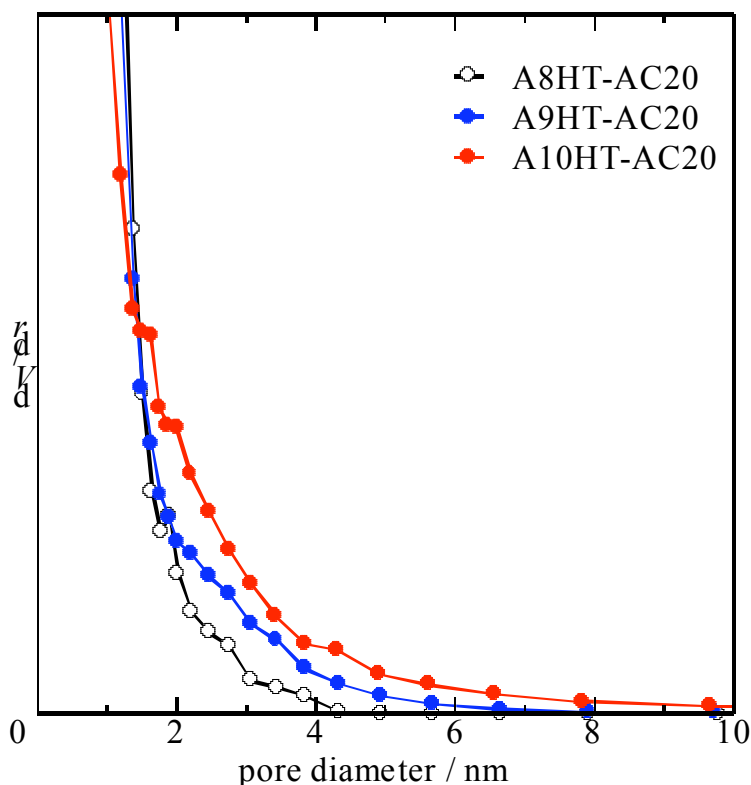


図 3-6 カーボンシルク活性炭のメソ細孔径分布

次に、カーボンシルク活性炭の比表面積等について議論する。BET 法により求めた比表面積を表 3-2 に示す。炭化温度の増加に伴って比表面積が減少していることがわかる。これは、炭化温度が高い試料ほどミクロ孔容量が小さいためである。一般に、BET 理論は相対圧が 0.05~0.3、C 定数が $2 < C < 500$ の領域で BET プロットにおいて良い直線関係を与える。これは、ミクロ孔が発達していない細孔体では相対圧が 0.05~0.15 の領域で単分子吸着層が形成されるため、BET 理論が前提としている平坦表面での分子吸着過程を良く反映しているためである。ところがカーボンシルク活性炭のようにミクロ孔が高度に発達した試料 (C 定数が 500 以上) では、単分子吸着相の形成過程が非常に低圧で起こるため、ルーチー的な BET 解析では比表面積を正しく評価できないことがある。そこでここでは、比較プロット的一种である α_s プロットを用いた解析 (subtracting pore effect (SPE)法) も併せて行った。その結果では、SPE 法により求めた比表面積 (a_{as}) は、BET 比表面積よりも高く見積もられたが、炭化温度

に対する比表面積の変化は BET 比表面積と同様に炭化温度が高い試料では比表面積が小さい値となった。

比較プロットは、平坦表面をもつ試料への吸着等温線 (II 型) を基準にし、基準吸着等温線から未知試料の吸着等温線のずれを解析する方法である。 α_s プロットでは、相対圧が 0.4 の吸着量を基準に α_s 値を算出して吸着等温線を解析する。細孔を有する固体では平坦表面への吸着過程に比べると、メソ孔では毛管凝縮、ミクロ孔ではマイクロポアフィリングと擬毛管凝縮により、比較プロットにおいて上方へのずれが観測される。本実験で用いたカーボンシルク活性炭はミクロ孔が主体の細孔体であるため、マイクロポアフィリングによるずれ (F-swing) と擬毛管凝縮によるずれ (C-swing) が主に観測される。F-swing は、先に述べた強い分子ポテンシャル場による単分子吸着が促進されるために生じ、C-swing は単分子吸着層が完成した空間への毛管凝縮様の吸着により生じる。一般に細孔径 (w) が 0.7 nm 以下では F-swing のみ、 $0.7 < w < 1.4$ nm では F-swing と C-swing の両方、 w が 1.4 nm 以上では C-swing のみがみられる⁸⁾。

図 3-7 に無細孔性カーボンブラックを基準としたカーボンシルク活性炭の α_s プロットを示す。全ての試料で、F-swing が顕著にみられた。これは平均細孔径が 0.7 nm 以下と非常に狭いミクロ孔を有することを示唆する。A10HT-AC20 では F-swing に加え、わずかに C-swing がみられる状態に移行している。これは、平均細孔径の増加を示唆している。そこで SPF 法により平均細孔径を求め、各試料の平均細孔径を比較した (表 3-2)。これより、炭化温度の上昇に伴って平均細孔径が増加していることが明らかとなった。

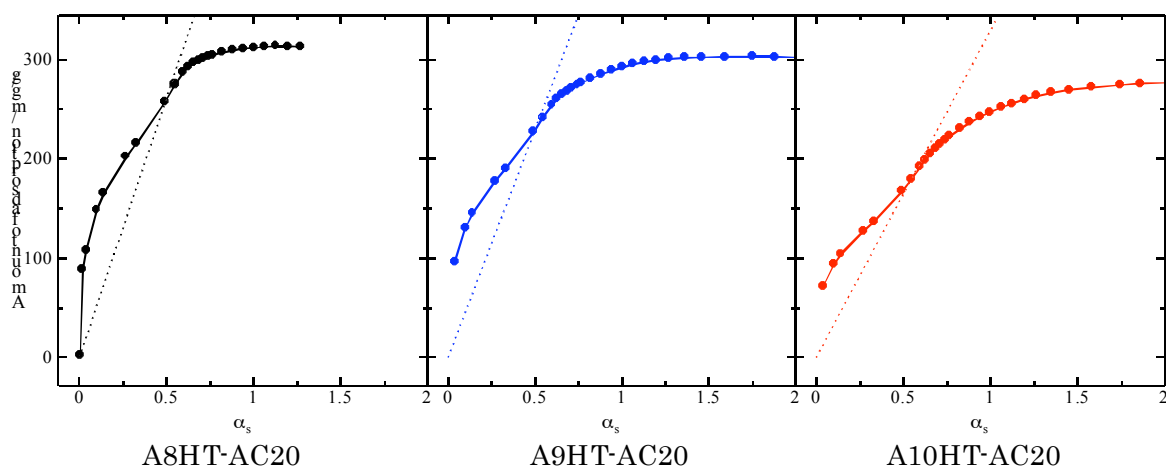


図 3-7 カーボンシルク活性炭の α_s プロット

表 3-2 カーボンシルク活性炭の BET 比表面積 (S_{BET})、SPE 法による比表面積 (a_{as})、外表面積、平均細孔径

	A8HT-AC20	A9HT-AC20	A10HT-AC20
S_{BET} (m ² /g)	944	830	618
a_{as} (m ² /g)	1137	1004	741
a_{ext} (m ² /g)	11	14	19
w (nm)	0.67	0.73	0.89

(4) まとめ

カーボンシルク活性炭に関して、77 K での窒素吸着等温線測定とその解析から細孔構造の詳細を議論した。カーボンシルク活性炭は、ミクロ孔が発達した細孔体であることが明らかとなった。また炭化温度が高い試料ではミクロ孔が減少し、メソ孔が増加することが示された。炭化温度の低い試料では平均細孔径が小さく、分子に対して非常に強い分子ポテンシャル場が形成されていると考えられる。炭化温度の差異により、単純な比表面積の変化だけではなく、平均細孔径の変化、メソ孔の付与など、ナノ空間の異なる試料が得られることが明らかとなった。カーボンシルク活性炭のナノ空間と触媒活性の相関を明らかにすることが今後の課題としてあげられる。このナノ空間の分子場と燃料電池用触媒の触媒活性との相関が明らかになれば、カーボン系触媒研究の発展が期待できる。

(5) 参考文献

- 1) W. A. Steele, *Surf. Sci.*, **36**, 317 (1973).
 - 2) C. Lastoskie, K. E Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4786 (1993).
 - 3) J. Imai, S. Ozeki, T. Suzuki and K. Kaneko, *J. Chem., Chem. Commun.*, 746 (1989).
 - 4) K. Kaneko, N. Fukuzaki, K. Kakei, T. Suzuki and S. Ozeki, *Langmuir*, **5**, 960 (1989).
 - 5) K. Kaneko, A. Kobayashi, A. Matsumoto, Y. Hotta, T. Suzuki and S. Ozeki, *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 61 (1989).
 - 6) K. Fujie, S. Minagawa, T. Suzuki and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **236**, 427 (1995).
 - 7) H. Kanoh and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5746 (1995).
- 日本化学会編、“コロイド科学 IV”、東京化学同人、1995.

3. 4 シルク活性炭触媒の窒素種の制御と活性条件の明確化

(1) シルク活性炭合成における水蒸気賦活時間の効果

シルク活性炭を水蒸気賦活法で合成する際の主な合成条件は、シルクの炭化速度、炭化温度と時間、その後の加熱処理温度と時間、水蒸気賦活の水蒸気圧、賦活温度と時間である。本研究では、次の条件を一定にして合成した。すなわち、シルクの炭化速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、炭化温度は 500°C にて 6 h、その後の加熱処理温度は 700°C 、 900°C 、 1200°C の各温度で 3 h、水蒸気賦活温度は 850°C と固定した。炭化シルクを所定の温度でさらに加熱した試料を石英ボートに入れ、これを石英製の燃焼管内に設置し、常温で水蒸気を飽和させた窒素ガスを導入して賦活した。飽和水蒸気を導入する際の時間を 3 h および 7 h とした各 2 試料を合成した。

表 3-3 に水蒸気賦活の時間を変えたシルク活性炭の比表面積、ミクロ細孔比容積、メソ細孔比容積を掲げた。ここで CS700-AC は 700°C で炭化後に水蒸気賦活した試料、CS900-AC、CS1200-AC はそれぞれ 900°C 、 1200°C で水蒸気賦活した試料である。これらの記号の末尾の 3 および 7 は賦活時間を示す。参考のため、ヤシガラおよびフェノール樹脂を原料とする活性炭および、燃料電池用白金触媒の担体として一般に使用されている Vulcan カーボンブラックの値も掲げた。

表 3-3 種々の炭素材料の比表面積、ミクロ孔およびメソ孔の比容積

Sample	Specific surface area	Micropore volume	Mesopore volume
	($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		
CS700-AC3	807	0.35	0.07
CS700-AC7	1018	0.43	0.12
CS900-AC7	588	0.24	0.13
CS1200-AC3	277	0.15	0.15
CS1200-AC7	464	0.25	0.21
Coc-AC	1604	0.69	0.15
Phe-AC	1838	0.82	0.16
CB	220	0.07	0.31

Coc-AC: Coconut-derived activated carbon; YP-17
Phe-AC: Phenol-derived activated carbon; RP-20
CB: Vulcan XC-72R

比表面積については、水蒸気賦活前の試料はいずれも $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であったが、水蒸気賦活によって大幅に増大した。水蒸気賦活時間を長くすると BET 比表面積は増加し、ミクロ孔、メソ孔共に増加した。賦活時間が 7 h の試料で比較すると、炭化後の加熱温度が高いほど比表面積は減少している。これはグラフアイト化の進行によるものと考えられる。

各試料の X 線回折パターンを図 3-8 に示す。シルク活性炭は Vulcan カーボンブラッ

クの回折パターンと類似しており、グラファイト化が、市販の活性炭よりも進行していることを示している。また、炭化シルクの加熱温度が高いほど回折ピークの半価幅が減少しており、グラファイト化が進行していることを反映していると思われる。

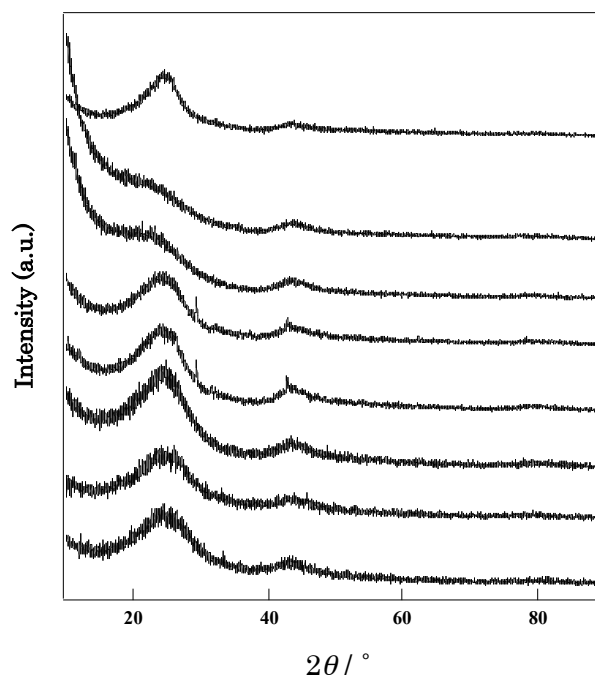


図 3-8 種々の炭素材料の X 線回折パターン； (a) CS700-AC3, (b) CS700-AC7, (c) CS900-AC7, (d) CS1200-AC3, (e) CS1200-AC7, (f) Coc-AC, (g) Phe-AC and (h) CB.

シルク活性炭の炭素ネットワーク中に取り込まれた窒素の酸化状態と酸素還元反応との関係については論文誌上で議論が分かれている。すなわち、窒素 N1s の XPS (X 線光電子分光法) スペクトルによると、低結合エネルギー側からピリジン型、ピロール型、グラファイト型、酸化型の 4 種が観察され、酸素還元活性との関係では、ピロール型窒素種が重要とする見解とグラファイト型窒素種が重要とする見解、さらにはこれら窒素種が抜けたサイトが活性部位になるとの考えもある。図 3-9 および表 3-4 に見られるように、本実験では水蒸気賦活温度が高くなるとグラファイト型及酸化型窒素種が残存し易い傾向がみられるが、賦活時間については 3 h と 7 h との間に有意の差異は認められない。また、表 3-4 に掲げた XPS スペクトルで評価した表面層に残存する窒素と酸素の比、表 3-5 に掲げた、元素分析による窒素と酸素の比についても、賦活時間による大きな違いは認められなかった。

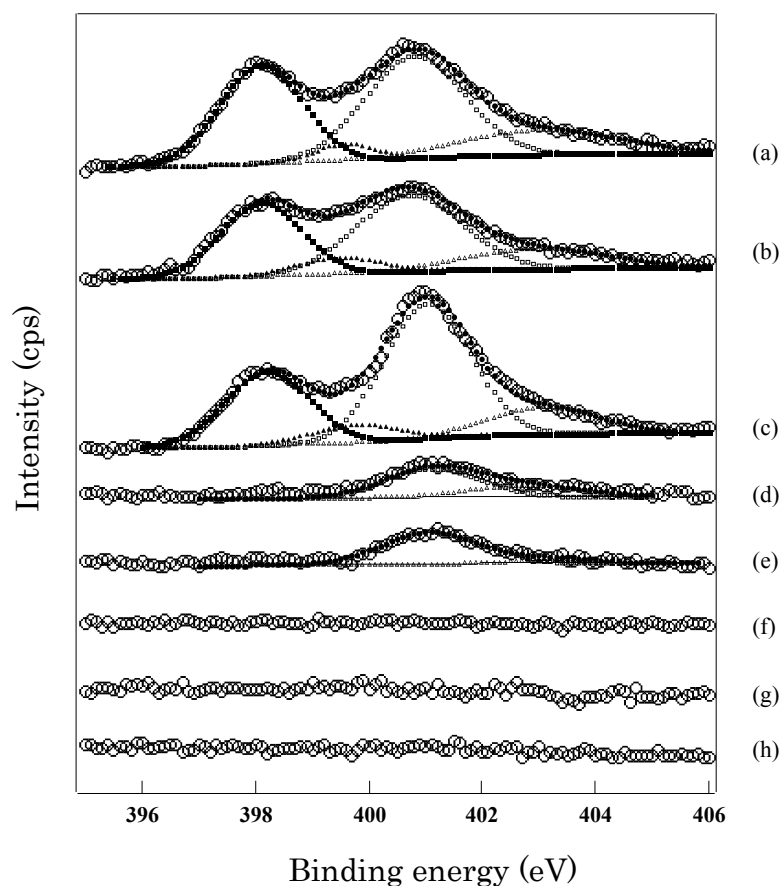


図 3-9 種々の炭素材料の X 線光電子分光スペクトル (N1s) ; (a) CS700-AC3, (b) CS700-AC7, (c) CS900-AC7, (d) CS1200-AC3, (e) CS1200-AC7, (f) Coc-AC, (g) Phe-AC and (h) CB.

表 3-4 X 線光電子分光法 (N1s) で評価した各種炭素材料の表面窒素種の分類

Sample	N/C	Pyridinic	Pyrolic	Quarternary	Pyridinic N ⁺ -O ⁻
		398.6 eV	400.5eV	401.3 eV	402-405 eV
CS700-AC3	0.047	0.019	0.002	0.019	0.007
CS700-AC7	0.043	0.016	0.003	0.017	0.006
CS900-AC7	0.066	0.019	0.003	0.039	0.005
CS1200-AC3	0.007	0	0	0.005	0.002
CS1200-AC7	0.007	0	0	0.006	0.001
Coc-AC	0	0	0	0	0
Phe-AC	0	0	0	0	0
CB	0	0	0	0	0

Coc-AC: Coconut-derived activated carbon; YP-17
Phe-AC: Phenol-derived activated carbon; RP-20
CB: Vulcan XC-72R

表 3-5 X線光電子分光法で評価した各種炭素材料の表面の炭素、酸素、窒素残存量とその比率

Sample	C1s	N1s	O1s	N/C	O/C
CS700-AC3	85.7	4.0	10.3	0.047	0.120
CS700-AC7	83.9	3.6	12.5	0.043	0.149
CS900-AC7	91.0	6.0	3.0	0.066	0.033
CS1200-AC3	97.2	0.7	2.1	0.007	0.022
CS1200-AC7	97.1	0.7	2.2	0.007	0.023
Coc-AC	93.8	0	5.8	0	0.062
Phe-AC	92.9	0	7.1	0	0.076
CB	95.9	0	3.8	0	0.040

Coc-AC: Coconut-derived activated carbon; YP-17
Phe-AC: Phenol-derived activated carbon; RP-20
CB: Vulcan XC-72R

表 3-6 元素分析法で評価した種々の炭素材料の C/N 比

Sample	C	N	N/C ¹	N/C ²
CS700-AC3	78.2	4.5	0.058	0.067
CS700-AC7	72.6	3.9	0.054	0.063
CS900-AC7	83.4	4.2	0.050	0.059
CS1200-AC3	89.2	0.9	0.010	0.012
CS1200-AC7	87.7	0.9	0.010	0.012
Coc-AC	91.5	0.0	0.000	0.000
Phe-AC	95.4	0.0	0.000	0.000
CB	98.3	0.0	0.000	0.000

Coc-AC: Coconut-derived activated carbon; YP-17
Phe-AC: Phenol-derived activated carbon; RP-20
CB: Vulcan XC-72R

図 3-10 に、各シルク活性炭の酸素還元挙動を示すボルタモグラムの掲げた。黒色のボルタモグラムは窒素で脱気した電解液中、赤色のボルタモグラムは酸素飽和下でのボルタモグラムであり、後者は電極を 2000 rpm の速度で回転して測定した。酸素還元活性の評価法のひとつとして、電極電位をカソーディックに走査した場合に酸素還元電流が現れ始める電位（酸素還元開始電位）に着目すると、表 3-7 を得る。CS700-AC においては、賦活時間の違いによって酸素還元開始電位に違いがみられるが、加熱温度が 700℃の試料は、表 3-5 にみられるように、残存酸素量が多くて炭化が不十分であること、および、賦活温度（850℃）の方が賦活前加熱温度（700℃）よりも高いので、この酸素還元開始

電位の違いの説明は容易ではない。いずれにせよ、賦活時間による酸素還元活性の違いは顕著ではない。

表 3-7 種々の炭素材料の酸素還元開始電位
(実験条件は図 3-10 を参照)

Sample	E_{ORR} (V vs. RHE)
CS700-AC3	0.75
CS700-AC7	0.72
CS900-AC7	0.84
CS1200-AC3	0.81
CS1200-AC7	0.81
Coc-AC	0.55
Phe-AC	0.47
CB	0.41

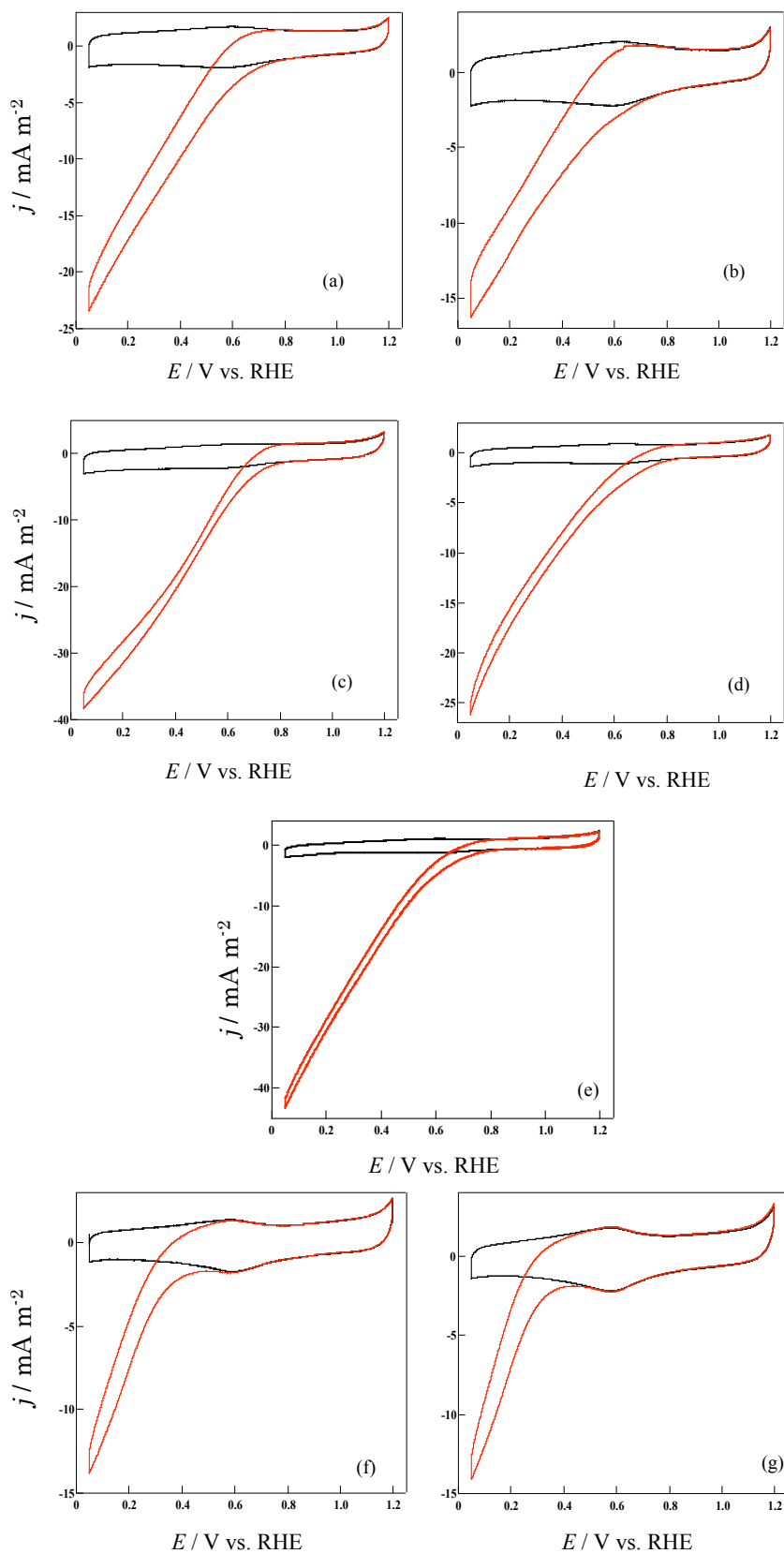


図 3-10 種々の炭素材料の酸素還元挙動を示すボルタモグラム (0.5 M H_2SO_4 , 60°C, 10 mV s^{-1} , 2000 rpm. ; (a):CS700-AC3, (b): CS700-AC7, (c): CS900-AC7, (d): CS1200-AC3, (e): CS1200-AC7, (f): Coco-AC, (g): Phe-AC

3. 5 シルク活性炭を白金触媒の担体として利用する可能性の検討

シルク活性炭は、単独に酸素還元触媒として使用することが考えられるが、より広い応用分野を開拓するために白金ナノ粒子の担体として用いることの可能性を検討した。すなわち、担体も高い酸素還元活性を示す触媒という新しい触媒設計法である。

シルク活性炭への白金担持は含浸法で行った。図 3-11 に 5 mass%の白金を担持した試料の走査型電子顕微鏡 (HRSEM) 写真を掲げた。比較のために、Vulcan カーボンブラックに担持させた触媒の SEM 写真も掲げた。シルク活性炭上に数ナノメートルの直径を有する白金

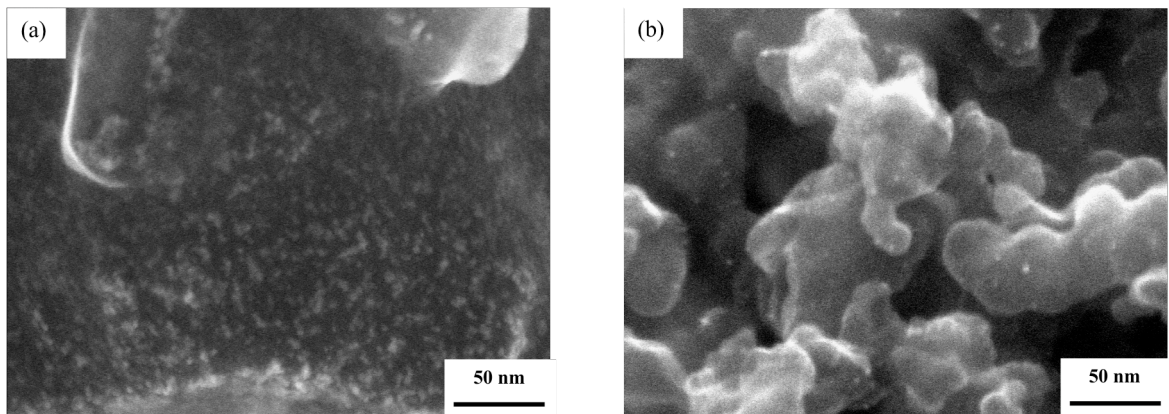


図 3-11 5%Pt/CS-900AC(a) および 5%Pt/CB(b)の走査型電子顕微鏡像

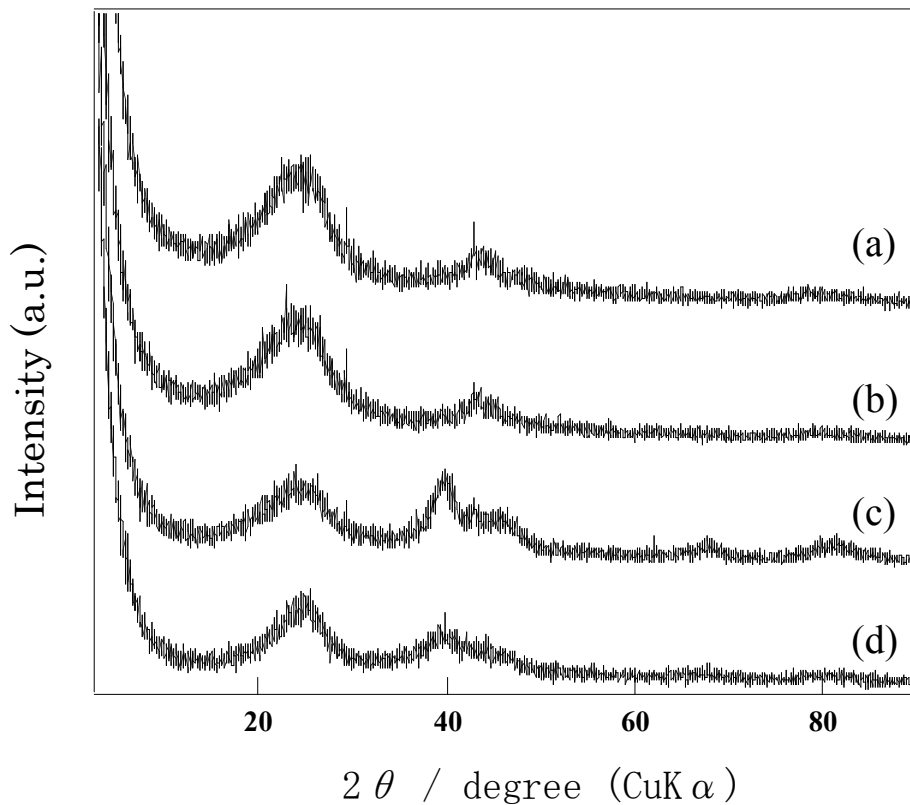


図 3-12 1%Pt/CS(a), 1%Pt/CB(b), 5%Pt/CS(c) および 5%Pt/CB(d)のX線回折パターン

粒子と細長の白金粒子が担持されており、シルク活性炭を担体として使用できることを示している。Vulcan カーボンブラックよりも少し大きな粒子になっているのは、表 3-3 に示したように、シルク活性炭は、Vulcan カーボンブラックよりもメソ孔が少ないためである。

図 3-12 に X 線回折パターンを掲げた。1%の白金担持の試料では明確な白金の回折ピークが観察されないが、5%Pt 担持試料では約 40 度近傍に回折ピークが観察される。HRSEM に観られ多様に、シルク活性炭に担持した白金粒子の方が幾分大きくなるので、X 線回折ピークも鋭くなっている。

酸素還元挙動のボルタモグラムより、5%Pt 担持試料でシルク活性炭と Vulcan カーボンブラックの担体の効果を比較すると、酸素還元開始電位は同じ値であるが、ボルタモグラムをみると、シルク活性炭よりも Vulcan カーボンブラックの方が電流密度の値が高い。しかしながら、1%担持試料では、酸素還元開始電位は明らかにシルク活性炭の方が高い値を示し、しかもシルク活性炭担体の場合の方が、Vulcan カーボンブラック担体の場合よりも高い。このように、低担持白金試料ではシルク活性炭担体の有効性が明らかになった。

3. 6 酸性水溶液中における新規合成シルク活性炭の酸素還元活性の評価

本プロジェクトの採択後に合成した新規シルク活性炭について、酸性水溶液中での酸素還元活性を調べた。図 3-13 にそのボルタモグラムを示す。黒色のボルタモグラムは窒素で脱気した電解液中、赤色のボルタモグラムは酸素飽和下でのボルタモグラムであり、後者は電極を 2000 rpm の速度で回転して測定した。図の(a)は本プロジェクトが発足する前に合成したシルク活性炭で、(b)～(d)は本プロジェクトが発足後に合成したシルク活性炭である(水蒸気賦活条件は、本プロジェクトの採択前に合成したものと同一とし、A8HT、A9HT、A10HT は賦活前の加熱温度がそれぞれ 800℃, 900℃, 1000℃であるものを指す)。(a)と(b)～(d)の活性を比較すると、酸素還元電流密度 (@0.6 V vs. RHE)、酸素還元開始電位共に、(b)～(d)の試料の方が試料(a)よりも幾分低い。酸素還元開始電位は 0.75 V vs. RHE であり、試料(a)の 0.84 V vs. RHE より約 0.1 V も低いことがわかった。今後、残存不純物量、比表面積、細孔構造などの物性値の詳細な検討が必要である。

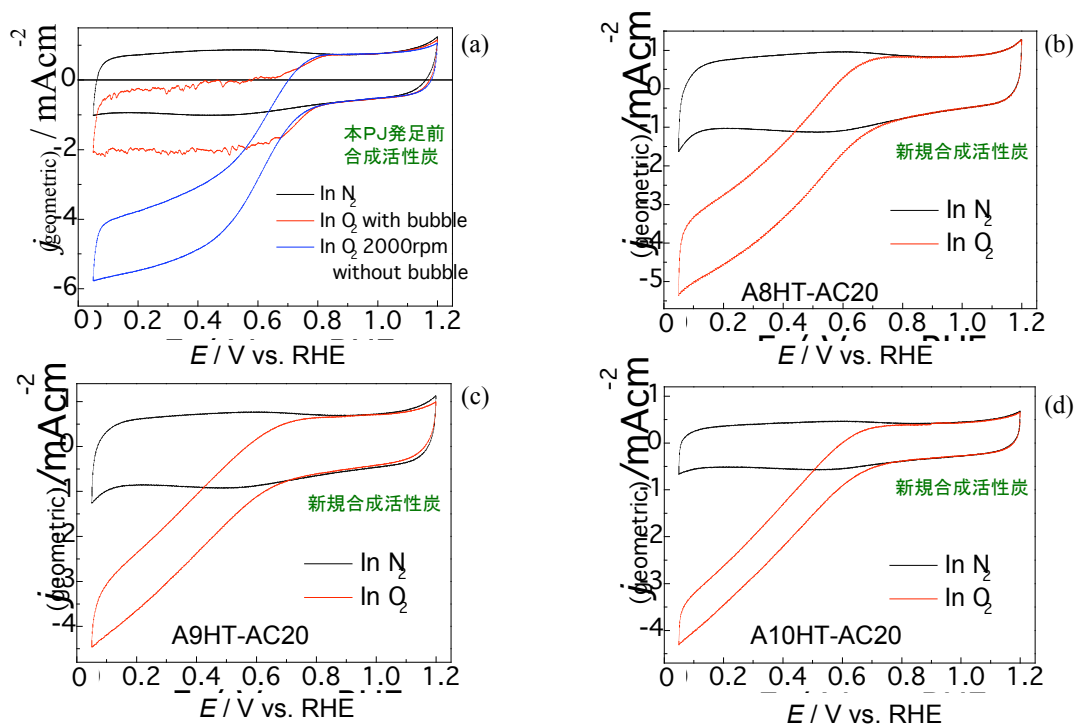


図 3-13 新規合成シルク活性炭の酸素還元挙動； 0.1 M HClO₄, 30°C, 10 mV s⁻¹, 2000 rpm； (a) CS900-AC7, (b) A8HT-AC20, (c) A9HT-AC20, (d) A10HT-AC20

4 シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池の高性能化

シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池は以下のように作製した。シルク活性炭触媒を酢酸ブチル中に投入し、超音波で分散させながら Nafion 5wt%溶液を少量ずつ滴下しペーストを調製した。次にこのペーストを撥水処理されたカーボンペーパー上にスポイトを用いて、塗布と乾燥を繰り返して電極を作製した。また、製造後電極表面にメタノールと Nafion 5 wt.%溶液の体積比 1 : 1 の混合溶液を噴霧した。アノードとしては、Electrochem の Pt/C を用いて、同様の作製手順で行なった。アノードとカソードを既定の大きさに切断し、それぞれの電極を前処理した Nafion 膜 (Nafion[®]117) の対面に並べ、ホットプレス器により熱圧着して MEA とした。熱圧着は 130℃、180 秒にて、圧力を 0.7MPa で行なった。発電試験は、カソードに酸素をアノードに水素を供給して行った。両方のガスともに加湿器を用い、水蒸気を供給して行った。

4. 1 触媒量がカソード性能に及ぼす影響

シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池において、触媒量が電池性能にどのような影響を与えるかについて検討を行った。電極中のシルク活性炭触媒とイオン伝導体 (Nafion) の重量混合比が 2 の場合について 7.7 と 15.6 mg/cm²シルク活性炭触媒を塗布したときの発電結果を図 4-1 に示す。触媒とイオン伝導体の混合比が一定の場合、触媒塗布量が多くすることで性能の向上が図れた。

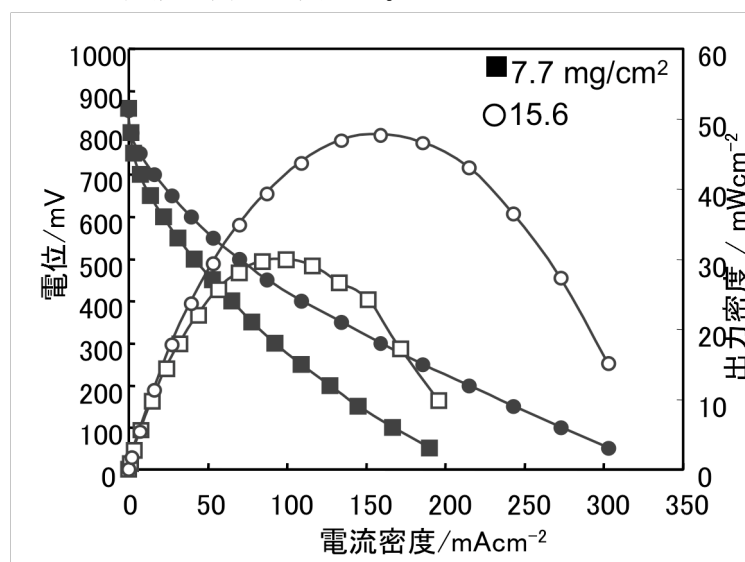


図 4-1 シルク活性炭触媒-Nafion 混合ペーストの塗布量が異なるカソードの発電特性

4. 2 イオン伝導体がカソード性能に及ぼす影響

シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池において、イオン伝導体の量が電池性能にどのような影響を与えるかについて検討を行った。電極中のシルク活性炭触媒の量を約 15.6 mg/cm^2 と一定にし、Nafion の量を 2.0 、 3.8 、 7.6 mg/cm^2 と変えて塗布したときの発電結果を図 4-2 に示す。Nafion 量が最も多いものの性能が最も高かった。触媒量が一定にも関わらず性能が向上していることから、イオン導電体が触媒の活性点の近傍に増えることで、触媒として有効に機能することが示唆される。

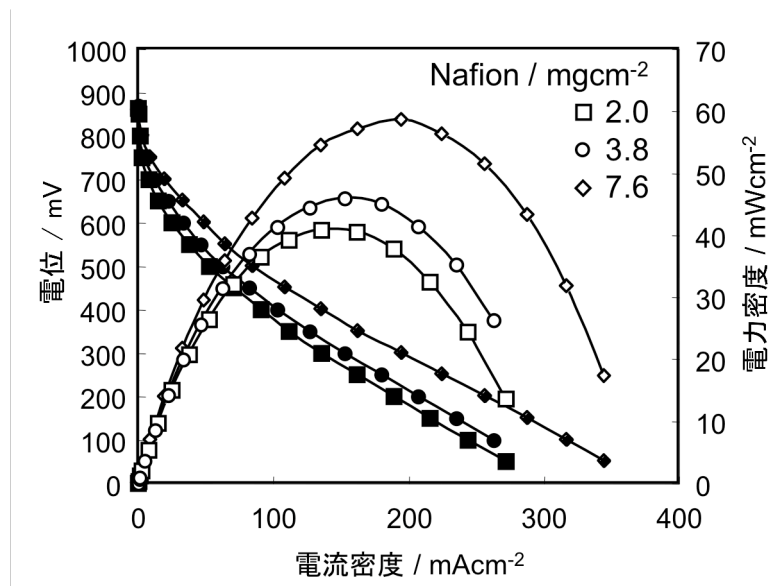


図 4-2 シルク活性炭触媒-Nafion 混合ペーストの塗布量が異なるカソードの発電特性

4. 3 触媒量がカソード性能に及ぼす影響

シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池において、触媒の量が電池性能にどのような影響を与えるかについて検討を行った。電極中の Nafion の量を約 3.8 mg/cm^2 と一定にし、触媒の量を 22.75 、 15.60 、 7.73 mg/cm^2 と変えて塗布したときの発電結果を図 4-3 に示す。電流密度の小さい領域では、触媒量が多いほど性能が高かったのに対し、それ以降は触媒量の最も多いものは性能が低くなった。触媒量を増やすことで、反応の活性は向上したが、イオン伝導体が不足している場合、電極中のオーム損の影響が大きくなったため全体の性能が低くなったものと考えられる。

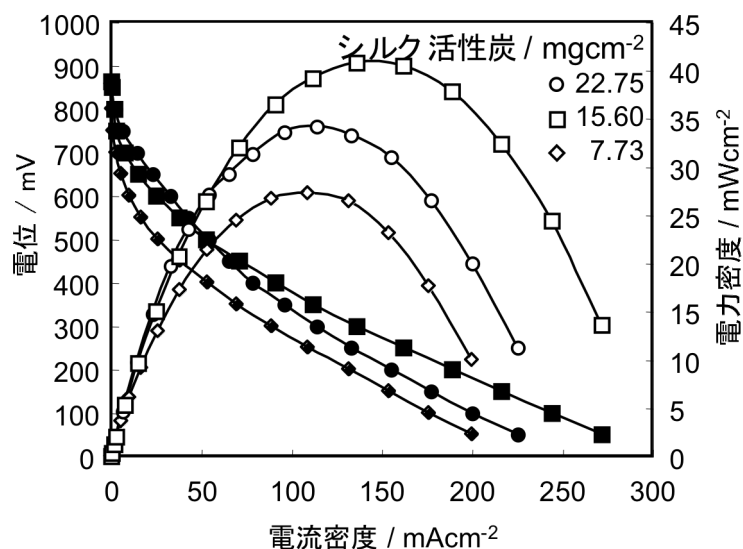


図 4-3 シルク活性炭触媒の塗布量が異なるカソードの発電特性

4. 4 炭化温度がカソード性能に与える影響

シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池において、シルク活性炭を作製する際の二次炭化の最高温度が電池性能にどのような影響を与えるかについて検討を行った。二次炭化の最高温度を 800、900、1000℃で作製した触媒を用い、電極中の Nafion の量を約 3.8 mg/cm^2 、触媒の量を約 15.6 mg/cm^2 と一定にして作製した MEA の発電結果を図 4-4 に示す。焼成温度が 1000℃の時の電池性能が最も高かった。通常の活性炭の場合、焼成温度が 1000℃程度であると、性能は低下するのに対し、本触媒においては高温で焼成したものの方が性能が高いという結果が得られた。

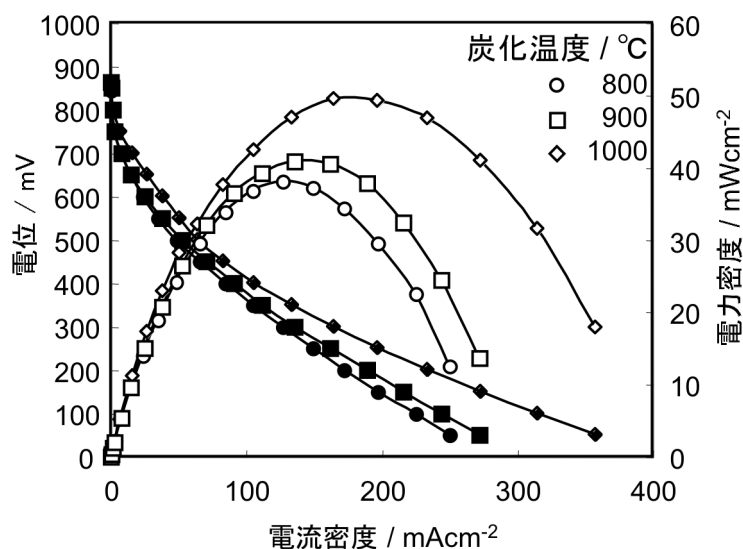


図 4-4 シルク活性炭触媒の二次炭化の最高温度が異なるカソードの発電特性

4. 5 賦活水蒸気濃度がカソード性能に及ぼす影響

シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池において、賦活水蒸気濃度が電池性能にどのような影響を与えるかについて検討を行った。賦活時の水蒸気濃度を 10%及び 30%として作製したものを電極触媒とし、電極中の触媒の量を約 15.5 mg/cm^2 、Nafion の量を約 3.8 mg/cm^2 と一定にして塗布したときの発電結果を図 4-5 に示す。発電性能はほぼ同じ値を示しており、賦活の影響は顕著には見られなかった。しかし、個別の素過程における影響については今後検討する必要がある。

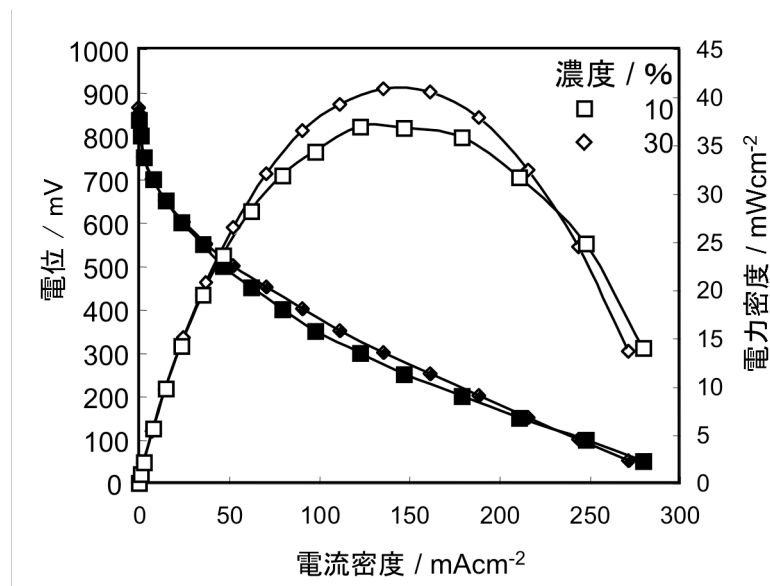


図 4-5 シルク活性炭触媒の賦活水蒸気濃度が異なるカソードの発電特性

4. 6 炭化の昇温速度がカソード性能に及ぼす影響

シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池において、一次炭化の昇温速度が電池性能にどのような影響を与えるかについて検討を行った。一次炭化の昇温速度を 1°C/min 及び 10°C/min とし、2次炭化の最高温度を 800°C で作製したものを電極触媒とし、電極中の触媒の量を約 16 mg/cm^2 、Nafion の量を約 3.8 mg/cm^2 と一定にして塗布したときの発電結果を図 4-6 に示す。昇温速度が 10°C/min の発電性能は 1°C/min に比べて高い発電性能を示した。これは、SEM 画像で観察されたように昇温速度が高い方が触媒の粒径が細かく、反応表面積が増加したために、性能が向上したものと思われる。

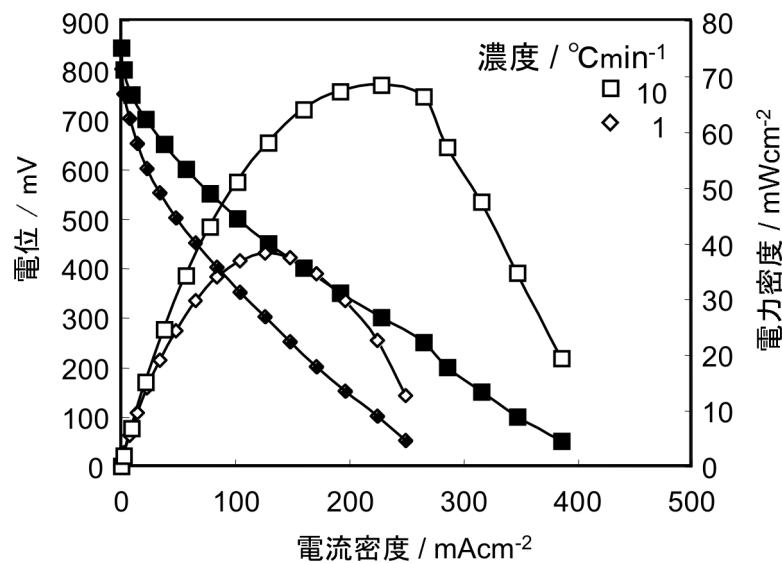


図 4-6 シルク活性炭触媒の一次炭化速度が異なるカソードの発電特性

4. 7 炭化の昇温速度と温度がカソード性能に及ぼす影響

シルク活性炭触媒をカソードに用いた燃料電池において、一次炭化の昇温速度が電池性能にどのような影響を与えるかについて検討を行った。一次炭化の昇温速度を $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ とし、二次炭化の最高温度を 800°C 及び 1000°C で作製したものを電極触媒とし、電極中の触媒の量を約 16 mg/cm^2 、Nafion の量を約 3.8 mg/cm^2 と一定にして塗布したときの発電結果を図 4-7 に示す。昇温速度が 10°C/min において二次炭化の最高温度が 1000°C のものは 800°C に比べて高い発電性能を示した。これは昇温速度が 1°C/min の時と同様の傾向で、通常の活性炭の炭化温度よりも高いところに最適な活性炭の作製条件があると考えられる。また、一次炭化の昇温速度を $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ とし、二次炭化の最高温度を 1000°C で作製したシルク活性炭で発電を行ったときの 76 mWcm^{-2} が、本研究で得られた最高出力であり、これは本研究開始前の同条件における出力より 2 割程度向上している。今後、触媒作製条件、電極構造の最適化を進めていくことでレアメタル代替材料となる燃料電池用の炭素触媒として期待できる。

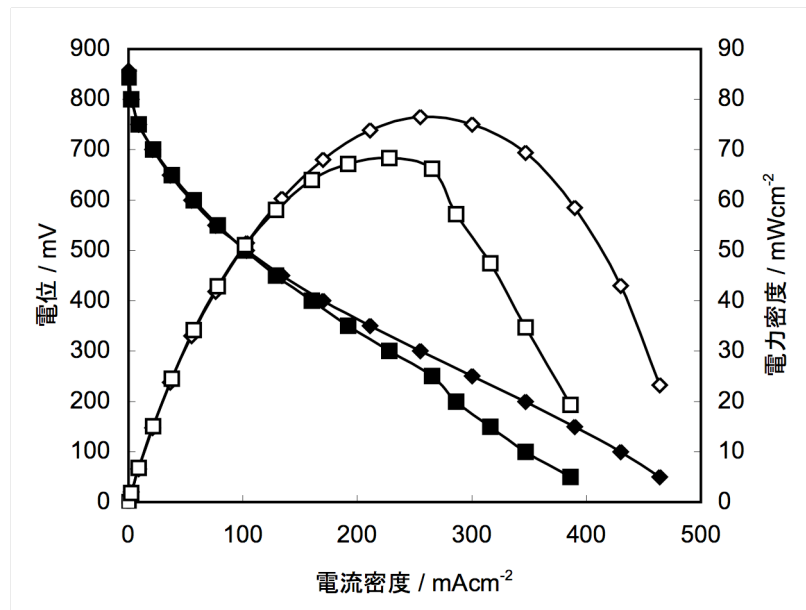


図 4-7 シルク活性炭触媒の一次炭化速度 10°C/min において二次炭化の最高温度が異なるカソードの発電特性

5 特許調査・市場性調査

5. 1 特許調査

(1) 調査概要

本探索研究は、「非白金カソード触媒として金属種を一切含まない活性炭の開発」を行うものであり、特許調査として、燃料電池関連特許の出願状況・傾向の把握や、パテント上における本研究探索の新規性の確認を行い、燃料電池用触媒の開発傾向を伺うものである。

(2) 燃料電池技術動向について

燃料電池用触媒の特許調査を行う前に、日本の燃料電池技術について、燃料電池に関する特許の出願件数を特許庁がまとめた「平成 18 年度 特許出願技術動向調査報告書 燃料電池」を参照する。1998 年から 2004 年までの 7 年間に、日本、米国、欧州で出願された燃料電池関連の特許は合計 3 万 2209 件。その 3 分の 2 強に及ぶ 2 万 1540 件が、日本からの出願であった。

(出典:特許庁「平成 18 年度 特許出願技術動向調査報告書 燃料電池」)

また、この 7 年間の出願件数の推移から、世界全体では 2002 年が 6449 件でピークとなっているのに対して、日本からの出願件数は伸び続け、2004 年には 4656 件で全体の約 8 割を占めている。これは、家庭用コージェネ・システムをはじめ、さまざまな製品分野で実用化開発が進んできていることを反映したものと考えられる。

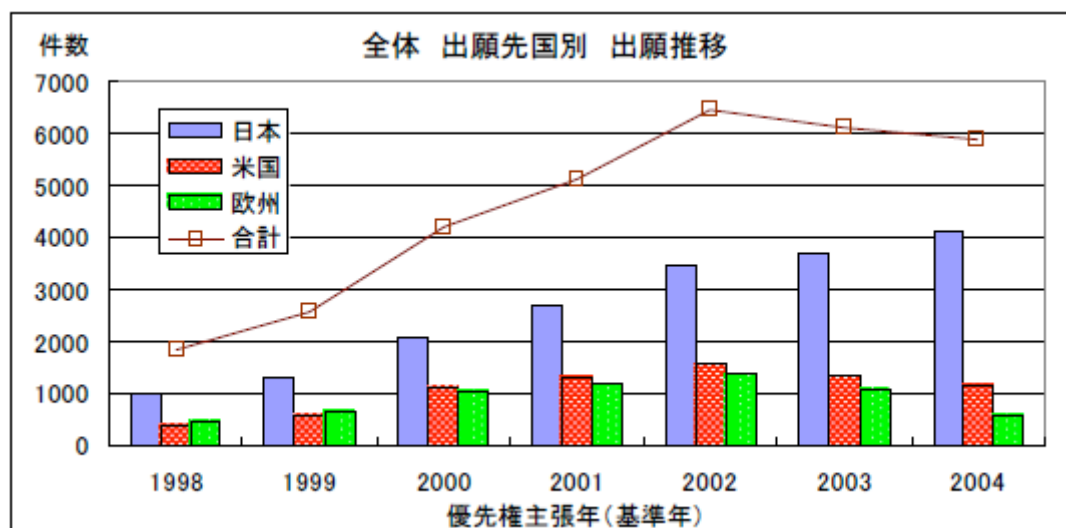


図 6.1-1 燃料電池に関する特許の出願件数の推移

(出典:特許庁「平成 18 年度 特許出願技術動向調査報告書 燃料電池」)

燃料電池は電解質の種類により 5 種類に分かれる。電解質の種類により作動温度が決まり、直接メタノール形 (DMFC)、固体高分子形 (PEFC)、りん酸形 (PAFC)、熔融炭酸塩形 (MCFC)、固体酸化物形 (SOFC) の 5 種類に分類される、また発電電力の大きさも種類により異なり、用途により多様な利用が期待されている。

上記 5 種類のうち、触媒として白金が用いられ、白金触媒の被毒や使用量の問題に係るのは低温形・中温形に属する PEFC, DMFC, PAFC が関係する。(それぞれの割合については、市場調査の部分参照)

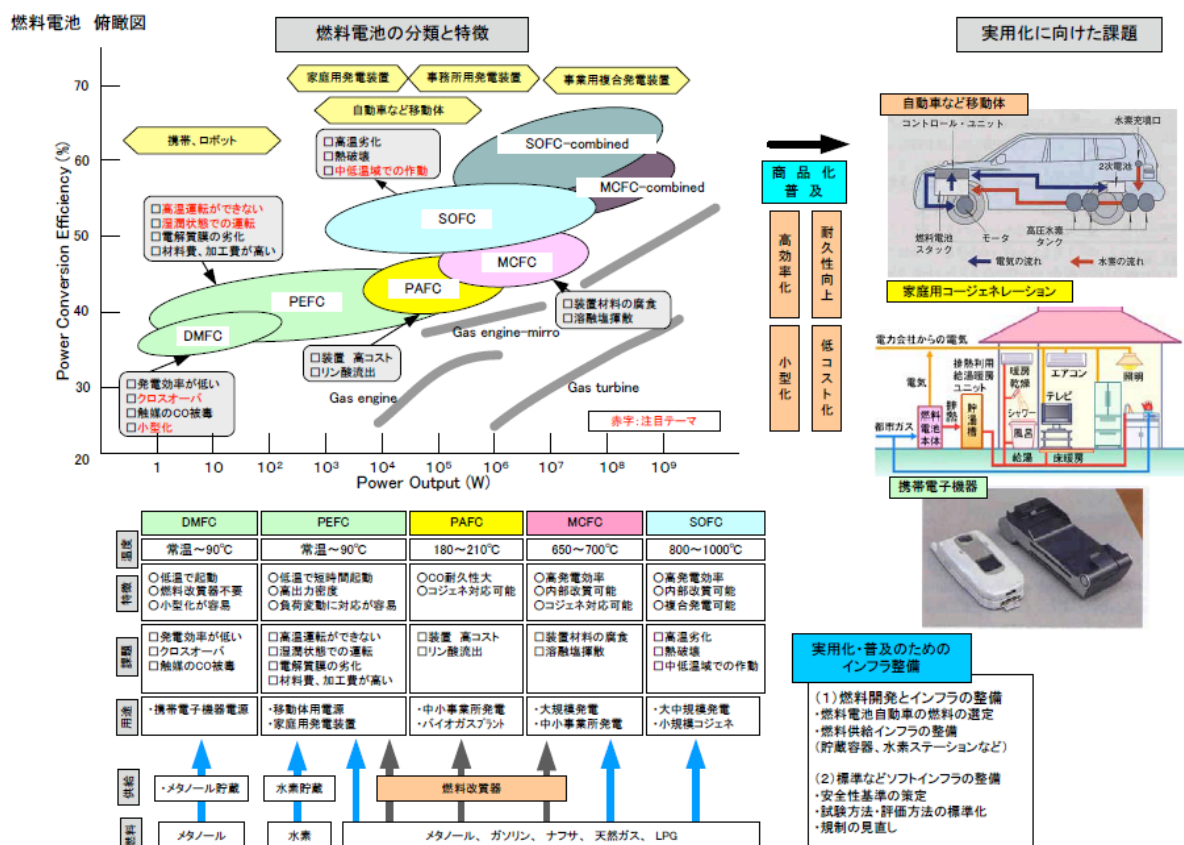


図 6.1-2 燃料電池 俯瞰図

(出典:特許庁「平成 18 年度 特許出願技術動向調査報告書 燃料電池」)

(3) 「燃料電池用触媒」に関する技術に関する公開特許検索結果

今回は、燃料電池用触媒関連の類似特許の検索、パテントマップから企業の出願数や分野別の出願傾向の把握を行う。なお、今回使用したデータベースの概要を下記に示す。

※ データベース概要

検索DB：RIPWAY（リコーテクノシステムズ）
検索対象：公開公報+登録公報、全文、国内出願特許
検索期間：公開特許 1983 年～現在
公表特許 1983 年～現在
再公表特許 1983 年～現在
公告特許 1983 年～1996 年
特許公報 1996 年～現在

①燃料電池全般について検索

【検索式1】：燃料電池 ⇒ 85,202 件

【検索式2】：検索式2*5H027-AA ⇒ 28,746 件

※5H027：燃料電池（システム）／AA：燃料電池の種類

②燃料電池用触媒全般について検索

書誌事項IPC及びFタームによる抽出を行い母集団とした。

【検索式3】：検索式1*（4G069+4G169+5H026+5H027+5H050+5H018）⇒58,458 件

※ Fターム：4G069 触媒、4G169 燃料電池・触媒、5H026 燃料電池(本体)、
5H027 燃料電池(システム)、5H050 電池の電極及び活物質、5H018 無消耗性電極

次に、触媒が出願の主題であるものをIPCで抽出する。

【検索式4】：検索式3*(B01J21/00-38/00+H01M4/86-4/98) ⇒ 10,139 件

※IPC：B01J21/00-38/00 触媒、H01M4/86-4/98 燃料電池用・触媒

i) 主な出願人別出願件数状況

母集団とした 10,139 件について、出願人別出願件数状況の上位は、図 6.1-3 に示す様であった。

出願/権利人（筆頭）	件数	特徴的な言葉
トヨタ自動車株式会社	133	電池 燃料 体用 接合 膜 電極 高 分子 固体 触媒
松下電器産業株式会社	76	電池 燃料 電解質 高分子 接 合 型 体 膜 電極 製造
日産自動車株式会社	71	電池 燃料 電極 接合 高 分 子 体 膜 型 固体 用
株式会社東芝	60	電池 燃料 接合 体 用 膜 電極 アノード 製造 無機
三星エスディアイ株式会社	52	電池 燃料 用 電極 膜 システム 接 合 体 カソード 触媒
旭硝子株式会社	46	接合 高分子 固体 体 膜 電極 電池 燃料 用 形
キャノン株式会社	43	電池 燃料 製造 接合 体 用 膜 電 極 触媒 層
株式会社日立製作所	33	燃料 電池 膜 電極 接合 体 触 媒 用 製造 電源
本田技研工業株式会社	31	電池 燃料 高分子 型 固体 体 電 極 構造 膜 電解質
三洋電機株式会社	24	電池 燃料 電極 接合 体 膜 システ ム 用 製造 発電
凸版印刷株式会社	23	電池 燃料 電極 用 接合 高分子 触 媒 体 膜 製造
株式会社エクス・リサーチ	23	電極 電池 燃料 システム 接 合 体 膜 ベースト 用 製造
日本電気株式会社	19	電池 燃料 用 製造 電極 電解質 固 体 触媒 型 粒子
大日本印刷株式会社	17	電池 燃料 電極 電解質 触 媒 層 体 用 膜 形
日立マクセル株式会社	17	燃料 電池 接合 体 膜 電極 触 媒 高分子 型 固体
アイシン精機株式会社	14	電池 燃料 電極 用 製造 膜 接 合 高分子 固体 体
パナソニック株式会社	12	電池 燃料 膜 接合 体 電極 型 製 造 高分子 酸 化
三菱電機株式会社	12	電池 燃料 高分子 固体 型 製 造 形 電気 化学 電極
日本電池株式会社	12	電極 電解質 電池 燃料 高分子 固 体 製造 用 複合 触媒
富士フイルム株式会社	11	電池 燃料 膜 触媒 接合 体 電 極 用 カarbon 担持

図 6.1-3 燃料電池用触媒関連特許の主な出願人別出願件数状況(上位 20 社)

ii) 燃料電池用触媒の関連特許の出願件数状況

上記の燃料電池用触媒の関連特許のうち、触媒が主題の出願状況の推移は、図 6.1-4 に示す様であった。

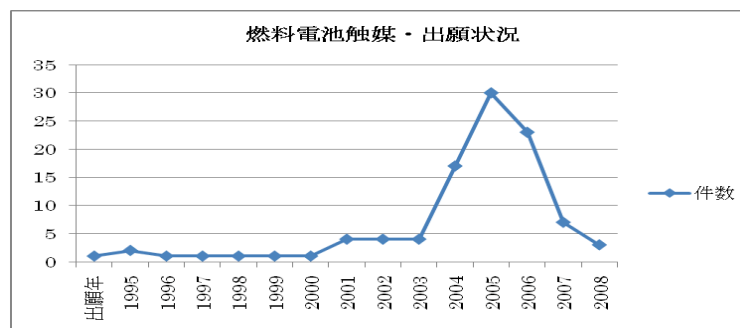


図 6.1-4 燃料電池用触媒関連特許のうち出願年毎の頻度状況

結果として、2004 年～2006 年代になって出願件数が急増していることが伺える。これは、

燃料電池技術普及に関する研究が進んだ結果が、出願数の急な増加につながったと思われる。また、触媒に関する出願の中には、電極としての構造や構成材料の選択なども見られるため、この時期に「燃料電池用触媒」の研究も盛んになってきたことが伺える。

一方で、2006 年以降出願数が減少の様子であるのは、かねてより白金価格が高騰および将来の備蓄量に関して懸念されている触媒としての白金使用量の低減化・白金の耐食性処理、代替材料開発に取り組む研究が進める必要性は依然としてあるけれども、当面は燃料電池の構成要件の一部である触媒に関する開発よりも、燃料電池の普及のためのシステム開発やインフラ開発の方に各企業が優先的に取り組んでいることが要因だと推測される。

5. 2 市場性調査

(1) 固体高分子形燃料電池の現在の市場と今後の市場予測

(株)富士経済の調査によると、PEFC の市場規模は、住宅分野において 2008 年で 1200 台・3,000 百万円、自動車分野で 10 台・500 百万円の売り上げがあったとされている。今後も、金額ベースでは、住宅用 PEFC と自動車用 PEFC を中心とした市場が形成されるとされている。中期予測で 2015 年に自動車用が 97.5 億円 (1,500 台/年)、住宅用が約 900 億円 (15 万台/年) 見込まれており、長期予測では 2020 年に自動車用が 3,900 億円 (10 万台/年)、住宅用が約 2,520 億円 (60 万台/年) 見込まれている (表 1 参照)。特に、燃料電池自動車は、世界の自動車メーカー (ダイムラー、フォード・モーター、ゼネラル・モーターズ (GM)、ホンダ、ヒュンダイモーター、起亜自動車、ルノー・日産アライアンス、トヨタ自動車) が燃料電池車普及のため必要不可欠な水素供給インフラの整備の支援を目的として、2015 年の FCV 量産化に対する基本合意を行っており、普及に向けて大きく前進した形になっている。

(2) 固体高分子形燃料電池の我が国の位置づけと課題

固体高分子形燃料電池の我が国の位置づけとして、政府では、燃料電池を 2006 年の第 3 期科学技術基本計画において、戦略重点科学技術に選定して以来、2008 年には環境エネルギー技術革新計画において、燃料電池自動車を低炭素社会実現に必要な技術と位置付け、力を入れるべき研究開発分野として位置付けている。さらに低炭素社会づくり行動計画では、燃料電池自動車を含めた次世代自動車を 2020 年までに新車販売の 50% で導入とし、実用化へ向けても燃料電池・燃料電池自動車は継続して政策上、重要な技術分野となっている。

しかしながら、これらの市場成長・目標を実現するには、コストの低下、耐久性の向上という 2 つの課題を解決する必要があるとされている。

具体的には、NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2008 の固体高分子形燃料電池 (PEFC) ロードマップ (燃料電池自動車) では、燃料電池スタック製造目標価格を、1/100 程度の低減が必要 (2008 年数十万円以下/Kw→2020 年 4,000 円/Kw 未満) としており、耐久性を数倍の向上 (2008 年 1000 時間→2020 年 5,000 時間) が必要としている。

また、NEDO 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発では、2014 年度の最終目標を「-30℃で起動し、最高 100℃での作動が 30%RH (相対湿度) で可能な MEA を開発する。なお、自動車を想定した燃料電池セルとして、電極触媒の白金使用料は現状の 1/10 とするとともに、効率は定格 25% で 64%LHV、耐久性は、5,000 時間作動および、6 万回の起動停止が見通せるものとする。」としており、うち基盤技術開発及び実用化技術開発においては、下記のシステム性能実現に資する要素技術を確立する事としている。

2014 年度末における技術目標

自動車用燃料電池システム		定置用燃料電池システム	
車両効率	60%LHV (10・15 モード)	発電効率	33%HHV
耐久性	5,000 時間	耐久性	6 万時間
作動温度	-30℃～90～100℃	作動温度	80～90℃
スタック製造原価	10,000 円/kW	システム価格 (1kW)	50～70 万円

本格普及期〔2020 年から 2030 年頃〕における期待技術レベル

自動車用燃料電池システム		定置用燃料電池システム	
車両効率	60%LHV (10・15 モード)	発電効率	60%HHV
耐久性	5,000 時間	耐久性	9 万時間
作動温度	-30℃～90～100℃	作動温度	80～90℃
スタック製造原価	4,000 円/kW	システム価格 (1kW)	20 万円 / kW

(3) 白金の現状と課題

現在、自動車用燃料電池システムのアノード触媒、カソード触媒には、共にカーボンブラックに担持された白金が使用されている。例えば自動車用 PEFC では現在のところ、車の大きさによって異なるが 1 台あたり 60～100g の白金が必要である。白金は一般的に安定な金属と考えられているが、PEFC の作動条件下（酸性、高電位）では、溶解・析出を繰り返し、触媒や電解質膜の劣化要因となることが知られている。また白金が担体である炭素の腐食を促進する触媒作用を有することも、触媒の劣化要因となっている。PEFC を本格的に普及させるには、白金使用量の劇的低減、もしくは白金を全く用いない触媒の開発が、必要不可欠である。

我が国の 2008 年度の白金の平均値は 5,525 円であり、更に最高値が 7,780 円、最安値が 2,388 円と価格変動も起こりやすい。仮に平均値の 5,500 円程度で推移したとしても、白金のみで 33～55 万円のコストがかかる計算となる。

白金の世界供給量は GFMS 社の統計によると、2008 年の世界供給量は約 250.7 t であり、第一の供給国は南アフリカで約 145.3 t と全体の 60%弱を占めている。需要量は、自動車触媒用が約 118.6 t、次いで宝飾用が約 50 t となっている。仮に、自動車用 PEFC に 1 台あたり、80 g の白金を使ったとすると、約 312 万台の製造となる。2007 年の全世界での自動車の生産台数は、約 7,310 万台なので、1/23 しか製造ができない事になる。

我が国の白金の流通動向は、資源エネルギー庁 貴金属流通統計調査によると平成 19 年度で約 49 t あり、自動車触媒が 14t と最も使用されている。、次いで、電気・電子機器用の 10t、宝飾品用の 8t となっている。

自動車触媒に使われる、白金は 1978 年に実用化された三元触媒に利用されるもので、Pd, Rh とともに使われる。自動車排ガス中の HC、CO、NO_x を同時に処理するもので、自動車 1 台あたりの消費量は、1.5～2g 程度である。

自動車触媒用、電気・電子機器用に使われる白金等のレアメタルは、資源の少ない我が国にとって重要な資源であると位置づけられている。

このため、経済産業省では平成 21 年より、「レアメタル確保戦略」を打ち出し、①海外資源確保、②リサイクル、③代替材料開発、④備蓄を 4 つの柱と位置付け、資源国との多面的関係の強化、人材育成、技術力の強化、ユーザーを含むレアメタル・サプライチェーン産業の一体的取り組みといった関連する対策に取り組む方針を打ち出している。

表 2 日本の白金の流通動向
(資源エネルギー庁
貴金属流通統計調査より)

単位: kg	
自動車触媒用	14,346
電気・電子機器用	10,384
化学用	3,209
ガラス用	7,327
宝飾品用	8,359
その他	5,159
計	48,784

(4) シルクの現状

我が国の生糸の国内生産高は、平成 10 年に 18,459 俵あったものが、平成 20 年にも 1,588 俵まで落ちていおり、10 年間で 1/10 以下に減少していることになる（右表参照）。なお、価格に関しても平成 20 年度で 3,200 円/kg 程度であり、10 年間で約 2 割の減少をしている。

なお、昭和 51 年では、生糸生産高が 298,078 俵、価格が 12,437 円であった事を考えるとその衰退は著しく、2009 年 10 月には、東京穀物商品取引所に上場されていた生糸先物取引が廃止となっている。

輸入品に関しても生糸・絹糸・絹織物ともに、減少の一途をたどっている。この事から、単に輸入品に押されて減少したのではなく、純粋に国内需要の減少が読み取れる。なお、輸入品の価格は、平成 20 年度の平均で 3,414 円/kg 程度であり、国内の価格と比較しても大きな差はない。輸入先は、中国が半数を占め、ベトナムが 1/4 を占めている。

生糸の国内生産高と、輸入数量

項目 年度月別	生糸生産高		生糸類輸入数量(生糸量換算)		
		前年比	生 糸	絹 糸	絹織物
暦年	俵	%	俵	俵	俵
平成10年	18,459	58	27,597	23,354	28,244
11	10,829	59	40,699	27,687	30,592
12	9,280	86	39,301	31,825	28,247
13	7,191	77	29,799	22,943	25,499
14	6,521	91	31,675	28,089	24,431
15	4,791	73	30,827	33,044	24,787
16	4,387	92	26,008	29,744	25,403
17	2,508	57	22,017	32,700	30,022
18	1,956	78	19,944	31,524	24,040
19	1,747	89	12,786	19,439	20,644
20	1,588	91	15,242	22,636	19,840

絹糸輸入実績

国別 暦年月	合 計		韓 国		中 国		ベトナム		イタリア		ブラジル	
	数量	単価	数量	単価	数量	単価	数量	単価	数量	単価	数量	単価
	俵	円										
平成20	22,636	3,414	143	3,999	12,513	3,361	6,865	3,220	12.0	10,784	3,204	3,989

減少の要因としては、和装需要の減少、価格低下に伴う収入の減少、平成 17 年度の絹糸・絹織物の輸入自由化、養蚕農家の高齢化等が挙げられる。一方、生糸の国境調整措置やブランド化（ぐんまシルク等）、機能性による高付加価値化（繭に含まれるセリシンという可溶性物質が保湿作用に優れ、美肌や美白に効果）により、国内生産の再活性化の動きもみられる。

(5) 他研究機関等の現状

①九州大学（平成 21 年 12 月 22 日訪問）

九州大学では、21 世紀 COE プログラムを契機に「エネルギーキャンパス構想」の中核として伊都キャンパスを「水素キャンパス」と位置づけ、研究者約 100 名、実験スペース 5,000m² 超のスペースに加え、九州大学の他に（独）産業技術総合研究所・産総研 水素材料先端科学研究センター・福岡水素エネルギー戦略会議の 4 つの組織を 1 か所に集め、世界最高水準の水素エネルギー教育研究拠点として、発展している。



【九州大学】伊都キャンパス研究施設

(HP : <http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/h2/education/020/>)

勿論、ハード面の強化だけではなく、ソフト面の強化として安全衛生推進室の高圧ガス等安全管理部門の専任教員と密に連携し、24 時間体制の管理、学生・教職員・スタッフへの定期的な水素安全講習の受講の義務付け等を行い、安全に実験を行う体制を整えている。また、現在では拠点を利用して「ミニ水素社会モデル」を生かし、燃料電池や水素ステーション等の新しいエネルギー技術の実証研究の場とする構想を進めており、平成 20 年度に「福岡水素タウン」として、福岡県前原市に家庭用燃料電池システム（ENE・FARM）を 150 台集中設置し、今後、4 年間にわたり省エネ効果の検証などを行うとしている。

産総研 水素材料先端科学研究センターでは、水素エネルギー社会構築に向けた水素の安全利用技術を確認しつつ、大容量の水素のコンパクトな輸送・貯蔵を実現するための基礎的・科学的知見の深化を目的として設立されている。NEDO 技術開発機構「水素先端科学基礎研究事業」の委託を受け、水素と材料に関わる種々の現象を科学的に解明して各種データを産業界に提供するとともに、安全で簡便に水素を利用するための技術指針を確立することを目的としている。

福岡水素エネルギー戦略会議では、水素製造、輸送・貯蔵から利用まで一貫した研究開発、全国唯一の水素人材育成に加え、社会実証、世界最先端の水素情報拠点の構築、水素エネルギー新産業の育成・集積に取り組む「福岡水素戦略（Hy-Life プロジェクト）」を推進しており、2010 年 2 月 1 日の時点で、576 企業・機関の会員を有している。

このように、水素エネルギー拠点として地域が一丸となり、先端研究・教育・実証・実用化を産学官連携で行う体制をしっかりと構築しており、今後も水素社会の構築に向け先端を走るものと思われる。

6 結言

本研究では、固体高分子形燃料電池のカソード用の炭素触媒の開発を目的とし、シルクを原料として金属種を一切含まない活性炭の探索を行った。

シルク活性炭は、シルク表面のセリシンを取り除いた後のフィブロインを原料として作製した。一次炭化の昇温速度、二次炭化の最高温度を変えて作製し、その影響を評価した。昇温速度の高い試料の重量減少速度が高く、また、最終的な重量減少が小さかった。電子顕微鏡による観察から、昇温速度が高い方が最終的な形状の細かい炭素が得られたことがわかった。

窒素吸着等温線測定とその解析からカーボンシルク活性炭は、ミクロ孔が発達した細孔体であることが明らかとなった。また炭化温度が高い試料ではミクロ孔が減少し、メソ孔が増加することが示された。炭化温度の低い試料では平均細孔径が小さく、分子に対して非常に強い分子ポテンシャル場が形成されていると考えられる。炭化温度の差異により、単純な比表面積の変化だけではなく、平均細孔径の変化、メソ孔の付与など、ナノ空間の異なる試料が得られることが明らかとなった。カーボンシルク活性炭のナノ空間と触媒活性の相関を明らかにすることが今後の課題としてあげられる。このナノ空間の分子場と燃料電池用触媒の触媒活性との相関が明らかになれば、カーボン系触媒研究の発展が期待できる。

シルク活性炭の酸素還元挙動をボルタモグラムにより測定した。賦活時間の違いによる酸素還元開始電位の違いは顕著ではなかった。また、その値は、本研究開始時よりもわずかに低かった。今後、残存不純物量、比表面積、細孔構造などの物性値の詳細な検討が必要である。さらに、シルク活性炭の低担持白金試料の担体としての検討を行ったところ、酸素還元開始電位は通常のカボンブラック担体と比べて高く、その有効性が明らかになった。

シルク活性炭をカソード触媒に用いた燃料電池を作製し、電極構造の違いによる性能の評価を行った。触媒とイオン伝導体の混合比、触媒塗布量などをパラメータとして、電極構造の最適化を行ったところ、測定温度 80℃、常圧において約 70 mWcm⁻² の出力密度が得られた。これは本研究開始前の同条件における出力より 2 割程度向上している。本研究で作製したシルク活性炭の中で最も高い性能を示したのは、昇温速度が 10℃/min、二次炭化温度が 1000℃で作製した触媒であった。これは通常の活性炭よりも炭化温度の高い条件であり、シルクを原料とした活性炭特有の反応サイトが酸素還元活性に影響を与えている可能性が示唆された。

本研究において、レアメタル代替材料としてシルク活性炭が燃料電池用の電極触媒として十分な活性を持っていることが明らかになった。また、シルク活性炭触媒が白金よりも活性が低いが安価な触媒である事を考慮し、白金の場合と異なった設計指針によって作製することで性能の向上を図ることができた。今後、触媒作製条件、電極構造の最適化を更に進めていくことでレアメタル代替材料となる燃料電池用の炭素触媒として期待できることが明らかとなった。