

DXを活用した燃料電池カソード用カーボンアロイ触媒の開発と現状

Development and Current Status of Carbon Alloy Catalysts for Fuel Cell Cathodes Utilizing DX

日清紡ホールディングス株式会社

真家 卓也 窪田 裕次

Takuya Maie Yuji Kubota

要 旨

水素から電力を取り出しエネルギーとして利用する際に用いられるのが水素燃料電池である。燃料電池の中でも固体高分子形燃料電池 (PEFC) は小型化による発電効率の低下が小さく、低温で動作するため起動・停止が容易であるなどのメリットを有し、移動体における活用が期待されている。PEFCはこれらのメリットを有する反面、カソード (正極) における酸素還元反応 (ORR) の反応速度が小さいため出力が低下するという問題を抱える。当社は、安定した生産が可能なカーボン (炭素) を主原料とし、高価な白金を使用しない「カーボンアロイ触媒」を開発することによりこの問題の解決を試みている。当社は開発力の強化と開発の加速を目的として、「カーボンアロイ触媒」の開発におけるデジタルトランスフォーメーション (DX) の適用を早い段階で進めており、その一つの成果として量子化学計算や触媒の簡易測定により電池の性能を予測するパフォーマンスシミュレータを開発した。開発したシミュレータにより、これまで焦点が当てられなかった「元素X」が触媒活性の向上に有効であることが予測された。現在、その「元素X」の実装を目指して開発を継続している。

Abstract

Hydrogen fuel cells are used to extract electricity from hydrogen and utilize it as energy. Among fuel cells, Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs) are expected to be utilized in mobile vehicles because of their advantages such as a small decrease in power generation efficiency due to miniaturization and easy startup and shutdown due to operation at low temperatures. While PEFCs have these advantages, they also have the problem of low output due to the low reaction rate of Oxygen Reduction Reaction (ORR) at the cathode (positive electrode). Nisshinbo Holdings attempt to solve this problem by developing a “carbon alloy catalyst” that uses carbon as the main raw material, which can be produced stably, and does not use expensive platinum. To strengthen our development capabilities and accelerate development, Nisshinbo Holdings has been applying Digital Transformation (DX) in the development of “carbon alloy catalysts” at an early stage, and as one of the results, Nisshinbo Holdings developed a performance simulator that predicts battery performance by quantum chemical calculation and simple measurement of the catalyst. The developed simulator predicts that “Element X,” which has not been focused on so far, is effective in improving catalytic activity. Currently, development has been continuing to implement “Element X” in the simulator.

1. まえがき

現在、地球温暖化は紛れもない科学的事実として認識され、その危機的状況を回避するために世界中でカーボンニュートラルを目指す動きが加速している。そのような中、我が国でも2020年10月に「2050年脱炭素社会の実現」を宣言し、この潮流に拍車をかけている。社会全体としてカーボンニュートラルを実現するには徹底した省エネルギー活動に加え、再生可能エネルギーの電気や水素などの非化石エネルギーの導入の拡大が必要であり、化石エネルギーからの転換が求められている⁽¹⁾。2021年10月には第6次エネルギー基本計画が策定され、この中で水素はカーボンニュートラルに必要不可欠な二次エネルギーと位置づけられている。電力分野、運輸分野、産業分野など多様な分野における脱炭素化を実現するために、水素社会の実現が急がれる⁽²⁾。本稿では、水素社会におけるキーデバイスである燃料電池用の触媒開発を加速するためのDX戦略について紹介する。

2. 背景

2.1 燃料電池について

燃料電池は、水素などの燃料から電力を生成するデバイスであり、燃料が有する化学的エネルギーを電気エネルギーへ直接変換する発電装置である。図1に固体高分子形燃料電池 (PEFC) の模式図を示す。アノード (負極) に供給された水素燃料は電子と水素イオンに分かれ、電子は燃料電池に接続される外部回路へ、水素イオンは固体高分子膜を通りカソードへそれぞれ移動する。カソードへは酸素が供給され、アノードから移動してきた水素イオンおよび電子と反応して水を生成し、この時に電流を取り出して外部回路へ供給することができる。燃料電池は、従来型の発電機器と比べて理論的なエネルギー効率が高く、発電時に二酸化炭素を発生しないというメリットを持つ。このため、我が国に課せられた地球温暖化ガス排出抑制目標の達成に

向けて普及を促進することが不可欠とされている⁽¹⁾。

特に、低温で作動するPEFCは小型化による発電効率の低下が小さく、起動・停止が容易であることから特に移動体における活用が期待されており、家庭用・非常用などの定置電源や電気自動車用電源として注目されている。一方、PEFCはカソードでのORRの反応速度が小さいため出力が低いという弱点を有する。この弱点を克服するため、ORRを促進する高性能なカソード触媒の開発が各国で進められている。

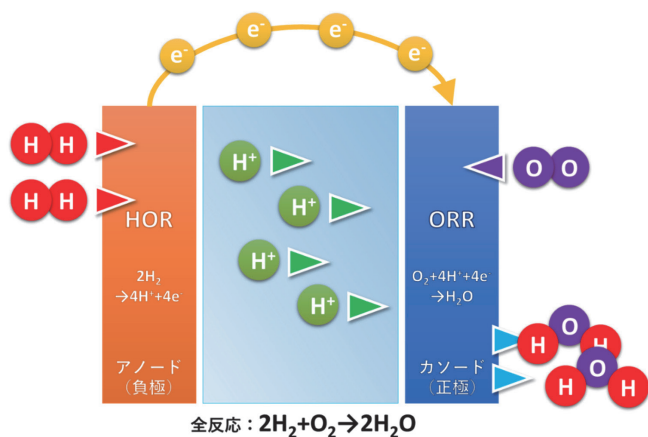


図1 PEFCの模式図

Fig.1 Schematic diagram of PEFC

2.2 カソード触媒について

前述のとおり、カソードにおけるORRが遅いことに起因する出力の低さがPEFCの普及を妨げていることから、ORRを加速させる電極触媒を用いるのが一般的である。現状において実用化されているFCV (Fuel Cell Vehicle：燃料電池自動車)に搭載されているPEFCには白金担持触媒が用いられているが、貴金属である白金の地金価格は約5,000円/g (2023年9月現在)とコストが高い。また、潜在的な埋蔵量も約45,000トン⁽³⁾に過ぎない。これは体積にして約210 m³で、25 mプール1杯分に満たず、資源の持続性の観点におけるリスクが高い。

さらに、触媒の活性についても「スケーリング則」による問題点が指摘されている⁽⁴⁾。これは、①準安定状態の結合エネルギーに相関がある、②結合エネルギーの比により触媒の活性が決まる、という経験則で、この法則が成り立つ範囲で触媒活性に極大値が生じ(図2)、それ以上の触媒活性が望めなくなるというものである。従来、燃料電池に用いられることが多かった白金担持触媒には、このスケーリング則が成り立つことが多く、白金担持触媒の活性に理論的な限界に近いことが示唆される。

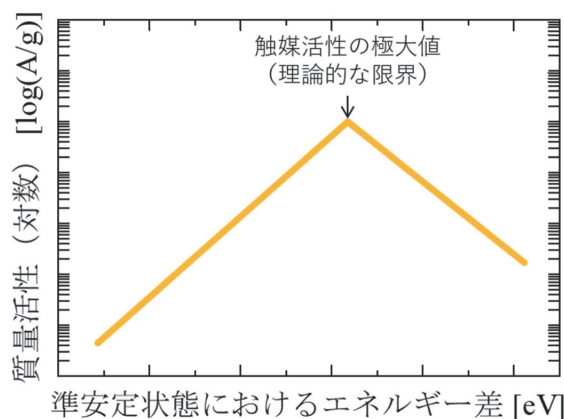


図2 白金担持触媒の活性の準安定状態におけるエネルギー依存性 (火山型プロット)⁽⁴⁾

Fig.2 Energy dependence of the activity on the platinum-supported catalyst in a metastable state (volcano-type plot)

2.3 非白金触媒について

白金担持触媒に対し、貴金属を用いない触媒(非貴金属触媒)も存在する。非貴金属触媒は、主な研究対象として、カーボンを基盤とするカーボンアロイ触媒^(6,9)および遷移金属氧化物触媒⁽⁵⁾に大別される。カーボンアロイ触媒はおおまかに「表面金属錯体触媒」「異種元素ドーピングカーボン触媒」および「湾曲カーボン網面触媒」に分類される。

「表面金属錯体触媒」は最も広く研究されている触媒である。これは、カーボン網面に導入された不純物原子に活性化原子が配位した構造(表面金属錯体構造)を示し、この活性化原子上において反応が進行すると考えられている。図3にDodeletらが提唱している表面金属錯体構造の模式図を示す⁽¹⁰⁾。

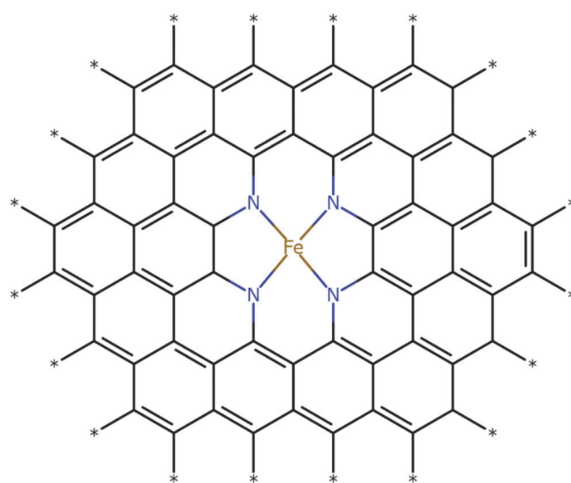


図3 Dodeletらが提唱する表面金属錯体構造の模式図

Fig.3 Schematic diagram of the surface metal complex structure proposed by Dodelet et al.

表面金属錯体構造は、カーボン網面中の欠陥に金属原子が埋め込まれた構造やカーボン網面のエッジとエッジを架橋するように配位した錯体構造と考えられている。原子分解能と原子量コントラスト (Zコントラスト) を持つ走査透過型電子顕微鏡 (STEM) でこの錯体構造を観測することにより、炭素原子と金属原子を識別することができる。

表面金属錯体触媒について「不純物元素」「活性化元素」と一般化して前述したが、現在では不純物元素には窒素、活性化元素には鉄を用いることがほとんどである。このように、元素の選択範囲を狭めることは、活性点構造の多様化を妨げ、スケーリング則に縛られるリスクを高める。また、鉄原子を用いることは耐久性の問題を伴うが、これについては後述する。

異種元素ドーパカーボン触媒⁽⁷⁾は、カーボン網面に窒素やホウ素などの不純物原子を導入したもので、典型元素のみで構成される金属を含まない非金属触媒である。この導入技術は、n型あるいはp型半導体のような不純物ドーピングによって物性を変化させる技術に似ている。この不純物原子の導入により、価電子数の違いにより生じる網面の均一な π 共役電子の乱れ、あるいは電子陰性度の差異により生じる電荷の偏りに伴う特異的な性質を発現する。この触媒は不純物原子の局所構造や導入量によってORR活性が大きく変化する。例えば窒素ドーパカーボンにおいては、カーボン網面の端に存在する窒素が触媒活性の向上に有効である場合が多い。また、窒素-ホウ素ドーパカーボンにおいては、窒素原子とホウ素原子が炭素原子を挟んで存在する構造の活性が高いとされる。

「湾曲カーボン網面触媒^(6, 8, 9)」は、黒鉛の単位構造とは異なり網面が連続しながら湾曲形状の構造を含む触媒であり、炭素原子が6角形に並んだ平面的な黒鉛構造の中に5角形あるいは7角形の構造が入り込むことで湾曲が生じる。この湾

曲部分では、カーボン網面に特有の π 共役電子が3次的に歪むことで特異的な状態になり、活性を発現させると考えられる。この触媒はカーボンのみにより構成されているにもかかわらず高い触媒活性を示すことが特徴であるが、異種元素をドーピングすることにより更に活性が向上することが報告されている。

従来は表面金属錯体触媒を研究対象とすることが多く、カーボンの構造に及んで詳細に検討されることは稀であった。このことが、表面金属錯体触媒の多様性を一段と狭める要因になっていると考えられる。

当社はカーボンアロイ触媒に焦点を当てて研究開発を進めており、カーボン網面の湾曲と表面錯体構造の組み合わせによる活性点構造の多様化を目指している。図4に当社が開発しているカーボンアロイ触媒の構造イメージを示す。

黒色の粉体に見えるカーボンは、細孔を有する数 μm 程度の大きさの粒子である。更に分子レベルで観察すると、6角形構造を基本とし、その中に5員環 (結合する5原子が環状になっている構造) が導入された湾曲カーボン網面が見えてくる。局所的には、活性点となる湾曲や表面錯体構造が存在する。

当社が扱うカーボンアロイ触媒は、多様なカーボンの構造に加え、表面金属錯体を構成する元素の種類に由来する非常に多様な活性点を有することを特徴とする。多様な活性点構造の中からORRを触媒するうえで最適な構造を選ぶことにより、スケーリング則に縛られない活性点の形成を模索している。この試みにより、白金担持触媒を超える触媒活性を示すカソード触媒を、低コストかつ資源の持続性の観点におけるリスクが低い元素のみにより実現できると信じて研究を進めている。

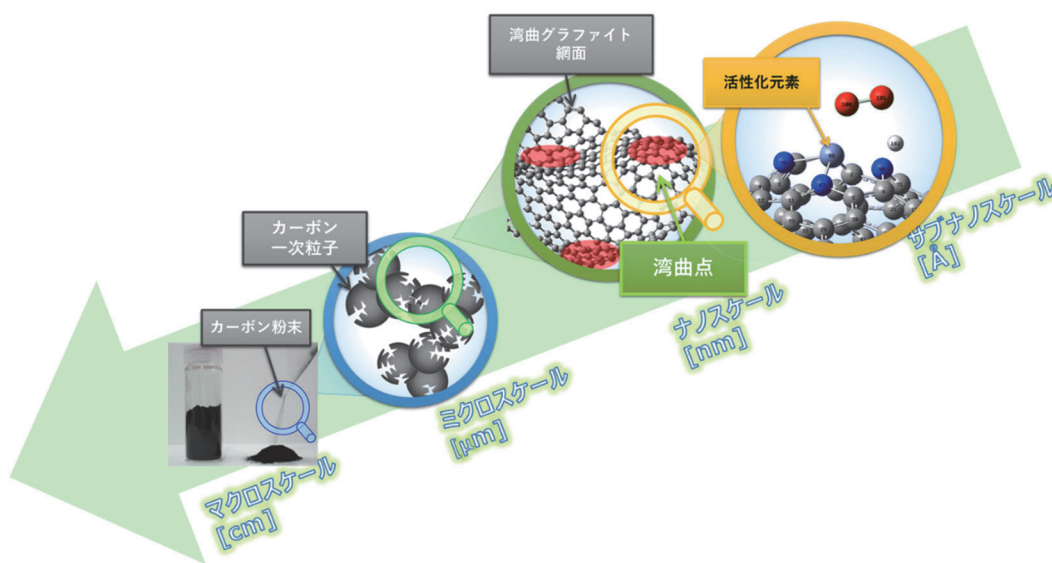


図4 カーボンアロイ触媒における各スケールの構造イメージ
Fig.4 Structural image of each scale in carbon alloy catalyst

2.4 鉄含有触媒の問題点

触媒に鉄が含まれていると耐久性に負の影響を及ぼすことを前述したが、これは鉄が「フェントン反応活性」を示すためである。フェントン反応とは、過酸化水素を分解しヒドロキシラジカルを生成する反応である。ラジカルが発生すると、触媒自身に加え、固体高分子膜 (PEM)、ガス拡散層 (GDL) およびセパレータなどの部材にもダメージを与え、短期間で触媒の性能低下をもたらす。

カーボンアロイ触媒に限らず、ORRにおいては副生成物として過酸化水素が生成される。高い活性を示す触媒においては過酸化水素の生成量が少ない傾向にはあるが、微量の過酸化水素でもラジカルによるダメージは無視できないため、フェントン反応を加速させない触媒が必要とされる。以上のとおり、PEFCのカソード触媒として鉄を用いることにより耐久性のリスクを高めることが、鉄を用いない触媒活性点の探索を必要とする理由の一つである。

3. 開発に用いた技術の紹介

3.1 開発における四つのDX戦略

触媒活性点の構造を多様化すると、開発する元素および構造の探索範囲が広がるため、従来の「材料駆動型」による開発では目的の条件を満たす材料を見付けるために膨大な時間と労力を必要とすることが予想される。このため、当社はデジタルトランスフォーメーション (DX) を活用した「データ駆動型」および「モデル駆動型」による開発を進めている。開発におけるDX戦略のイメージを図5に示す。

データ駆動型およびモデル駆動型の開発には主に四つのアプローチ手法がある。①発電性能を予測するパフォーマンスシミュレーション (Perf-S)、②目的とする構造から触媒の調製条件を予測するプロセスシミュレーション (Proc-S)、③X線回折パターンを解析することにより超微細構造を特定するビジュアライゼーション (Visu-S)、④触媒に関する蓄積データを活用するマテリアルインフォマティクス (MI) である。

「Perf-S」は、簡易的な電極測定や量子化学計算により得られた結果を入力し、セル発電測定の結果を予測する技術である。この技術により、セル発電測定結果を得るまでの時間を大幅に短縮できるほか、仮想的に分子モデルを作って発電性能を予測し、未知の活性点構造の触媒性能を予測することが期待される。

「Proc-S」は、反応分子動力学を用いて触媒調製プロセスを再現し、どのような原料にどのように処理を行えば目的とする触媒活性点が得られるかを予測する技術である。Perf-Sのみでは目的とする活性点構造の調製方法までは明らかにできないため、Proc-Sと組み合わせることにより目的の性能、構造およびその調製条件まで一気通貫で予測できるようになる。

「Visu-S」は、実測したX線回折パターンを、分子動力学を利用して形成したモデルのX線回折パターンで再現し、対象とするサンプルの分子構造を推測する技術である。この技術により、従来は解析が不可能であった中周期的かつ3次元的な構造の解析が可能になり、活性点構造についての理

解を深め、重要な材料の開発指針を立てることができる。

「MI」は、機械学習により最適な触媒調製条件を予測する技術である。当社は、これまで培ってきたノウハウに加え、触媒の性能および調製条件についてのデータベースを保有しており、これを生かすことができると考えている。



図5 開発におけるDX戦略のイメージ

Fig.5 Image of DX strategy in development

3.2 パフォーマンスシミュレーションの概要

Perf-Sは、①簡易的な電極測定の結果を入力する方法、および②量子化学計算の結果を入力する方法に大別される。

「簡易的な電極測定」とは、回転リングディスク電極 (RRDE) 測定と呼ばれる手法で、燃料電池用カソード触媒の活性評価によく用いられていた。しかし、触媒をセル発電試験に供して得られた性能とRRDE測定結果に差異が生じることが多く、両者の相関が低い点が問題視されていた。このため、昨今ではRRDE測定は用いられなくなっているのが実状である。「セル発電試験」は、測定結果が得られるまでの操作が煩雑かつ長時間を要するという欠点を有することにより生じるコスト増が大きい。

以上の背景を受け、当社はRRDE測定の結果を詳細に解析し、セル発電結果を予測する技術を開発した。この技術は主として二つの技術の組み合わせにより構成される。「RRDE測定結果の解析による触媒活性に関する本質的なパラメータの抽出」および「触媒活性に関する本質的なパラメータを用いたセル発電結果の予測」である。

RRDE実測結果および理論的な計算結果を図6に示す。この測定はリニアスイープボルタンメトリー (LSV) という方法により実施する。ディスク電流の見方として、高い電位から大電流が流れるほど活性の高い触媒であると評価できることを意味する。また、リング電流の見方として、ディスク電流に対するリング電流が小さいほど過酸化水素の生成量が少ない、すなわち供給された酸素を効率良く消費できることを意味する。

ORRは酸素が水に還元される反応であり、酸素から過酸化水素を生成する反応式 (1)、および過酸化水素から水を生成する反応式 (2) により構成される。



式 (1) の反応速度に対して式 (2) の反応速度が小さい場合、過酸化水素の発生量が増加する。これらの反応速度が触媒により固有の値を持ち、それぞれの反応速度を数値化することがRRDE測定結果の解析における目的である。当社は、RRDE測定結果の解析にあたり、ORRの過酸化水素の生成を考慮した逐次反応モデルと、触媒層の中で反応と拡散が同時に進行する反応拡散モデルを組み合わせたモデルを開発した。

図6に示す実線および菱形のプロットは、それぞれRRDE測定を行うことにより得られた実測LSVおよび前述のモデルにより計算した理論LSVである。このモデルにより有限の厚さを持つ触媒層の中で進行する逐次反応の速度解析が可能となり、計算された理論LSVは実測したLSVを高い精度で再現できることが示される。以上の成果として、触媒活性に関する本質的なパラメータを抽出することが可能となった。

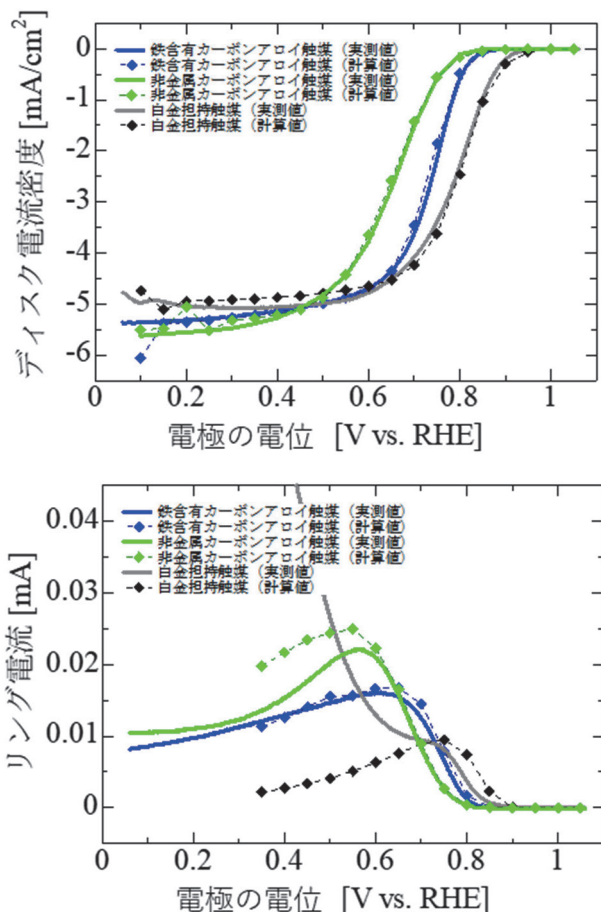


図6 カーボンアロイ触媒と白金担持触媒のRRDE実測結果と理論計算結果

Fig.6 RRDE measurement results and theoretical calculation results for carbon alloy catalyst and platinum-supported catalyst

カーボンアロイ触媒および白金担持触媒のセル発電結果およびRRDE測定の解析により得た理論計算結果を図7に示す。触媒活性によって決定される活性化電圧が高精度で予測されていることが図に示されている。また、本技術により、カーボンアロイ触媒のみならず白金担持触媒のセル発電結果についても予測可能であることが明らかになった。

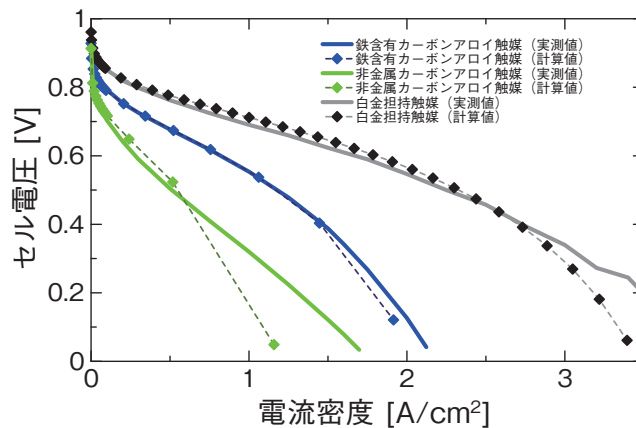


図7 カーボンアロイ触媒および白金担持触媒のセル発電結果およびRRDE測定の解析により得た理論計算結果

Fig.7 Theoretical calculation results obtained from analysis of RRDE measurements and actual cell power generation test for carbon alloy catalysts and platinum-supported catalysts

触媒の塗布量や測定条件を自由に変化させて理論計算を行うことにより、触媒の最適な測定条件の特定が可能である。測定条件を変化させて得たセル発電の理論計算結果を図8に示す。触媒塗布量およびアイオノマー（イオン伝導を担うポリマー材料）の添加量を変えた条件下においても、実測値を高い精度で予測できたことが図（最適条件IV）に示される。本手法により、実測による測定条件の最適化過程を大幅に短縮することができる。

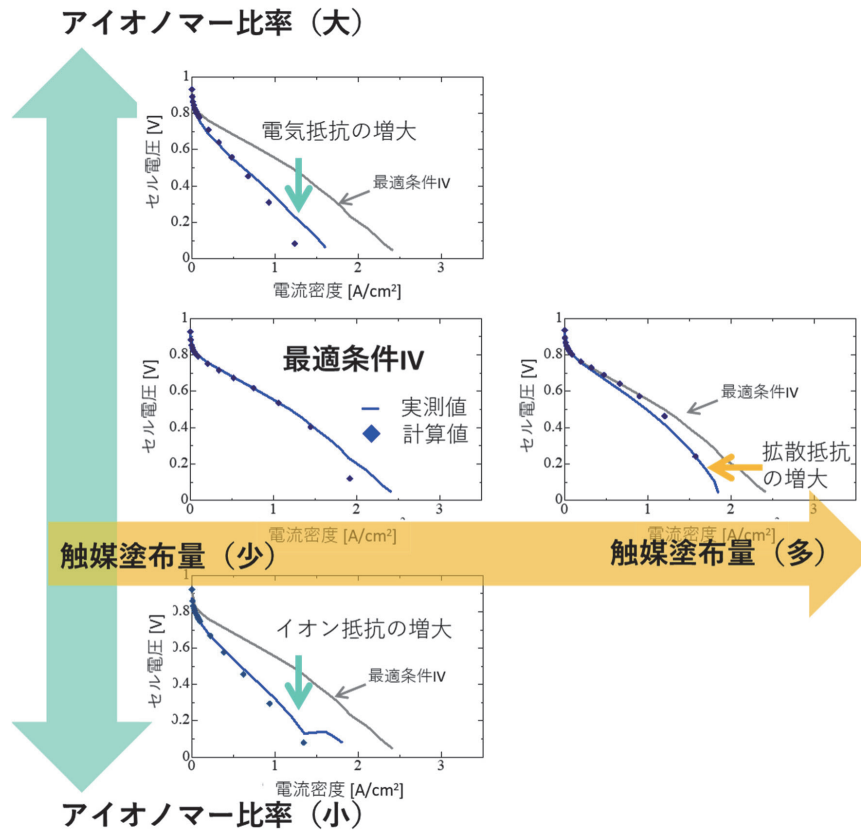


図8 測定条件を変化させて得たセル発電の理論計算結果

Fig.8 Theoretical calculation results of cell power generation obtained by changing measurement conditions

3.3 活性化元素の仮想スクリーニング¹

前述したPerf-Sによる発電予測は、RRDE測定結果を入力する方法のほかに、量子化学計算の結果（理論値）を入力する方法によっても行うことが可能であり、任意の構造モデルを作ることによって、その活性点構造が示す触媒活性を予測することができる。この方法を用いて仮想的にスクリーニングを行うことにより、多様な構造の中から高い触媒活性が期待できる構造を選び出し、開発のリソースを集中させることができる。現在、この予測結果を基に活性化元素を選定し、触媒の開発を進めている。

3.4 現状における触媒性能

仮想スクリーニングによって選定された活性化元素X（元素名は明記しない）を実装したカーボンアロイ触媒のセル発電試験結果を図9に示す。活性化元素Xを実装した触媒（元素X導入触媒）は、鉄を用いた触媒（当社製の非白金触媒）と同等の性能を示した。X線吸収微細構造（XAFS）を分析した結果、元素Xを導入した触媒に含まれる目的構造²が少ないことが判明している。目的構造を更に高い濃度で形成することができれば、より一層高い触媒活性が期待できる。

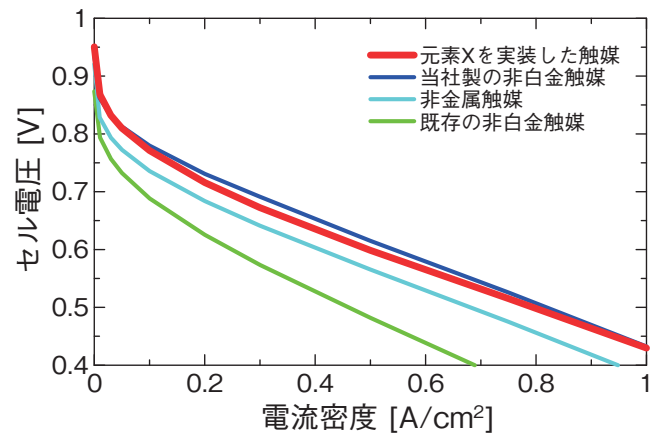


図9 「元素X」を実装したカーボンアロイ触媒のセル発電試験結果

Fig.9 Cell power generation test results of carbon alloy catalysts implemented with "Element X"

¹ スクリーニング：複数の対象の中から、特定の条件に合う対象を選び出すこと

² 目的構造：シミュレーションによって高い触媒活性が期待できると判断された構造

4. あとがき

当社では固体高分子形燃料電池 (PEFC) カソード用カーボンアロイ触媒の開発におけるDXの活用を試みている。その一つであるPerf-Sを用いることにより、簡易な測定によるセル発電性能の予測を実現した。また、量子化学計算を併用することにより仮想的な元素スクリーニングを行い、高い触媒活性が期待できる活性化元素の選定を実現した。現在、選定した活性化元素Xをカーボンアロイ触媒に実装すべく研究開発を推進している。

謝辞

「カーボンアロイ触媒」の研究における成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP20003) の結果得られたものです。開発の機会をご提供頂いたことに対し感謝を申し上げます。

関連情報

- (1) 経済産業省ウェブサイト, “2050年カーボンニュートラルの実現に向けた需要側の取組”, 2021, p. 7.

https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene_shinene/sho_energy/pdf/030_01_00.pdf

- (2) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), “「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」基本計画”, 2023, p. 1

<https://www.nedo.go.jp/content/100956764.pdf>

参考文献

- (3) G. Reverdisu, A. L. Duigou, T. Alleau, T. Aribart, C. Dugast, T. Priem, “Will there be enough platinum for a large deployment of fuel cell electric vehicles?”, *Int. J. Hydrog. Energy*, 16 (2021) p. 39195-39207.
- (4) H. A. Hansen, V. Viswanathan, J. K. Nørskov, “Unifying Kinetic and Thermodynamic Analysis of 2 e⁻ and 4 e⁻ Reduction of Oxygen on Metal Surfaces”, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) p. 6706-6718.
- (5) M. Chisaka, A. Ishihara, H. Morioka, T. Nagai, S. Yin, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, “Zirconium Oxynitride-Catalyzed Oxygen Reduction Reaction at Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes”, *ASC Omega*, 2 (2017) p. 678-684.
- (6) N. Kannari, T. Itakura, J. Ozaki, “Electrochemical oxygen reduction activity of intermediate anion-like carbon produced by the thermal transformation of nanodiamond”, *Carbon*, 87 (2015) p. 415-417.
- (7) T. Ishii, T. Maie, N. Kimura, Y. Kobori, Y. Imashiro, J. Ozaki, “Enhanced catalytic activity of nanoshell carbon co-doped with boron and nitrogen in the oxygen reduction reaction”, *Int. J. Hydrog. Energy*, 42 (2017) p. 15489-15496.

- (8) M. Takigami, R. Kobayashi, T. Ishii, Y. Imashiro, J. Ozaki, “Warped graphitic layers generated by oxidation of fullerene extraction residue and its oxygen reduction catalytic activity”, *Belistein J. Nanotechnol.*, 10 (2019) p. 1391-1400.
- (9) T. Ishii, M. Philavanh, J. Negishi, E. Inukai, J. Ozaki, “Preparation of Chemically Structure-Controlled BN-Doped Carbons for the Molecular Understanding of Their Surface Active Sites for Oxygen Reduction Reaction”, *ACS Catal.*, 12 (2022) p. 1288-1297.
- (10) F. Charretre, F. Jaouen, S. Ruggeri, J-P. Dodelet, “Fe/N/C non-precious catalysts for PEM fuel cells: Influence of the structural parameters of pristine commercial carbon blacks on their activity for oxygen reduction”, *Electrochem. Acta*, 53 (2008) p. 2925-2938.