

金属溶湯脱成分法を用いたバルク 3D ポーラス炭素担持体による固体高分子形燃料電池の 高出力・高耐久性化

加藤秀実¹, 兪 承根², 和田 武¹

¹東北大学金属材料研究所 ²東北大学大学院工学研究科 (院生)

【概 要】固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、室温近傍で動作し、かつ、小型化が可能であるため、定置用や車載用システムへの実用・普及が進められており、現在、その高出力密度化、および、高耐久性化を達成する要素技術の改善が望まれている。この中でも触媒担持体は、これら全ての改善に関わる根幹的要素技術として知られる。我々は最近、金属溶湯脱成分法によるポーラス金属製造技術を独自に考案した。この製造法は、トップダウン的で生産性に優れるため、低コスト化も検討できる。これを用いれば、高導電性や高耐食性に加え、特にメソ・マクロの気孔スケール域で形態制御性に優れるバルク 3D ポーラス炭素を開発することが出来る。原理上、炭素の 3D ポーラスシート化も可能であるため、担持体とガス拡散層が一体化した新しい要素部材も提案できる。本助成研究では、バルク 3D ポーラス炭素の作製反応設計や形態・性能制御法の確立を行い、高結晶性・大比表面積を高い次元で両立する新規炭素担持体を開発することを目的とした。

【前書き】固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、定置用や車載用システムへの実用・普及が進められており、現在、その高出力密度化、および、高耐久性化を達成する要素技術の改善が望まれている。この中でも触媒担持体は、これら全ての改善に関わる要素である。PEFC の担持体には、①強酸性の電解質に腐食されず、②オーム損低減のため担持体同士の接点が少なく連結し、③酸素・水素や生成排水の輸送チャンネルとなる空間を確保し、かつ、④H⁺チャンネルとなる高分子電解質を充填できるメソ (2~50 nm) ~マクロ (50 nm~) 孔により成る、ポーラス形態・性質が要求される。現在は、カーボンブラック (CB) が担持体に用いられる。しかし CB は黒鉛化度、つまり、結晶性が低いため、耐食性・抵抗率に改善が求められるが、時に 2000℃を超える超高温下での黒鉛化処理を施すと CB 同士が凝集体として表面積を失う。また、CB は多数の接点を有する上、凝集化を制御できず酸素・水素や反応生成物である水などの輸送チャンネルを確保できない。我々が開発した金属溶湯脱成分法 (PCT/JP2010/068761) を用いれば、黒鉛化処理を施しても合体せずに、輸送チャンネル空間として機能するメソ~マクロ孔とこれに対応するリガメントから成るバルク 3D ポーラス炭素が得られる。また、これが共連続構造を有するため接点数も少ない。結局、①~④の全要求を満足する上、前駆体合金組成、溶湯温度や浸漬時間によって、形態を自在に制御できる利点を有する。本研究では、PEFC に望まれる高出力化・高耐久性化を達成することの出来る高結晶性・大比表面積バルク 3D ポーラス炭素担持体を金属溶湯脱成分法によって作製することを目的とした。具体的には、

- (1) バルク 3D ポーラス炭素を形成する脱成分反応系 (前駆合金系と金属溶湯成分の組み合わせ) を全て明らかにする。
- (2) ポーラス体の形態・性能 (気孔率、表面積、細孔分布、黒鉛化度) を支配する因子 (前駆合金組成、浸漬温度、浸漬時間、黒鉛化温度、賦活 (ふかつ Activation) 条件) と、その具体的作用を明らかにする。
- (3) バルク 3D ポーラス炭素シート作製プロセスを確立する。
- (4) セルの試作、その性能検討を通して、最も優れた PEFC 特性を具現化するバルク 3D ポーラス炭素の形態・性能の最適化を図る。

【本 論】

1. 金属溶湯脱成分法

脱成分法（脱合金化（dealloying）法 やリーチング（leaching）法とも呼ばれる）とは、合金から特定元素成分のみを選択的に取り除く方法で、残存元素成分によるナノからマイクロメートルスケールの共連続型ポーラス体の自己組織化を伴う。共連続型ポーラス体では、内部の気孔が気孔同士の連結を伝って外部に繋がる形態をとるため、比表面積が大きく、物質輸送性に優れることを特徴とする。これまで、合金成分間のイオン化傾向の差異に着目し、より卑な元素のみを酸やアルカリ水溶液中に選択溶出（脱成分）することによって、貴金属⁽¹⁾やFe⁽²⁾、Co⁽³⁾、Ni⁽⁴⁾等の鉄族元素のポーラス体が作製されてきた。例えば、Ni-Si 合金をアルカリ水溶液に浸漬して Si 成分を選択溶出して得られるマイクロポーラスニッケルはラネーニッケルとして知られ、触媒として広く産業界に利用されている。ラネーニッケルの開発は 1920 年代であり⁽⁴⁾、それ以降、脱成分法を用いたポーラス金属の作製やその触媒応用を目的とした研究が進められている。特に 2005 年以降、SCI 対象学術雑誌に掲載される関連論文数（“dealloying”をキーワードとして検索した結果に基づくが、leaching として扱われている場合も含めると、実際にはこれよりも更に多い）は年々急増を続けており、現在、材料科学分野において最も注目度の高いトピックの一つに位置づけられる。合金を酸・アルカリ水溶液に浸漬するだけの簡単な工程は大きな魅力であるが、その作製原理から、卑金属や半金属が残存成分となる組合せでは、反応中にこれらが酸化してしまうため、“金属”として最終ポーラス体を得ることが出来なかった。2010 年に我々の研究グループは、1920 年代以降、立ちはだかっていたこの制約をブレークスルーする金属溶湯脱成分法を開発した⁽⁵⁾。以下にこの方法の大よその原理をまとめる。

脱成分反応を設計することは、合金中から特定元素を選択溶出する反応を設計することに他ならないが、金属浴中においてはこの溶出がイオン化によらないためにイオン化傾向を反応設計の指標にすることができない。そこで、“物質の混合”に立ち返って考えることにした。今、二つの物質を混合する場合、その自由エネルギーの変化は $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$ （混合熱 ΔH_{mix} 、混合エントロピー ΔS_{mix} および絶対温度 T ）である。なお、本稿では、以下で単に温度と呼ぶことにする。通常、二つの物質を混合することによってエントロピーが増大する（ $\Delta S_{mix} > 0$ ）ので、混合熱が負（ $\Delta H_{mix} < 0$ ）であれば $\Delta G_{mix} < 0$ となって混合反応はエネルギー的に容易（自発的に）に進行する。一方、混合熱が正（ $\Delta H_{mix} > 0$ ）である場合は、自由エネルギー変化の正負はエンタルピー項とエントロピー項の大小を決める温度に依存し、仮に低い温度に適切に制御すれば水と油の関係のように物質の混合反応を避けることができる。今、元素 A および B によって構成される前駆体合金（固体）を、元素 C による金属浴に浸漬し、B 成分のみを選択溶出させ、かつ、A 成分を残留させる脱成分反応を考えると、この反応においても水溶液中での脱成分過程と同様の機構が再現されるならば、図 1 に示すような、B 成分原子（橙色）の溶出に伴う A 成分原子（黄緑色）の表面拡散を経て、C 成分（桃色）浴中での A 成分のポーラス構造形成が期待できる。A-B 成分間相互作用や温度の影響があるため必要十分な条件とはならないが、溶出成分 B と浴成分 C 間の混合熱は負であって、残存成分 A と浴成分 C 間の混合熱が正となる成分を選び浴温度を適切に調節すれば、これに浸漬した A-B 合金から B 成分のみが選択溶出して A 成分が残存する反応を冶金学的に設計できると考えた。A-B 成分間は混和して前駆体合金を形成することからこれらの混合熱は負であるため、結局、脱成分反応を引き起こす成分 A、B および C 間には図 2 に示すような“混合熱の三角関係”が成り立たなければならない。混合熱は一般的には温度および組成の一次および多次関数で表現されるため、本来はこれらを考慮して厳密に導出すべき値である。しかし、周期表中にある多数の元素から A-B-C の

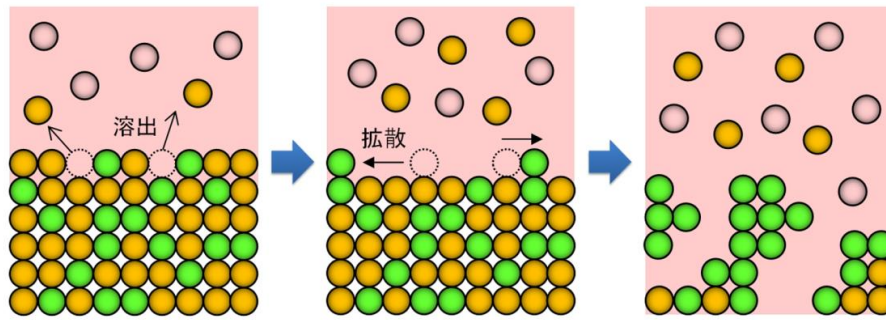


図 1 金属浴中での脱成分反応によるポーラス構造の形成過程を示す模式図（黄緑色原子は残存成分 A，橙色原子は選択溶出成分 B，および，桃色領域は成分 C による金属浴を表し，代表して数個を桃色原子として示した）。

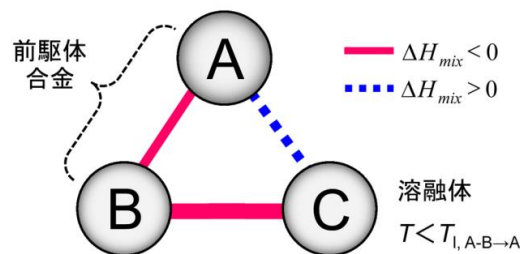


図 2 脱成分反応を生じる“混合熱の三角関係”（A：残存成分，B：選択溶出成分，C：浴成分）。

組み合わせを検討する作業においては，より簡便に候補となり得る元素を選定したいところである．各元素間の混合熱は，遷移金属同士または遷移金属と半金属の組合せなら Cohesion in Metals (F.R. Boer and D.G. Perrifor: Elsevier Science Publishers) ⁽⁶⁾ 中の表から Miedema モデルを用いて算出された近似値を直接得ることができる．それ以外の元素の組合せではこの Miedema モデルを用いて算出しなければならないが，竹内らが金属ガラス合金設計の指標となる二元系元素間混合熱を簡便に把握するためにその近似計算値を表にまとめている ⁽⁷⁾．ここでは，この混合熱表中の値を指標として候補を絞り込み，更に，A-B および B-C 成分が混和し，かつ，A-C 成分が分離し得ることをそれぞれの平衡状態図によって確かめる設計方針とした．

2. バルク 3D ポーラス炭素を形成する脱成分反応設計と結果

残存成分 A = C（炭素）として，脱成分反応条件を満たす溶出成分 B，および，金属浴成分 C の候補となる元素を決定する．C-Bi 間の混合熱が +78 kJ/mol（竹内らによる論文中の混合熱表では，炭素の半金属/金属間遷移熱 180 kJ/mol の半分 (C:Bi=1:1 を想定) の 90 kJ/mol 分だけ小さい -12 kJ/mol で記されている）⁽⁷⁾ となって Bi は炭素と分離するので金属浴成分 C 候補となり，残存成分 A = C（炭素）および金属浴成分 C = Bi の両元素と混合する溶出元素 B = Mn とした．混合熱では炭素-Mn 間が +24 kJ/mol であるが，この値は C:Mn=1:1 想定時であり，Mn リッチ側の組成で混和して化合物や固溶体を形成すること，更に，Bi-Mn 間が

+3 kJ/mol となるが、この値は Bi:Mn=1:1 想定時であり、Bi リッチ側で Bi 溶湯中に Mn が混和することが可能であることを、それぞれの平衡状態図⁽⁸⁾で確認した．このような検討指針に基づき、前駆体として SiC と MnC の二種類の炭化物を選択し、それぞれの前駆体で脱成分反応が進行すると考えられる、Cu, Mg, Sn, および Ag を金属溶湯として選択した．

図 3 に、この作製工程を MnC-Bi 系を例にして模式的に示した．(例) $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ (at. %) 合金を 800 °C の Bi 溶湯に 10 分間浸漬して、Mn 成分のみを Bi 溶湯内に選択的に溶出させる脱成分処理を施した．続いて、得られた試料を硝酸水溶液中に浸漬することにより、炭素以外の成分（主に Bi と溶出した Mn）をイオン化して除去し、残留物をろ過して純水洗浄した後に、乾燥を施すことによってバルク 3D ポーラス炭素粉末の回収に成功した．

図 4 に上記で選択した組合せに基づき、実際に脱成分反応の調査を行った結果をまとめて示す．SiC 前駆体を 1573 K の Cu 金属溶湯に 60 分間浸漬して脱成分処理を行った結果を図 4(a) に、SiC 前駆体を 1223 K の Mg 金属溶湯に 15 分間浸漬して脱成分処理を行った結果を図 4(b) に示した．これらの結果からそれぞれの組合せでバルク 3D ポーラス炭素の作製が可能であることがわかった．しかし、SiC は高融点（3003 K）の安定な相であり、Cu

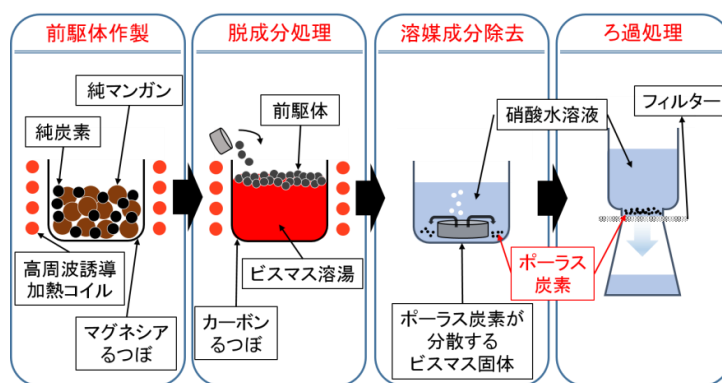


図 3 MnC-Bi 系を前駆合金に用いた場合のバルク 3D ポーラス炭素の作製工程

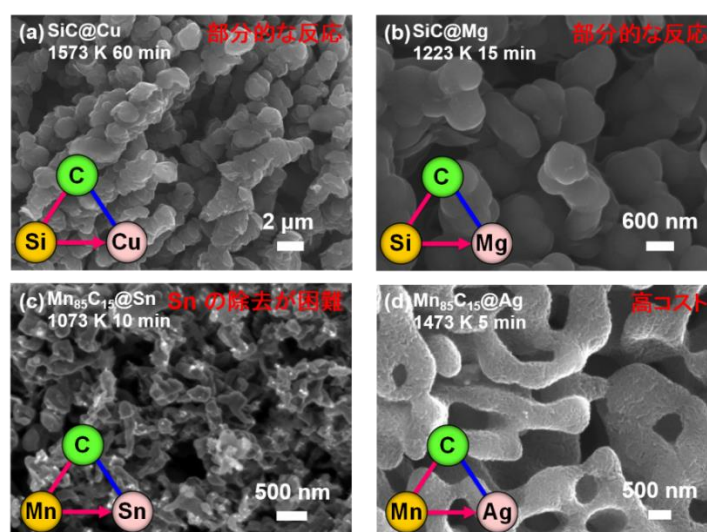


図 4 混合熱に基づいて設計されたバルク 3D ポーラス炭素を形成する元素組合せと作製結果を示す走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真

および Mg を用いた脱成分処理温度 (Cu:1573 K, Mg:1223 K) で 60 分に及ぶ長時間の脱成分処理を施しても脱成分が進行した領域は表層に留まることを確認した．前駆体の融点の高さが脱成分反応の進行の有無に重要な要素であることを確認した．よって，SiC より融点の低い $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ (1531 K) を前駆体とし，Mn 元素のみの除去が可能である Sn および Ag 金属溶湯を用いて脱成分反応の有無を調査した．その結果，Sn 溶湯に浸漬することによって前駆体の内部に至るまで脱成分反応が進行することがわかった (図 4(c))．しかし，金属溶湯脱成分法のバルク 3D ポーラス体作製において重要な過程の一つである溶媒成分除去において，Sn の耐食性が高いため，形成バルク 3D ポーラス炭素周囲から Sn を除去することが困難であることがわかった．一方，MnC 前駆体を Ag 溶湯に浸漬した場合は，脱成分反応および溶媒成分除去も順調であるが，コストの点で欠点が存在する (図 4(d))．以上の結果から，バルク 3D ポーラス炭素を作製するにあたって，混合熱の関係以外にも，前駆体と金属溶湯の融点，および，金属溶湯の耐食性も重要な因子であることを確認した．よって以降の実験では MnC を前駆体として選択し，金属溶湯には Mn とは混和系であり，炭素とは分離系である Bi を選択することにした．

1073 K の Bi 金属溶湯中に $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ (at. %) 前駆合金粉砕粉末を 10 分間浸漬して脱成分処理を施して得られたバルク 3D ポーラス炭素の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 5 に示す．原料に用いた前駆合金が， α -Mn および Mn_{23}C_6 の二相組織であったことに起因して，得られたバルク 3D ポーラス炭素に気孔率の大きな部分 (図 5(a)) と気孔率の小さな部分 (図 5(b)) が観察された．

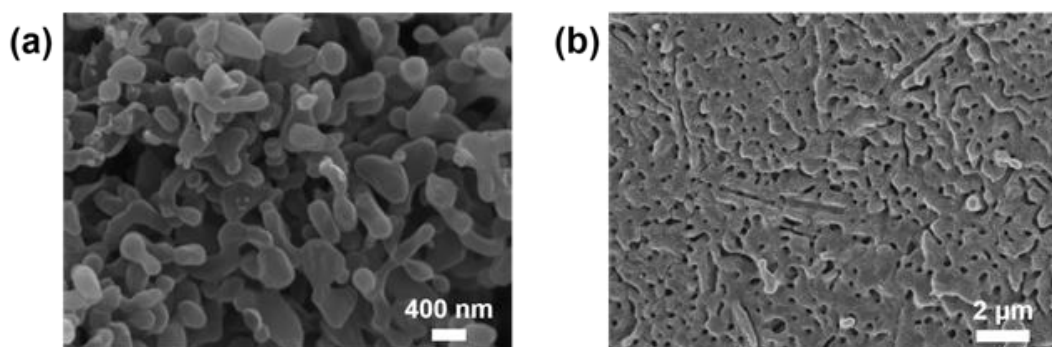


図 5 1073 K の Bi 金属溶湯中に $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ (at. %) 前駆合金粉砕粉末を 10 分間浸漬して脱成分処理を施して得られたバルク 3D ポーラス炭素の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真 (α -Mn 相由来 (a)， Mn_{23}C_6 相由来 (b))

このバルク 3D ポーラス炭素の XRD パターン (図 6 (a)) およびラマンスペクトル (図 6 (b)) を示す．XRD パターン図の中には学振法を用いて算出した面間隔 d_{002} ，(002) ピークの半値幅 $FWHM_{002}$ ，および結晶子サイズ L_a (面内)， L_c (層厚) を表で示し，ラマンスペクトル図の中には D バンドと G バンドの強度比 (I_D/I_G) および G バンドの半値幅 ($FWHM_G$) を表で示す．X 線回折図形より 002 面間距離 $d_{002} = 0.342$ nm (完全な黒鉛ならば 0.335 nm) で，結晶子サイズ L_a および L_c はそれぞれ 9.37 nm および 8.91 nm となることが分かった．ラマンスペクトルより D バンド欠陥起因 (1360 cm^{-1}) と G バンド (黒鉛を形成する sp^2 結合に起因 1580 cm^{-1}) の強度比 $I_D/I_G = 0.571$ であって，作製温度が $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ という炭素製造プロセスとしては十分に低温域に入るものの，高い黒鉛化度を有することが確認された．さらに，TEM を用いてバルク 3D ポーラス炭素を観察した結果を図 7 に示す．下図の高倍率組織

像から、20~30 枚程度の平面層が積層する立体構造が確認できる．そして、積層している平面層は細かく波打って平坦ではない．すなわち、理想的な黒鉛構造にはまだ至っておらず、黒鉛化処理によって更なる結晶性の向上が期待される．

窒素ガス吸着(BET)法を用いて得られた気孔サイズ分布曲線を図 8 に示す. この測定より、このバルク 3D ポーラス炭素が比表面積 $S_{\text{BET}} = 185 \text{ m}^2/\text{g}$ を、全気孔体積 $V_p = 0.84 \text{ cm}^3/\text{g}$ を

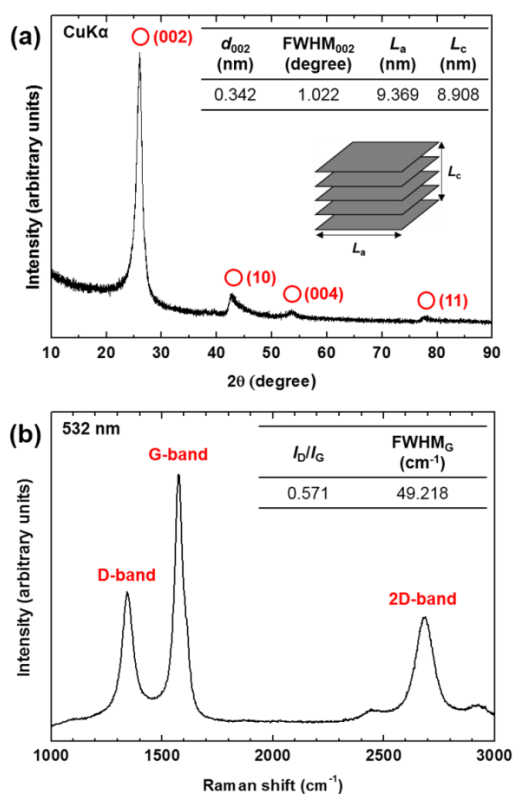


図 6 1073 K の Bi 金属溶湯で 10 分間脱成分処理を施して作製したバルク 3D ポーラス炭素の XRD パターン (a)，および、ラマンスペクトル (b)

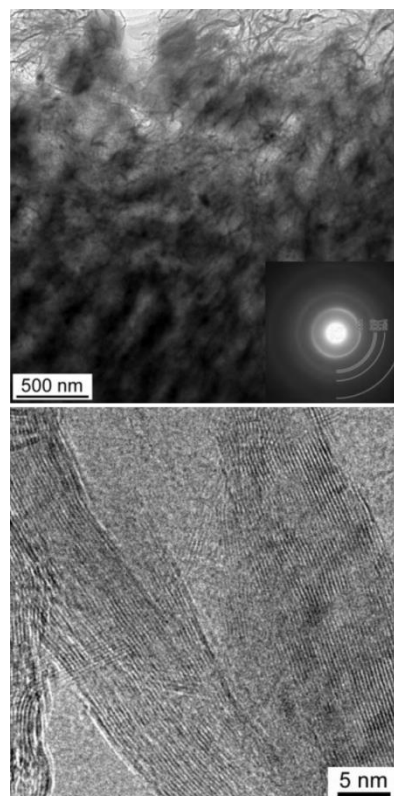


図 7 1073 K の Bi 金属溶湯で 10 分間脱成分処理を施して作製したバルク 3D ポーラス炭素の TEM 像 (明視野像・電子線回折図形 (上)，および、高分解能像 (下))

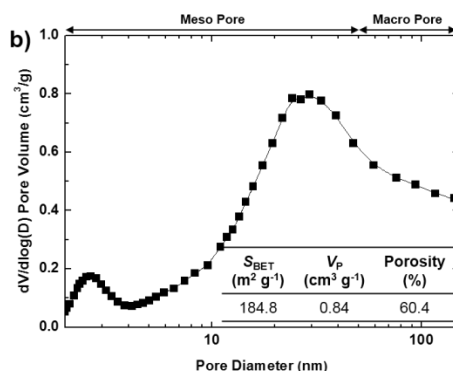


図 8 1073 K の Bi 金属溶湯で 10 分間脱成分処理を施すことにより作製したポーラス炭素の微分細孔分布

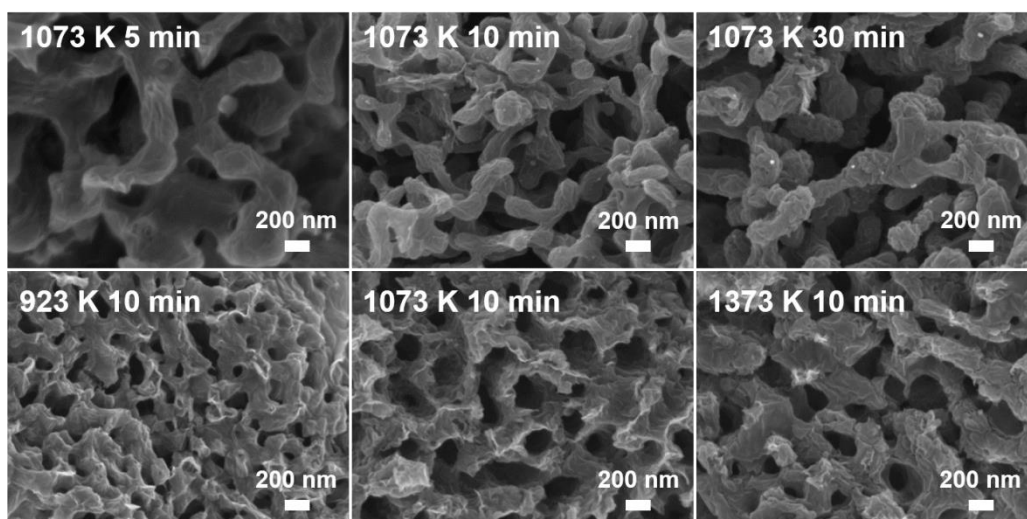


図 9 脱成分処理時間および温度変化に伴うバルク 3D ポーラス炭素の形態変化

有することが分かった．また，気孔サイズ分布曲線より，本バルク 3D ポーラス炭素が，3 nm 近傍をピークとするメソ気孔分布と，30 nm 近傍をピークとするメソ・マクロ気孔分布からなるバルク 3D ポーラス構造を有することが分かり，電気化学的反応に必要なガスや液体等の物質輸送性に優れることが期待される．

図 9 に脱成分処理温度や浸漬時間を変えて作製をしたバルク 3D ポーラス炭素の SEM 像を示した．いずれの場合も前駆体は全て α -Mn 固溶体相と Mn_{23}C_6 相からなる $\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ を用いた．SEM 像の左上から右上方向は脱成分処理時間の増大に伴う形態の変化を示したものである．脱成分処理温度は 1073 K に固定し，処理時間をそれぞれ，5 分，10 分，および 30 分にした結果である．この結果から，脱成分処理時間に伴う変化は明瞭には観察できない．一方，左下から右下の SEM 像は，脱成分処理時間を 10 分に固定し，脱成分処理温度をそれぞれ 923 K，1073 K，および 1373 K に変化させた結果である．この結果も，脱成分処理時間を変化させた結果と同じように，明確な変化は確認できなかった．他のポーラス金属におけるリガメントの粗大化反応は，構成元素の表面拡散が原因と生じることが報告されている⁽⁹⁾．平面層の積層体で構成されるバルク 3D ポーラス炭素では，金属と比較して炭素原子の表面拡散が困難であり，その活性化エネルギーが大きいことに起因すると考えられる．

次に，脱成分処理温度に伴うバルク 3D ポーラス炭素の細孔分布の変化を窒素ガス吸着法による解析を行い，図 10 にその結果を示した．この結果から，923 K の温度で脱成分処理を行ったバルク 3D ポーラス炭素の比表面積は $123.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり，全細孔容積は $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが確認できた．これより，処理温度が上昇するとともにバルク 3D ポーラス炭素の比表面積は $151.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $184.8 \text{ m}^2/\text{g}$ に増加し，1223 K の温度で処理を行ったバルク 3D ポーラス炭素は $192.1 \text{ m}^2/\text{g}$ の最も高い比表面積を有することがわかった．一方，全細孔容積も処理温度が上昇すると， $0.78 \text{ cm}^3/\text{g}$ ， $0.84 \text{ cm}^3/\text{g}$ に増加し，1223 K の処理温度では $0.88 \text{ cm}^3/\text{g}$ を示すことが確認できる．

3. バルク 3D ポーラス炭素のガス賦活による比表面積の拡大

賦活は，主に活性炭の製造方法として用いられる方法であり，化学反応，および，物理反応により，材料表面にミクロ孔，および，メソ孔を形成させることができる．本研究では，作製したバルク 3D ポーラス炭素に二酸化炭素ガス賦活を施して更なる比表面積の拡大を

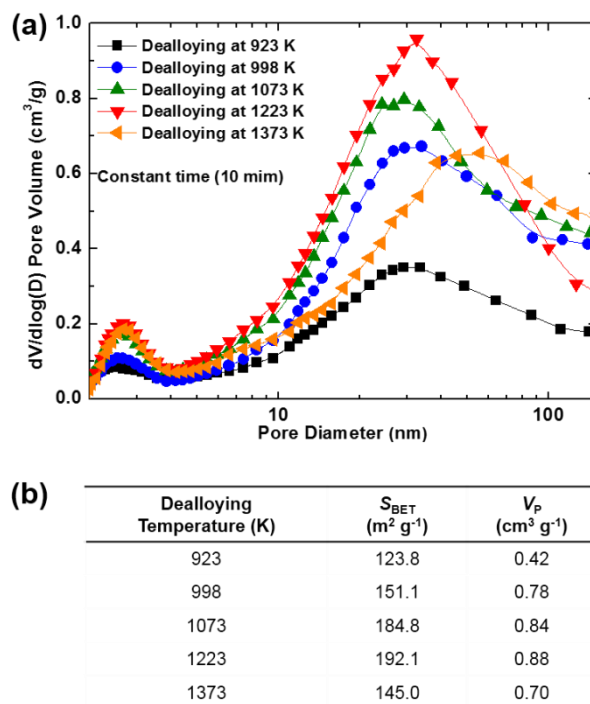


図 10 脱成分処理温度に伴うポーラス炭素の (a) 微分細孔分布変化, (b) 比表面積および全細孔容積の変化

試みるとともに、賦活処理に伴う結晶性の変化を調査した。ガスは二酸化炭素と窒素の混合ガス (10:90 wt.%) を用い、1 L/min の流量速度にした。昇温速度は 5 °C/min, 目標温度 700, 800, 850, 900, および 950 °C にし、2 時間の保持時間で賦活処理を施した。賦活処理に伴うバルク 3D ポーラス炭素の比表面積は、表 2 に示すように、184.8 m^2/g から、950 °C の温度で賦活処理を行った場合、676.3 m^2/g に約 4 倍増加した。全細孔容積も 0.84 cm^3/g から、2.72 cm^3/g に増加した。しかし、比表面積増加と共にバルク 3D ポーラス炭素の重量減少も確認できた。

表 2 に賦活処理に伴う L_a , L_c , I_D/I_G , および G バンドの半値幅の変化を示す。XRD 測定から計算した結晶子サイズと賦活処理前のバルク 3D ポーラス炭素の結晶子サイズを比べると、 L_c は全賦活処理温度領域に渡って殆どの変化がない一方、 L_a は賦活処理温度の増加

表 2 二酸化炭素ガス賦活に伴うポーラス炭素の特性変化 (賦活処理に用いたポーラス炭素は 1073 K, 10 分の脱成分条件で作製し, Pre-Activation は賦活前試料を示す)。

Activation Temperature (°C)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Porosity (%)	L_c (nm)	L_a (nm)	I_D/I_G	FWHM _G (cm^{-1})
Pre-Activation	184.8	0.84	60.4	8.908	9.369	0.571	49.218
700	202.3	0.97	63.8	8.650	8.440	0.590	47.139
800	234.3	1.05	65.6	8.989	9.824	0.604	50.354
850	293.2	1.26	69.6	9.139	9.168	0.630	49.893
900	402.0	1.55	73.8	9.520	8.356	0.560	46.123
950	676.3	2.71	83.1	9.379	6.941	0.919	63.170

に伴って減少する傾向が見られ、950 °Cでは、賦活処理前の 9.369 nm から 6.941 nm に減少した．このような結果は、二酸化炭素と炭素との反応は、ベーサル面の炭素ではなく、エッジ面に露出されている炭素と反応を起こったことを示す．そして、ラマンスペクトル結果から、 I_D/I_G および G バンドの半値幅はそれぞれ、0.571 から 0.919 に、49.218 から 63.170 cm^{-1} に減少することがわかる．但し、結晶性の減少は 950 °Cのみであり、900 °Cまでの賦活処理では結晶性の減少は殆ど見られなかった．

4. バルク 3D ポーラス炭素の黒鉛化

黒鉛化(Graphitization)とは、結晶性の低い炭素材料が、高温で加熱されることにより、欠陥の少ない AB スタッキングによるグラフェン積層体に変化する反応であり、処理条件によって図 11⁽¹⁰⁾に示した構造変化を伴う．結晶性の改善を目的として、作製したバルク 3D ポーラス炭素に 1773, 2273, 2773 および 3073 K で 2 時間の黒鉛化処理を施した．黒鉛化処理には、本助成を用いて購入した超高温熱処理炉を用いた．XRD (図 12 (a)) および (図 12 (b)) ラマン分析結果を示す．XRD パターンから、黒鉛化処理温度が高くなるとともに (002) ピークはシャープになり、これは黒鉛構造内の欠陥密度が減少し積層が明瞭になることを示す．そして、図 12(a)の矢印で示すように、(100)と(101)ピークがオーバーラップする乱層構造の特徴も全黒鉛化処理温度領域に渡って表されているが、2773 K, および、3073 K のパターン上において(101)に相当するピークが見えはじめていることから、AB スタッキングが形成されつつあると考えられる．

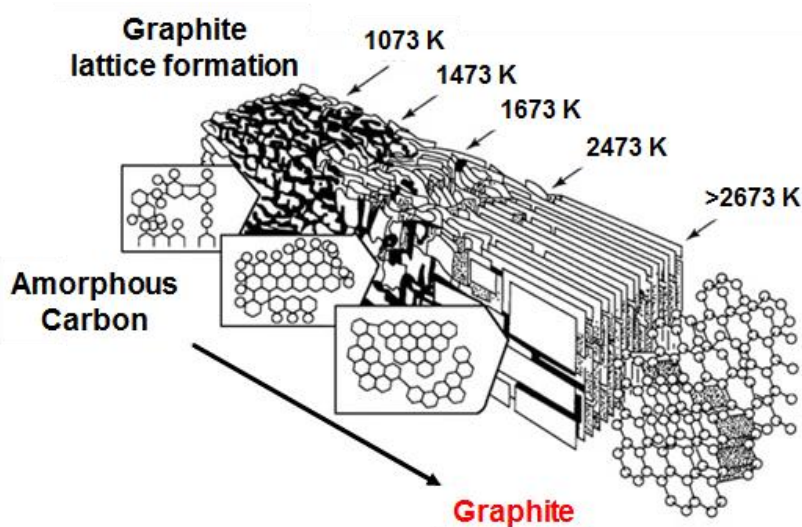


図11 黒鉛化処理に伴う易黒鉛化性炭素の構造変化⁽¹⁰⁾

多くの炭素材料は、基本的に黒鉛構造に類似な構造を微視的に有する場合が多い．この場合、どの程度黒鉛構造に似ているのか、すなわち、隣接する炭素六角網面が規則正しく積み重なって黒鉛的配列にある確率を示す指標として、平均積層面間隔に及ぼす乱層構造 (3.44 Å) と黒鉛構造 (3.35 Å) の寄与の割合に基づく、黒鉛化度 P_1 が用いられている．この黒鉛化度 P_1 と面間隔 d_{002} の関係は、

$$d_{002} = 3.35P_1 + 3.44(1 - P_1) \quad (\text{式 1})$$

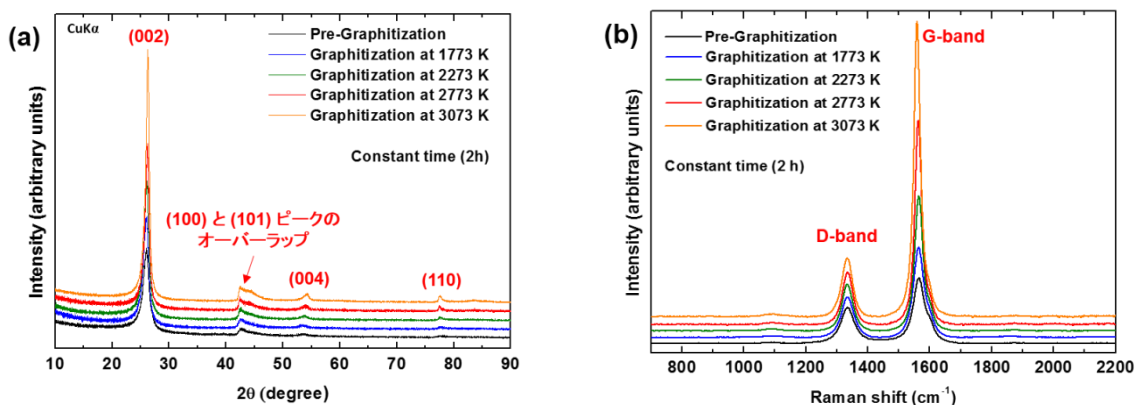


図 12 黒鉛化処理に伴う XRD パターン(a), および, ラマンスペクトル(b)の変化 (但し, 黒鉛化処理に用いたポーラス炭素は, 1073 K, 10 分の脱成分条件で作製した)

になる⁽¹¹⁾. よって, 黒鉛化度 $P_1 = 1$ である場合は 100%黒鉛構造であり, $P_1 = 0$ である場合は乱層構造 (黒鉛構造 0%) であることを示す. バルク 3D ポーラス炭素の面間隔を代入すると, 黒鉛化処理前, 1773 K, 2273 K, 2773 K, および, 3073 K の黒鉛化度はそれぞれ, 0.22, 0.22, 0.33, 0.44, および, 0.67 になる. したがって, バルク 3D ポーラス炭素は黒鉛化処理温度が高くなるとともに, 黒鉛構造の割合が増大することが確認できる. 3073 K (2800 °C) と極めて高い温度で黒鉛化処理を施しても $P_1 = 0.67$ に留まることから, 本バルク 3D ポーラス炭素は難黒鉛化性炭素材料に分類されることが考えられる. これは, 本バルク 3D ポーラス炭素では, 積層体で構成されるリガメントが共連続的に連結することに起因する. 黒鉛化度 $P_1 = 1$ を達成するためには, グラフェン領域を拡大しつつ, 平面層を広くして AB スタッキングを整えなければならないが, リガメントの連結がこれを阻害するために, $P_1 = 1$ に達することは容易ではないと考えられる. しかし, 逆にこのことはリガメントの連結で形成される気孔の熱的安定性を高めているとも言え, 高い黒鉛化度と大比表面積をバランス良く実現することの理由にもなっている.

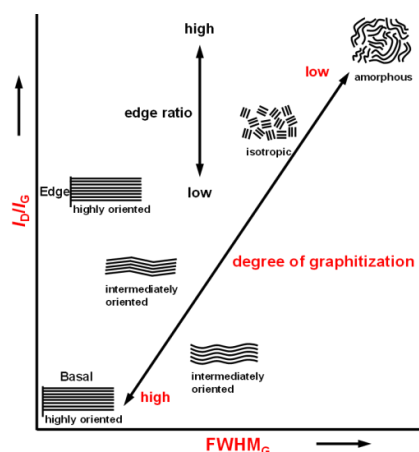


図 13 I_D/I_G および $FWHM_G$ による典型的な炭素材料の微細構造の変化⁽¹²⁾

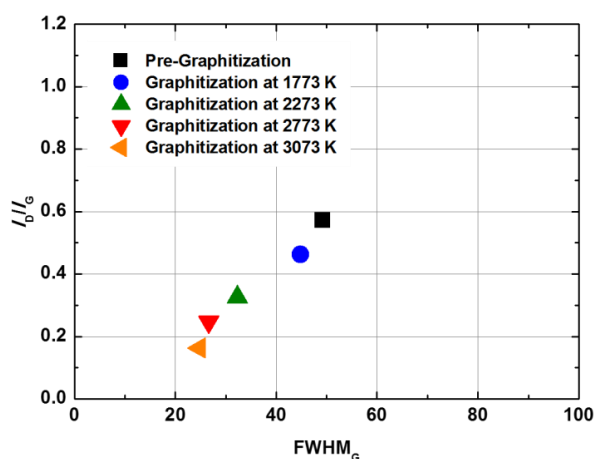


図 14 黒鉛化に伴う I_D/I_G および $FWHM_G$ (但し, 黒鉛化処理に用いたポーラス炭素は, 1073 K, 10 分の脱成分条件で作製した)

図 12(b)に示したラマンスペクトルから、D バンドと G バンドの強度比および G バンドの半値幅は黒鉛化処理温度上昇に伴って減少することが確認できる．図 13⁽¹²⁾に I_D/I_G および G バンドの半値幅の変化と炭素内部の構造変化を示す．この図を参考にすると、黒鉛化処理温度の上昇に伴って、バルク 3D ポーラス炭素の I_D/I_G および G バンドの半値幅の位置は、図 14 に示すように、図上を右上から左下の方向に徐々に移動するところがある．すなわち、黒鉛化処理に伴ってバルク 3D ポーラス炭素の結晶性が増加することをラマンスペクトル上においても確認できた．X 線回折図形およびラマンスペクトルから導出される面間隔、(002) ピークの半値幅、結晶子サイズ (L_c および L_a)、 I_D/I_G 、および G バンドの半値幅の黒鉛化処理に伴う変化を表 3 にまとめて示した．図 15 に本バルク 3D ポーラス炭素の脱成分処理状態から黒鉛化処理に伴う構造変化について高分解 TEM 像を用いて示した．図 15(a) の黒鉛化処理前の像と比べ、図 15(b) の 2773 K の温度で 2 時間黒鉛化処理を行った試料の TEM 像では、細かく湾曲していた平面層が黒鉛化処理に伴って直線性を増したことが確認できる．これは、表 3 に示したように、 L_a 値の増加を示す根拠である一方、 L_c の増加はより少ない．平面層の積層数は脱成分反応時に決定されており、これを増やすことは容易ではないことに起因すると考えられる．

表3 黒鉛化処理に伴う面間隔、(002) ピークの半値幅、結晶子サイズ (L_c および L_a)、 I_D/I_G (D バンドと G バンドの強度比)、および G バンドの半値幅 (但し、黒鉛化処理に用いたポーラス炭素は、1073 K、10分の脱成分条件で作製した)

Graphitization Temperature (K)	d_{002} (nm)	FWHM ₀₀₂ (degree)	L_c (nm)	L_a (nm)	I_D/I_G	FWHM _G (cm ⁻¹)
Pre-Graphitization	0.342	1.022	8.908	9.369	0.571	49.218
1773	0.342	1.010	9.007	10.211	0.462	44.879
2273	0.341	0.912	9.982	14.838	0.325	32.351
2773	0.340	0.774	11.754	25.589	0.247	26.647
3073	0.338	0.652	13.953	33.222	0.163	24.799

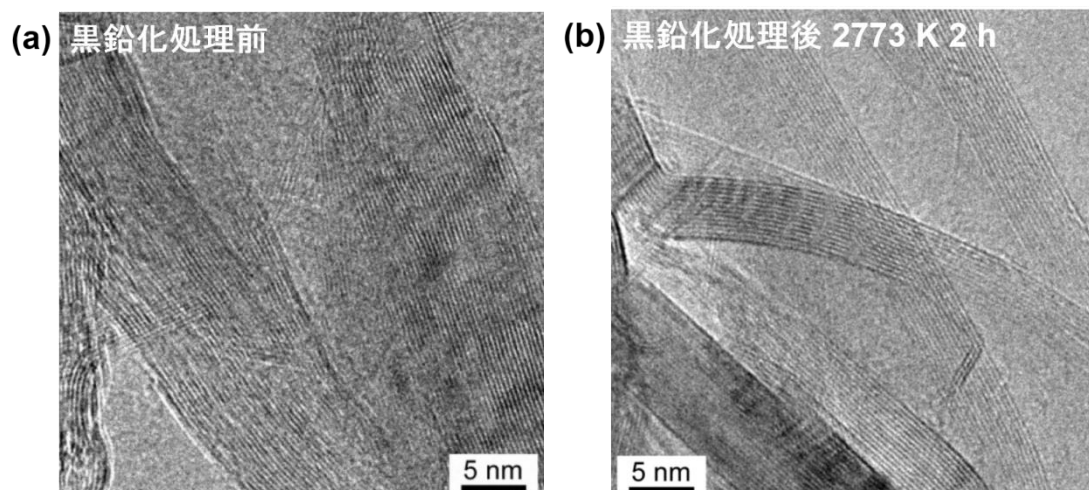


図15 バルク3D ポーラス炭素の黒鉛化処理前(a), および、黒鉛化処理後(b)の TEM 像 (黒鉛化処理に用いたポーラス炭素は、1073 K、10分の脱成分条件で作製した)

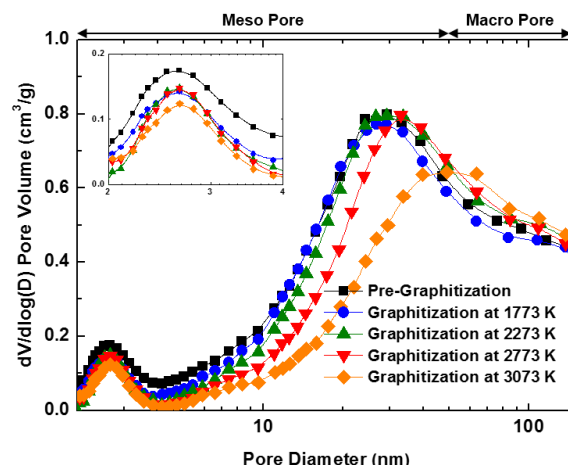


図16 黒鉛化処理に伴う微分細孔容積の変化（黒鉛化処理に用いたポーラス炭素は、1073 K、10分の脱成分条件で作製した）

表 4 黒鉛化処理に伴う比表面積，全細孔容積，および気孔率の変化（但し，黒鉛化処理に用いたポーラス炭素は、1073 K、10 分の脱成分条件で作製した）

Graphitization Temperature (K)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{P} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Porosity (%)
Pre-Graphitization	184.8	0.84	60.4
1773	157.9	0.84	60.4
2273	134.2	0.85	60.7
2773	117.6	0.78	58.6
3073	93.6	0.77	58.3

図16にそれぞれの温度で黒鉛化処理を行ったバルク3Dポーラス炭素の微分細孔容積測定結果を示し、これより得られた比表面積、全細孔容積、および、気孔率について表4にまとめた。微分細孔容積結果から、2~4 nm程度の微細孔は、黒鉛化処理前の試料のそれと比べ、黒鉛化処理後は多少消滅することが確認できる。また、20~40 nm程度の細孔容積は2273 K温度での黒鉛化処理においても全く変化していない。このような変化は、黒鉛化処理に伴って、2~4 nm程度の微細孔の一部は黒鉛化に伴う炭素原子の移動に伴って消滅するが、マクロ的なスケールでみると、全体的なバルク3Dポーラス構造には殆ど影響をせず、共連続型ポーラス構造の利点を確認できる。一方、2773 K温度の黒鉛化処理に伴うと20~40 nm付近で存在したメソ孔群が30~50 nm付近に移動し、さらに3073 Kでは、40~70 nm程度に移動するとともに、メソ孔群全体の容積が減少することが確認できる。これは、高温での黒鉛化処理に伴ってリガメントの成長現象が生じ、一部のメソ孔が消滅するものに起因すると考えられる。黒鉛化処理温度の上昇に伴ってバルク3Dポーラス炭素の比表面積は、184.8, 157.9, 134.2, 117.6, および93.6 m^2/g の順番で徐々に減少する。しかし、全細孔容積は0.84 cm^3/g から3073 Kでの黒鉛化処理においても0.77 cm^3/g 程度であり、比表面積の変化と比べると殆ど変化がないことがわかる。また、気孔率は60.4%から58.3%に変化し、殆ど変化がないことから、作製したバルク3Dポーラス炭素が共連続型構造であるため、黒鉛化処理においても、カーボンブラックのように凝集固化せず、安定であることを示している。

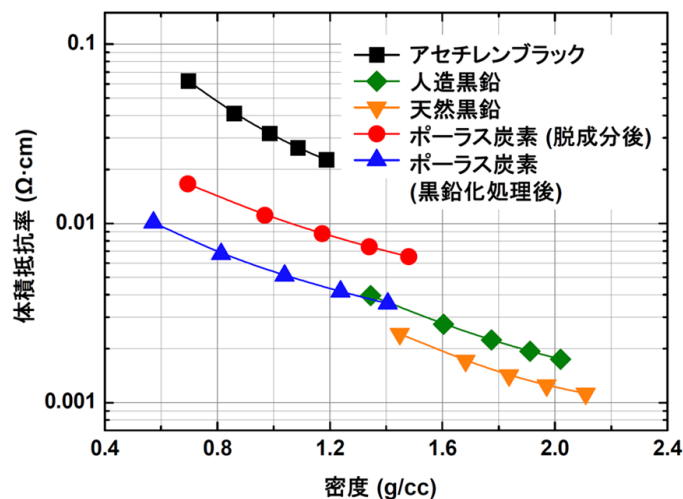


図 17 黒鉛化処理前後のバルク 3D ポーラス炭素の体積抵抗率と密度の関係（比較のために、市販の人造黒鉛、天然黒鉛およびアセチレンブラックの値を示した）

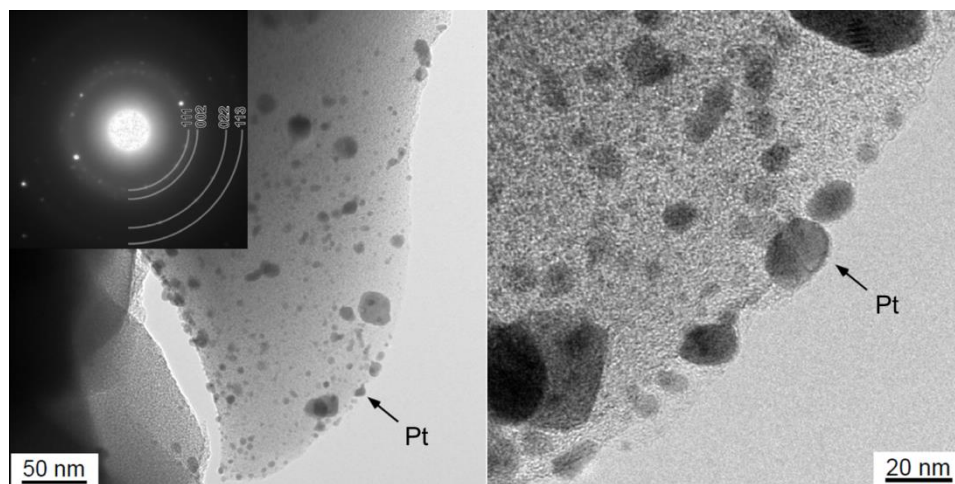


図 18 バルク 3D ポーラス炭素を用いて行った Pt ナノ粒子担持試験結果を示す TEM 像（低倍率（左）、および、高分解野能（右））

黒鉛化処理前後のバルク 3D ポーラス炭素粉末の体積抵抗率と密度の関係を、粉体抵抗率測定装置を用いて測定し、商用アセチレンブラック（AB）と比較して図 17 に示した．いずれの材料も負荷圧力の上昇に伴う密度の上昇によって、体積抵抗率が減少する下に凸の曲線を描くが、金属溶湯脱成分法で作製したバルク 3D ポーラス炭素は、AB よりも体積抵抗率が低く、人造黒鉛とほぼ同程度の曲線上に乗ることが分かる．さらに、黒鉛化処理を施すことによって、天然黒鉛と同等の曲線上まで体積抵抗率を低減することに成功した．

5. バルク 3D ポーラス炭素上の Pt ナノ粒子担持試験

図 18 は、作製したバルク 3D ポーラス炭素に燃料電池触媒である Pt ナノ粒子の担持試験を行った結果を示す TEM 写真である．担持は、従来の炭素担持体に行うものと同じ条件で行ったが、今回開発したバルク 3D ポーラス炭素では、Pt ナノ粒子が担持体表面を均質

に分散することが困難であることがわかった．バルク 3D ポーラス炭素は黒鉛化度が高く，Pt ナノ粒子の固定サイトとなる表面凹凸、エッジや官能基が少なく無極性であるため，Pt ナノ粒子を均一に担持することが難しいことが原因と考えられる．グラフェン上の触媒担持においても同様の問題が報告されており， γ 線を照射する等の表面改質を施して担持性を改善する報告がなされている⁽¹³⁾．今後，開発したバルク 3D ポーラス炭素に合せた Pt 触媒の担持法の最適化を経て，本格的な燃料電池セル評価に繋げる予定である．

【結 び】 MnC が Bi 金属溶湯中において，Mn 原子を溶出しやすい一方で，炭素原子を溶出し難い性質を利用した脱成分反応を用いて，黒鉛に匹敵する高い化学薬品耐性，高導電性に加えて，高比表面積を併せ持つオープンセル型バルク 3D ポーラス炭素の開発に成功した．更にこの高結晶性バルク 3D ポーラス炭素は，大きさが数 nm～数百 nm のメソ-マクロ孔が共連続的に連結する特異なポーラス構造を有するため，ガスや液体などの優れた物質輸送性も期待される．この新しい炭素材料は，燃料電池や，電気二重層キャパシタ，リチウムイオン蓄電池等の実用エネルギーデバイスの更なる高性能化は勿論のこと，空気電池や全固体電池など次世代型エネルギーデバイスの開発促進に大きく貢献するものと期待される．

【謝 辞】

本助成研究での透過電子顕微鏡観察は、東北大学金属材料研究所湯蓋邦夫准教授によって行われた。また、この報告書は、兪承根による博士学位論文：題目「金属溶湯脱成分法を用いた高結晶性・大比表面積ポーラス炭素の作製とその性質」（東北大学 2016 年 3 月）に基づいてまとめられた。

【参考文献】

- (1) A. J. Forty: Nature, 282 (1979) 597-598.
- (2) M. Khaidar, C. Allibert, J. Driole and P. Germi: Mat. Res. Bull., 17 (1982) 329-337.
- (3) K. Hotta and T. Kubomatsu: Bull. Chem. Soc. Japan, 45 (1972) 3118-3121.
- (4) M. Raney: US Patent 1628190 (1927).
- (5) T. Wada, K. Yubuta, A. Inoue and H. Kato: Mater. Lett., 65 (2011) 1076-1078.
- (6) *Cohesion in Metals* (F.R. Boer and D.G. Perrifor: Elsevier Science Publishers).
- (7) A. Takeuchi and A. Inoue: Mater. Trans., 46 (2005) 2817-2829.
- (8) P. Villars, ASM Alloy Phase Diagram Database, ASM International, Materials Park, OH, 2006-2013.
- (9) L. H. Qian and M. W. Chen: Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 083105(1-3).
- (10) H. Harsh and J. Griffiths: Proc. Intern. Symp. On Carbon, New Processes and New Applications, p. 81, Kagaku Gijutsu-sha, Toyohashi, Tokyo, Japan (1982).
- (11) C. R. Houska and B. E. Warren: J. Appl. Phys., 25 (1954) 1503-1509.
- (12) G. Katagiri: TANSO, 175 (1996) 304-313.
- (13) 東海 旭宏，興津健二，堀史説，水越克彰，岩瀬彰宏：ソノケミストリー討論会議概要要旨集 (24) (2015) 41-42

【発表論文】

- (1) S. -G. Yu, K. Yubuta, T. Wada, and H. Kato: “*Three-dimensional bicontinuous porous*

graphite generated in low temperature metallic liquid” , Carbon 96 (2016)
403-410.

- (2) 兪 承根 博士学位論文 題目「金属溶湯脱成分法を用いた高結晶性・大比表面積ポ
ーラス炭素の作製とその性質」(東北大学 2016 年 3 月)

【特 許】

- (1) 加藤秀実, 兪 承根, 和田武 発明の名称: 多孔質黒鉛の製造方法および多孔質黒鉛
(特願 2014-183619)

【プレスリリース】

- (1) 「スポンジ状炭素材料 東北大など 大容量蓄電池に道」日経産業新聞(平成 27 年 12
月 4 日付け)

3D-Bulk-Porous Graphite Support Prepared with Dealloying in Metallic Melt for Low cost PEFC having High Power and High cycle-ability

H. KATO¹⁾, S.-G. YU²⁾, T. WADA¹⁾

¹⁾Institute for Materials Research, Tohoku University

²⁾Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University
(Graduate Student)

Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) has been practicalized wider for stationary and auto mobile fields due to its advantages such as workability near room temperature and its miniaturizability. Recently, improvements for higher power density and high durability are strongly required. Catalyst Support is known to be an important part, which relates to a lot of fuel cell performance, thus, its improvement has been required. Recently, we have developed a novel “top-down” dealloying technique which enables us to prepare 3D-bulk-porous-materials of base and half metals. This research intended to develop meso/macro 3D-bulk-porous-carbon support powder and sheet with both higher degree of graphitization and larger specific surface area, thus, with low volume resistivity, high durability and high mass transportation-ability by the dealloying in metallic melt followed by activation/graphitization technique.