

技術報告

# 燃料電池用触媒担体向け多孔質炭素材料“ESCARBON® MCND”

## Porous Carbon Material “ESCARBON™ MCND” for Catalyst Support of Polymer Electrolyte Fuel Cells

正木 一 嘉\*  
Kazuyoshi MASAKI  
河野 充  
Mitsuru KOHNO

田所 健一郎  
Kenichiro TADOKORO  
飯島 孝  
Takashi IJIMA

大東 昇  
Noboru DAITO  
日吉 正孝  
Masataka HIYOSHI

### 抄 録

日鉄ケミカル&マテリアル(株)は炭素材料の制御技術を駆使し、独自開発のプロセスによる“新規多孔質炭素 MCND (Mesoporous Carbon Nano Dendrites, 商品名: エスカーボン / ESCARBON® MCND)”の量産化に成功した。MCND は銀アセチリドを前駆体とし、全体が数層のグラフェンシートで仕切られたナノレベルの樹状構造体であり、主たる細孔は数 nm のメソ孔で形成されている。MCND の特異な細孔構造は固体高分子形燃料電池の触媒担体として用いた際に、触媒の反応効率を高め、また、数層のグラフェンシートで構成されていることから耐酸化性に優れており、“触媒活性”と“触媒耐久性”を両立することができる。

### Abstract

Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd. has commercialized newly developed mesoporous carbon (ESCARBON™ MCND) produced by our own original process and technology. MCND, the precursor of which is silver acetylide ( $\text{Ag}_2\text{C}_2$ ), has dendrite structures and internal pores divided by layers of graphene sheet. Its main pore size is several nanometers. MCND enhances catalyst activity of PEFCs by unique mesoporous structures and has excellent catalyst durability due to its oxidation resistance body made of several graphene sheets.

## 1. 緒 言

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cells: PEFCs) はクリーンで高効率な発電デバイスとして注目されている。PEFCs の触媒金属には高価な白金が使用されており、使用量を削減するため 2~5nm 程度に微粒子化することで反応面積を増やし、単位重量当たりの活性を高める工夫がなされている<sup>1)</sup>。微粒子化した白金は一般的に炭素担体に担持して用いられるが、炭素担体は、担持された白金微粒子の凝集を防ぐ目的で高比表面積であることが有利であり、ガスや水が拡散できる空隙を有することや、電子伝導性、耐酸化性が求められる<sup>2)</sup>。本稿では、高性能な担体炭素として燃料電池自動車に採用された“新規多孔質炭素 MCND (Mesoporous Carbon Nano Dendrites, 商品名: エスカーボン / ESCARBON® MCND)”について紹介する。

## 2. ESCARBON® MCND

MCND は銀アセチリドを前駆体とした特異な構造を持つ多孔質炭素材料である。MCND の持つ特異な構造は、触媒担体炭素として用いると、従来の炭素と比べてより少ない触媒金属量で高い発電性能が得られること、実用的な耐酸化性を有すること、から燃料電池自動車に採用され、白金触媒使用量の大幅な削減と燃料電池セルのコンパクト化に貢献している<sup>3)</sup>。

### 2.1 MCND の調製方法

MCND の基本的な調製方法については西らの文献に記載されている<sup>4,5)</sup>。硝酸銀のアンモニア水溶液にアセチレンを吹き込むと、 $\text{Ag}_2\text{C}_2$  の白色沈殿が生成する。この析出した  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  は、直径 50nm 程度の枝が分岐を繰り返した間隙の多い樹状構造を有している (図 1)。得られた  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  は副生成物である硝酸アンモニウムを除去するため十分に洗浄

\* 日鉄ケミカル&マテリアル(株) 総合研究所 新材料開発センター 有機機能材料グループ 主任研究員  
福岡県北九州市戸畑区大学中原先の浜 46-80 〒 804-8503

し、湿潤させたまま真空容器に入れる。この真空容器内を脱気・乾燥させた後、150℃以上に加熱すると  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  の相転移反応 ( $\text{Ag}_2\text{C}_2 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{Ag}$ ) が生じ、銀と炭素の混合物からなる黒色粉末を得ることができる。銀と炭素の混合物からは、硝酸を用いた洗浄など一般的な方法で銀を取り除くことができる。銀除去後、燃料電池担体として必要な電子伝導性・耐酸化性を付与するため、熱処理を行い所望の結晶性に調整し、多孔質炭素材料 MCND を得ることができる。

## 2.2 MCND の構造

MCND の細孔構造について調べるため、窒素吸着測定および水銀圧入法による細孔分布測定を行った。表 1 に代表的な MCND の物性値を示す。

BET 比表面積は  $1200\text{m}^2/\text{g}$  と非常に大きく、触媒担持が可能な十分な比表面積を持っている。メソ孔容積についても  $0.9\text{mL/g}$  と BET 比表面積と同様に大きな値を示しており、DH 法による細孔分布解析からメソ孔は  $2\sim 10\text{nm}$  の細孔で構成されていることがわかる (図 2)。水銀圧入法による

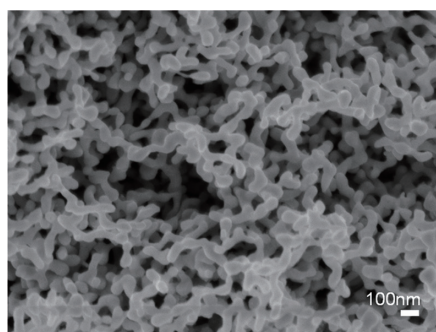


図 1 銀アセチリド樹状構造の SEM 像  
SEM image of an  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  dendrite monolith

表 1 MCND の細孔特性  
Pore characteristics of MCND

BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Micro pore volume ( $\text{mL/g}$ )	Meso pore volume ( $\text{mL/g}$ )
1200	0.2	0.9

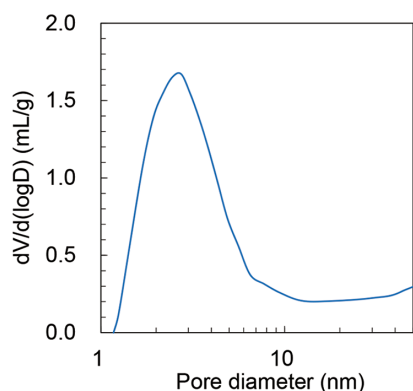


図 2 細孔径分布 (窒素吸着等温線の DH 法解析)  
Pore size distribution (determined by the DH analysis of nitrogen adsorption isotherms)

測定からは  $20\sim 100\text{nm}$  の領域に空隙を多く持つことを確認した (図 3)。

図 4 に熱処理後の MCND の SEM 像を示す。銀アセチリドの樹状構造が相転移反応、熱処理を経ても維持されており、枝と枝の間にはガスや水の通り道になることができる大きな空隙が存在する (図 4a)。水銀圧入法で測定された  $20\sim 100\text{nm}$  の空隙は、この枝間の空隙に対応するもので、さらに粒子表面には多数の凹凸が観察され、一部の凹凸には相転移反応時の銀の噴出により形成した開口部も含まれると考えている (図 4b)。

図 5 に熱処理後の MCND の TEM 像を示す。MCND の枝内部には数層のグラフェンシートで囲まれた細孔が多数存在することが観察できる。図 2 の細孔分布で認められた  $2\sim 10\text{nm}$  の細孔はこれらの枝内部の細孔が反映されたものと解釈しており、これらの構造が MCND の大きな比表面積とメソ孔容積に繋がっていると考えている。また、枝内部に存在する多数の細孔は、相転移反応時の銀の噴出によって互いに、かつ枝外部とも連通していると推察している。

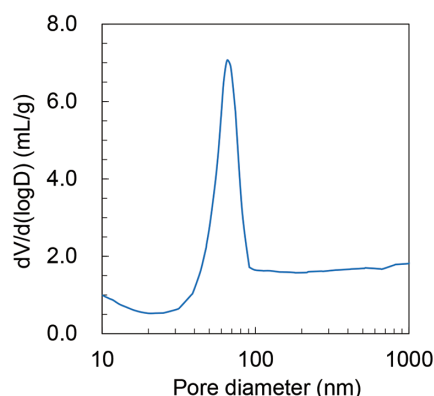


図 3 水銀圧入法による細孔径分布  
Pore size distribution on the mercury intrusion porosimetry

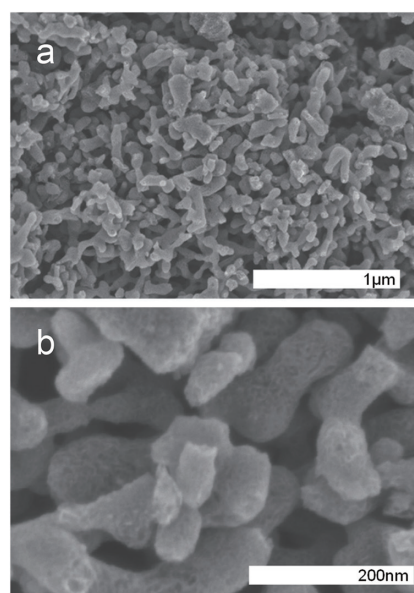


図 4 MCND の SEM 像  
SEM images of MCND

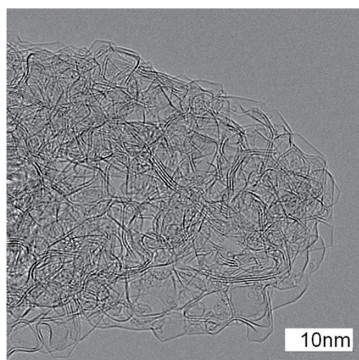


図5 MCNDのTEM像  
TEM image of MCND

MCNDは樹状構造の枝内部に触媒担持が可能な互いに連通した多数の細孔と、耐酸化性の高い発達したグラフェンシートで構成された壁と、ガス拡散が可能な大きな空隙が枝間に存在しており、燃料電池担体として適した構造を有していると言える。

### 3. 燃料電池担体としてのMCND

MCND、および比較として中実炭素(日鉄ケミカル&マテリアル(株)製カーボンブラック(CB)ニテロン#SH)を担体とした白金担持触媒(Pt/MCND, Pt/CB)を合成し、その燃料電池としての発電特性を測定したグラフを図6に示す。低電流密度域のセル電圧は、反応による燃料ガスの消費が少なく、物質移動も少ないことから、触媒活性の影響を大きく受ける。一方、高電流密度域では、燃料ガスの消費が多く多量の水の発生を伴うため、ガス拡散性が重要になる。Pt/MCNDはPt/CBと比べて、全ての電流密度域で良好な性能を示しており、触媒活性とガス拡散性に優れていることがわかる。

図7に白金触媒を担持したMCNDのSEM像とSTEM像を示す。担持された白金微粒子はSEM像では白点、STEM像では黒点として観察される。STEM像では全白金粒子が観察されるのに対して、SEM像では表面に担持された白金粒子が主として観察されることから、白金粒子の多くがMCNDの内部に存在していると解釈できる。MCND

を触媒担体として用いた時の触媒活性向上について、図8で模式的に示す。アイオノマー(電解質樹脂)に被覆された外部表面に担持された白金粒子は活性が低下することがわかっており<sup>6,7)</sup>、アイオノマーが侵入できない担体内部に担持された多くの白金粒子は被覆による活性低下を避けることができるため、従来の中実炭素を用いた触媒と比較して大幅に触媒活性を向上させることができたと考える。

### 4. 結 言

日鉄ケミカル&マテリアルで培った炭素材料の制御技術を駆使し、独自開発のプロセスにより量産化に成功したESCARBON® MCNDについて紹介した。MCNDはその特異な細孔構造による特長から、市販の燃料電池自動車(FCV)に採用されており、FCVの普及による水素社会の実現に貢献するとともに、より幅広い分野への応用展開を期待している。

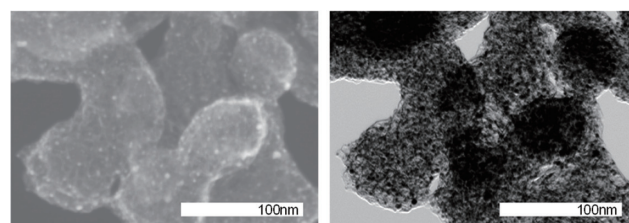


図7 Pt/MCNDのSEM像(左)とSTEM像(右)  
SEM (left) image and STEM (right) image of Pt/MCND

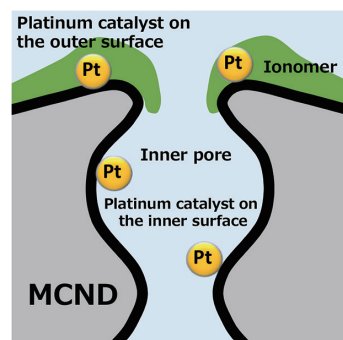


図8 触媒担持位置によるアイオノマー被覆の影響  
Influence of ionomer covering depending on catalyst position

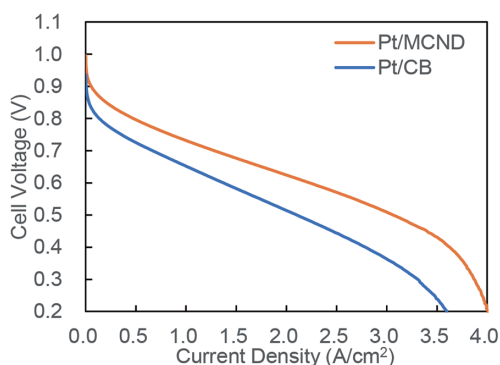


図6 Pt/MCND および Pt/CB の発電性能  
Cell performances of Pt/MCND and Pt/CB

	Pt/MCND	Pt/CB
Pt loading (mass%)	0.4	0.3
Ionomer / Support(mass ratio)	0.63	0.45
Pt amount(mg/cm²)	0.2	0.2

Cell temperature : 80(°C)  
 RH : Anode/Cathode = 100/100(%)  
 Pressure : Anode/Cathode = 100/100(kPa)  
 Gas : Anode/Cathode = H<sub>2</sub>/Air  
 Gas flow rate : Anode/Cathode = 0.5/1.0(NL/min)



参考文献

- 1) Minhua, S. et al.: Nano Lett. 11 (9), 3714 (2011)
- 2) 塩山洋 ほか：炭素. 2003 (210), 236 (2003)
- 3) 水野誠司 ほか：トヨタテクニカルレビュー. 66, (2021)
- 4) 日本特許公告 特許 5481748. 2014年4月23日
- 5) Numao, S. et al.: Carbon. 47 (1), 306 (2009)
- 6) Ohma, A. et al.: Electrochim. Acta. 55 (28), 8829 (2010)
- 7) Shinozaki, K.: J. Power Sources. 325, 745 (2016)



正木一嘉 Kazuyoshi MASAKI  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
総合研究所 新材料開発センター  
有機機能材料グループ 主任研究員  
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80  
〒804-8503



河野 充 Mitsuru KOHNO  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
総合研究所 新材料開発センター  
センター長 博士(工学)



田所健一郎 Kenichiro TADOKORO  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
総合研究所 新材料開発センター  
有機機能材料グループ 主幹研究員



飯島 孝 Takashi IJIMA  
日本製鉄(株)  
先端技術研究所 主席研究員 博士(工学)



大東 昇 Noboru DAITO  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
総合研究所 新材料開発センター  
有機機能材料グループ グループリーダー



日吉正孝 Masataka HIYOSHI  
日本製鉄(株)  
先端技術研究所 新材料研究部  
複合材料研究室 研究第一課  
主幹研究員