

HAXPES, XAFS による非白金系燃料電池カソード触媒の構造解明

ダイハツ工業(株) 朝澤 浩一郎

クリーンエネルギー技術として期待される燃料電池は、現在徐々に家庭用を中心として普及が始まり、利用が拡大している。また、自動車用においても 2015 年に各社が市場導入を予定している。自動車用としての燃料電池の利用に関しては、1959 年に Allis-Chalmers 社が 15kW のアルカリ燃料電池を搭載したトラクターを開発した。これが世界初の燃料電池車であった。日本初の燃料電池車は 1972 年に現在の産業技術総合研究所、パナソニック、ダイハツが協力して開発された水加ヒドラジンを燃料とした燃料電池車であり、これもアルカリ形燃料電池であった。その後、1980 年代に米国ロスアラモス国立研究所やカナダのバラード社によって盛んに研究開発され、プロトン交換膜形燃料電池の発展が起こり今日に至っていることは周知の通りである。

一方、ダイハツは主力商品であるコンパクトで低価格な軽自動車に適した燃料電池として、『液体燃料』および『非貴金属触媒』をキーワードに研究開発を進め、2003 年には水加ヒドラジンを燃料とするアルカリ性のアニオン交換膜形燃料電池について論文を発表¹⁾、2007 年には非貴金属触媒にて出力密度 500mW/cm² を達成、また、水加ヒドラジンの固定化に取り組んだ結果をまとめ、ドイツの化学誌 *Angewandte Chemie* に Hot Paper として選出された²⁾。さらに 2008 年には洞爺湖サミットの際に併設された環境ショーケースに出展³⁾、昨年 2 月からは国プロ (ALCA: 先端的低炭素化技術開発事業) に採択⁴⁾された。また、昨年 11 月には東京モーターショーに『FC 商 CASE』と名付け、商用車をターゲットとした燃料電池車の出展を行った。

研究開発への取り組みについては『CAFE: Creation of Anion Fuel-cell for the Earth』という産学連携チームを組んで進めている。CAFE の分野は燃料の合成評価、システム、スタック、MEA 材料等多岐にわたる。そのうちカソード触媒の研究開発は、理論計算を大阪大学の笠井研究室、触媒合成を北興化学工業、反応モデル構築を Univ. of New Mexico の Atanassov 研究室、そして SPring-8 での解析については日本原子力研究開発機構の西畑グループにご協力頂き進めてきた。

SPring-8 での解析は、ダイハツでは排ガス自動車触媒のグループが 2000 年から先行して行っており、2002 年には SPring-8 の高輝度放射光を用いて、排気ガスを模擬したモデルガス中におけるその場 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 解析を行うことによって触

媒の反応機構を解明し、自己再生機能についての論文が Nature ⁵⁾に掲載された。当然、燃料電池に関しても、その場解析方法の重要性が注目されており、時間分割 XAFS ⁶⁾やデルタ μ テクニック ⁷⁾など様々な取り組みがなされている。

また、触媒組成分析法として硬 X 線光電子分光法 (HArD X-ray PhotoEmission Spectroscopy, HAXPES)については、非貴金属カソード触媒であるカーボンアロイの研究に関する報告 ⁸⁾がなされ、今後の応用が期待される手法である。

今回の講演では、我々の燃料電池開発、およびそのうちカソード触媒の解析に関して SPring-8 の分析装置を用いて取り組んできた、その場 XAFS 解析および HAXPES を用いた解析について紹介させて頂く。

References

- 1) K. Yamada et al., *Electrochem. Commun.*, **5**, 892 (2003)
- 2) K. Asazawa et al., *Angewandte Chem. Int. Ed.*, **46**, 8024 (2007)
- 3) <http://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/summit/toyako08/showcase/index.html>
- 4) <http://www.jst.go.jp/pr/info/info782/index.html>
- 5) Y. Nishihata et al., *Nature*, **418**, 164 (2002)
- 6) M. Tada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4310 (2007)
- 7) J. Ziegelbauer et al., *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8839 (2008)
- 8) H. Niwa et al., *Journal of Power Sources*, **196**, 1006 (2011)