

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

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す。初期はプロトン交換膜燃料電池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) と呼ばれていましたが、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、この用語が定着しました。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ります。

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導電板で挟みこんだものです (図 1)。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などを担持したものです。

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。

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。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と期待されています。

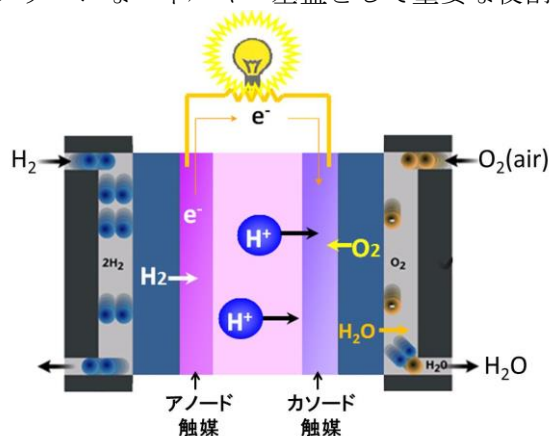


図 1. 固体高分子形燃料電池の原理

X線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)

燃料電池触媒等の固体触媒の多くが、結晶のような周期的構造を持たない微小ナノ粒子であり、それらが炭素のような担体の表面に分散した状態にあり、結晶構造解析法であるX線回折(XRD)が適用できません。このような物質の局所構造解析に極めて有効な手法がXAFS法です。X線を物質に照射するとX線の吸収に伴い測定対象原子の電子が飛び出し、周辺に位置する原子によって散乱・干渉が起こります。この時、X線吸収スペクトルに微細構造が観察され、X線吸収微細構造(XAFS)と呼ばれます。

物質のX線吸収スペクトルは、図 2 に示すようにX線吸収端近傍構造 (XANES: X-ray Absorption Near-Edge Structure) スペクトルとその後の広域X線吸収微細構造 (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) スペクトルから成ります。XANESは吸収端近傍の軌道の電子遷移を反映し、対象原子の価数、対称性、および混合物の場合その割合が分かり、EXAFSは対象原子から放出された光電子が近傍に存在する原子により散乱され干渉

することにより現れる吸収スペクトルの微細構造であり、対象原子の近傍に存在する原子の種類や数、距離に関する局所構造情報が得られます。

XAFSでは透過力の強い硬X線を用いるため、(1)試料の形態、種類にはほとんど影響されない(結晶、非晶質、デバイス、液体、ガス、生体内物質など)、(2) *in-situ* 環境・反応条件下で計測可能など、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ない、(4)感度が高い(ppm濃度、0.1 nm薄膜)という特長があります。一方、(1)XAFSから得られる情報は平均構造情報である、(2)XRDほど構造解析が精密でないという欠点もあります。これら欠点はあるが、担体表面に不均一に分散担持されているナノ金属粒子からなる化学プロセス触媒、自動車触媒、燃料電池触媒など多くの触媒の構造解析にはXRDなどが適用できずXAFSが唯一の手法です。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ールとなる。放射光を用いたXAFS計測は、今や固体触媒の構造解析に必須の手法として定着しつつあります。

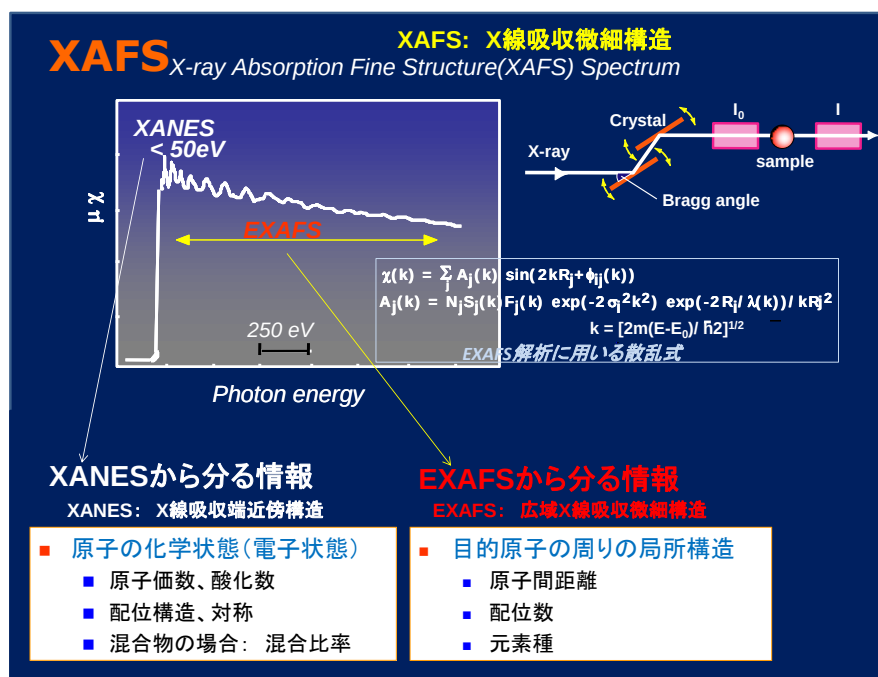


図2. X線吸収微細構造(XAFS)スペクトルとXAFSから分かる情報

大型放射光施設 Spring-8

SPring-8とは、兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出すことができる大型放射光施設(図3)であり、その名前は**Super Photon ring-8 GeV**(80億電子ボルト)に由来しています。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、明るく指向性が高くX線から赤外線までの広い波長領域を含んだ強力な電磁波のことで、1947年に電子シンクロトロン(電子加速器)で初めて観測されました。放射光の発生装置は、電子ビームを発生させ光速近くまで加速するための加速器(入射系加速器)と、その電子ビームを円形の軌道に貯めておくための加速器(蓄積リング)で構成されています。大型放射光施設とは、電子ビームの加速エネルギーがおよそ50億電子ボルト(5 GeV)以上の加速器を有する施設のことを言います。また、第3世代と呼ばれる放射光施設は、専用の加速器にアンジュレータ主体の挿入光源を多数設置できるように設計された施設のことで、大型のものは世界にSPring-8(日本)、APS(米国)、ESRF(フランス)の3つがあります。

SPring-8 の施設者は独立行政法人理化学研究所（理研）であり、SPring-8 の運転・維持管理、並びに利用促進業務を高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っています。

現在、Spring-8 を利用して国内外の多くの研究者が物質科学・化学・地球科学・生命科学・医学・環境科学・産業利用などの分野で優れた研究成果をあげています。



図 3. 大型放射光施設 Spring-8 の全体写真と電通大 BLXU ビームライン

燃料電池 X A F S 計測用新ビームライン

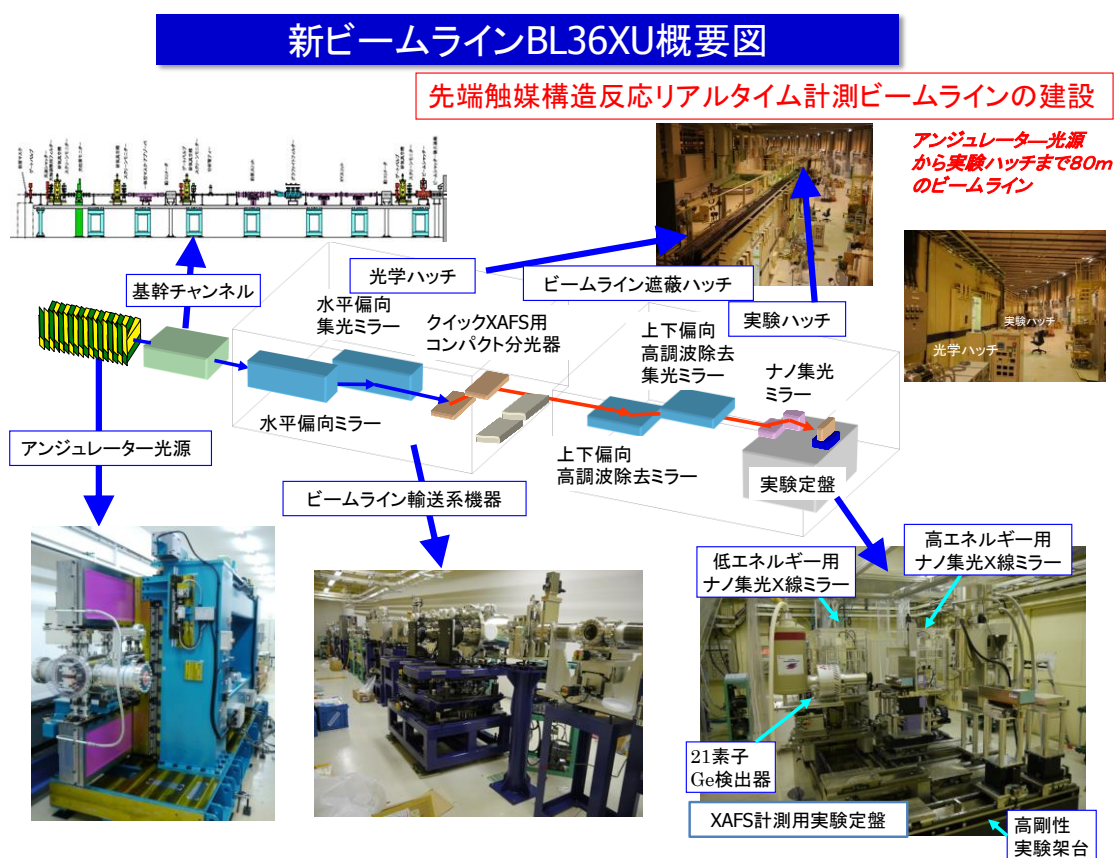


図 4. 先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン（世界最高性能、世界初）

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とそれを用いた「時空間分解 X 線吸収微細構造 (XAFS) 等による触媒構造反応解明」

●背景と経緯

燃料電池は、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ルギー利用の中で取上げられ、第4期科学技術基本計画（2011年7月29日）において、次世代自動車用燃料電池等のエネルギー利用の革新を目指した研究開発・普及に関する取組を推進するとされています。また、文科省「科学技術白書」（2012 年度版）の中で重要なグリーンイノベーション関連技術として取り上げられています。さらに、燃料電池の開発推進は、日本再生戦略（2012 年 7 月 31 日閣議決定）の 3 つの重点分野の一つのグリーン成長戦略（エネルギー・環境）でも取り上げられています。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ます。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、資源・エネルギーの乏しい、環境問題を抱えるわが国の将来の持続的発展と社会生活を支える先進技術として大いに期待されています。

燃料電池の中でも、固体高分子形燃料電池は、高出力密度、低音作動等の特徴をい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、可搬電源、情報機器用電源等としての本格普及が期待されています。わが国は、家庭用燃料電池を世界に先駆けて商用化する等、着実に固体高分子形燃料電池に関する研究成果をあげてはいますが、2020-2030 年の燃料電池自動車の本格的商用化に向けて、あるいは、わが国の国際競争力強化の観点から、耐久性・信頼性の向上に加え、低コスト化など、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ます。燃料電池次世代技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性が認識されています。資源・エネルギーに乏しく、環境問題や災害多発への迅速な対応を迫られているわが国の社会的要請と背景に基づき、電気通信大学は、社会的最重要課題の一つである燃料電池次世代技術開発とそれによるわが国の産業の活性化を今後の重要な使命と位置づけております。

使命実現の方策の一つとして、技術研究組合 FC-Cubic を代表機関として、自然科学研究機構分子科学研究所および北海道大学と共同で、NEDO「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施される固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発に応募しました。その共同提案が平成 22 年 4 月 28 日付けで採択され、実施に移すこととなりました（約 35 億円/5 年予定）。そこで、プロジェクト推進のため、また、本学での燃料電池研究教育の拠点として、同年 5 月 1 日に「燃料電池イノベーション研究センター」を設置いたしました。次世代燃料電池触媒開発のための基盤情報として、燃料電池系を直接観察可能な XAFS 解析技術の必要性が高まっていましたが、既存のビームラインでは、その設計当初のビーム光学系の制約、放射光測定技術から、時間分解能、空間分解能、及び深さ分解能を同時に満足することはこれまでできませんでした。そこで、SPring-8 に放射光を用いた世界最先端・最高性能の「先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン」を新たに建設しました。

●なぜ XAFS(X 線吸収微細構造)法なのか

燃料電池電極触媒の表面で起こる現象（吸着・反応）は周囲の環境条件（温度、ガス、水、電位、炭素など）に影響を受けており、実態はよくわかっていません。これらを理解することにより、それぞれの材料の機能が明確になり的確な材料改良につなげることが可能になるとともに、環境条件（時間空間）を適切にコントロールすることが可能となります。さらには、従来の運転条件の限界を超えることを可能にすることで、低コスト化に有効な技術開発に貢献することが期待されます。

この触媒表面での現象を的確に理解する手法は従来、電気化学的測定、各種解析法などにより理解が進められているものの、劣化現象、特に白金（Pt）の溶解現象や酸素還元反

応、活性起電力改善因子などについてはいまだ解明できていません。燃料電池触媒の反応・劣化過程の解明には、燃料電池作動下（発電時）における様々な時系列反応を 100 マイクロ秒から秒オーダーの時間分解能で追跡すること、劣化過程の解明には、触媒層内の触媒粒子の化学状態変化や凝集・溶解などが、どのような深さ界面で起こるのかを解明することが必要となります。そのため、平面的な空間分解能と深さ方向の空間分解能を併せ持った *in situ*（その場観察）計測法が重要です。

不均質、不均一空間分布、界面など複雑環境の燃料電池触媒に対し、燃料電池作動下で、活性金属(Pt 等)の局所構造解析及び電子状態解析を原子レベルで行える唯一の手法が XAFS 法なのです。実燃料電池系では、電極、高分子電解質、水分、炭素担体、反応ガスなどからなる不均一混合分散系であるため、測定条件に制限のある電子分光法、電子顕微鏡、走査プローブ顕微鏡、振動分光（ラマン、赤外）、超高速レーザー分光法、熱分析などは使用困難だからです。

●プロジェクトの目標

XAFS 計測を駆使し、燃料電池触媒のブラックボックスである構造変化と電子状態変化、触媒の溶出・劣化現象、電極触媒表面の電気化学反応機構などの解明を行って、高活性・高耐久性の固体高分子形燃料電池用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・実現を図ることを目指します（図 5 参照）

◆目標を達成するための方策

SPring-8 に建設する新 XAFS ビームラインにより、①時間分解 XAFS 計測、②空間分解 XAFS 計測、③深さ分解 XAFS 計測を世界に先駆けて開発します。

◆測定対象

白金ナノ粒子などの触媒の構造、酸素との結合状態、価数の時間変化、活性、不活性な触媒粒子の分散性・空間分布、触媒金属種の電解質への溶出の様子などです。

◆計測法の測定目的

燃料電池触媒の構造変化と電子状態変化、触媒の溶出・劣化現象、電極触媒表面の電気化学反応機構、触媒種の分散・空間分布、触媒表面とアイオノマーの結合様式などを解明します（図 6 参照）。

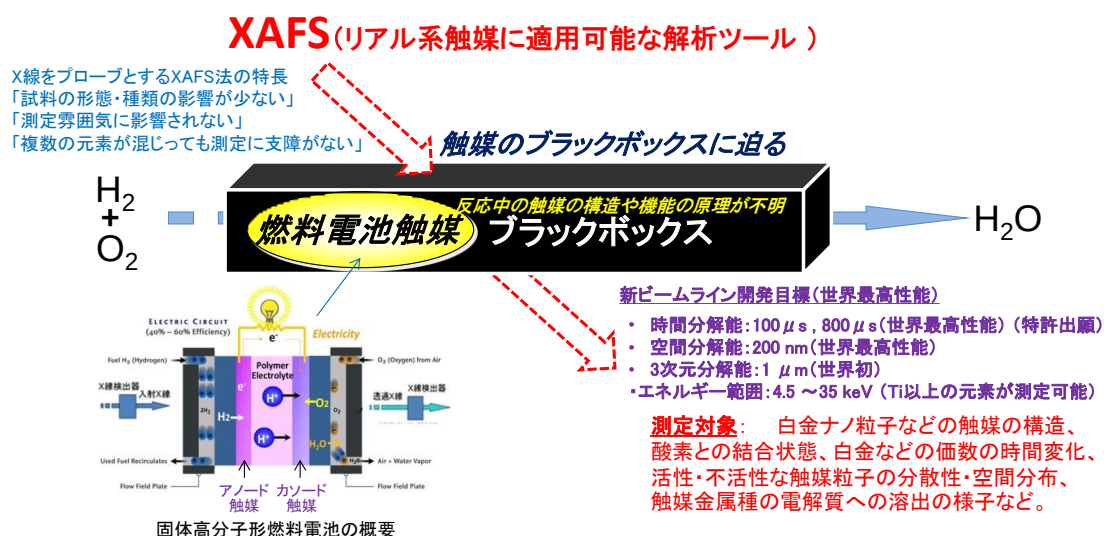


図 5. 燃料電池触媒のブラックボックスに迫る XAFS 計測

「時空間分解X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解明」プロジェクトの最終成果のイメージ

燃料電池触媒

“ブラックボックス”

- ・ 触媒の構造・機能、劣化の原理が未だ不明
- ・ in situ 計測・解析できる方法論が乏しい

**次世代燃料電池車
開発・普及に貢献**

1992年米国ピメンテルレポート以来の最重要課題
合理的触媒設計による触媒システム実現には:
触媒のその場 (in-situ) 構造解析

時間・空間・深さ分解

XAFS計測法

**科学に基づいた燃
料電池触媒開発の
設計指針を提供**

高活性実触媒(リアル系触媒)を
直接観察する最先端ツールが必要

触媒のブラックボックスに迫る
世界最先端時空間分解XAFSによる
触媒構造、表面反応過程、劣化機構等

放射光XAFS (X線吸収微細構造)

- ・ 触媒反応条件(気相・液相・固相)で測定可能
- ・ 触媒反応のリアルタイム計測が可能
- ・ リアル系触媒の空間情報まで測定可能

実触媒の高速反応条件下でのin-situ構造解析
リアル系触媒自身の構造速度論/ダイナミクス

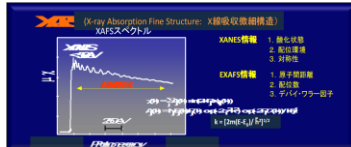


図6. 新ビームラインを用いて科学に基づいた次世代燃料電池触媒開発に貢献