

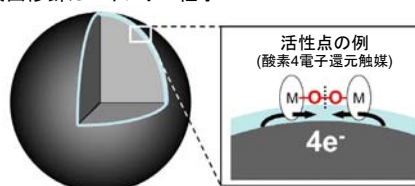
ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク・材料化学

大項目	1. ナノ物質
中項目	1-1. 有機材料
小項目	1-1-16. カーボン材料

概要（200字以内）

カーボンナノ材料は優れた物性から、複合構造材のほか、電子デバイス、電池、パネルディスプレイ、ガス吸着、顕微鏡探針などへ応用が広がっている。電極活物質との親和性、賦形性および価格などの点で電池の集電体として最適であることから、次世代ユビキタスエネルギー社会の鍵材料とも見なされている。界面構造の制御や高次規則構造の形成は、エネルギー変換効率の飛躍的な向上の鍵を握るとされ、この分野の研究が特に活発に行われている。

表面修飾カーボンナノ粒子



機能性ナノ粒子を用いた高活性電極触媒

現状と最前線

二次電池における電極活物質や、燃料電池における電極触媒の性質を充分引き出すには、集電体の形態を最適化する必要がある。特に燃料電池の電極触媒は、水素や酸素(ガス)、電気を通す電極(固体)、プロトン輸送を担う電解質の三相界面に存在させるため、電池全体の性能がカーボンナノ材料の三次元的な構造によって直接支配される。燃料電池の正極触媒を例に挙げ、以下に具体的に説明する。

燃料電池における触媒効率、電極触媒を三次元的に分散担持することによって、反応ガスの拡散経路が導電性のカーボンネットワークやプロトン伝導性の高分子電解質膜と一体化した「ガス拡散電極」を形成させ、触媒表面で起こる二次元的反応が擬三次元空間で進行するように工夫することによって高めている。この三次元構造材として、カーボンブラックなど数十 nm 径の炭素粒子(比表面積 = 数十~1000 m²/g)が融着した凝集体が用いられている。電極触媒には高価であっても活性に優れる白金が利用され、なるべく少量の白金で活性を引き出すため、2~数 nm 径の白金ナノ粒子(比表面積 = 数十~130 m²/g)が上述の炭素粒子に担持された形で用いられている。白金に替わる安価な電極触媒の開発は最重要課題の一つであり、非白金触媒として様々な合金ナノ粒子や金属錯体が検討されている。しかし、実用に耐えうるレベルの活性発現には、集電体とのナノレベルの界面(接合)構造から、イオンの移動に影響するメソスケールでの高次構造まで階層的に制御する必要があるとされている。

最近、カーボンナノ材料と金属錯体の複合物質で、このような活性点と担体が一体化した触媒デザインが可能となりつつある。金属錯体を電極触媒に用いた酸素還元系は、古くから白金系触媒の代替として期待され、なかでもポルフィリンやフタロシアニンなどの大環状配位子を有する金属錯体は、対面型コバルトポルフィリン二量体における効率高い酸素4電子還元の見測が契機となって注目されて以来、酸素還元の反応機構や中間体の構造など基礎的な解析を含め幅広く研究されている。カーボンナノ粒子へ分散担持する量や方法、耐久性など課題も少なくないが、分子設計の自由度に高い可能性を秘めている。触媒担体の表面に活性点を直接構築する方法として、ポリピロールを金属錯体の配位子に利用する研究が最近の動向として挙げられる。ポリピロールは電解重合によりカーボンブラックやカーボンファイバーの表面に薄膜として形成させることができ、ピロール環の窒素原子がコバルトイオンに対する供与体原子となりうるため、不均一系錯形成反応により担体表面に活性点を容易に構築できる。導入されたコバルト原子間に、酸素架橋配位に適した空間が形成されていることがXAFS等を用いて実証され、触媒自体の導電性とあわせ、選択度高い4電子還元が進行する根拠とされている。作動電位の系統的な比較から、4電子還元が起こりうる電位領域で働く選択的な酸素還元触媒であることが明確にされている。類似の触媒はすでに膜/電極接合体を用いた発電試験に供され、H₂を燃料として長時間出力が実証されている。

ポリピロールを配位子とする高分子錯体担持ナノ粒子は、活性点である金属種を自由度高く選択できるため、汎用性ある機能性ナノ粒子として今後の展開が期待できる。

[参考文献]

- 1) 小柳津研一, 西出宏之, “錯体系電極触媒”, 先端高分子材料ワンポイントシリーズ「燃料電池と高分子」, 高分子学会燃料電池材料研究会編, 共立出版 (2005), pp. 103-111.
- 2) R. Bashyam, P. Zelenay, *Nature*, **443**, 63 (2006).

将来予測と方向性

・5年後までに解決・実現が望まれる課題

カーボンナノ材料が関与するエネルギー変換物質に関連する課題として、燃料電池やリチウム二次電池等の電池触媒における界面構造の詳細解明、高効率エネルギー変換を可能とする高次規則構造の形成とその制御法の確立が望まれる。

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

カーボン表面における単分子レベルの構造や有機物質接合系でのバンド構造の制御に基づく斬新な電気物性の開拓と機能材料への応用が期待される。

キーワード

電極触媒、エネルギー変換、電池、ナノファイバー、ナノ粒子

(執筆者：小柳津研一)