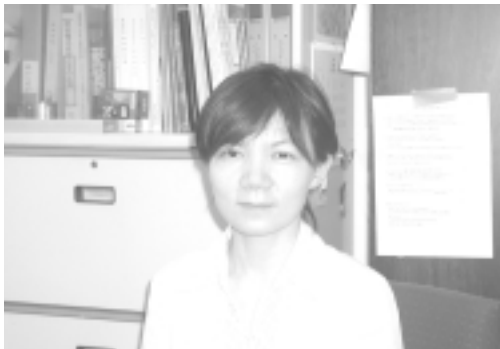




# ナノの世界を操作する

## 脇慶子 研究室 ~ 創造エネルギー専攻



脇慶子 助教授

エネルギー問題解決の可能性を秘めた燃料電池や、新たな蓄電装置として注目されつつある電気化学キャパシタ。これらの性能をより向上させ、機能を最大限に引き出すためには、材料の構造を制御し、適切な構造を持った材料を作ることが非常に重要である。

脇研究室ではこのような観点から、材料の微細構造制御の研究を行っている。今回はその一部である、固体高分子型燃料電池の電極の構造制御と、電気化学キャパシタの電極の構造制御を紹介しよう。



# COに強い電極を目指して

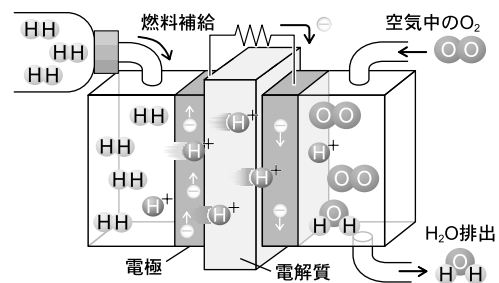
燃料電池の基本的な発電原理はご存知の方も多いかもしれない。燃料電池とは、水素などの燃料と酸素を反応させることにより電気エネルギーを得る装置である。燃料さえあれば継続した電力供給が可能であるため、電池というより発電機というほうがイメージしやすいかもしれない。これは水素などの燃料が持つ化学エネルギーから直接電気エネルギーを取り出す装置であり、一度熱エネルギーに変換してから電力を取り出す火力発電よりも発電効率がよい。また、大気汚染の原因となる窒素酸化物なども排出しない。そのため、環境問題やエネルギー問題の解決に貢献する可能性があり、現在注目を浴びている。

そのなかでも近年特にさかんに研究されているのが、固体高分子型燃料電池である(図1)。電極にはカーボンブラック(活性炭に似たもので、無定形炭素の一種)が使われていて、反応を促進させるための触媒として白金が添加されている。電解質に高分子性の膜を用いていることからこの名前が付けられた。

固体高分子型燃料電池は、室温という比較的低温での動作が可能のため、起動に時間を必要とし

ない。また装置の小型・高出力化も可能であり、同体積の二次電池より数倍多くのエネルギーを蓄えることができる。例えば、携帯電話に使われているリチウムイオン電池を同体積の固体高分子型燃料電池に置き換えた場合、一回の充電で倍以上の時間使用することができるようになるといわれている。そのため燃料電池自動車、家庭用電源やモバイル機器の電源など様々なところへの応用が期待されている。

このようにたいへん優れた特徴をもつ固体高分子型燃料電池だが、実用的に用いるためには解決



電解質には、水溶液ではなく高分子膜を用いている。

図1 固体高分子型燃料電池の構造

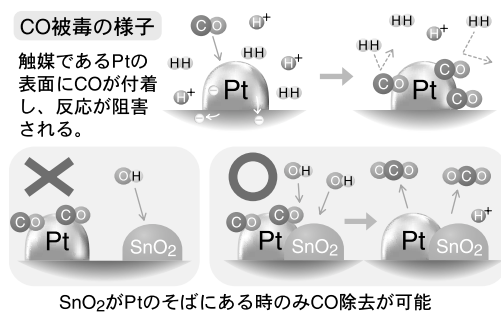
しなければならぬ問題も多い。脇先生はそのうちの一つである負極におけるCO被毒の問題を解決するための研究を行っている。

CO被毒とは、燃料に混ざったCOが電極に使われている白金に付着し、負極での反応を阻害してしまう現象である(図2上)。現在水素は、メタンなどの炭化水素から精製するのが主流なのだが、この方法だとどうしても不純物としてCOが混ざってしまう。他の方法で作った純粋な水素を使うのは、コストの面から現実的ではないため、燃料にCOが混ざってしまうのはやむを得ないことなのである。

この問題を解決するために、カーボンブラック・白金複合電極に、さらに酸化錫のような触媒作用のある金属酸化物を添加するという方法がよくとられてきた。添加された酸化錫により、電解質に含まれたOHと白金に付着したCOとの反応が促進され、COを酸化・除去することができるのだ。

この際重要なことは、カーボンブラック上に酸化錫や白金がどのように分布するかである。ただ単に二つの物質がカーボンブラック上に散らばっているだけでは意味がなく、白金に付着したCOを取り除くには、白金の近くに酸化錫がなければならぬ(図2下)。そこで、電極材料の構造を制御し、このような条件を満たした構造を作ることが重要なのだ。

しかし、カーボンブラックに白金や酸化錫を付



SnO<sub>2</sub>がPtのそばにある時のみCO除去が可能

図2 CO被毒とSnO<sub>2</sub>によるCO除去

着させる場合は構造の制御が難しい。物質には一般的に、構造欠陥が多いほど他の物質が付着しやすいという性質がある。構造欠陥というのは原子の規則正しい配列が崩れているような部分のことをいう。六角形の平面網目構造をもった微結晶が不規則に集合したものであるカーボンブラックは、微結晶の端の部分が構造欠陥であるといえる(図3左)。そのためカーボンブラックは構造欠陥部分が非常に多い。このように構造欠陥が多すぎると構造の制御が困難なのだ。例としてカーボンブラックに酸化錫を添加し、そこにさらに白金を添加する場合を考えてみよう。まず最初に酸化錫を添加するときは、大量にある構造欠陥部分の一部に酸化錫が付着する。ここまではよいのだが、次に白金を添加するときに問題が出てくる。一般に酸化錫と白金は結合しやすい性質はあるのだが、カーボンブラックには大量の構造欠陥部分が

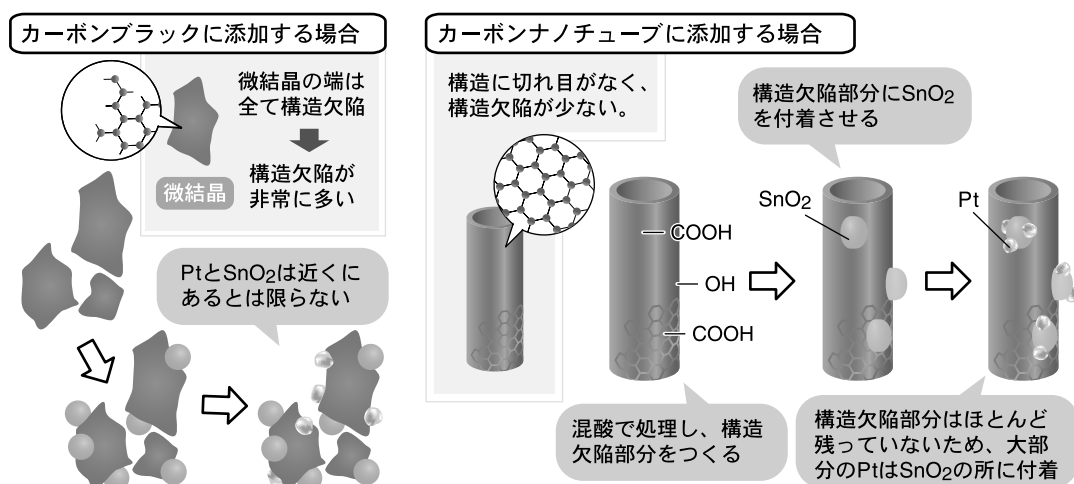


図3 カーボンナノチューブを用いた電極材料の作成

残っている。つまり、白金の付着先の候補としてカーボンブラックと酸化錫の二つがあるため、白金がうまく酸化錫へと付着するとは限らないのである。

そこで脇先生は、構造制御を可能にするためにカーボンブラックの代わりにカーボンナノチューブを使う方法を考案した。カーボンナノチューブは蜂の巣状の六員環構造をしている平面グラファイトを丸めて筒状にしたようなものであるため、結晶構造に切れ目がなく、カーボンブラックに比べて構造欠陥部分が非常に少ない(図3右)。そのため、そのままでは白金も酸化錫も添加することが出来ないのだが、混酸(硝酸と硫酸の混合液)を作用させると表面にCOOH基やOH基などの構造欠陥ができ、他の物質が付着しやすい状態となる。このようなものも原子の規則正しい配列が崩れている箇所であるので構造欠陥といえるのだ。そしてその場所に酸化錫を添加する。次に白金を添加するのだが、先に述べたように酸化錫と白金は結合しやすい。それに対し、先ほどカーボンナノチューブ上に作った構造欠陥部分には、すでに酸化錫が付着していて、構造欠陥はほとんど残っていない。そのため大部分の白金は酸化錫のところに着着するのだ。こうして、理想的な構造をもつ電極材料を作製することができるわけである(写真1)。

カーボンブラックに添加する場合はもともとあった構造欠陥を利用するのに対し、カーボンナノ

チューブの場合は能動的に欠陥を作れるため、混酸の濃度や温度などを調節することで、どこにどれだけ構造欠陥を作るかを制御できる。そのため、酸化錫のつき方、ひいては白金のつき方を制御することもできるのだ。脇研究室ではこの方法により、写真1のようにナノ単位での構造制御に成功し、高価な白金の使用量の低減にも成功したのだ。

さらに脇研究室では、他の金属酸化物の使用や、新たなカーボンナノチューブの処理法などの検討を行っており、より高性能な電極材料作製を目指している。

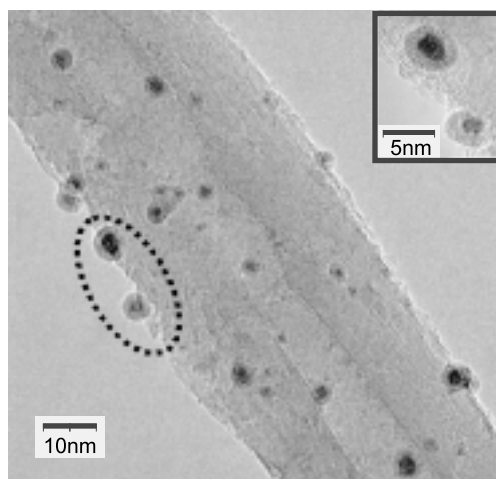


写真1 構造制御された電極材料



## キャパシタの容量向上のために

電気化学キャパシタというのは初耳の人が多いただろうか。これは、高校で習うようなコンデンサとも二次電池とも違った蓄電装置である。電気化学キャパシタは、二次電池に比べて出力密度に優れており、瞬時に大電流を流すことができるという特徴をもっている。また、何度も充放電を繰り返しても劣化が少ないため、サイクル寿命が非常に長い。このように、二次電池にはない優れた特徴がある。

そのため、この技術はハイブリッド自動車の電源などへの応用が期待されている。ハイブリッド自動車とは、発進時や加速時などの大きな力を必要とする時に、モーターの力を利用するものであ

る。エンジンの燃費は発進時・加速時に悪くなるため、こうしてモーターを使うことでエネルギー消費を抑えることができるのだ。

電気化学キャパシタに蓄えた電気を加速に使い、減速時には運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、再び電気化学キャパシタに蓄える。こういった何度も充放電を繰り返すような用途では蓄電装置はサイクル寿命が長いほうがよい。そういった点では、二次電池より電気化学キャパシタのほうが優れているのだ。

だが、二次電池と比べるとまだまだ蓄えられる容量が少ないといった問題がある。そこで脇先生は、電気化学キャパシタの一種であるレドックス

キャパシタの容量を、電極の微細構造を制御することにより向上させようと試みた。

まずレドックスキャパシタの原理を簡単に説明しよう(図4)。これは多孔質炭素と酸化マンガンの複合材料を電極として使用し、電解質をこの二つの電極ではさんだような構造をしている。酸化マンガンは、電解質の中に入れておくと  $MnOOH_x$  となり平衡状態となる。これに外から電圧をかけることにより電流を流すと平衡状態が崩れ、負極が  $MnOOH_{x+\alpha}$ 、正極が  $MnOOH_{x-\alpha}$  となる。これを充電だと思えば分かりやすいだろう。そして電圧をかけるのをやめ、これを負荷につなげば、二つの電極が平衡状態である  $MnOOH_x$  に戻ろうとするため電流が流れるわけである。こうした酸化マンガンの酸化・還元反応は電解質と酸化マンガンが接するところで行われる。そのため酸化マンガンの表面積を大きくすることがキャパシタの容量向上につながる。

そこで協研究室では次のような方法で酸化マンガンの表面積を大きくしようと試みた(図5上)。真空の下で、まず酸化マンガんにアルゴンなどの不活性な物質のイオンを高速で衝突させる。そう

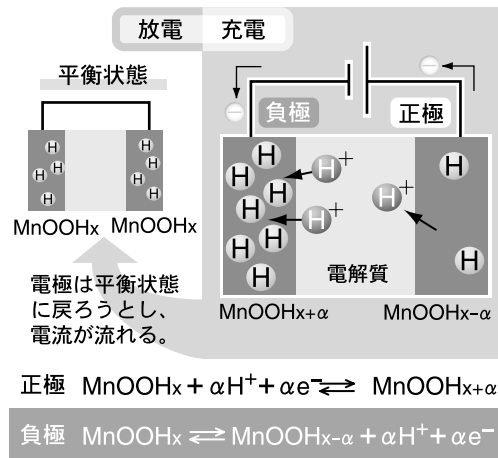


図4 レドックスキャパシタの原理

すると酸化マンガン分子がたたき出され、このたたき出された分子がニッケル基板上に堆積する。この際酸化マンガンは平らな層となって堆積するのではなく、写真2のように複雑な形をとる。これは、雪の結晶が上空で複雑な形に成長するのと同じような原理で、酸化マンガンが自己組織的に成長していくからである。

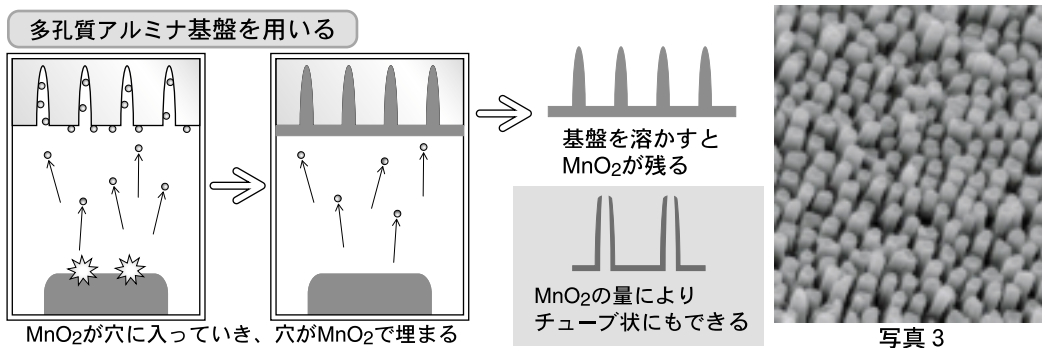
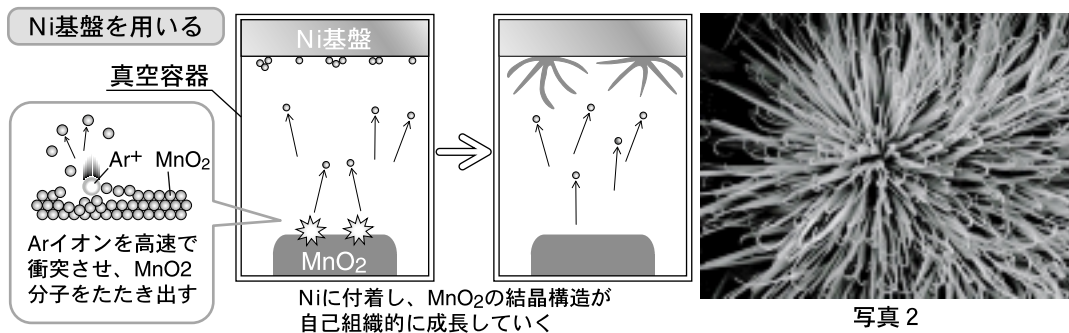


図5 ニッケルや多孔質アルミナを用いた酸化マンガンの構造制御

このような構造だと大きな表面積は得られるのだが、欠点もある。酸化マンガンは電気伝導性が低いので、先端の方ほど電極との距離が長く、抵抗が大きくなってしまふのだ。酸化・還元反応は電極と酸化マンガンとの間で電子をやり取りすることで起こるため、抵抗が大きすぎる部分では電子が移動できず反応が起きない。そのため、この微結晶を電極の表面につけたとしてもあまり大きな容量は得られないのである。

そこで脇先生は、ニッケルの代わりに多孔質アルミナを基板として用いる方法を考案した。この場合、たたき出された酸化マンガン分子はアルミナの穴の中に入りこむ。そして、アルミナ基板だけを溶媒で溶かすと穴の中身だけが取り出せるのだ(図5下)。

この方法であれば、真空度や酸化マンガンのたたき出す量を調整することにより、多様な微細構造をもつ酸化マンガン材料を作製することができる。例えば真空に近ければ近い状態であるほど、叩き出された分子が他の分子と衝突する回数が少なくなるためまっすぐ飛んでいき、穴の奥の方まで酸化マンガンが付着するようになる。つまり、真空度の調節により酸化マンガンの長さを変えられる。また、酸化マンガンのたたき出す量が少なければ、アルミナの穴が酸化マンガんで完全に埋まらずにチューブ状になり、量が多ければ穴は完全に埋まり棒状になる(写真3)。このようにして構造の制御が出来るわけである。

脇先生はこれをさらに発展させ、酸化マンガんでできたチューブの内側に、電気伝導性に優れた炭素をコーティングし、さらにその内側に酸化マンガンコーティングした三層構造をもつチューブ状の材料の作成も検討している。このような構造だと、大きな表面積を持つだけでなく、酸化マンガンと炭素との距離が十分近くなり電気伝導性に優れたものになる。そのため、さらなるキャパシタの容量増加が期待できるのだ。

脇研究室では他にも、色素増感太陽電池に関する研究を行っている。これは、現在広く普及しているシリコン系の太陽電池と違い、作製時に融点の高いシリコンを溶かす必要がなく、また材料も安価であることから、大幅な低コスト化が見込まれている。そのため、次世代型太陽電池として期待が集まっている。このように脇先生の研究内容は、燃料電池、レドックスキャパシタ、太陽電池と、非常に多岐にわたっている。

取材中脇先生は、自分の力で最大限考えられるものを考え、サイエンスとして面白いものを作りたいとおっしゃっていた。このように純粹に研究を楽しむ姿勢から優れたアイデアが生まれ、私たちの生活をより豊かにする高性能な材料が生み出されていくのであろう。これらの研究の背景には、将来より深刻になるであろうエネルギー問題がある。この問題の解決に向けた脇先生の研究は一步一步進んでいる。

産業革命以来、人類は便利で豊かな生活のために化石燃料を燃やし続けてきました。その代償として地球温暖化という新たな問題に直面しつつあります。事実、北極や南極の氷は溶け、海面は年々上昇を続けています。また、記録的熱波や大型台風など世界各地で頻発する異常気象も、地球温暖化による気候変動が影響しているとの主張も少なくありません。

二酸化炭素の排出を抑え、こうした状況を打破するには、化石燃料にとって代わるクリーンなエネルギー源が必要です。今まで化石燃料に頼っていたものをすべてクリーンエネルギーで補うというのは容易なことではないかもしれませんが、持続可能な社会を実現するためには欠かせない

ことだと思えます。

今回紹介した研究内容は、脇研究室で行っている研究のほんの一部であり、全ての研究を紹介できなかったことが残念でなりません。しかし、それらはどれもエネルギー問題の解決という、人類が抱える課題に一筋の光をあてるものであり、できたばかりの比較的新しい研究室であるにもかかわらず、その先見性はとても素晴らしいものだと思います。

最後になりましたが、お忙しい中、四回もの取材に快く応じていただいた上に、実験装置まで見せてくださった脇先生に、心よりお礼を申し上げます。ありがとうございました。

(大谷 洋平)