

燃料電池材料の歴史と現状

Material research in fuel cell technology - history and perspectives

岡田達弘*

1. はじめに

燃料電池はアルカリ電池やリチウム電池など、今日の生活になじみの深い電池が「化学的に電気を蓄える装置」即ち Energy storage device であるのに対し、Energy converter つまり一種の「化学反応による発電装置」とであると定義される。前者では活物質を放電反応によって使い果たして電池としての寿命を終えるか、あるいは充電することで再利用するかの違いはあるが、発電装置としてサイクル運転を念頭に置いている。一方後者は、化学物質である燃料を燃焼反応ではなく電気化学反応によって電気に変換するもので、外部から燃料が供給される限り連続的に発電し続けるものである。燃料という言葉が出てきたが、原理的にはガス、液体、固体のいずれでも可能である。ただ、今日燃料電池と呼ばれるものは水素・酸素燃料電池、メタノール・酸素燃料電池、または範囲を広げてバイオマス・酸素燃料電池などが該当している。

火力発電所なども燃料を使って発電する装置ではあるが、このような「熱機関」ではカルノー効率 η (C) による熱から仕事への効率、即ち高温熱源温度 T_1 と熱放出源温度 T_2 とにより表される、

$$\eta(C) = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1)$$

の変換効率による制約 ($T_1 = 750$ °C とすると 60%) を受けるばかりでなく、発電所から送電線を経る過程でのロスもあり、総合効率は 40 ~ 50% を下回ることになる。

一方燃料電池では、燃焼反応ではなく電気化学反応によって電気に変換する。この際のエネルギー変換効率 η (th) は、化学反応の自由エネルギー ΔG 及びエンタルピー ΔH により次式で表され、反応に特有の値であるが、水素・酸素燃料電池では 80%

近い値となる。

$$\eta(th) = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2)$$

更に分散型発電システムとして、言ってみれば「地産地消型の発電」であり、送電線ロスは僅かである。災害時など発電所からの送電システム遮断による大規模停電のリスクを考えると、燃料電池発電のメリットは計り知れない。燃料電池車をロックダウン時の緊急電源として利用することも考えられている程である。

燃料電池の歴史をひもとくと、2 世紀近く遡ることになる。1801 年に Sir Humphry Davy (英) は亜鉛・空気電池を実証したが、これは燃料電池の先駆けと言えるものであろう。次いで 1839 年に Sir William R. Grove (英) が、白金電極を用い酸性溶液中で電気分解により生成したガス(水素及び酸素)を別々に捕集し、回路を外部負荷に接続した際に電流が発生するのを観察した実験が、事実上の実証燃料電池とされている。ただ当時は発電効率と安定性が十分ではなく、実用化には至らなかった。

1 世紀あまりを経たのち燃料電池が注目されるようになったのは、出力の高いアルカリ型燃料電池 (AFC, Alkaline Fuel Cell) が開発されるようになってからであり、中でも第 2 次世界大戦後の 1952 年に F. T. Bacon (英) が KOH を電解質とする Bacon 電池で特許を取ったのが実用化の始まりと言え、これは後にアポロ計画の電源として採用されたり、電気自動車に応用されたりした。

なお、歴史的には各種燃料電池が開発、研究されてきたが、本稿では「固体高分子型燃料電池」に限って話を進めることにする。低温型燃料電池として、

* 株式会社つくば燃料電池研究所 代表取締役所長
〒300-0812 茨城県土浦市下高津 2-14-3
e-mail: okada.t@angel.ocn.ne.jp

電極触媒や高分子電解質膜など、材料研究に携わる化学分野の研究者にとっては研究対象として興味深いものが多いと考えられるからである。

表1には各種燃料電池の特徴を一覧にまとめた。原理の発見から今日の実用化の見通しに至るまでに2世紀以上の時間を要した背景には、その間の材料研究の地道な発展があるのはもちろんである。燃料極と空気極（酸素極）に介在する電解質材料について、いくつかのイノベーションがなされ可能性が拓かれた歴史があり、その結果が表1に見られる電解質ごとの分類に現れている。

2. 世界（米国）における燃料電池開発の歴史 —宇宙開発から民生へ

「実用燃料電池の開発は、宇宙から始まった」：即ち、固体高分子電解質膜（ポリスチレンスルホン酸陽イオン交換膜）を用いたGE社の1kW級燃料電池を搭載したGemini宇宙船が1965年頃から運用を開始したが、これは今日のPEFC（固体高分子型燃料電池）の先駆けと言える。次いで1960年代後半からのアポロ宇宙船（1kW級燃料電池）と人類初の月面探査（1969年）、1981年からのスペースシャトル（12kW級燃料電池）による地球周回活動など

宇宙ハイライトの時代に入り、これらではアルカリ型燃料電池が採用された。

ただ、これらの燃料電池では高価な白金触媒が大量に使用され、また燃料としては純水素、純酸素を用いたものであり、宇宙プロジェクトとしてはともかく、地上における実用にはほど遠いものであった。

民生用としての燃料電池開発が進められたのは、1960年代末から70年代後半にかけてリン酸型燃料電池（PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell）プロジェクトを推進したTarget計画（Team to Advance Research for Gas Energy Transformation Inc.）が特筆される。これはアメリカの天然ガス関連産業27社が共同出資して設立したもので、後に日本のガス会社も参加した。大規模プロジェクトの始まりと言えよう。日本でも「石油ショック」後に工業技術院ムーンライト計画が発足し、1980年代末には天然ガス燃料電池として40kW級実証プラント2機が稼働し、また1990年代からは200kW級プラントに拡張され、主に業務用として導入された。

固体高分子型燃料電池（PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell）については、1984年にカナダ国防省の委託を受けたBallard Power Systems社プロジェクトにおいて、全フッ素膜であるDow膜

表1 各種燃料電池の比較

	アルカリ型	リン酸型	溶融炭酸塩型	固体電解質型	固体高分子型
電解質	濃厚KOH	リン酸	(Li,K,Na)CO ₃	YSZ	高分子電解質
移動イオン	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺
アノード触媒及び反応	Pt-Pd H ₂ + 2OH ⁻ → 2H ₂ O + 2e	Pt/C H ₂ → 2H ⁺ + 2e	Ni H ₂ + CO ₃ ²⁻ → H ₂ O + CO ₂ + 2e	Ni H ₂ + O ²⁻ → H ₂ O + 2e	Pt/C H ₂ → 2H ⁺ + 2e
カソード触媒及び反応	Au-Pt ½ O ₂ + H ₂ O + 2e → 2OH ⁻	Pt/C ½ O ₂ + 2H ⁺ + 2e → H ₂ O	NiO ½ O ₂ + CO ₂ + 2e → CO ₃ ²⁻	La _{1-x} Sr _x MnO ₃ ½ O ₂ + 2e → O ²⁻	Pt/C ½ O ₂ + 2H ⁺ + 2e → H ₂ O
作動温度	常温～120℃	150～220℃	600～700℃	900～1000℃	常温～100℃
作動圧力	常圧～4気圧	3～8気圧	常圧～7気圧	常圧～15気圧	常圧～5気圧
燃料原料(改質)	純水素	水素、天然ガス、メタノール、ナフサ	天然ガス、メタノール、石油、石炭ガス	天然ガス、メタノール、石油、石炭ガス	水素、天然ガス、メタノール、ナフサ
内部改質	不可	不可	可	可	不可
出力密度	0.1～4 Wcm ⁻²	0.1～0.3Wcm ⁻²	0.1～0.2Wcm ⁻²	0.1～0.2Wcm ⁻²	0.3～2 Wcm ⁻²
システム発電効率	～60%	35～45%	45～55%	60%以上	～50%
特徴	高出力密度 腐食性が低い 宇宙開発において高い実績	廃熱利用が可能	CO含有燃料可Ni系触媒の利用 廃熱利用が可能	CO含有燃料可 高温のため、触媒の必要なし 廃熱利用が可能	高出力密度 材料選択の幅が広い スタッキングが容易
問題点	CO ₂ 含有燃料は使用できない リークの問題	Pt触媒の耐久性の問題 カーボン材料の腐食	カソードの腐食	コスト高 材料の耐久性	コスト高 CO被毒膜の水分管理
適用分野	宇宙開発	コージェネ発電オンサイト発電	オンサイト、分散発電 大規模発電	コージェネ発電 分散型発電 大規模発電	移動体用 家庭・集合住宅用コージェネ
開発規模	10 kW	10 MW	1 MW	10 kW	100 kW

を電解質膜として用いた 10kW 級システムが実証され (1987 年), これが起爆剤となって 1990 年から DOE (Department of Energy) の PEFC プロジェクト^{註1)} が本格化した。我が国においても 1990 年代以降 PEFC が注目されることとなり, 官民一体プロジェクトが本格化した。

3. 我が国におけるエネルギー開発—1970 年代石油ショックと官民プロジェクト

1970 年代は, 我が国においていわゆる石油ショックに端を発したエネルギー問題への対応が求められ, 官民を挙げてのエネルギー代替および省エネルギー技術への関心が高まった時代であった。

1974 年にスタートした工業技術院「サンシャイン計画」では総額 4,400 億円が投入され, 太陽, 地熱, 風力エネルギーの開発, 石炭液化, 水素エネルギー利用など, エネルギー転換技術開発が推進された。また, 1978 年からは「ムーンライト計画」が 1,400 億円をかけて進められ, 燃料電池, 高効率タービン, 高効率スターリングエンジン, 電力貯蔵などの省エネルギー技術開発に予算が投じられた。これらによって, 我が国のエネルギー研究開発予算は, 1980 年代に入り急激に増大した。

おおまかな構成として, ①「地球温暖化防止行動計画」に基づく革新技术開発, ②地球再生計画として国際大型共同研究, また③近隣途上国支援としての適正技術共同研究が挙げられ, 当時我が国の好調な経済状況を反映したプロジェクト開発時代だったとも言える。

4. 1990 年代ニューサンシャイン計画と燃料電池

1990 年代初めからは, 上記「サンシャイン計画」, 「ムーンライト計画」, そして「地球環境技術開発」が新たに「ニューサンシャイン計画」として統括され, 中でも省エネルギー技術としての太陽光発電及び燃料電池発電技術には, 「加速的推進プロジェクトとして」関心が高まった。

1997 年に京都で開催された気候変動枠組条約第 3 回締約国会議 (COP3, 京都会議) において, 温室効果ガス排出の削減目的を定めた京都議定書が採択されたことで, 環境問題に関する世論の後押しを受け, 燃料電池研究への理解が一層高まったと言える。

国内外の学会に於いても, 新たなミレニアム時代に向けて研究者の熱意があふれた時代でもあった。

次節以降で述べる材料研究の課題の背景を理解するために, 燃料電池, 特に固体高分子型燃料電池の特徴及び問題点について, ここでおさらいし列挙しておくのは有意義と考えられる。

特長: ① PAFC のように液体電解質を含めないため, 構造が簡単, メンテナンスが容易である, ② 電解質膜が薄膜であっても強度, ガス分離性が高く, 従って電池の加圧制御が容易, ③低温作動 (100°C 以下が多い) のため, 起動時間が早く, 輸送用及び家庭用に向いている, ④高出力密度 (約 2W cm^{-2}) 小型軽量であり, 負荷変動にも使用可能, ⑤アルカリ型と違い CO_2 を含む燃料ガスが使用できる。

問題点: ①廃熱温度が低く, 熱利用が制限される, ②改質ガス中の CO による電極触媒の被毒, ③電解質膜, 白金触媒が高価, ④運転に際し, 膜の水分管理の問題が生じる。

特に③の問題点については PEFC 研究開発の主要なテーマとして, 今世紀にかけても材料研究者の関心を引きつけ, 学会でも大きく取り上げられ今日に至っている。

5. 燃料電池材料研究の歴史と研究課題

材料研究の歴史及び課題に入る前に, 今日の PEFC 実用化を推進する上でブレイクスルーとなった, いくつかの例について述べる。Gemini 宇宙船の時代には H_2/O_2 系で電極面積当たり電流値が 40mA cm^{-2} 弱であったものが, 現在では 4A cm^{-2} を超える出力となっており, また体積当たりの出力が 1996 年には初めて 1W dm^{-3} を超えた。電極面積当たり使用白金量も, Gemini 宇宙船時代の 4mg(Pt) cm^{-2} から $0.04\text{mg(Pt) cm}^{-2}$ へと大幅に改善されている。これらの進歩は, 材料そのものの進歩のみならず, 材料の組み合わせにも依っており, 材料構成技術研究のたまものであるとも言える。

(1) 「ガス拡散電極」の概念は燃料電池開発の中で発展した。電気化学反応を行うのは通常 2 次元界面であるが, 電極の 3 次元化により反応面積を見かけの 100 ~ 1000 倍に高めエネルギー変換効率を高める努力が, 19 世紀末から 20 世紀初頭にかけて行われた。古いものでは 1888 年, L. Mond, C. Langer (英) の石綿状マトリックス支持体, 1924

註 1) 欧米諸国では PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell あるいは Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) と呼ばれることが多い。

年 A. Schmid (独) による白金メッキ多孔性黒鉛, 1932 年 G.W. Heise, E.A. Schumacher (米) のパラフィン防水処理をした粉末炭素電極 (多孔性電極のぬれ防止技術) などの例がある. 第 2 次世界大戦後には O. K. Davtjan (露), F. T. Bacon (英), E. Justi (独) らにより, Ni 二重骨格多孔性電極の改良が試みられた.

- (2) 1970 年代にはコロイド状 PTFE (テフロン) 結着剤の開発があり, これによって化学的に安定で軟化温度が高く撥水性の優れた電極の構成が可能となり, ガス拡散電極の革命がもたらされた.
- (3) 1970 ~ 75 年にかけて, 微量の白金を高比表面積のカーボン粒子に担持する技術が確立され, 多孔質材料もそれまでの金属スクリーンに代わるカーボンあるいはグラファイトのフェルトが開発された.
- (4) 1960 年代初期に Du Pont 社によりフッ素樹脂系陽イオン交換膜 Nafion™ が食塩電解用の隔膜として開発され, 1966 年には H₂/O₂ 燃料電池に使用された.
- (5) 1987 年, カナダの Ballard Power Systems 社が Dow Chemicals 社の Dow 膜 (スルホン酸基側鎖の短い全フッ素膜) を使用した高出力 PEFC を発表した.
- (6) 1990 年からスタートした DOE の PEFC プログラムにおいて, ロスアラモス国立研究所が種々の課題に取り組み, 特に電極白金担持量をそれまでの 4mg(Pt)cm⁻² から 0.45mg(Pt)cm⁻² へと大幅に改善した. 電極触媒の利用率を高めるため, ガス拡散層/電解質膜界面における反応層の局在化 (薄層化), 触媒層へのイオノマー浸透による 3D 構造 (気・液・固 3 相界面) の改善, 及び膜の水分管理技術がその背景にある.

次に PEFC に関するいくつかの研究課題を列挙するが, これらは技術課題の一例に過ぎない. その中で材料化学者にとって関心が高い (1) 電極触媒と (2) 高分子電解質膜の課題について, 次節以降で詳しく取り上げる.

- (1) 電極触媒材料に関する課題: 低白金量, 高活性触媒, 耐 CO 被毒性
- (2) 高分子電解質膜に関する課題: 低コスト, 高いイオン伝導性電解質膜
- (3) セパレーターに関する課題: 低コスト, 金属セパレーター
- (4) 運転条件と耐久性に関する課題: 劣化要因の解析, モデリング

なお, 表 2 には, 研究期間 2001 年 ~ 2002 年の間に発表された, 電極触媒及び電解質膜に関する主な論文のテーマを調べた結果を掲載した. 一期間には過ぎないが, 開発のピークであった時期の研究動向を探るのに役立つことを念頭に置いて作成したものである. 改質ガスによる触媒の CO 被毒や, 携帯用機器に向けた小型燃料電池の候補であるダイレクトメタノール燃料電池 (DMFC, direct methanol fuel cell), また触媒層設計への関心が高かったことが理解できる.

6. 電極触媒研究の歴史と課題

燃料電池の性能に直接影響を及ぼす材料であり, 1960 年代から半世紀以上にわたり電気化学及び触媒化学研究者の関心を引きつけたテーマでもあった. その内容は, 大まかにアノード (水素極) 触媒の耐 CO 被毒性能に関するものと, カソード (酸素極) の Pt 代替触媒の探索に関するものが大部分を占めている.

6.1 触媒材料の探索—水素極触媒

水素極における研究課題は多くの場合, PEFC 運転の際に純水素でなく都市ガスなど既存インフラを利用する必要から, CH₄ から改質された水素ガス中に含まれる, 微量 CO による Pt 触媒の被毒現象を回避するための合金触媒開発に絞られてきた. これは携帯機器用小型 DMFC にも共通する課題でもある.

H₂ 酸化反応 (HOR, Hydrogen Oxidation Reaction) に関して, WC, WS₂, MoS₂ が初めて耐 CO 被毒性を示す非白金触媒として報告された例があるが¹⁾, 燃料電池材料としての実用化には至らなかった.

耐 CO 被毒性を示す合金触媒として, Pt-Ru などの合金触媒が開発され, 耐 CO 被毒性の要因について議論がなされた. おおまかに, (1) bifunctional effect と, (2) electronic effect (ligand effect) とに

表 2 2001 年 ~ 2002 年にかけて発表された PEFC 関連論文

	Electro-catalysts			Catalyst layer, system, simulation	Polymer electrolyte
	Anode		Cathode		
	CO tolerance	methanol			
No. of literatures	72	38	33	76	83
%	24	13	11	25	27

出典: Electrochim. Acta, J. Chem. Phys. J. Electroanal. Chem. J. Electrochem. Soc., J. Membrane Sci., J. Phys. Chem., J. Power Sources, Phys. Chem. Chem. Phys., Langmuir, Polymer.

基づいて説明がなされてきた。

Bifunctional mechanism²⁾では、第2元素 Ru が Pt に比べ OH 種を吸着しやすいことに注目する。被毒種 CO から派生した HCO-Pt サイトと、H₂O から生じた HO-Ru サイトとの間で CO の酸化反応が起きることにより、CO₂ への酸化と脱離がスムーズに進行すると考えた。

一方 electronic effect を重視する考えでは、Pt と吸着種との間の結合力が反応性を決めると考える³⁾。Pt より d-band center の原子サイズ依存性の小さな Ru との合金化により、Pt の d-band center が downshift し (即ち、d-band vacancy が増加し)、同時に Pt 表面の再構成により Pt-Pt 結合距離が減少することが、CO の吸着力低下と CO₂ への酸化脱離につながると考えた⁴⁾。d-band vacancy に関する理論は、6-2 章の酸素還元触媒における活性発現の機構にも適用することが可能である。

上記いずれの考え方においても、合金の element が互いに高分散していることが必須であり、そのため合金作製技術、更に触媒粒径の制御や担体の選択など、後述するような副次的な技術も重要になることはいうまでもない。

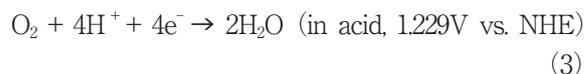
一方、metal macrocycle 触媒における CO 酸化能について興味深い議論があり、macrocycle に吸着した CO が、媒体中 H₂O から供給される OH により酸化され CO₂ が生成する gas shift 反応の可能性も考えられている⁵⁾。耐 CO 被毒触媒として、メタノールなど hydrocarbon 燃料電池への応用を考える上で興味深い。

6.2 触媒材料の探索—酸素極触媒

低温型の燃料電池の宿命として、特に空気 (酸素) 極において高い反応過電圧 (反応が遅いことにより出力電圧が低下する) が発生する。それを抑えるため白金のような高価な触媒が使用されて来ており、現状の燃料電池コスト高の原因となる (触媒コストが 1/3 を占める) ことから、白金代替触媒の研究が盛んに行われた。触媒材料の候補として、(1) 金属 (合金) 触媒、(2) 無機化合物触媒、(3) 有機金属錯体触媒が研究された。

(1) **金属 (合金) 触媒**に関しては、周期律表における元素は限られており、対象が二元合金、三元合金にまで拡張されても、白金以上の酸素還元能を示す代替触媒は今日まで殆ど見出されていない。そのため研究としては、①白金担持量の低減技術、②高分散触媒作製技術、③良好な担持体の探索及び改良が主なものとなった。

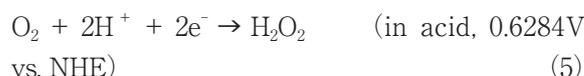
そもそも酸素還元反応 (ORR, Oxygen Reduction Reaction) は 4 電子反応であり、



(NHE は標準水素電極基準) 活性化エネルギーが高く (約 80kJmol⁻¹)、そのため交換電流密度 i_0 は 1×10^{-10} Acm⁻² のオーダーで、水素極反応



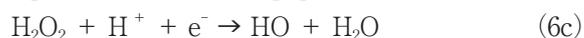
の交換電流密度 i_0 が 1×10^{-3} Acm⁻² のオーダーであるのに比べ圧倒的に遅い。また、ORR は (3) 式の 4 電子還元反応の他に、次式の 2 電子還元反応との組み合わせからなる反応であり、



のように O-O 結合の開裂が起きない並列反応も含むため、高分子電解質などにとって有害な H₂O₂ 副生成物も生じる。ORR を素反応ごとに表示すると、



に続いて、H⁺ を含むいくつかの電荷移動反応からなる。



最初のステップ (6a) の障壁は、電位印可とともに活性化エネルギーが減少し、代わって (6c) のステップの障壁が高くなり、H₂O₂ 生成経路に向かう⁶⁾。従って、4 電子反応維持のためには、O-O 結合の開裂が必須となる。

量子力学的計算により、O₂ は Pt-Pt サイトの上に side-on の形で吸着した状態が安定であることが知られており、Pt からの d 電子が O₂ の π* 軌道へ供与されることで O-O 結合の開裂が起きることが分かっている⁷⁾。また、ORR 活性と金属と酸素との吸着エネルギー ΔE₀ との間に Volcano-type も見いだされ⁸⁾、Pt や Pd がそのピークに位置しているが、これは (6b) から (6c) ステップへの律速の境目に当たる。

合金化による Pt 触媒活性への影響については M. Watanabe らによる系統的な研究が行われ、d-band vacancy に基づく議論もなされた⁹⁾。第2元素 (Fe, Co, Ni のような遷移金属) を Pt に加えていくと、第2元素が Pt の skin layer (表面 2, 3 原子層) の d-band 構造を変化させ、5d band vacancy の増加とともに O₂ の π 軌道から Pt の d_{2z} 軌道への電子供与 (donation) が起こりやすくなる。それによって Pt の半占有 d_{xz}, d_{yz} 軌道から O₂ の反結合の π* 軌道へ

の back donation を誘引し、O-O 結合の開裂を促すという理論付けがなされた。Skin layer の概念は、後述する core-shell 触媒の概念とも共通する部分があり、Pt の質量活性の向上に寄与し、Pt 量低減及び耐久性向上の観点からも重要な技術となりそうである。

カーボンなどの担体に微粒子状 Pt を担持させるとき、Pt 粒子形状が ORR 触媒活性にどのような影響を及ぼすかについて様々な研究が行われ、高分散触媒開発への原動力となった。特にカーボン担体上の Pt の ORR 活性が、Pt 粒子径減少とともに増大する傾向が見られるが^{註2)}、その効果について論争がなされた。

一般に、球状の触媒粒子を仮定すると、比表面積 $S(\text{cm}^2\text{g}^{-1})$ は

$$S = 6/\rho d \quad (7)$$

で表される。ここで $\rho(\text{gcm}^{-3})$ は粒子の密度、 $d(\text{cm})$ は粒子の直径である。Pt 粒子に当てはめると計算上 1.4 ~ 1.5nm サイズでは 180 ~ 200 m^2g^{-1} 、3 ~ 5nm サイズでは 60 ~ 100 m^2g^{-1} となり、傾向として細かい粒子の方が比表面積としては有利となる。しかし実際には (7) 式のような反比例の関係で解釈できるものではなく、電解質との界面反応において、Pt 表面活性あるいは幾何学的要因が大きく関与していることが知られており、その解釈も分かれた。

Pt 表面に起因すると考える理論では、粒子径減少とともに現れる cubo-octahedron 構造面に ORR 活性な Pt の (100) 面が多く現れることに根拠を置き、粒径 3 ~ 4nm で最大になると考えた (K. Kinoshita ら¹⁰⁾)。また、薄層 Nafion で被覆された Pt/C 触媒の回転電極測定において、ORR 活性は Pt 粒径が 1, 2, 5nm と増大するにつれて増大することが観測され、これは ORR 抑制種である表面吸着 OH_{ad} の減少によると説明された¹¹⁾。

一方、幾何学的因子が作用するとの考えでは、粒径減少により分散する Pt 粒子間距離が離れると Pt 粒子当たりの領域 (territory) が離れるため、 O_2 分子の拡散に不利になると議論された (M. Watanabe ら¹²⁾)。

白金担持量の低減技術関連で最近注目され実用化された技術として、core-shell 触媒の概念がある¹³⁾。これにより Pt 量低減のみならず、活性向上の観点からも大きな進展が見られた。例えば Pt (monolayer) /Pd₉Au/C 触媒は低配位数の Pt を減らし、Pt-OH

結合を弱める作用を示し、Pt-OH 還元電位を正側にシフトする (活性点を増す) ことで O_2 還元反応の促進に寄与している。

Core-shell 触媒の作製には、通常 Cu-UPD (Under Potential Deposition) 法など、複雑な一連の手順を踏む必要があり、製造コストなどの点で必ずしも有利とは言えないが、これらの点が克服されれば、将来において学術的にも実用的にも重要な研究対象となるであろう。

(2) 無機化合物触媒に関しては、WC (タングステンカーバイド) が、Pt と電子構造が類似すると考えられ¹⁴⁾、高 ORR 活性を示すことが報告され探索が進んだが¹⁵⁾、酸性環境での不安定性がネックとなって実用化には至らなかった。

アルカリ溶液中において、金属酸化物が ORR 活性を示すことが知られているが、U.R. Evans の提唱した pseudo-splitting model が今後の触媒開発に参考になると思われる。要点をまとめると

- ①アルカリ溶液中で O_2 は酸化物表面に対し平行に吸着する ($\text{O}_2 \rightarrow \text{O-O}$, bridge model)。
- ②酸化物表面は -OH 基で覆われており、O-O は隣接する OH から H を受け取り O が離れて移動する。
- ③O が kink site などの活性点に来ると、2 電子を受け取って OH⁻ が生成し、酸素還元反応が完結する。



興味深いのは O-O の開裂が②の段階で起き、これが O_2 の 4 電子還元に結びついていることであり、このことについては 7 章で再度取り上げる。

最近の研究でカーボンアロイ (N ドープカーボン) という概念が提案され¹⁶⁾、次節 (3) 有機金属錯体触媒との関連でも興味深い議論を引き起こしている。これらは N-doped carbon material などと呼ばれ、製法から Fe などの金属を含むかまたは metal free なのかは議論の残るところであるが、graphite 面にドープされた N 原子が隣接する C から電子を吸引し、 $\text{C}^{\delta+}$ サイト上への O_2 吸着と O-O 解離を促すと考えられている。Graphite 面中に置換された N の状態として pyridinic N, pyrrolic N, graphitic N があり、そのうち graphitic N あるいは pyridinic N が最も高い ORR 活性点を形成すると考えられた^{17,18)}。

(3) 有機金属錯体触媒については、1960 年代に

註2) なお、メタノール酸化反応においては、nm 粒子領域では活性は粒子径増大とともに増大することが観察されている。

R. Jasinski に より, metalloporphyrin や metallophthalocyanine のような N 配位子が中心金属 M (Fe や Co のような遷移金属) を平面上に取り囲むような構造をした macrocycle (大環状化合物) が ORR 活性を示すことが見いだされ¹⁹⁾, その後燃料電池カソード触媒として研究がなされた。

ORR 反応に際しては, まず大環状化合物の中心金属 M が低原子価状態に還元され, O₂ 分子が中心金属イオンに吸着し, 周りの共鳴芳香族環から電子を受け取る. ここで M(III) ↔ M(II) のサイクルが ORR 反応に関与し, 周囲の芳香族環は M の電子状態を変化させて d-軌道から O₂ への電子移行を容易にする. そのため M の redox potential 及び芳香族環の mediator としての役割が重要な因子となると考えられた²⁰⁾.

O₂ 反応場を効率的に制御するため, 2つの porphyrin 環が並行にスタックした構造の対面型 Co porphyrin が分子設計され, 2つの porphyrin 環の間隔が 0.4nm のときに 4 電子還元反応が最も高効率で進行することが見出された²¹⁾. メカニズムとして, 2つの porphyrin 環の中心金属 Co(II)-Co(II) の間に O₂ が bridge 状に配位し, cis-μ-peroxo 中間体が形成され, H⁺付加と O-O 結合の開裂が進むと考えられた²²⁾. このような複核錯体では酸性環境中で 2つの金属中心の間に O₂ が trans 配位することが 4 電子還元ルートを経る上で不可欠とされるが, 一方アルカリ環境中では同一平面上複核 Co chelate に O₂ が cis 配位する方が 4 電子還元ルートを取るとされ, これは H⁺付加を受けない O^{δ-} - O^{δ-} 間の電子的反発により結合力が弱まると考えられた²³⁾.

大環状化合物の欠点として, 錯体が酸性環境中では溶解して不安定であることが挙げられる. この点に関しては, 錯体をカーボン粉末に担持し不活性ガス中で熱処理することにより, ORR 特性及び安定性が向上することが発見され, 非常に注目を集めることになった^{24, 25)}. Macrocycle/C が熱処理によりどのような構造を取るかについては様々な議論がなされた²⁶⁾. ①C 担持されたキレートの分散度が改善された (A. van der Putten ら), ②未知の M-N 化合物 (D. Scherson ら), ③M chelate の重合体 (H. Jarnke ら), ④金属酸化物または金属化合物 (E. Yeager ら), ⑤M-N₄ の metal ion 電子構造の修飾 (J.A.R. van Veen ら, J.P. Dodelet ら) などのモデルが提案されたが, 決定

的な解決には至っていない. この問題に関して Fe-N/C や Co-N/C 系における熱処理過程での構造を追跡した研究がなされてきており, いくつか紹介すると

- ① Fe macrocycle や Fe macrocycle における C. W. B Bezerra らの review では, 300°C 以下では脱水反応, 300 ~ 400°C で脱 carboxyl 化, 400°C で重合反応, 約 700°C で重合体の熱分解, 700°C 以上で無機化合物の生成の可能性が議論されている²⁷⁾.
- ② Fe porphyrin において XANES を用い電子構造を研究した I.T. Bae らの研究では, 完全な M-N₄ 構造の存在は非常に低く, porphyrin とは異なる電子構造が示唆された²⁸⁾.
- ③ Co phthalocyanine において電子構造, 熱的及び微細構造分析を行った G. Lalande らの研究では, 400°C から重合体が生じ始めしばらく安定であるが, 700°C で分解 fragment 化し, より高温では金属または酸化物が生じ, 900°C で Co が graphite envelope に包含された状態となる. そして 600 ± 100°C における重合体または fragment が CoN₄ キレートを生成し, これが ORR 活性を示すと考えられた²⁹⁾.

熱処理錯体を前駆体とする ORR 触媒の作製においては, 最適の処理温度範囲が認められ³⁰⁾, 熱分析などからこれはカーボン上で錯体が分解し始める温度に対応することが多くの研究で明らかになっている. これがどのようなものか興味のある問題である. また, この延長線上には次に述べる Fe/N/C 化合物触媒があると考えられることができる.

最も高い ORR 活性を示す非白金触媒として, Fe, N, C からなる化合物触媒が最近注目されており³¹⁾, 実用化に向けた研究が進められている. 構造上の特徴として, Fe などの遷移金属の周りに平面上配位した N ligand で構成され, Fe/N/C などと総称されている. ORR 反応活性点は FeN₂₊₂/C で記述されるように, 担体のグラファイト面に生成した pyridine 型 6 員環により形成される phenanthroline 形配位子に, 2 方向から挟まれた micropore 中の Fe 中心とされている³²⁾.

前述した porphyrin 錯体由来の熱処理触媒の ORR 活性が, pyrrolic N により配位された M 活性中心から派生した構造に基づくとは推定されるのに対し, Fe/N/C 触媒では pyridinic N により配位された M 活性中心に基づくとは結論づけられて

おり、これは(2)節で紹介したカーボンアロイ触媒と類似するもので、興味深い。

(4) 新カーボン材料と新規担体

触媒のベースとなる担体そのものが持つ電氣的、結晶学的性質や、微細構造などの形態が触媒活性に大きな影響を及ぼすことも知られており、カーボン粒子の形状や「メソポーラス構造」についての考察も多くなされている³³⁾。従来は担体が触媒活性におよぼす効果として、①高電気伝導度(オーム抵抗の軽減)、②高比表面積(触媒粒子の高分散)、③高結晶性、④空孔サイズ、空孔分布の制御(ガス透過性の確保)などが挙げられ、活性を向上するために高比表面積、高結晶性グラファイト化、高耐腐食性などのファクターが注目されていたが、近年では新規形態を有する担体材料が新たに注目されるようになってきた。

表3には種々のカーボン担体の性質を一覧にしてまとめた。Vulcan, Ketjen black, Black pearlなどはmicropore微細構造で特徴付けられる粒子状カーボンであり、“carbon black”と総称される。担持体としては一般に、微粒子かつ比表面積が高い方が有利と思われるが、高くなり過ぎたり空孔率が減少するなど、逆の効果も考慮する必要がある。反応物質であるガスが反応場に到達しやすい構造としては、microporeよりもむしろmesopore(20~40nm)の比率が高い必要があり、また高耐腐食性の観点からも改善が必要である。

多層カーボンナノチューブ(MWCNT)、graphene nanosheets、Carbon nanohornなどの新規カーボン材料は、20nm以上空孔サイズのメソポーラス構造材料を持ち、比表面的は100~400 m²g⁻¹程度であるが、カーボンのSP₂平面状格子の重なりによる特異な結晶学的形態で特徴付けられる。触媒粒子の高分散化および空孔分布の制御による高ガス透過性をもたらす役割だけでなく、活性点Mの電子的な性質を修飾する下地としての役割も持っている。Coporphyrinのような有機金属錯体の担体としても使用例があり、関心を持たれている材料である。

Carbon microsphereやhollow carbon sphereなど、ordered mesoporous carbonと総称される材料は、粒子径が比較的大きいカーボン材料であるが、規則正しいポーラス構造を設計できることで注目されている。製法として例えば、メソポーラス構造を

表3 触媒担体の性質

	Porosity	Conductivity / S cm ⁻¹	BET surface area/m ² g ⁻¹	Particle size / nm	Density / g cm ⁻³
Vulcan XC-72R	Micro	4.0	200-300	50-80	1.7-1.9
Ketjen black	Micro		700-800	20-50	
Black pearl	Micro		1400-1500	15	
Nano-porous carbon	Micro		600	20-50	4.97
MWCNT	Meso	10 ² -10 ⁴	50-350	4-50nm × 15-50μm	0.17
Graphene nanosheets	Meso	10 ²			2.2
Metal-organic-framework	Meso		500-1000		
Ordered mesoporous carbon	Meso	0.3×10 ² -1.4	400-1800	100-500	

持つシリカ template を予め作製しておき、有機化合物などのcarbon precursorを含浸させた後熱処理により炭化し、その後templateを溶解除去することで作製される³⁴⁾。ただし実用に供するには、その複雑な工程について改善を要するであろう。

Metal organic framework (MOF) 材料は最近注目されており応用範囲が広いため、多くの研究がなされている³⁵⁾。一例として、酢酸鉄とフェナントロリンから合成されるFeのN配位構造を持つORR触媒(FeN₂₊₂)に、ZIF(Zn(II) zeolitic imidazole framework)を混合し、高温(>1,000°C)で分解後、更にNH₃作用下熱処理することで得られる高活性非白金触媒が、高性能非白金触媒の最初の成功例として特筆される³⁶⁾。ZIFは遷移金属Mを中心としたimidazoleの網目構造からなり、ゼオライトに似たcage構造に特徴付けられる球状有機金属化合物で、合成が容易な上、種々の大きさに分子設計することが可能である。

MOFはこのような触媒担体としての応用に限らず、様々な分野で研究されており今後の発展が期待される。

また、カーボン以外の担体としてTiO₂、SnO₂、TaO₂、WO₃などの金属酸化物が提案され、酸性環境下での高耐食性などの観点から注目されている³⁷⁾。一般に酸化物は電子伝導性が低いため、高電導性の条件を満たす限られた異型の材料を合成するか、ion dopeにより電導性を高める必要がある。Ptとの間の化学的相互作用やlattice strainが安定性と触媒活性向上に寄与していると考えられている。

(5) カーボン粒子の活性化

Ptを担持するカーボン粒子に何らかの前処理を

註3) 1990年代から研究開発が進み、非常に高い空隙率(>90%)、高い内部比表面積(6000m²g⁻¹)、調整可能な空孔サイズという特長から、ガス捕捉剤、分子吸着剤として膜、薄層、触媒の形態で様々な材料開発が進んでいる³⁵⁾。

して、より性能の高い担体を得ることも可能であり、有効なプロセスとなり得る。大まかに化学的活性化と物理的活性化に分けることができる。

化学的活性化として、①酸化的活性化と、②クエン酸処理などが有効であることが分かっている。①酸化的活性化 (90 ~ 140°C) は、 HNO_3 、 H_2O_2 、 O_2 、 O_3 などの酸化剤を用いてカーボン粒子表面に -COOH 基や -CHO 基、-CO 基のような acidic site を形成させることで、Pt 粒子の anchoring 効果を高め、結果として分散度を高める目的で行われる³⁸⁾。②クエン酸処理 (~ 300°C) は、カーボン粒子表面に -CHO 基や -OH 基を形成させ、粒径の小さな Pt を担持させる効果を持っている³⁹⁾。

一方、物理的活性化は熱処理によりカーボン粒子を活性化するものであり、不活性ガス (Ar) 中 800 ~ 1100°C の条件、あるいは空気/スチーム中で 400 ~ 500°C の条件で熱処理する。物理的活性化により、①不純物の除去、② Pt の活性表面の増大、③ Pt-C 相互作用の増大、④官能基の導入、などの効果がある。一般に Pt 担持量が増えると、カーボン担体の酸化、腐食が進行しやすくなるので、熱処理は耐久性を付与する上でも重要な過程である。

6.3 ガス拡散電極の構成と 3 相界面の制御

電極反応の速度に影響するのは電極触媒の性能や量だけでなく、触媒層の設計、即ち良好な 3 相界面の制御も重要なファクターとなる。高い反応速度を維持するために、①反応層の薄層化による触媒の高利用率の維持、②触媒、イオノマー、撥水剤 (テフロンバインダー) のバランスによる反応ガス、 H^+ イオン、電子の介在する 3 相界面の確保、③ガス拡散層内 tortuosity の低減と適切な水分管理によるガス拡散経路の維持、などに考慮する必要がある。

これらについては、多くの複雑な因子を整理しながら実験を行うことが難しいことから、実験データの積み重ねだけにとどまらず、電極反応・物質輸送モデルの確立と計算機シミュレーションによる議論も多く行われた。また、ガス流路設計や運転条件設定、膜・電橋接合体構成法など、PEFC 性能に大きく作用する多くのノウハウが存在するのも事実である。

「燃料電池材料」という本稿の趣旨から、このような議論の詳細に立ち入るのは割愛しなければならないが、PEFC 研究開発初期においてロスアラモス国立研究所の寄与により性能の大幅な向上があり、燃料電池研究をリードしたことを指摘しておきたい (5 章 (6) 節)。

7. 燃料電池触媒開発ブレイクスルーへのヒント

燃料電池材料に関しては米国 DOE が開発基準を設けており、中でも非白金電極触媒についてコスト、性能面から厳しい目標を立てている⁴⁰⁾。本目標をクリアできそうな触媒はほんの僅かであり道のりは遠いが、本章では歴史を振り返りながらブレイクスルーのためのヒントをいくつか挙げておきたい。

(1) 電極に印加する電圧に交流パルスを重畳させることで、障害不純物の除去と表面の清浄化を促進する方法が、J. O'M Bockris ら (エチレン酸化)、J. Giner (メタノール酸化) について提案された。本方法は電力ロスを犠牲にして電極の活性化を目指すものである。

(2) K. Schwabe らは β 、 γ 線放射性元素を電極基板に析出させ、ORR 反応の促進を試みた (1963)。効果として、放射線により電極表面に欠陥部が生成したり、溶液中の化学種が分解し反応種の活量比が変化したとされている。

(3) 溶液中に redox 系 (NO_3^-/NO 系など) を mediator として介在させ、 $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反応を redox 系を通して行わせる方法が J. A. Shropshire, B. L. Tarmy により提案された (1965)。Redox 系の可逆電位が ORR 反応の可逆電位より負側にあり、かつ反応速度が高いことが条件となる。

以上の方法は gas phase 系においては必ずしも適用できるものとは言えないが、参考となりそうな予備知識として寄与できればと紹介したものである。

特に ORR 触媒に関して biomimetic なアプローチ、即ち生体系における cytochrome C における μ -peroxo 中間体を經由した効率的な O_2 還元反応を参考にした porphyrin 錯体触媒の開発については、6-2 章 (3) 節で述べた。分子設計を更に進めた研究として、以下が挙げられる。

(4) 対面型 porphyrin を更に進めた分子触媒として、cage structure あるいは picket type の porphyrin が提案された^{41, 42)}。これらの錯体では O_2 を包接し spin 状態を変化させることで O-O 開裂と電子移動を促進することを狙ったものである。

(5) ORR 触媒としての大環状化合物を例に取り、 M-N_4 キレート構造における中心金属 M (遷移金属に絞られる) の性質として、redox potential 及び d-軌道の 2 つの性質を考えてみたい。表 4 及び表 5 には、いくつかの遷移金属元素における電子構造及び redox potential を文献からまとめ

表4 いくつかの遷移金属の電子構造

Element	Electronic structure	d-band filling
Pt	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	0.9
V	(Ar)3d ³ 4s ²	0.4
Cr	(Ar)3d ⁵ 4s ¹	0.5
Mo	(Kr)4d ⁵ 5s ¹	0.5
Mn	(Ar)3d ⁵ 4s ²	0.6
Fe	(Ar)3d ⁶ 4s ²	0.7
Co	(Ar)3d ⁷ 4s ²	0.8
Ni	(Ar)3d ⁸ 4s ²	0.9
N	1s ² 2s ² 2p ³	

た⁴³⁾。特に注目される VIII 族遷移金属においては、d-電子の占有状態が半分よりやや上で、また N 配位子を持つことにより酸化還元電位は負側に大きくシフトするという特徴が見られる。

また元素の電気陰性度を比較すると、中心金属となる第 1 元素 Fe, Co においては 1.8eV, 一方第 2 元素である C, N, O ではそれぞれ 2.5eV, 3.0eV, 3.5eV であり、第 1 元素の d-band vacancy を増大させる効果を持っている。更に N は 3 つの非対電子を持ち、金属の d-軌道を修飾する効果を持つ。以上の考察から M/N/C 型触媒は、作製にどのようなアプローチをとるかについての議論は別にして、方向として間違っていないことが期待できる⁴⁴⁾。

(6) 重要な問題として、これまで酸性環境中での ORR 触媒を目指してきたが、アルカリ性環境下での ORR 反応について考察してみたい。アルカリ性環境下では ORR 反応が容易に進行することが知られている。その理由については、O-O 結合は H₂O から H を受け取り開裂し (M(III)O₂⁻ + e⁻ → M(II)O₂⁻, M(II)O₂⁻ + 2H₂O + 2e⁻ → M(III) + 4OH⁻), H⁺ を介するの必要のないことが考えられる。一方酸性環境中では、中心金属 M 周りの吸着 H₂O 層を突き抜けて H⁺ が供給される必要があり (M(III)O₂⁻ + 4H⁺ + 3e⁻ → M(III) + 2H₂O), 高いエネルギー障壁を経る必要があると推定できる。以上の考察を踏まえて、酸性環境中での ORR 性能を向上させるための指針として、次のような項目を考慮し触媒設計をすることが有効であると提案できる。

- ① 錯体の中心金属 M と強い ligand である N, O が平面型配位構造を持つ錯体を設計し、O₂ との相互作用を強くする。
- ② M 周りの錯体 skeleton に電子吸引性の強い基を

表5 いくつかの遷移金属の redox potential (文献 43) より作成)

Transition metal M	Valence	Redox potential (V RHE) of M/M ⁺	Redox potential (V RHE) of M ²⁺ /M ³⁺ and M ⁺ /M ²⁺	Redox potential (V RHE) of M(NH ₃) ₆ ²⁺ /M(NH ₃) ₆ ³⁺
VO	2,3,4,5	-1.18	1.00 and 0.34	
Mn, MnO ₂	2,4,6,7	-1.18	1.49 and 1.23	
Fe	2,3	-0.41	0.77	1.18 (o-phen)
Co	2,3	-0.28	1.81	0.1
Ni	2,3	-0.23	-0.23	-0.52
Zn	2	-0.76	-1.36	-1.04
Cu	1,2	0.52	0.17	0.05
Ag	1	0.80	1.17	0.37

配置させることにより M の d-band vacancy を増やし、O₂ 吸着性を高める。

- ③ Picket type または cage structure の錯体に O₂ を閉じ込めて H₂O を排除し、内部を強酸性下にするすることで H⁺ 移行を促進する。
- ④ カーボン担体上で熱処理し、MN_x キレート構造を安定化する。
- ⑤ M の Redox 電位を高電位側にするにより、O₂ 還元能を高める。
- ⑥ O₂ → H₂O までいくつかの反応ステップを経由することを考慮し、redox 電位の異なる複数の錯体を組み合わせる。
- (7) Metal organic framework の活用

最近の研究において、MOF (metal organic framework) への関心が高まり、ORR 触媒作製に活用することが試みられている。MOF は 1990 年代から研究されるようになった、高配向 3D framework 構造を有する M-N-C 系の巨大分子で、M 中心 (VIII 族遷移金属を含む種々の金属が含まれる) を有機物 linker で架橋した網目状分子から構成される³⁵⁾。結晶体は高い空隙率と比表面積を持ち、H₂, CH₄, CO₂ などのガス吸収性を示すことから、吸着剤、触媒など様々な分野での応用が期待されている。

中でも ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) と呼ばれる構造体は、zeolite 構造を有する化合物 (M が zeolite の Si 四面体サイト、imidazolate が O サイトに入る) であり⁴⁵⁾、ORR 触媒としての応用が報告され^{36, 46)}、注目されるようになった。今後も触媒担体、あるいは何らかの方法で修飾して触媒そのものとし、活用することが期待される。

8. 高分子電解質膜材料研究の歴史と課題

材料化学者のもう一つの関心事は、燃料電池のコ

スト高の一因となっている高分子電解質膜の新規探索であった。高 H^+ イオン伝導性を有し、アノード、カソードガス遮断性、耐膨潤性、そして熱的、化学的耐久性を備えPEFCに適用可能な実用 H^+ イオン伝導性電解質膜は、これまでのところいずれも全フッ素膜である。例えば食塩電解用に開発されたNafionTM膜 (DuPont), Aciplex[®]膜 (旭化成), Flemion[®]膜 (旭硝子), それらから改良されたPEFC膜用Dow膜 (Dow Chemical), またfillerにより強度補強されたGore膜などが実用化された膜として知られている。

これらの全フッ素膜は非架橋型ポリマーであるが、主鎖の配向によって結晶性を保つ一方で側鎖の末端が集まってイオンクラスター領域を形成し、特殊な相分離構造を持っている。研究の結果、ionic multiplets model⁴⁷⁾, ion-dipole cluster model⁴⁸⁾, inverse micelle model (cluster network model⁴⁹⁾, three phase model⁵⁰⁾などのモデルが提案され、イオンや水分子が輸送される大きさ約4nmの親水性領域と、構造を維持する疎水性領域が相互に分離した構造、即ち特殊なイオンチャンネル構造のため、高イオン伝導性を示すと考えられた。

これらのチャンネル構造を有する H^+ イオン伝導性ポリマーにおけるイオン及び水分子の輸送に関して多くの研究が行われ、 H^+ イオン及び $-SO_3^-$ サイトと強く相互作用していない「半自由水」とチャンネルの大きさが H^+ イオン伝導性と関連していることが指摘された⁵¹⁾。また、膜内含水率の減少に伴い、 H^+ 輸送はGrotthuss機構 (hopping伝導、 H_3O^+ と H_2O 間を H^+ がやりとりされる) からvehicle機構 (H^+ が物理的に移動する)に移行することも明らかになっている⁵²⁾。

以上のような知見をもとに、非フッ素系膜において高性能膜を分子設計するための指針が次のように示される。

- ①ポリマー親水性領域に高密度のスルホン酸基を導入する
- ②親水性領域の含水率を高める
- ③イオン及び水輸送を容易にするチャンネル構造を形成する

この内、①と②は膜の膨潤を引き起こしたり機械的性質を弱めたりする逆の効果もあるため、最適化が必要である。また③は、架橋型イオン交換膜に比べ非架橋型全フッ素膜の方が、イオン交換基密度が低いにもかかわらず高いイオン伝導度を示すという結果から、分子設計モデルとして考慮されなければな

らない。

KreuerらはPEFC用非フッ素型低コスト膜の分子設計に関して、次のような提案をしている⁵³⁾。

- ①広いイオンチャンネルと疎水性／親水性領域の相分離構造を有する
- ②クラスター領域の分岐が少ない
- ③Dead-endの少ない連続性の良い微細構造
- ④スルホン酸基同士の間隔が小さい
- ⑤pKa値が-6程度
- ⑥必ずしも高い含水率を必要としない (特に中温度膜)
- ⑦部分的に架橋鎖を導入し、溶媒による膨潤を抑えることも視野に入れる (例えばDMFC (direct methanol fuel cell) 用膜など)

次にPEFC用低コストかつ高性能 H^+ イオン伝導性膜を開発するため、非フッ素系膜において試みられた、いくつかの研究を紹介する。なお非フッ素系膜 (hydrocarbon膜) は、 H^+ 伝導性及び耐久性においてフッ素系膜に劣るものの、DMFCのような系における弊害、即ちmethanol crossover現象によるカソード電位の低下を避けることができるため、用途によっては有利な特徴を持っている。

8. 1 エーテル結合を有するスルホン酸ポリマー

Hydrocarbon系の架橋型ポリマーとして高いイオン電導性を実現するためには、分岐やdead endの少ない構造内に、高密度にスルホン酸基を配置する必要がある。この目的で、スルホン酸基を有するS-PEEK (sulfonated poly (etheretherketone)), sulfonated polyarylene ether ketone, sulfonated naphthalic polyimide block copolymerのような、芳香族環をエーテル結合で結ぶ構造のポリマーが分子設計された。

これらはdiphenyl ketoneやarylene, sulfoneのような、2つのphenyl基を $OC=$ 基や $(CH_3)_2C=$ 基や $O_2S=$ 基で結んだユニットと、diphenyl etherユニットとが交互につながった構造の主鎖に、 $-SO_3H$ 基がイオン交換サイトとして導入された構造を有する架橋型高分子電解質膜である。主鎖部分が構造安定性を、 $-SO_3H$ 基を含む親水性領域が H_2O と H^+ イオン伝導性を保有する構造であるが、全フッ素膜のような親水性／疎水性領域の相分離構造と比較しその程度は小さいと見積もられた。また H^+ イオン伝導性及び温度上昇に伴う水分膨潤性及びメタノール膨潤性をNafion膜と比較し調べた結果では、これらの膜において優位性は見られなかった⁵³⁾。

8. 2 IPN (Interpenetrating polymer network) 型のスルホン酸ポリマー

イオンチャンネル構造を実現するポリマーとして、PVA (poly (vinyl alcohol)) をベースとする網目構造中に、スルホン酸基を有する中重合度のポリマーを架橋構造なしに埋め込む新しいタイプのスルホン酸ポリマーが開発されている⁵⁴⁾。PVA は水素結合によって強い構造を維持するポリマーであるが、それ自身はイオン伝導性を示さず、また水溶性を示す。

そこでPVAの-OH基にアルデヒド化合物をcross linkerとして作用させ部分架橋させた構造体に、構造を維持するための可塑剤、及びイオン伝導性を有する中程度重合度のスルホン酸含有ポリマーを導入することで、 H^+ 伝導性高分子膜を作製することが可能となる。このような「イオン伝導相挿入型」と特徴付けることができる高分子電解質膜は、架橋膜と相分離構造膜の間に位置するものであり、またコスト、製造法などにおいて有利な材料ともいうことができる。

8. 3 イミダゾール環を有するリン酸含有ポリマー

PEFCの運転温度を中温流域(150~200°C)まで上げることにより、CO被毒物質その他による弊害の除去や発電出力の向上を意図して、耐熱性 H^+ 伝導性ポリマーが開発された。代表的な H^+ 伝導性高分子膜として、イミダゾール環を有するポリマーにリン酸を含有させた、AD-PBI (acid doped polybenzimidazole) 膜を挙げる⁵⁵⁾。

PBIは熱的、機械的、化学的安定性及びガス遮断性の高いポリマーとして知られるが、 H^+ 伝導性は示さない。しかしイミダゾール環のNHにリン酸 H_3PO_4 を相互作用させることによってGrotthuss機構による H^+ 伝導性を期待することができる。

AD-PBI膜は主にSavinell(米)らのグループによって精力的に研究が進められ、膜の加湿なしで150°Cの燃料電池運転に耐えられることが報告されている。改質ガスを用いることによる水素極のCO被毒の問題が回避でき、またDMFCにおける

methanol crossoverの問題も克服できるという長所にも注目されるが、一方リン酸をドーブすることでORR反応の阻害が生じること、リン酸が水分存在下でleach outしてしまうという問題点も指摘されている。

以上、特徴の異なる代表的な非フッ素系膜を挙げたが、その他にも非常に多くの電解質膜が研究・開発されている。すべてに渡って紹介することは、本稿の意図する趣旨から外れると判断させていただいたことをご了解いただきたい。電解質膜に興味のある方は、末尾に挙げた参考書や総説からいくつか拾い出して調査され、今後の研究に役立てることをお願いする次第である。

9. おわりに

「燃料電池は水電解反応(高校で習った)の逆で、水素と酸素から電気を作り出すものです。」などと長たらしいことを言わなくても、家庭用エネファームや燃料電池自動車MIRAIが世の中で動き出すようになって、今では市民権を得て長らくの感がある。これも先達たちの努力のたまもの(現在の燃料電池は第3世代といえる^{註4)})であろう。しかし市場への普及という点ではまだまだ道のりは長いのが実情である。

将来の環境配慮型社会が目指す究極のエネルギーシステムとして、水素を中心としたエネルギーインフラの実現が望まれる^{註5)}。そこにおいて最も有用なエネルギー変換装置である燃料電池の存在意義は大きく、これからも失われることはないであろう。即ち、燃料電池はエネルギー・環境技術のキーテクノロジーであると言える。

今世紀に入って家庭用据え置き型PEFC、自動車用PEFCの市場投入がスタートしたわけであるが^{註6)}、コスト削減と普及のための材料開発がな一層急がれる。具体的にはコスト、安全性、耐久性、信頼性をクリアする技術開発とともに、それらを支える法的整備、インフラ整備、標準化への取り組みも必要である。今後も、燃料電池研究における裾野の広がりが求められている。

註4) ①1950~60年代の宇宙開発時代(ただし民生用は70年代までに中止)、②1970~80年代のエネルギー危機に端を発したTARGET計画やムーンライト計画(大型プラント指向)、③1990年代からのPEFCを中心とした民生用燃料電池(燃料電池自動車、家庭用据え置き電源)の3世代。

註5) 送電線を通した電力供給網とこれを水素パイプラインに置き換えた場合とを比較すると、後者の方が距離当たりのエネルギー輸送ロスが小さいことが計算されている。

註6) 日本で家庭用据え置き型PEFCが市販されたのは2009年から、燃料電池自動車FCVは2014年からである。なお、2020年世界のFCV保有台数は約5万台で、全車種の0.2%に過ぎないが、2025年には約180万台、市場規模は約5.3兆円と予想されている。

最後に、燃料電池研究に参加した一研究者として、本稿をお送りできたことを望外の喜びとしていることをお伝えしたい。読んでいただいた読者に感謝申し上げ、今後の研究のご発展をお祈り申し上げ、本稿を閉じたいと思います。

主な参考文献

「燃料電池」という研究分野には「広く深く」の奥深い領域が広がる。経済的・社会工学的あるいは科学史的意味合いの分野を省いても、材料科学という言葉では包含しきれない研究分野の集合で構成されており、物理化学、電気化学、触媒化学、錯体化学、高分子化学、金属科学、腐食科学、またこれらを補助する計算機科学など、数えるだけでも多くの専門的な研究課題が含まれる。

本稿において、これらの課題についてすべてを網羅することは到底筆者の知識の及ばないところであり、例えば長期運転や運転開始時の問題点、耐腐食性、耐久性の問題について割愛せざるを得なかった。読者はこれらの点を了解され、以下の参考文献によって予備知識及び本格研究への準備をしていただければ幸いである。

(1) 参考書 (和書)

1. 化学 One Point「燃料電池」, 高橋武彦著, 共立出版 (1994)
2. 「すぐわかる! 燃料電池の仕組み」, 秋元格, 千葉三樹男, 山本寛, かんき出版 (2001)
3. 「燃料電池のすべて」, 池田宏之助編著, 日本実業出版社 (2001)
4. 「自然エネルギー読本」, 北海道自然エネルギー研究会, 東洋書店 (2002)
5. 「固体高分子形燃料電池のすべて」, 電子とイオンの機能化学シリーズ vol. 4, エヌ・ティー・エス (2003)
6. 「燃料電池の電極触媒」, 荒又明子著, 北海道大学図書刊行会 (2005)
7. 「燃料電池の解析手法」, 高須, 吉武, 石原編, 化学同人 (2005)

(2) 参考書 (洋書)

1. J.O'M Bockris and S. Srinivasan, "Fuel Cells, Their Electrochemistry", MacGraw-Hill, New York, Chap 5 (1969)
2. A.J. Appleby and F.R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", van Nostrand Reinhold, New York,

Chap 9; Chap 16 (1989)

3. "Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications", W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Eds. Wiley (2003)
4. "Molecular Catalysts for Energy Conversion", T. Okada and M. Kaneko Eds. Springer (2009)
5. "Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability", F.N. Büch, M. Inaba, T.J. Schmidt Eds. Springer (2009)
- (3) 文献
 - 1) H. Böhm, *J. Power Sources* **1**, 177 (1976)
 - 2) M. Watanabe, S. Motoo, *Electroanal. Chem. Interface Electrochem.* **60**, 267 (1975)
 - 3) A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **115**, 421 (1997)
 - 4) U.B. Demirci, *J. Power Sources* **172**, 11 (2007)
 - 5) J.F. van Baar, J.A.R. van Veen, J.M. van der Eijk, T.h.J. Peters, N. de Wit, *Electrochim. Acta* **27**, 1315 (1982)
 - 6) A.B. Anderson, T.V. Albu, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11855 (1999)
 - 7) E. Levina, C. Sánchez, Vol. 2, Chap. 11, in "Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications", W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Eds. Wiley (2003)
 - 8) J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17886 (2004)
 - 9) T. Toda, H. Igarashi, H. Ueda, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3750 (1999)
 - 10) K. Kinoshita, "Electrochemical Oxygen Technology", Wiley New York (1992)
 - 11) K.J.J. Mayrhofer, Strmcnik, B.B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, *Electrochim. Acta* **53**, 3181 (2008)
 - 12) M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* **261**, 375 (1989)
 - 13) R. R. Adzic, F. Lima, Vol. 5, pp. 5-18, in "Handbook of Fuel Cells", W. Vielstich, H. A. Gasteiger, H. Yokokawa Eds. J. Wiley & Sons, Inc. New York (2009)
 - 14) J.G. Chen, *Chem. Rev.* **96**, 1477 (1996)
 - 15) H. Meng, P.K. Shen, *Electrochem. Commn.* **8**, 588 (2006)
 - 16) S.M. Lyth, Y. Nabae, S. Moriya, S. Kuroki, M.

- Kakimoto, J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C* **113**, 20148 (2009)
- 17) H. Niwa, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, *J. Power Sources* **187**, 93 (2009)]
- 18) J. Ozaki, S. Tanifuji, A. Furuichi, K. Yabutsuka, *Electrochim. Acta* **55**, 1864 (2009)
- 19) R. Jasinski, *Nature* **211**, 1212 (1964)
- 20) J.P. Randin, *Electrochim. Acta* **19**, 83 (1974)
- 21) J.P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marocco, C. Koval, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6027 (1980)
- 22) E. Yeager, *J. Mol. Cat.* **38**, 5 (1986)
- 23) A. van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, E. Barendrecht, R.D. Harcourt, *J. Molecular Structure (Theochem)* **186**, 309 (1988)
- 24) V.S. Bagotzky, M.R. Tarasevich, K.A. Radyushkina, O.A. Levina, S.I. Andrushova, *J. Power Sources* **2**, 233 (1977/78)
- 25) J.A.R. van Veen, J.F. van Baar, K.J. Kroese, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2827 (1981)
- 26) J.A.R. van Veen, H.A. Colijn, J.F. van Baar, *Electrochim. Acta* **33**, 801 (1988)
- 27) C.W.B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *Electrochim. Acta* **53**, 4937 (2008)
- 28) I.T. Bae, D.A. Tryk, D. Scherson, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4114 (1998)
- 29) G. Lalande, R.Côté, G. Tamizhmani, D. Guay, J. P. Dodelet, L. Dignard-Bailey, L.T. Weng, P. Bertrand, *Electrochim Acta* **40**, 2615 (1995)
- 30) G. Faubert, G. Lalande, R.Côté, D. Guay, J. P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand, G. Dénès, *Electrochim. Acta* **41**, 1689 (1996)
- 31) F. Charretier, F. Jaouen, S. Ruggeri, J.-P. Dodelet, *Electrochim Acta* **53**, 2925 (2008)
- 32) M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, *Science* **324**, 71 (2009)
- 33) E. Antolini, *Applied Catalysis B: Environmental* **88**, 1 (2009)
- 34) S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10712 (2000)
- 35) H. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **112**, 673 (2012)
- 36) E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tan, J. Herranz, J.P. Dodelet, *Nature Commn.* DOI 10, 1038 (2011)
- 37) O. Lori, L. Elbaz, *Catalysts*, **5**, 1445 (2015)
- 38) C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir* **11**, 4386 (1995)
- 39) C. K. Poh, S. H. Lim, H. Pan, J. Lin, J. Y. Lee *J. Power Sources* **176**, 70 (2008)
- 40) U. S. Department of Energy, Technical Plan : Fuel Cells, 2007 (www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf)
- 41) J. P. Collman, R. R. Gagne, T. R. Halbert, J. C. Manchon, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7868 (1973)
- 42) D. Ricard, B. AndrioLetti, M. L'Her, B. Boitrel, *Chem. Commun.* **1999**, 1523 (1999)
- 43) G. H. Aylward, T. J. V. Findlay, "SI Chemical data", John Wiley & Sons (1971)
- 44) T. Asset, P. Atanassov, *Joule* **4**, 33 (2020)
- 45) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* **319**, 939 (2008)
- 46) X. Wang, H. Zhang, H. Lin, S. Gupta, C. Wang, Z. Tao, H. Fu, T. Wang, J. Zheng, G. Wu, X. Li, *Nano Energy* **25**, 110 (2016)
- 47) A. Eisenberg, *Macromolecules* **3**, 147 (1970)
- 48) K. A. Mauritz, C. E. Rogers, *Macromolecules* **18**, 483 (1985)
- 49) T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson, *J. Polymer Sci., Polym. Phys.* **19**, 1687 (1981)
- 50) H. L. Yeager, A. Steck, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1880 (1981)
- 51) M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, *J. Phys. Chem. B* **109**, 3112 (2005)
- 52) K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **104**, 4637 (2004)
- 53) K. D. Kreuer, Vol. 3, Chap. 33, in "Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications", W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Eds. Wiley (2009)
- 54) J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Chem. Mat.* **17**, 2413 (2005)
- 55) J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, M. Litt, *J. Electrochem. Soc.* **142**, L121 (1995)

- (4) 総説（読者は関心のある総説を一読され、その中に引用されているいくつかの文献を参考にさせていただく、という手順を踏むことをお勧めする。また、上記参考書（洋書）の3は、燃料電池全般の技術情報を網羅する重要資料である。）

・PEFC 一般に関するもの

- ① Y. Wang, D. F. R. Diaz, K. S. Chen, Z. Wang, X. C. Adroher, *Materials Today* **32**, 178 (2020)

・白金触媒に関するもの

- ② H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental* **56**, 9 (2005)

・非白金触媒に関するもの

- ③ Z. Yang, H. Nie, X. Chen, X. Chen, S. Huang, *J. Power Sources* **236**, 238 (2013)
- ④ W. Y. Wong, W. R. W. Daud, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, K. S. Loh, E. H. Majlan, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 9370 (2013)
- ⑤ H. Lv, L. D. Li, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Nano Energy* **29**, 149 (2016)
- ⑥ M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, *Chem. Rev.* **116**, 3594 (2016)
- ⑦ L. Zhang, D.P. Wilkinson, Y. Liu, J. Zhang, *Electrochim. Acta* **262**, 326 (2018)
- ⑧ T. Asset, P. Atanassov, *Joule* **4**, 33 (2020)
- ⑨ X. Tian, X. F. Lu, B. Y. Xia, X. W. Lou, *Joule* **4**, 45 (2020)

・カーボン担体などに関するもの

- ⑩ E. Antolini, *Applied Catalysis B: Environmental* **88**, 1 (2009)
- ⑪ P. Trogadas, T. F. Fuller, P. Strasser, *Carbon* **75**, 5 (2014)

・触媒層に関するもの

- ⑫ F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, P. Ozil, *J. Applied Electrochem.* **24**, 863 (1994)

- ⑬ W. Sun, B.A. Peppley, K. Karan, *Electrochim. Acta* **50**, 3359 (2005)

- ⑭ L. Xing, M. Mamlouk, R. Kumar, K. Scott, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 9087 (2014)

- ⑮ E. Antolini, *Applied Catalysis B: Environmental* **181**, 298 (2016)

- ⑯ K. Karan, *Current Opinion in Electrochemistry* **5**, 27 (2017)

・ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) に関するもの

- ⑰ H. Zhang, H. Osgood, X. Xie, Y. Shao, G. Wu, *Nano Energy* **31**, 331 (2017)

・高分子電解質に関するもの

- ⑱ B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, *J. Membrane Sci.* **259**, 10 (2005)

- ⑲ T. Okada, M. Saito, K. Hayamizu, Chap. 1, in "Electroanalytical Chemistry Research Developments", P. N. Jiang Ed. Nova Sci. Pub. (2007)

- ⑳ D. J. Kim, M. J. Jo, S. Y. Nam, *J. Ind. Eng. Chem.* **21**, 36 (2015)

著者略歴



岡田 達弘 (オカダ タツヒロ)

1972年 京都大学大学院工学研究科
修士課程修了（電気化学専攻）

1973年 工業技術院製品科学研究所
（1994年工業技術院物質工学工業技術

研究所、2001年独立行政法人産業技術総合研究所
に改組）

2008年 株式会社つくば燃料電池研究所代表取締役
所長、現在に至る

これまで金属材料の腐食防食、インセンサー、燃料
電池研究などに従事

工学博士