

21世紀の化学の夢

次世代燃料電池触媒開発のための *in situ* characterization

岩澤康裕

はじめに

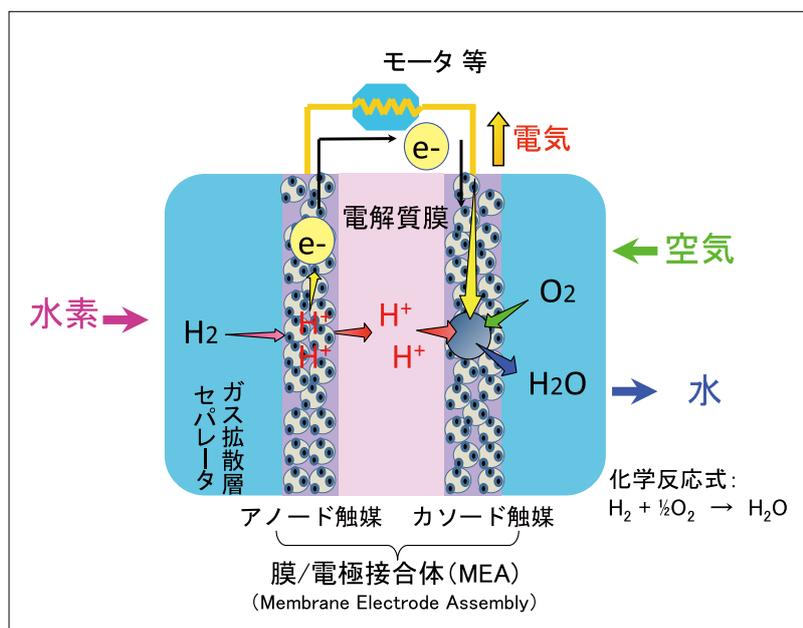
燃料電池は、水素と空気中の酸素を反応させることにより継続的に電力を取り出すことができる発電技術である（アノード（燃料極）： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 、カソード（空気極）： $2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ；理論効率（ $\Delta G/\Delta H$ ）= 83%（ H_2 ））（図1）。電気容量に限界のある一次電池や二次電池と比べ、電気容量の制限なく発電を継続することができる点で大きく異なる。資源・エネルギーに乏しい我が国の将来にとって、また、低炭素社会の構築のためにも、燃料電池自動車は電気自動車と共に今後のクリーンエネルギー時代に無くてはならない技

術である。

燃料電池は、我が国が世界の最先端を走っている技術であり、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換途上で熱エネルギーや運動エネルギーという形態を経ないため、従来の内燃機関等に比べて効率がが高く、二酸化炭素の排出を大きく削減することが可能である。また、水素以外でも天然ガス、メタノール等の多様な燃料の使用が可能であり、石油代替の促進にも寄与する。燃料電池の中でも固体高分子形燃料電池（PEFC）は、高出力密度、低温作動等の特徴を活かした家庭用、可搬型電源として、そして自動車用電源としての普及が期待されている。最も期待されているPEFC自動車の本格的

普及のためには、燃料電池の格段の性能の向上、長寿命化及び低コスト化が求められており、そのための指針を提供する基礎・基盤的な研究開発を積極的に推進する必要がある。自動車用PEFC触媒の設計指針を得るには、発電下で触媒がどのように作用しているのリアタイムで現場を直接観察（*in situ* characterization）できれば一番良いがそれは非常に難しい。本稿では、リアルタイム

図1 固体高分子形燃料電池（PEFC）のしくみと構成



ム X線吸収微細構造 (XAFS) 法による燃料電池触媒の *in situ* characterization について概説する。

PEFCの我が国の取組み

燃料電池を含む新エネルギー技術は、科学技術基本計画 (2001年3月閣議決定)、エネルギー基本計画 (2003年10月閣議決定) 等において重点分野として位置付けられている。さらに、燃料電池については、燃料電池実用化戦略研究会 (経済産業省資源エネルギー庁長官の私的研究会、1999年12月設置) において「固体高分子形燃料電池／水素エネルギー利用技術開発戦略」が策定され、産学官が一体となって燃料電池実用化のための技術開発等に積極的に取り組むべきことが提言された。また、米国、欧州、アジアにおいても、PEFCの実用化及び次世代高効率燃料電池に向けた研究開発が国家レベルでの支援を得て活発化している。

燃料電池は「Cool Earth エネルギー革新技術計画」の中で2050年に世界のCO₂排出量を半減する上での重要技術と位置づけられ、新成長戦略 (2009年12月閣議決定) の中でもその重要性・必要性について言及されている。また、総合科学技術会議のアクション・プラン (2010年7月8日) の中で、新成長戦略を実現するための2011年度科学・技術重要施策の中のエネ



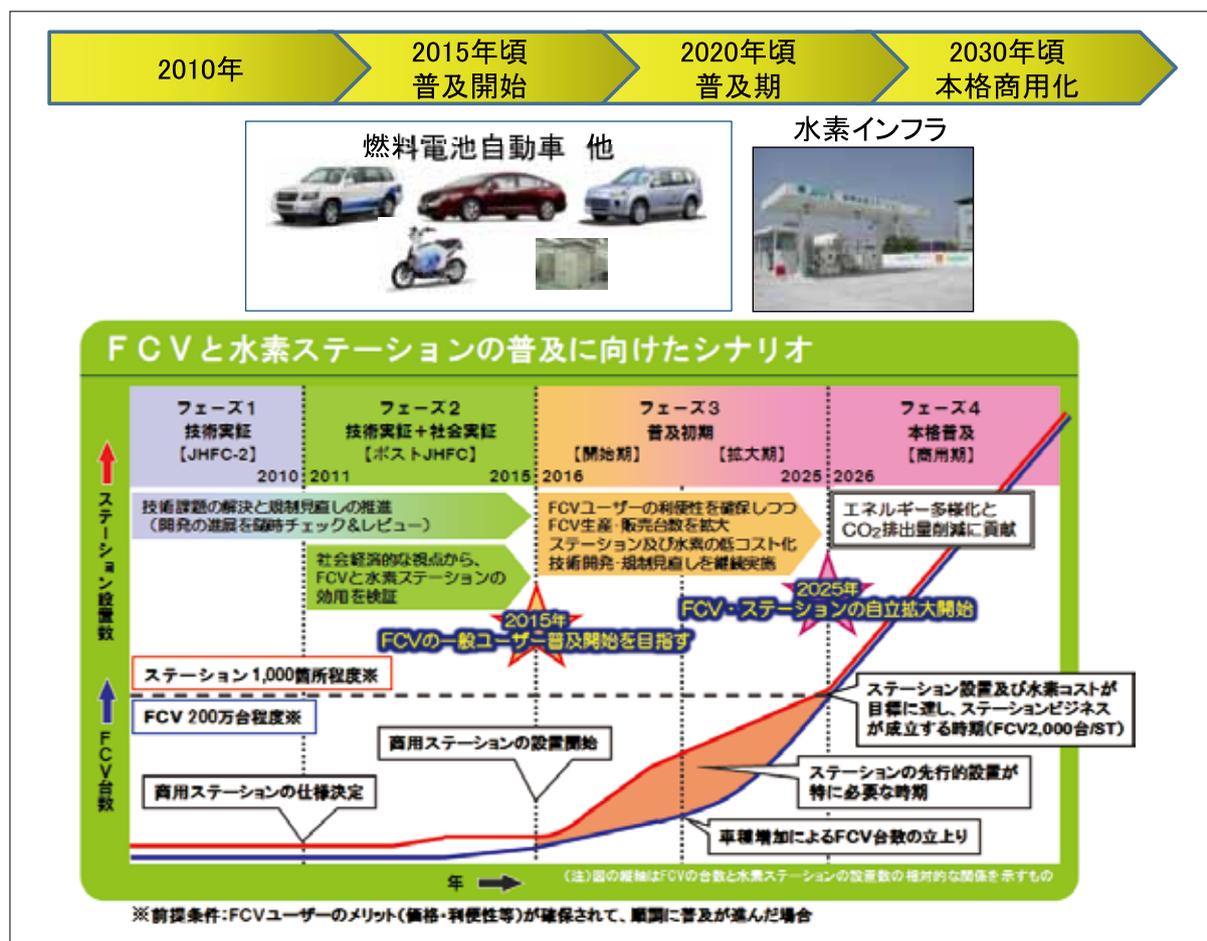
PROFILE

岩澤康裕
(いわざわ やすひろ)
日本学術会議第三部 (理学・工学) 部長、日本化学会会長、
電気通信大学燃料電池イノベーション研究センター長・特任教授、
東京大学名誉教授
専門：触媒化学、表面科学

ルギー利用の省エネ化の項目で燃料電池が取上げられている。文科省においては、「科学技術白書」(2010年度版) の中で、今後重要な期待されるグリーンイノベーション関連の温室効果ガス排出量緩和技術として燃料電池技術が取上げられている。一方、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) は、「エネルギーイノベーションプログラム」で燃料電池実用化技術開発を推進してきている (図2)。このように、燃料電池実用化・普及は我が国の政策的課題として、将来の社会生活を支える先進技術として大いに期待されている。

燃料電池の中でも、PEFCは、高出力密度、低温作動等の特徴を生かした燃料電池自動車、定置コージェネレーションシステム (2009年、家庭用燃料電池“エネファーム”として本格商用化)、可搬電源、情報機器用電源等としての普及が期待されている。2020-2030年の燃料電池自動車の本格的商用化に向けて、国際競争力強化の観点からも耐久性・信頼性の向上に加え低コスト化など、次世代燃料電池技術開発は我が国が解決すべき喫緊の社会的最重要課題の一つと位置づけられている。燃料電池次世代技

図2 燃料電池自動車普及実用化ロードマップ（2010年3月燃料電池実用化推進協議会提案）



術開発のブレークスルーのためには、これまでの方法論の単なる延長ではない燃料電池触媒システムの根本原理に立ち返って理解する必要がある。NEDOでは、2008年度より、「劣化機構解析とナノテクノロジーを融合した高性能セルのための基礎的材料研究」プロジェクト、2010年度より、「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発」プロジェクトを開始した。固体高分子形燃料電池の大幅な低コスト化、耐久性向上などを目指した技術開発、及び国際

標準化の推進を目指している。また、民間企業からなる燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）が2015年を普及開始目標年と位置づけており、2011年6月18日の閣議決定「エネルギー基本計画」において、2015年からの普及開始に向けた支援を増進することが示された（図2）。一方、燃料電池自動車搭載用の革新的な水素貯蔵材料の開発、水素インフラ普及についての対策も進んでいる。

固体高分子形燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell, PEFC)

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、イオン伝導性を有する高分子膜 (イオン交換膜) を電解質として用いる燃料電池である。初期はプロトン交換膜燃料電池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) と呼ばれていたが、1992年に当時の通商産業省がニューサンシャイン計画を導入する際、米国における学術的呼称である “polymer electrolyte fuel cell” の和訳として「固体高分子型燃料電池」という語を用いるようになってから固体高分子型という呼称が定着するようになり、さらに、JISにおける標準用語を燃料電池に対して制定された際、タイプをしめす言葉として形が用いられ、このタイプの燃料電池のことを「固体高分子形燃料電池」と定められ、この用語が定着した。しかし、ナフィオンなどのプロトン交換膜を用いた場合は、今日でも PEMFC と呼ばれることもある。

PEFCの基本構造は、燃料極 (アノード)、固体高分子膜 (電解質)、空気極 (カソード) を貼り合わせて一体化した膜/電極接合体 (Membrane Electrode Assembly, MEA) を、反応ガスの供給流路が彫り込まれたバイポーラプレート (bipolar plate) と呼ばれる導電板で挟みこんだものである (図1)。これを単セル (single cell) と呼ぶ。理論上は約1.2 Vの電圧が得られるが、電極反応の損失があるため実

際に得られる電圧は約0.7 Vとなる。この単セルを積層して直列接続し高電圧を得られるようにした物をセルスタックと呼ぶ。アノード触媒は、一般に、カーボンブラック担体上に白金ナノ粒子或いはルテニウム-白金合金ナノ粒子を担持したもので、カソード触媒は、カーボンブラック担体上に白金ナノ粒子或いは白金合金ナノ粒子を担持したものである。

燃料電池触媒は強い酸性環境に置かれ、気体、水、アイオノマー、高分子電解質膜などと共存し、発電下では触媒粒子の成長、再分散、溶解・溶出などが起こる。このような不均一系で複雑な燃料電池システムの *in situ* characterization は極めて難しい。

時間分解XAFS法

燃料電池自動車の普及・実用化のために解決すべき課題は、高耐久性で高効率な Pt/C 等の電極触媒、特にカソード触媒の開発である。これまでの踏襲的電気化学的なマクロ的間接情報や経験・勘に頼る開発技術のみでは、この困難な課題を解決することは難しいと指摘されている。最も重要なのは、触媒自身の構造や電子状態、そのリアルタイム変化を直接観察し原子分子レベルで構造反応解析を行うことである。つまり、カソード触媒の溶出・劣化機構、触媒表面の化学反応機構、アイオノマーとの結合、MEA内での活性Pt粒子の空間分布など触媒基盤情報を明らかにすることが求められる。

しかし、実燃料電池系では、電極、高分子電解質、水分、炭素担体、反応ガスなどが複雑に混合分散し不均一でもあるため、超高真空下での表面分析に威力を発揮する電子分光法、電子顕微鏡、走査プローブ顕微鏡などは適用できず、また、ガスとのみ接している表面の分析に有益な情報を与える赤外吸収分光などの振動分光法、超高速レーザー分光法、熱分析などがほとんど使用できない。XRDは2.5 nm触媒粒子表面の構造反応情報を与えるものではない。

一方、X線をプローブに使用するXAFS

法（図3）は、透過力の強いX線を使うため、燃料電池触媒系の測定にも適用可能である。XAFSには他の解析手法にはない以下の優れた特長がある；(1) 試料の形態、種類にはほとんど影響されない、(2) 気体、水、酸性など測定雰囲気制限されない、(3) 複数の元素が混じっていても測定に支障がない。複雑な測定環境に置かれる燃料電池触媒の構造解析には放射光を利用したXAFSが唯一の手法といえる。特に他の分析方法がほとんど適用できない触媒の作動下での*in situ*解析には極めて強力なツ

図3 XAFSの原理と得られる情報

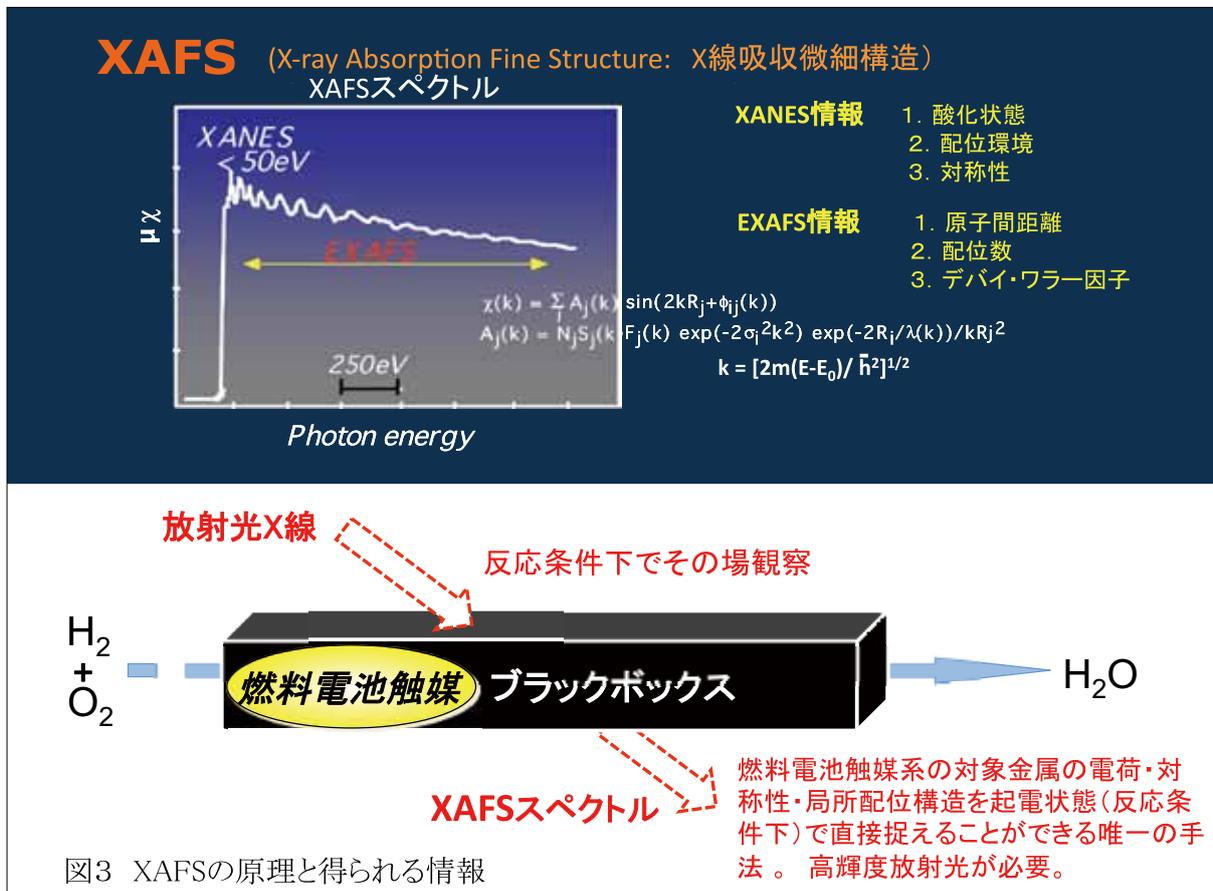


図3 XAFSの原理と得られる情報

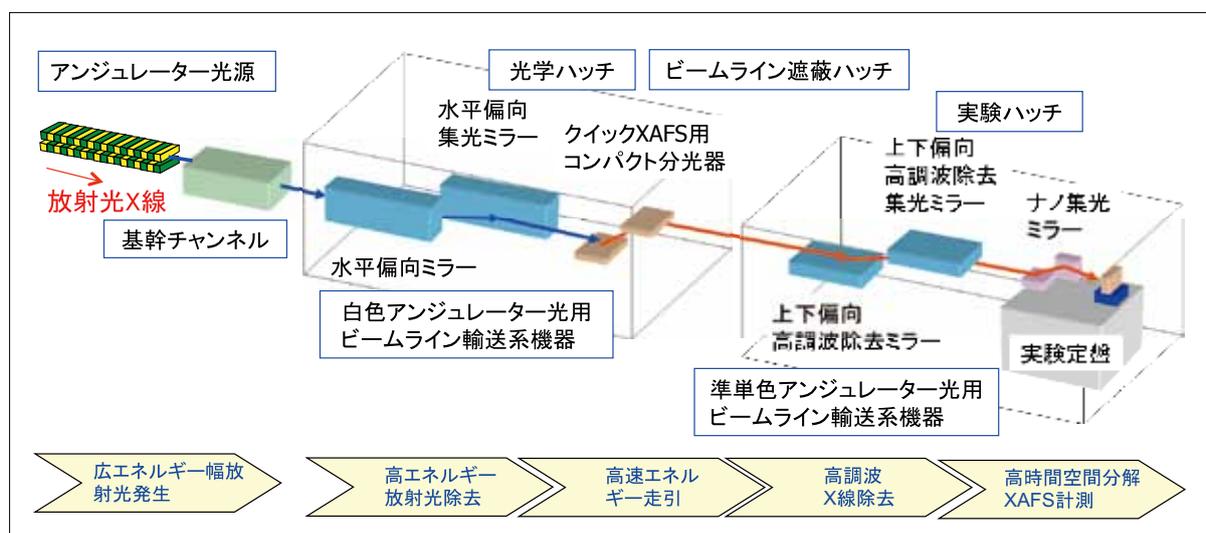
ルとなる (図3)。

唯らは、燃料電池作動条件下におけるカソード白金ナノ粒子触媒の酸化還元挙動を新しく開発したクイック XAFS法により初めて捕らえ、電池作動時の電圧変化によって引き起こされるカソードPt触媒の構造と電子状態の変化を明らかにした。さらに、Ptの溶出に関係すると思われる各素反応過程の速度定数を初めて決定した (唯美津木ら, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4310 (2007))。現在、多くの研究により燃料電池触媒の特性が理解され種々の触媒が開発提案されてきたが、高活性化、低コスト化、高耐久性が求められる次世代燃料電池触媒の電荷・対称性・局所配位構造を起電状態で直接捉えるためには現在の放射光計測技術では十分でなく、最先端計測技術を導入した時空間分解 XAFS ビームラインの建設が必要になってきた。

放射光新ビームラインを用いた燃料電池触媒の *in situ* characterization

電気通信大学燃料電池イノベーション研究センターは、2010年度から開始したNEDOプロジェクト：固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/MEA材料の構造・反応・物質移動解析/サブテーマ「時空間分解 XAFS 計測技術の開発と燃料電池触媒構造反応解析」を推進するため、SPring-8の放射光を用いた世界最先端の「先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン」の建設を開始した (図4：宇留賀朋哉、唯美津木、朝倉清高、岩澤康裕)。本プロジェクトでは、発電下での燃料電池触媒システムの時間空間分解 XAFS を計測・解析から導かれる高活性・高耐久性のPEFC触媒開発の具体的指針を提示することにより、次世代燃料電池自動車の普及・実現を図ることを

図4 時空間分解 XAFS 計測ビームライン (Spring-8 BL36XU) (概要図：宇留賀朋哉作成)



目指している。新ビームラインは2012年9月までに完成し、平成2012年後半に本格運用を開始する予定である。

本ビームラインは、*in-situ* XAFS構造解析やリアルタイム時間分解XAFSにより触媒反応機構を解明し、空間分解XAFSにより活性成分の分散性・空間分布を測定し、不均一系固体触媒の構造・電子状態を明らかにすることで、時間と空間の両面から触媒機能の本質を理解しようとするものである。燃料電池開発の成否のみならず、従来のモデル系触媒研究を脱却したリアル系高性能実触媒において機能発現にかかる触媒化学の基盤研究領域に大きく貢献するものと共に、燃料電池を含む多方面の産業基盤技術に大きく寄与すると期待できる。

今後の期待

In situ XAFS計測を駆使し、自動車燃料電池の格段の低コスト化・高信頼性を可能にする燃料電池触媒開発が格段に進むことで、燃料電池自動車の普及・実用化に向けて、我が国が世界を先導する立場を築き、力強い日本の構築に貢献することが期待される。高価で資源不足を抱える白金使用を低減化するため、低白金化触媒の開発、或いは非貴金属系酸化物やカーボンアロイなど白金代替触媒の開発などが期待されている。これらの新しい燃料電池触媒の開発にも放射光XAFSを用いた*in situ* characterizationは重要な貢献を果たすことが

できる。

水素社会という新しい未来社会に向けて、燃料電池は我が国が世界の最先端を走る現代のエネルギー革命と言える科学技術である。福島原発の事故以後、今後のエネルギー政策の総合的な見直しに向けての議論が必須と思われる。次世代燃料電池は、我が国の持続的な発展を支えるクリーンなエネルギー基盤として重要な役割を果たすであろう。