

# アニオン交換膜形燃料電池用 電極触媒の放射光解析

ダイハツ工業株式会社  
開発部 坂本 友和



## 1. イントロダクション

- 1) ダイハツが考える燃料電池自動車
- 2) 燃料としての水加ヒドラジンとは
- 3) これまでの燃料電池自動車開発の歴史

## 2. アニオン形燃料電池のキー技術開発

- 1) スタック開発と車両開発
- 2) 電極触媒の開発； カソード触媒、アノード触媒

## 3. 結論

## 1-1) ダイハツが考える燃料電池自動車

軽自動車メーカーのダイハツが考えるFCVの姿  
「もっとシンプル&低コストにできないか」

1. 非白金系電極触媒の使用

資源問題への改善の手段として

2. カーボンフリーな液体燃料の使用

水加ヒドラジン ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ )

可搬性に優れる

高エネルギー密度

3. 自動車への応用を目指した高い出力密度

# 1-2) 燃料としての水加ヒドラジンとは

物理的・科学的特徴、安全・安定性から検証

	100% 水加ヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	無水ヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )
主要用途	<ul style="list-style-type: none"><li>● 脱酸素剤</li><li>● 発泡剤</li><li>● 還元剤</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● ロケット燃料</li></ul>
性状	無色の液体	油状発煙性液体
凝固点	-51.7 °C	2 °C
沸点	121 °C	114 °C
引火点	74 °C 60%以下では引火しない	38 °C 引火性の高い液体
IARCによる発がん性リスク評価	2B → 人体へ影響があるかもしれない (ガソリンと同等のクラス)	
毒性	LD50 = 129 mg/kg	LD50 = 60mg/kg
日本での毒劇物取締法	劇物	毒物
電気化学反応式	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = 1.61 \text{ V}$	

水加ヒドラジンはFCVの燃料として有望な燃料の一つと考えられる

# 1-3) これまでの燃料電池自動車開発の歴史

1972 ハゼット燃料電池車  
(産総研・パナソニック共同開発)



1999 ムーヴ EV-FC (水素FC)  
(産総研共同開発)



2001 ムーヴ FCV-K-2 (水素FC)  
(トヨタ共同開発)



2009 東京モーターショー出展  
【水加ヒドラジンFC】



2011 東京モーターショー出展  
【FC商Case】

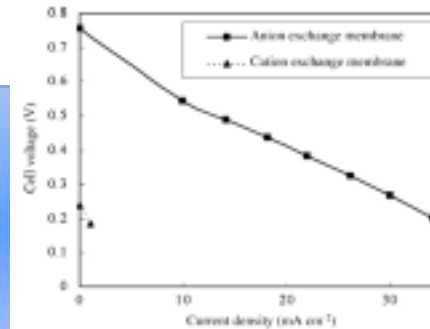


2013 東京モーターショー出展  
【FC凸DECK】



# 1-3) これまでの燃料電池自動車開発の歴史

1972 DHFCV (Japan's first) was developed by AIST with Daihatsu & Panasonic.



K. Yamada et al., J. Power Sources  
**115** (2003) 236.

K. Yamada et al., Electrochem. Com.  
**5** (2003) 892.

K. Yamada et al., J. Power Sources  
**122** (2003) 132.

U. Martinez et al., ECS Trans.  
**33** (2010) 1673.

J.-S. Chinchira et al. J. Am. Chem. Soc.  
**133** (2011) 5425.

T. Sakamoto et al., Catal. Today  
**164** (2011) 181.

U. Martinez et al., PCCP. (2012).

T. Sakamoto et al., J. Power Sources  
**234** (2013) 252. (NiLa)

T. Sakamoto et al., J. Power Sources  
**247** (2014) 605.

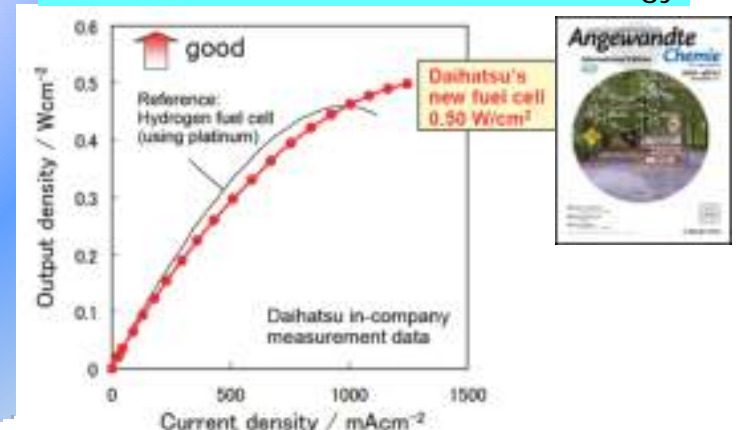
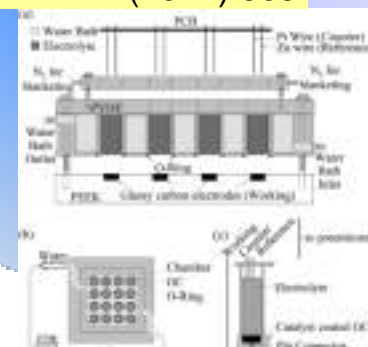
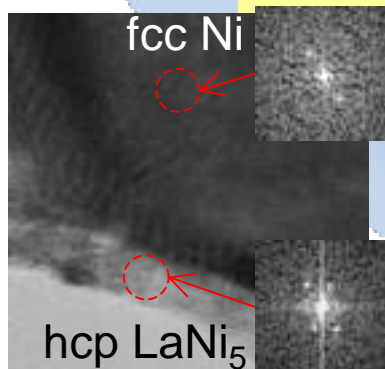


K. Asazawa et al., Angew. Chem. Int. Ed.  
**46** (2007) 8024

K. Asazawa et al., J. Power Sources  
**191** (2009) 362.

K. Asazawa et al., J. Electrochem. Soc.  
**156** (2009) B509.

2007 Press release of DHFCs technology



オープンスタンスで開発を推進

## 1. イントロダクション

- 1) ダイハツが考える燃料電池自動車
- 2) 燃料としての水加ヒドラジンとは
- 3) これまでの燃料電池自動車開発の歴史

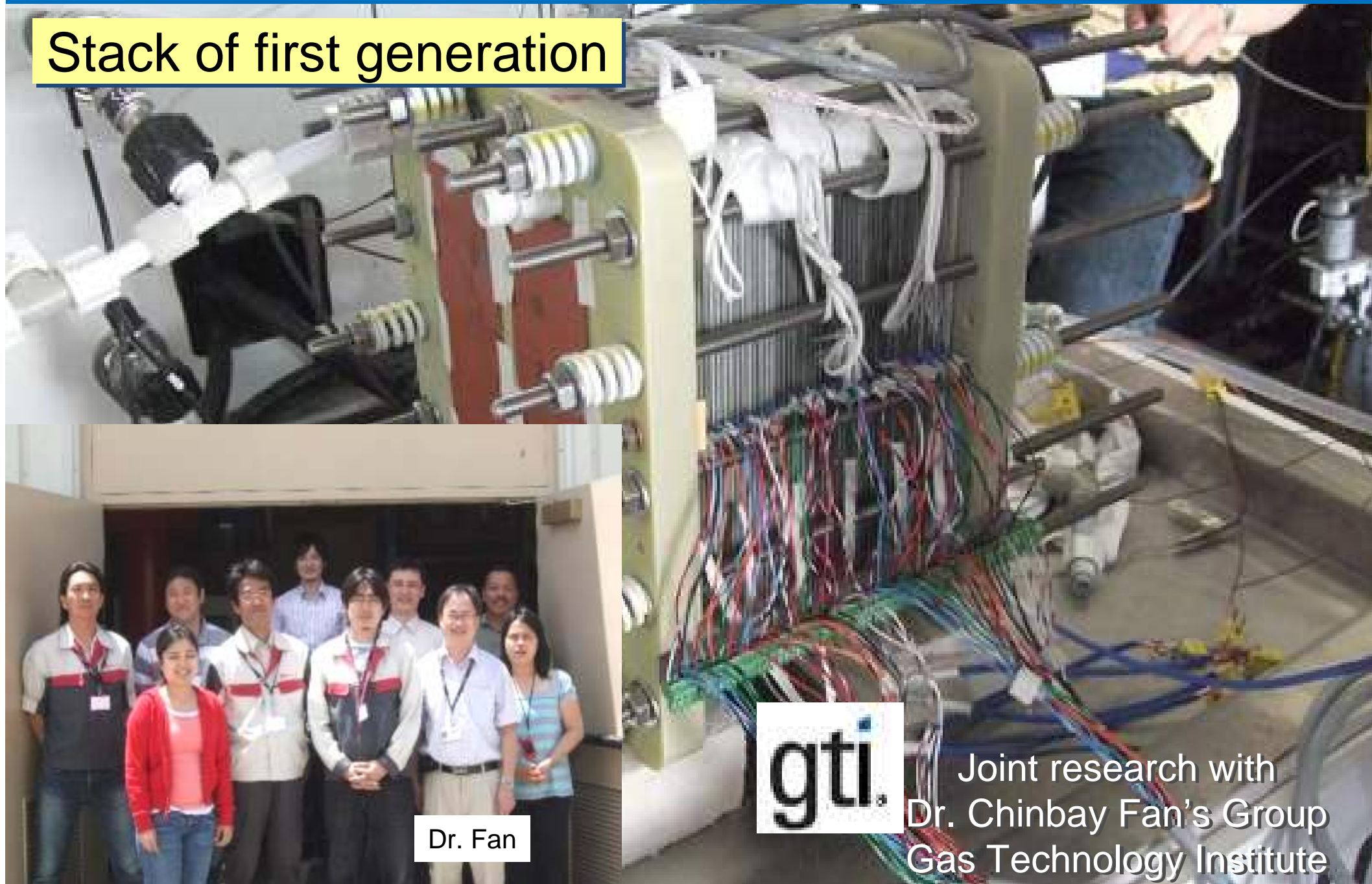
## 2. アニオン形燃料電池のキー技術開発

- 1) スタック開発と車両開発
- 2) 電極触媒の開発； カソード触媒、アノード触媒

## 3. 結論

## 2-1) スタック開発と車両開発

Stack of first generation



Dr. Fan



Joint research with  
Dr. Chinbay Fan's Group  
Gas Technology Institute

370 cm<sup>2</sup> X 50 cells (5 kW) stack@2008/June



## 2-1) スタック開発と車両開発

President Mr. Mitsui's test-ride event at 2012/September

President  
Mr. Masanori Mitsui

PMfLFC



Year	2011	2012
FC	ProtoIV	ProtoV
Stack Power	5.7kW	11kW
Volume	115L	55L
Weight	160kg	68kg

## 2-1) スタック開発と車両開発

Test-ride in SPring-8 at 2013/September



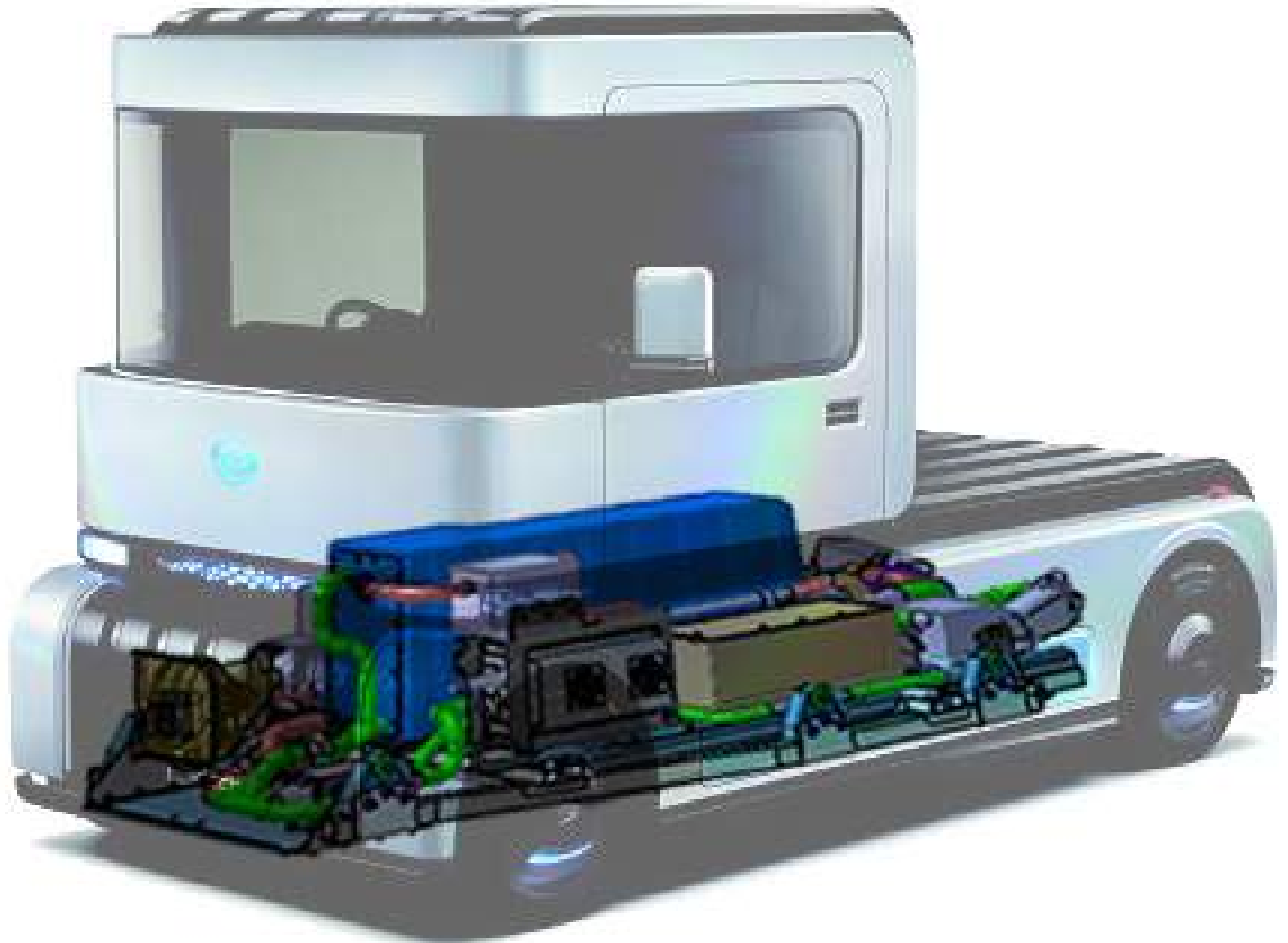
## 2-1) スタック開発と車両開発



Fluid le

KOH to  
KOH pump

Fuel circulation  
pump



## 1. イントロダクション

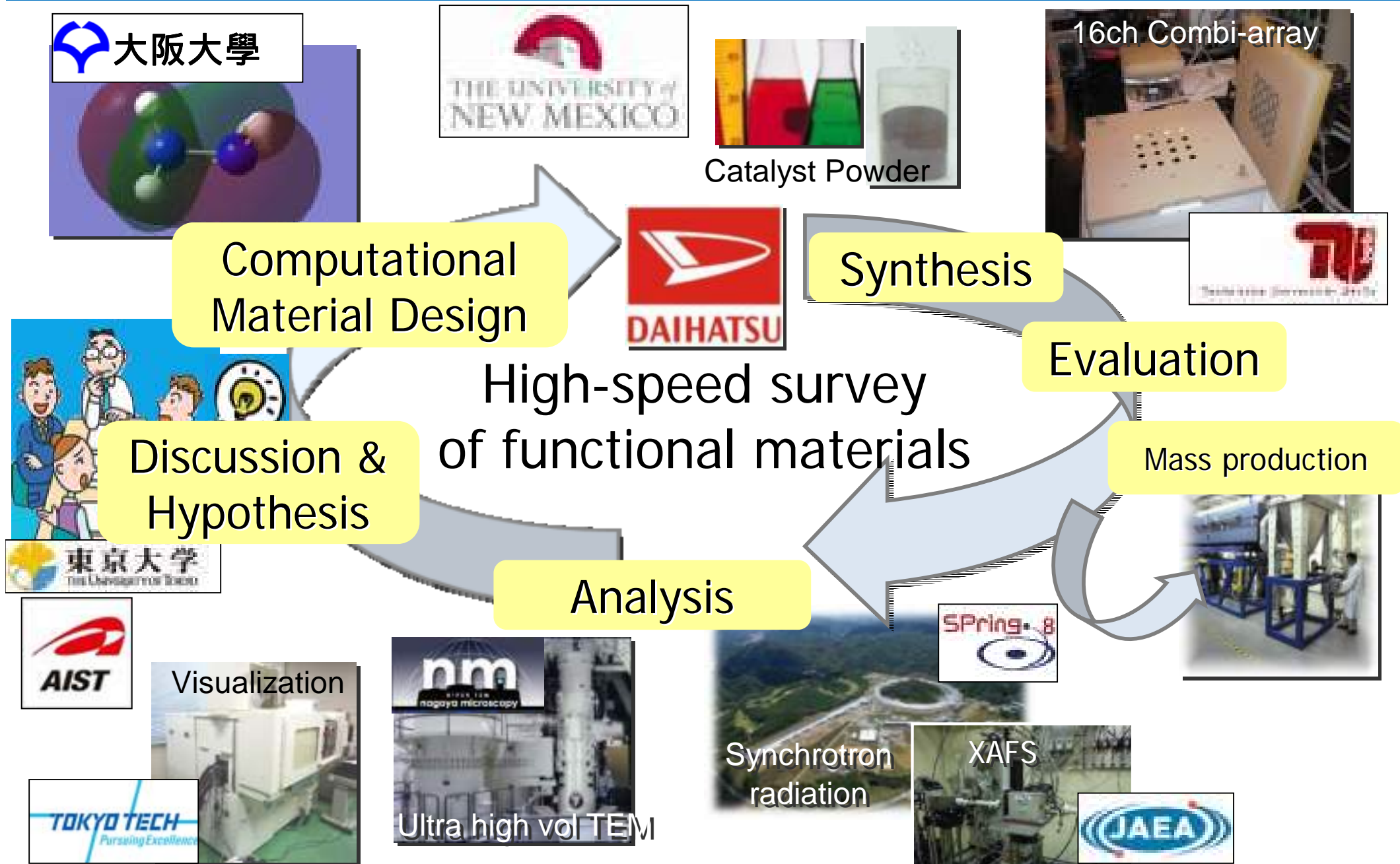
- 1) ダイハツが考える燃料電池自動車
- 2) 燃料としての水加ヒドラジンとは
- 3) これまでの燃料電池自動車開発の歴史

## 2. アニオン形燃料電池のキー技術開発

- 1) スタック開発と車両開発
- 2) 電極触媒の開発； カソード触媒、アノード触媒

## 3. 結論

# 2-2) 電極触媒の開発

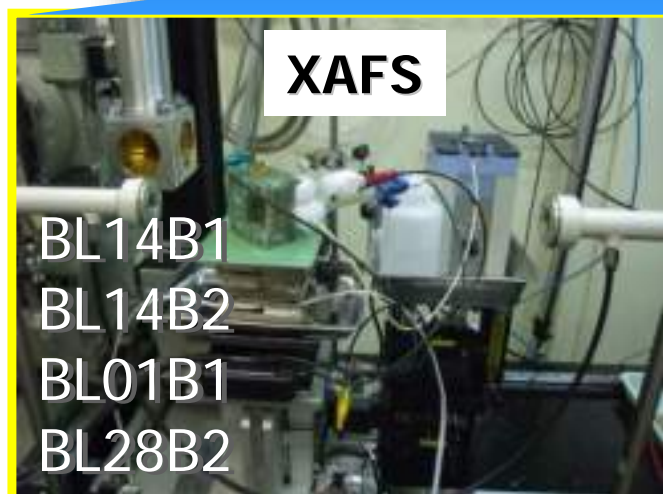


Circulation of catalyst research with joint research

## 2-2) 電極触媒の開発

# Characterization of catalyst

Synchrotron analysis at SPring-8  
(SPring-8 ; Super Photon ring 8 GeV)



Various analyses using synchrotron have been carried out.

## 1. イントロダクション

- 1) ダイハツが考える燃料電池自動車
- 2) 燃料としての水加ヒドラジンとは
- 3) これまでの燃料電池自動車開発の歴史

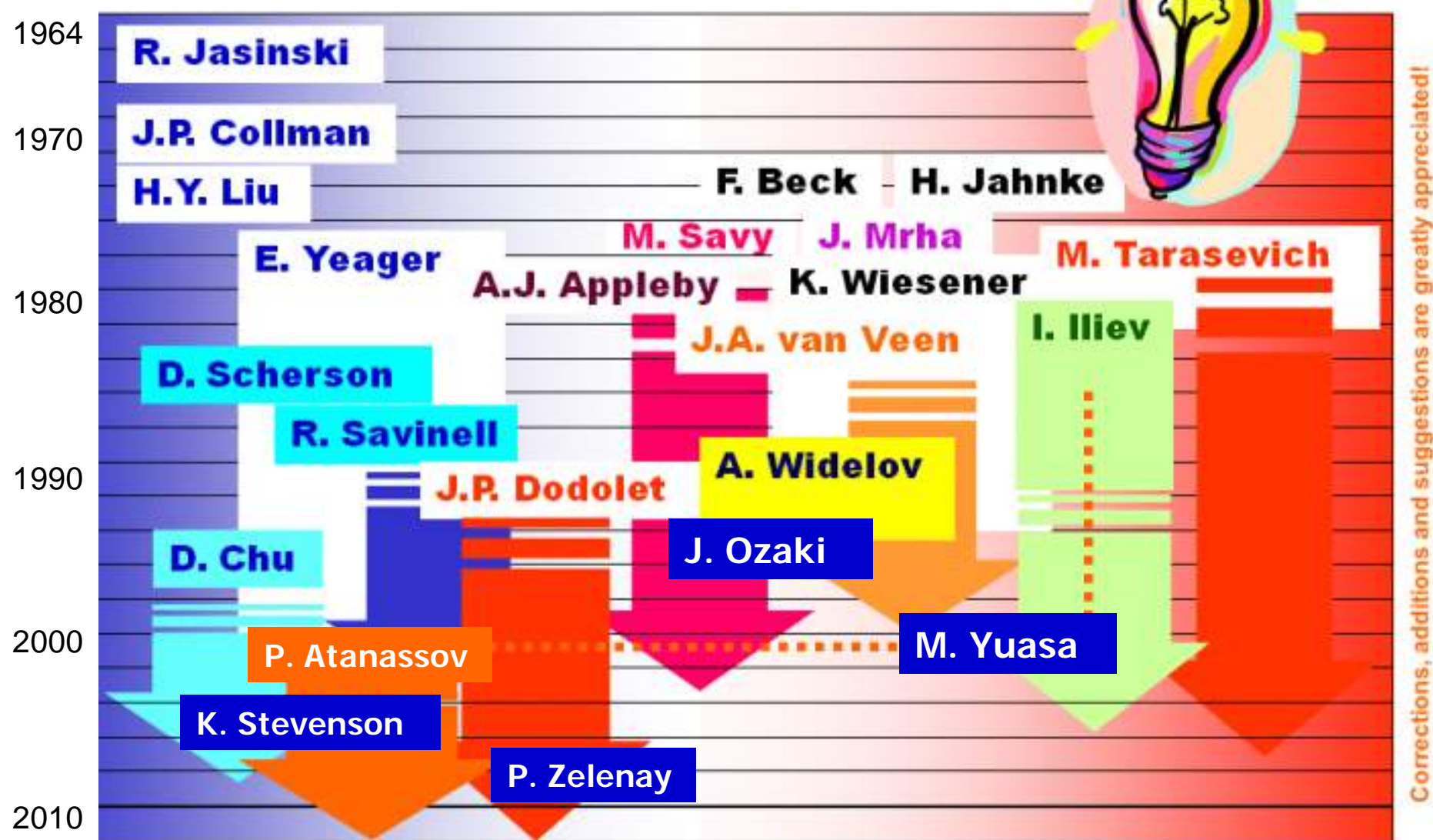
## 2. アニオン形燃料電池のキー技術開発

- 1) スタック開発と車両開発
- 2) 電極触媒の開発； カソード触媒、アノード触媒

## 3. 結論

## 2-2) 電極触媒の開発; カソード触媒

### Development of Pt-free catalysts

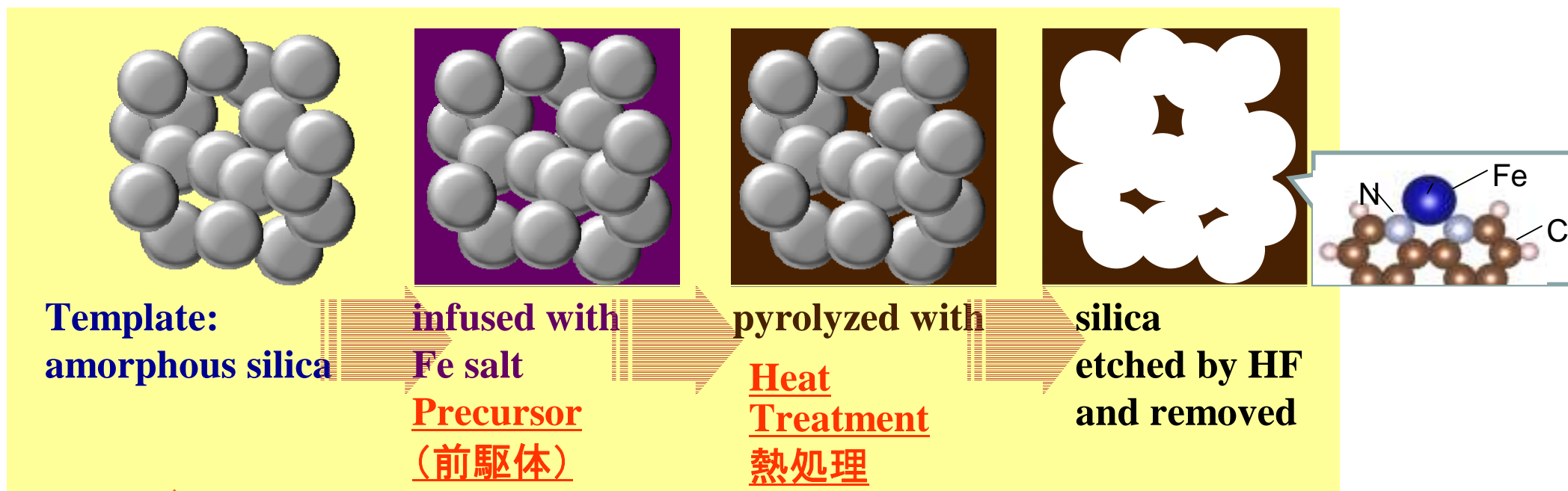


R.Jasinski(1964)に始まり、多くの研究がなされてきた。



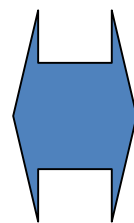
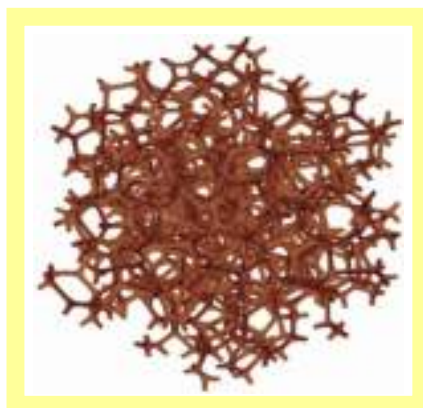
# 2-2) 電極触媒の開発: カソード触媒

## 触媒の概要

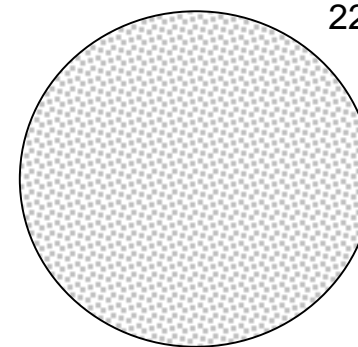


P. Atanassov, et. al., Electrochem. Commun. 22 (2012) 53

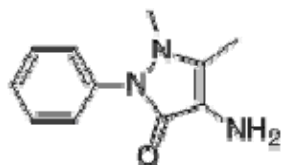
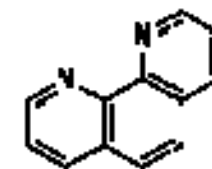
酸素の高拡散化



比較



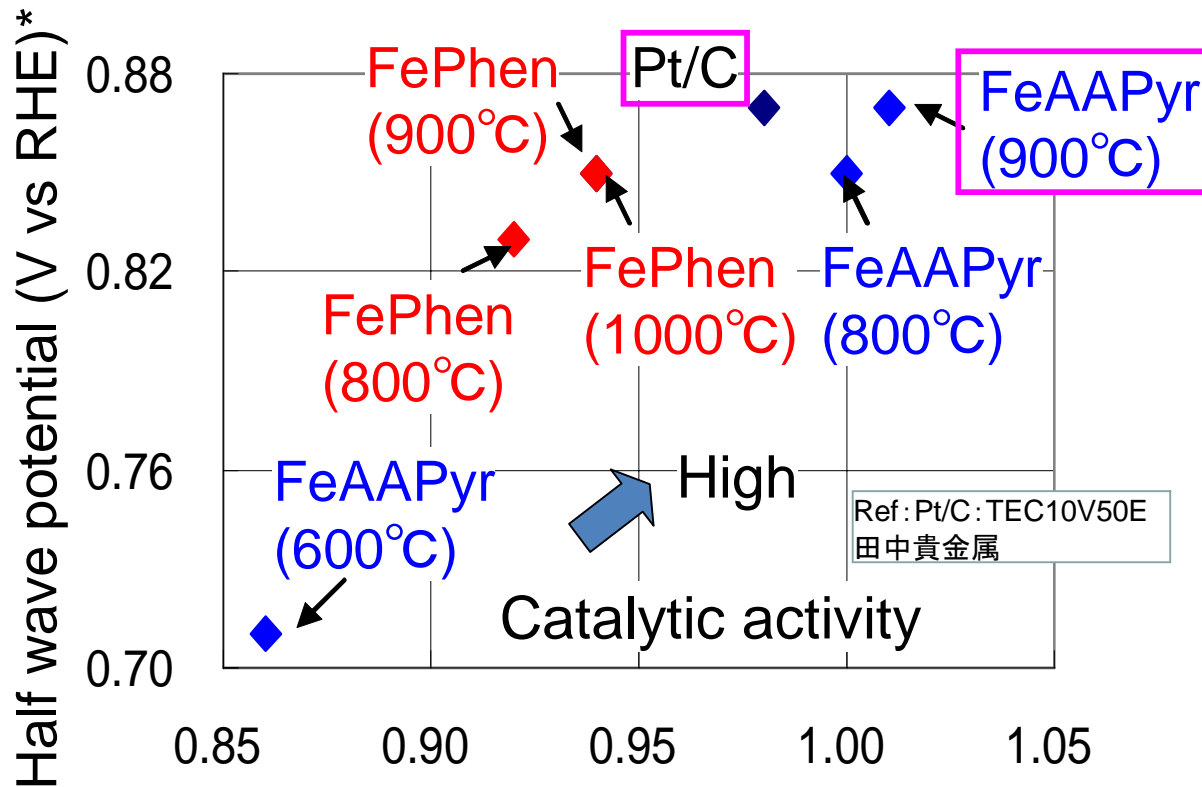
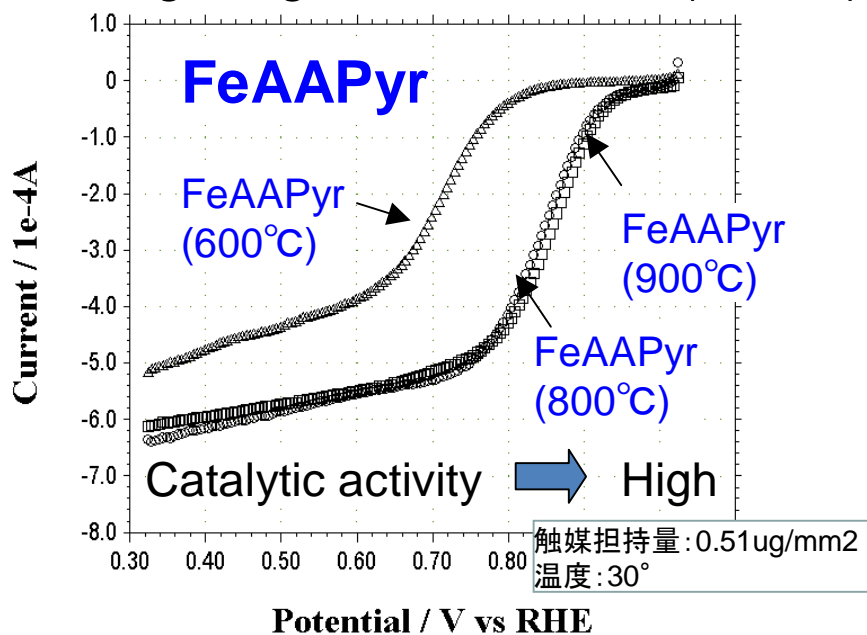
カーボン担持触媒  
前駆体: フェナントリン (Phen)  
焼成温度: 800, 900, 1000



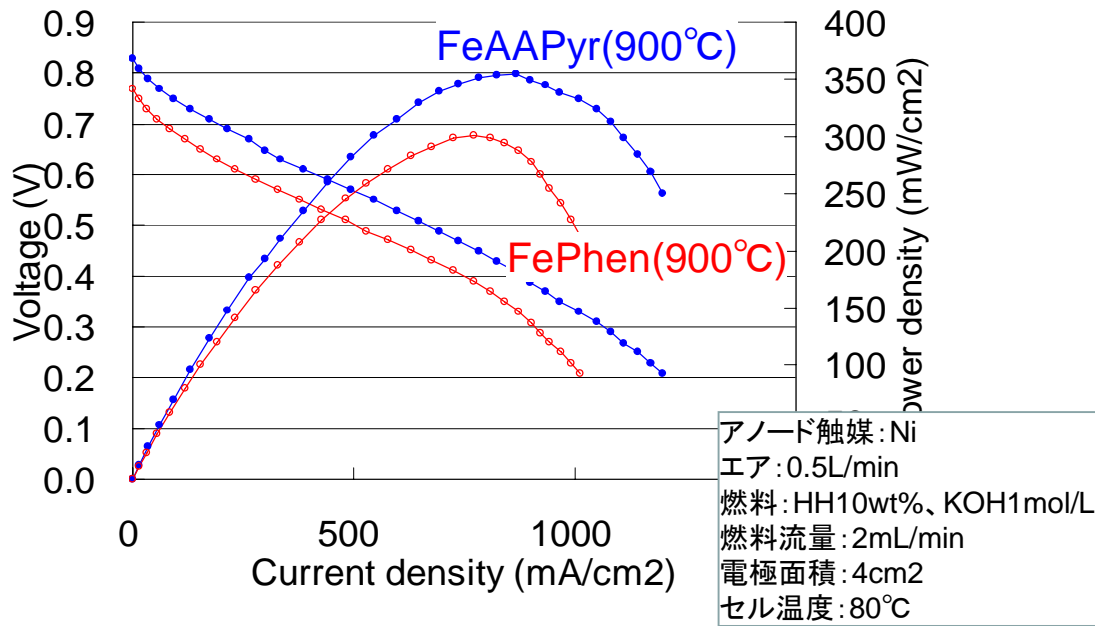
シリカテンプレート触媒  
前駆体: アミアンピリン (AAPyr)  
焼成温度: 600, 800, 900

# 2-2) 電極触媒の開発: カソード触媒

## Rotating Ring Disk Electrode (RRDE)

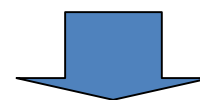


## MEA



Potential (V vs RHE) @ 10<sup>-5</sup>A

構造、前駆体、焼成温度の  
差異が触媒活性に影響

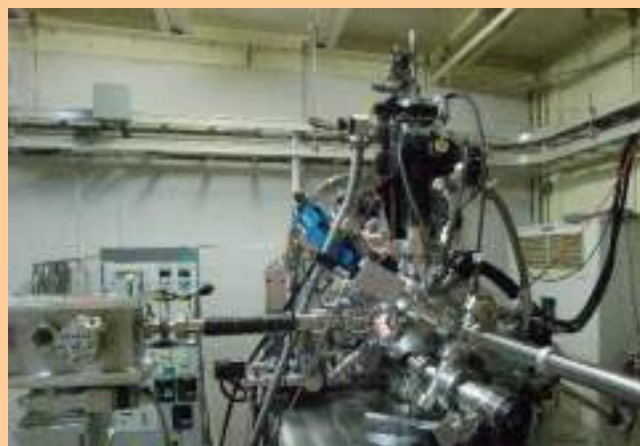


放射光@SPring-8で  
活性要因の解析

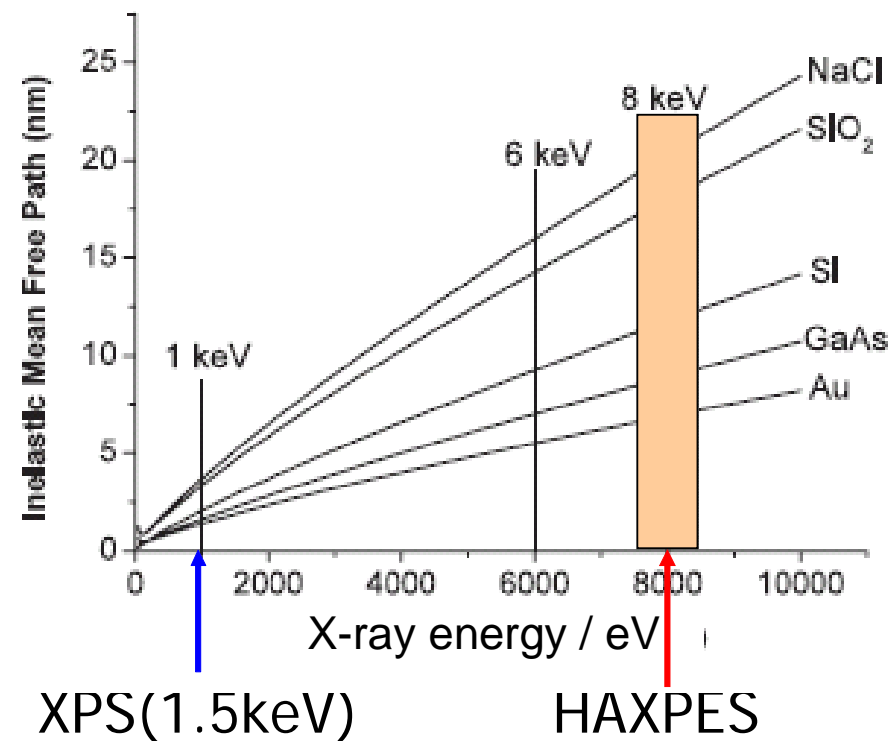
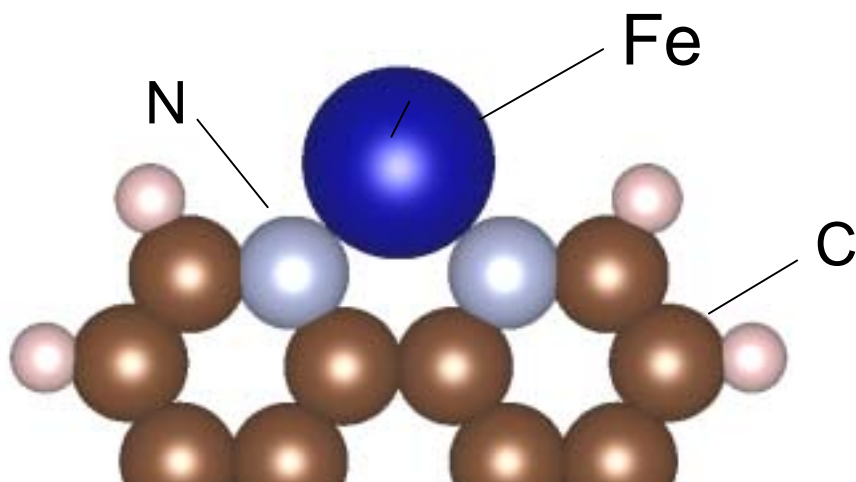
## 2-2) 電極触媒の開発: カソード触媒

HAXPES BL46XU

(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)



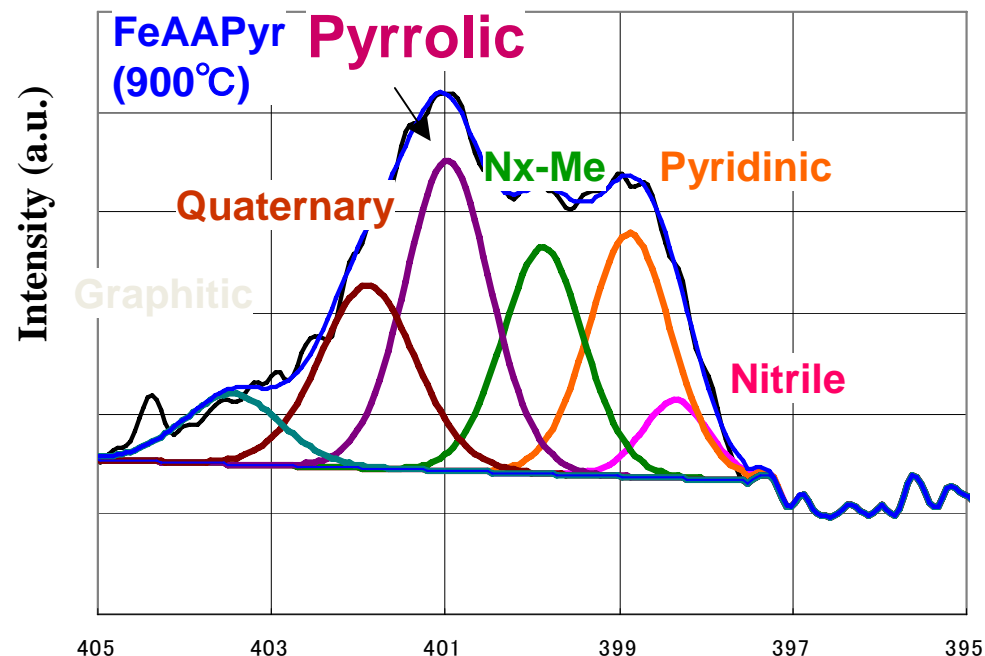
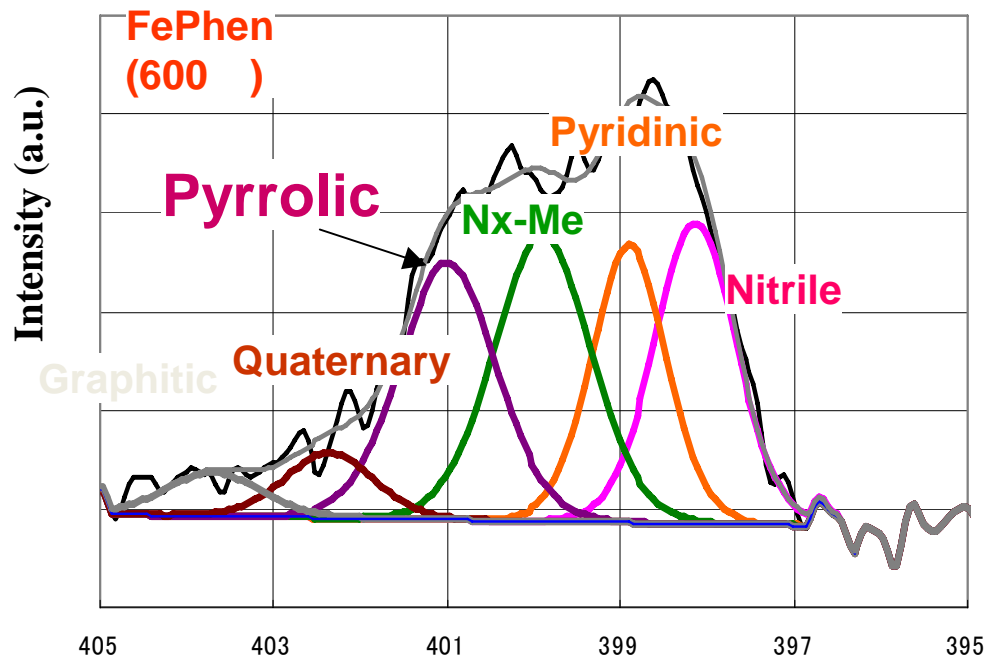
Kobayashi, K. *Nucl Instrum Meth A* **2005**, 547, 98.

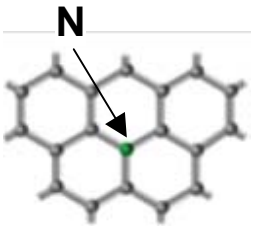
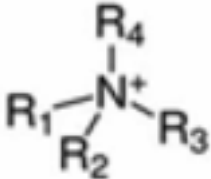
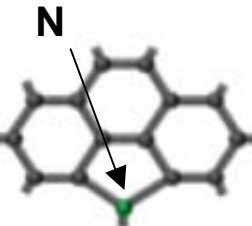


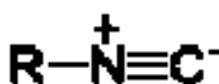


触媒内部の分子構造が観測可能

Fe、C、O、Nの成分の解析

## 2-2) 電極触媒の開発: カソード触媒

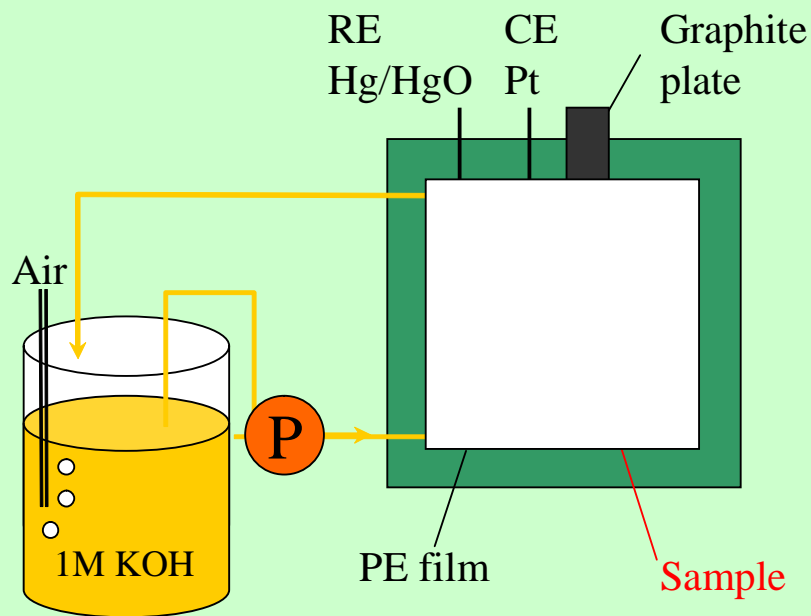
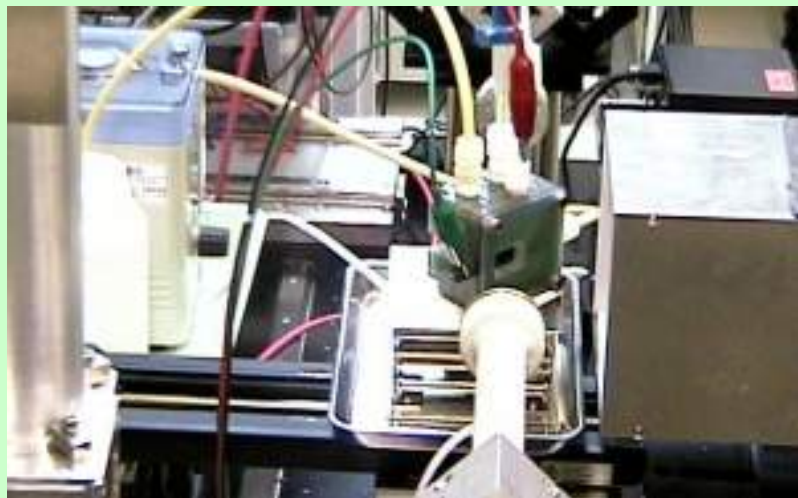


BE*(eV)	403.5	401.5	400.9	399.9	398.8	398
Structure						
name	Graphitic	Quaternary	Pyrrolic	Nx-Me	Pyridinic	Nitrile

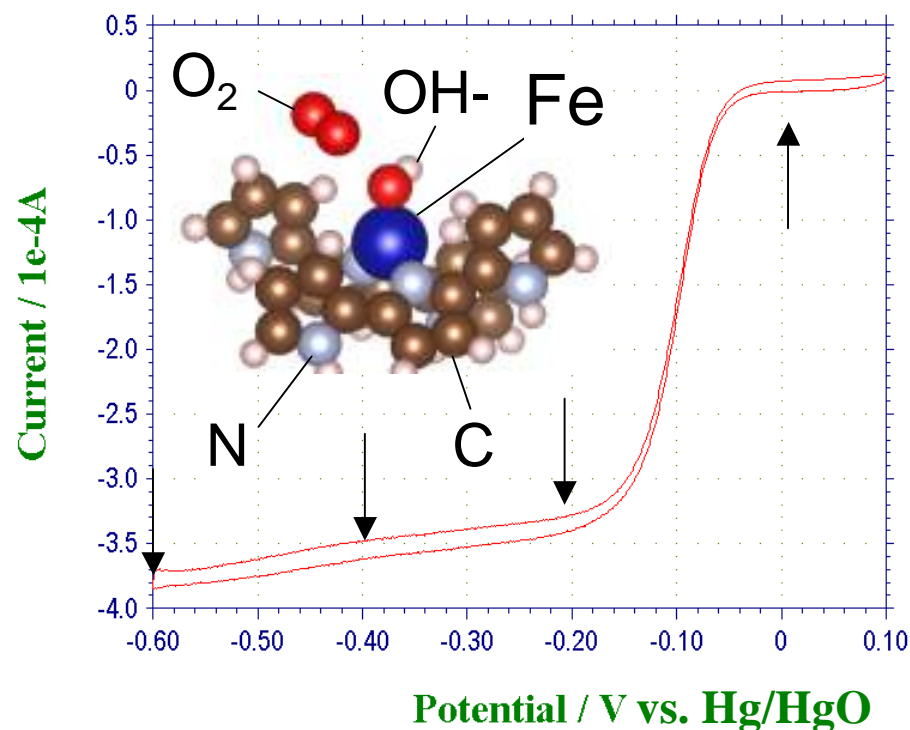
FeAAPyrとFePhenでPyrrolicの成分に違いがみられた触媒活性の向上要因のひとつと考えられる。

## 2-2) 電極触媒の開発; カソード触媒

XAFS BL14B2  
(X-ray Adsorption Spectroscopy)



1. Measure initial catalyst state
2. Supply 1M KOH saturated by air
3. Set potential  
-0.6, -0.4, -0.2, 0, 0.25 V vs Hg/HgO  
(0.32, 0.52, 0.72, 0.92, 1.17 V vs RHE)



発電中の電子・分子構造が観測可能

Feの価数・配位数変化の解析

## 1. イントロダクション

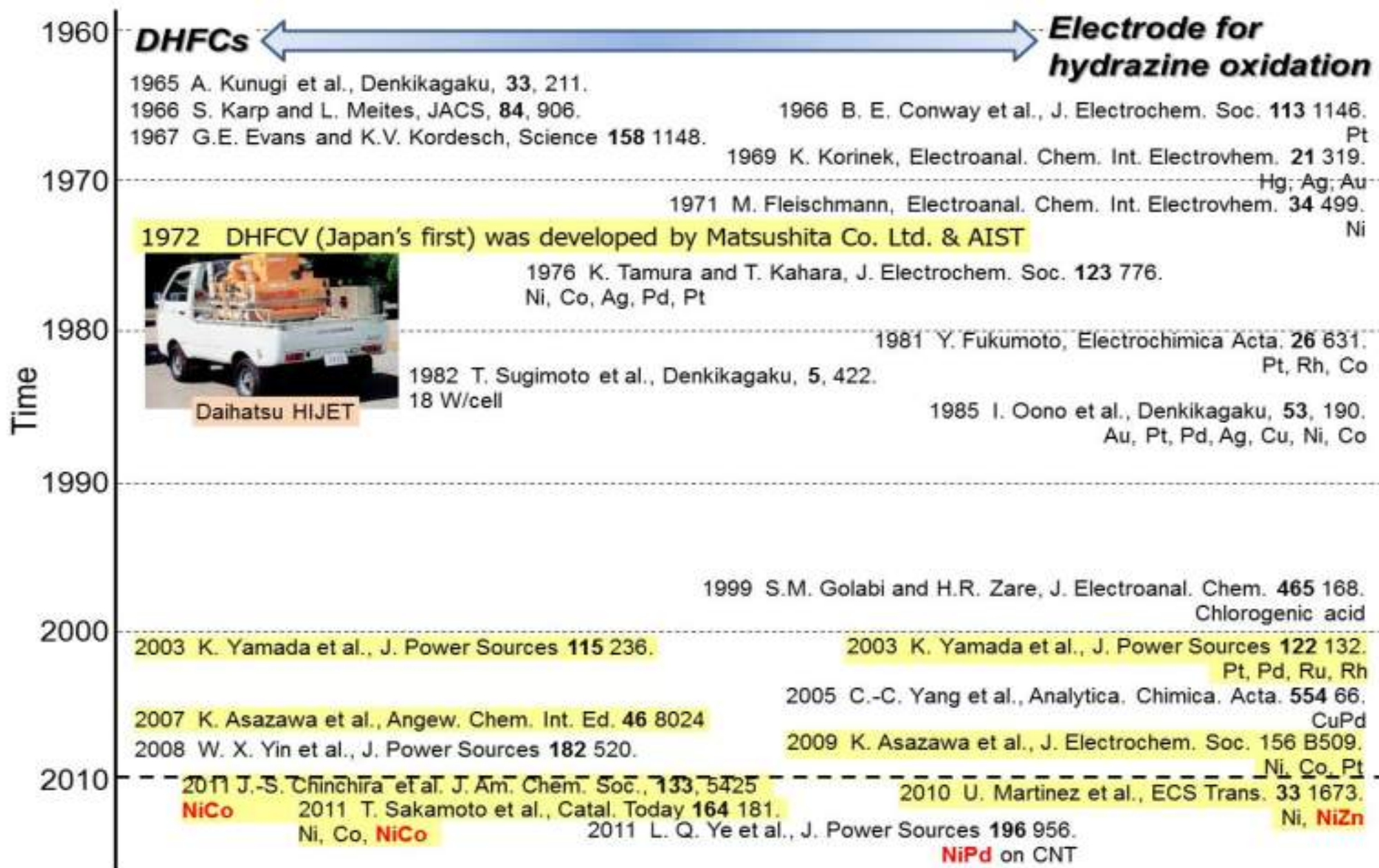
- 1) ダイハツが考える燃料電池自動車
- 2) 燃料としての水加ヒドラジンとは
- 3) これまでの燃料電池自動車開発の歴史

## 2. アニオン形燃料電池のキー技術開発

- 1) スタック開発と車両開発
- 2) 電極触媒の開発； カソード触媒、アノード触媒

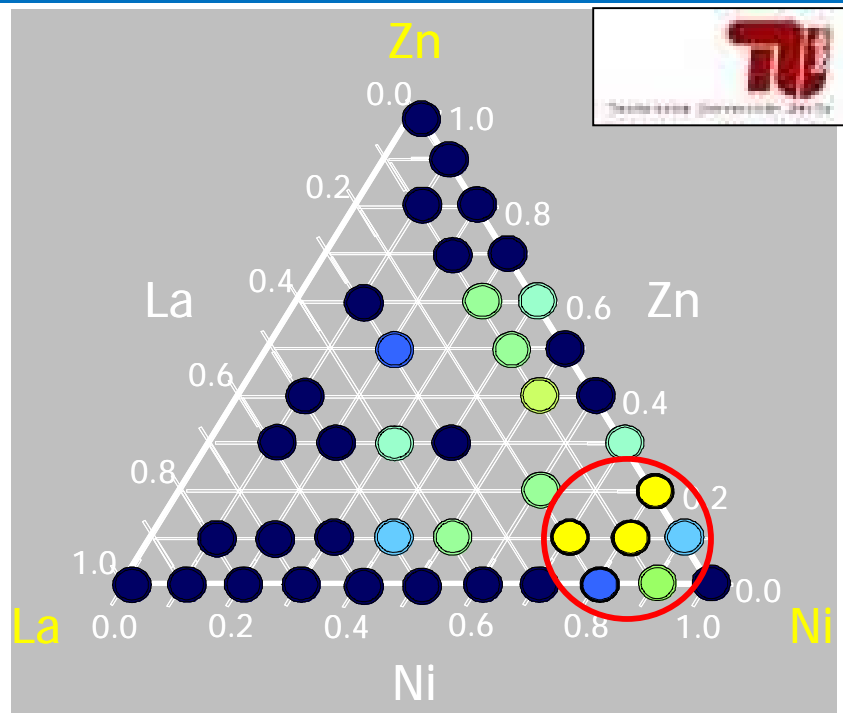
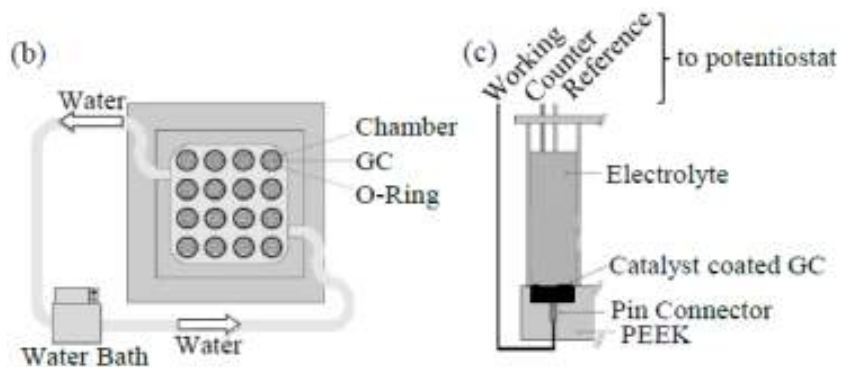
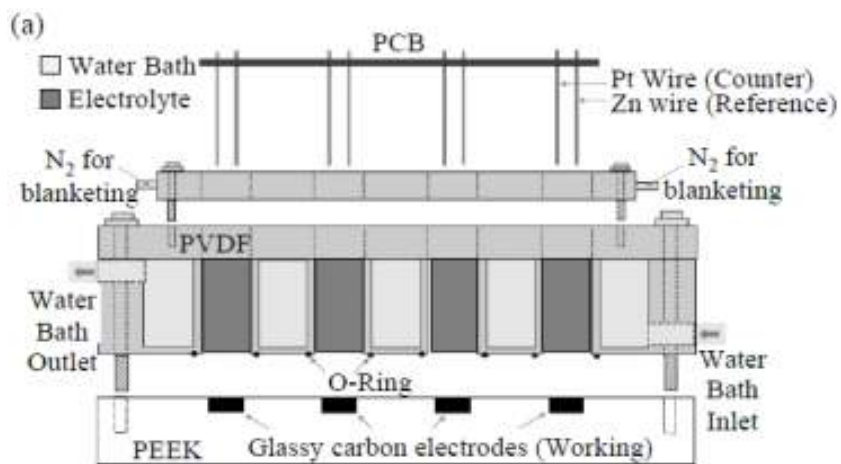
## 3. 結論

## 2-2) 電極触媒の開発; アノード触媒

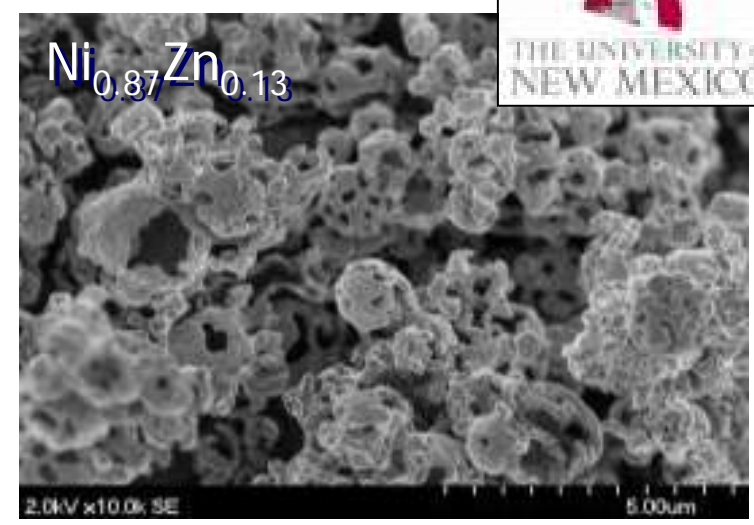
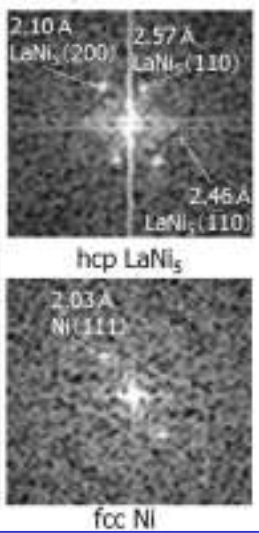
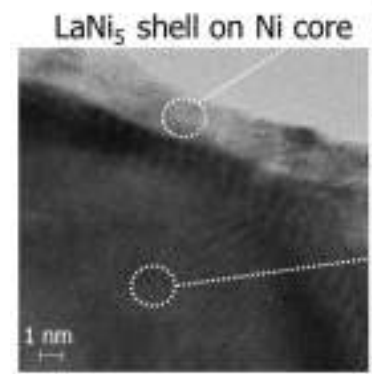


最近ではNi系触媒に注目が集まる。

# 2-2) 電極触媒の開発: アノード触媒



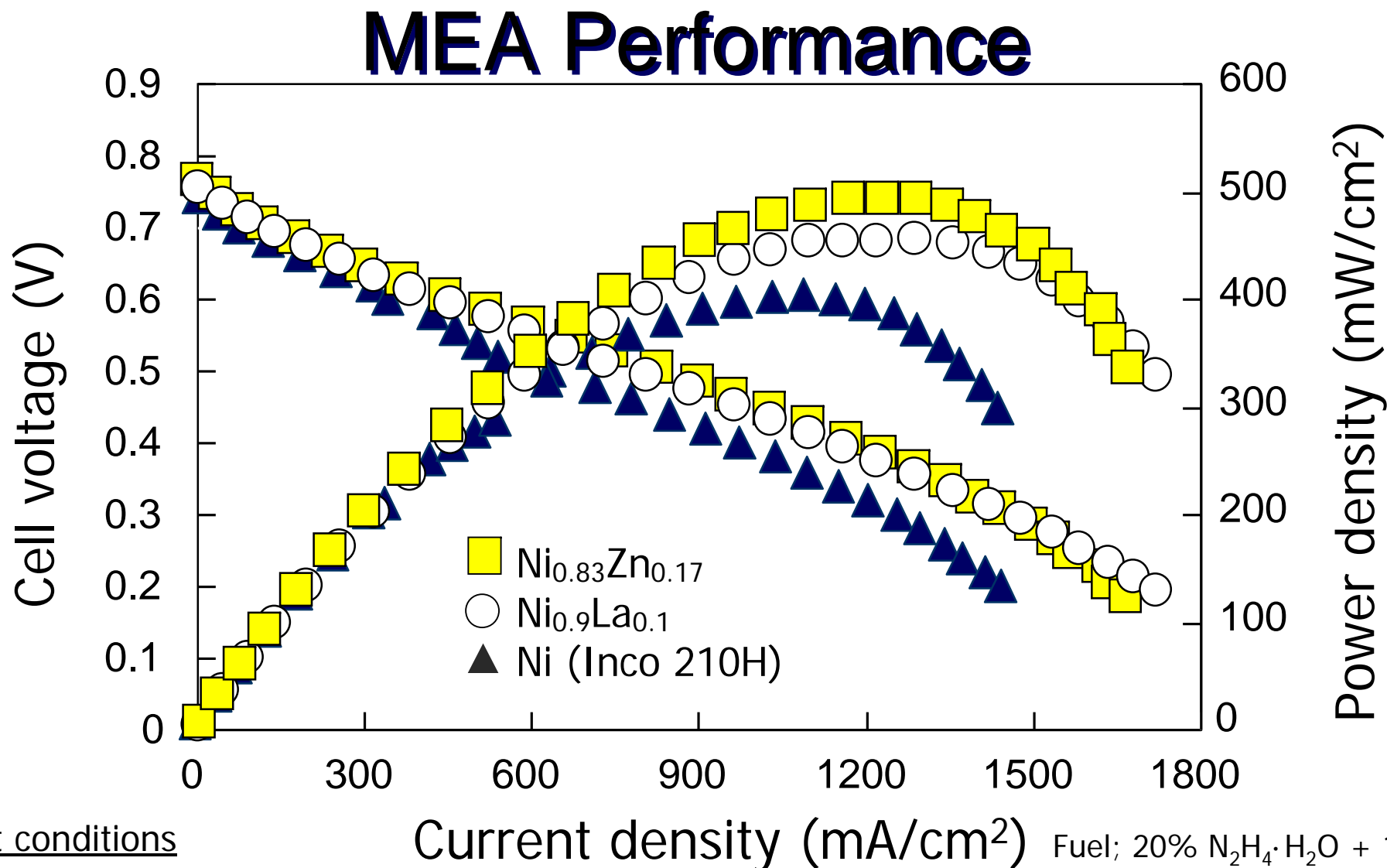
Ni<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>/C



ヒドラジン酸化に対するNiLa、NiZnの活性を確認



## 2-2) 電極触媒の開発; アノード触媒



#### Test conditions

Cathode; Fe-Phen

Membrane; A201 Tokuyama

Cell temperature; 80 °C

Current density (mA/cm<sup>2</sup>)

Fuel; 20% N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O + 1M KOH

Air gas humidified at 50 °C

Pressure; 10 kPa@A,

60 kPa@C

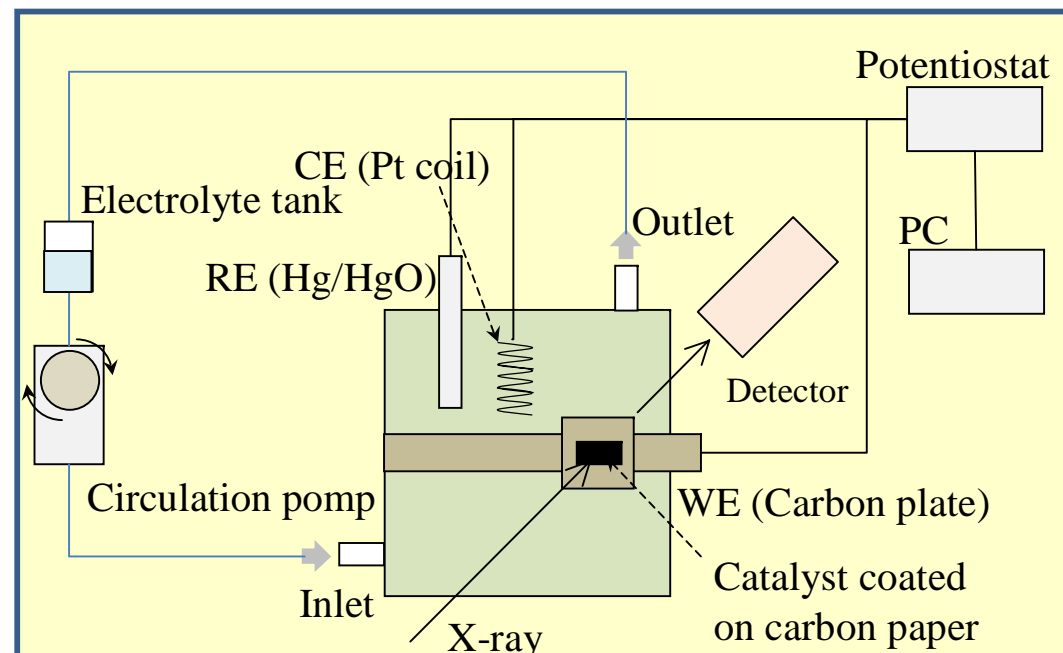
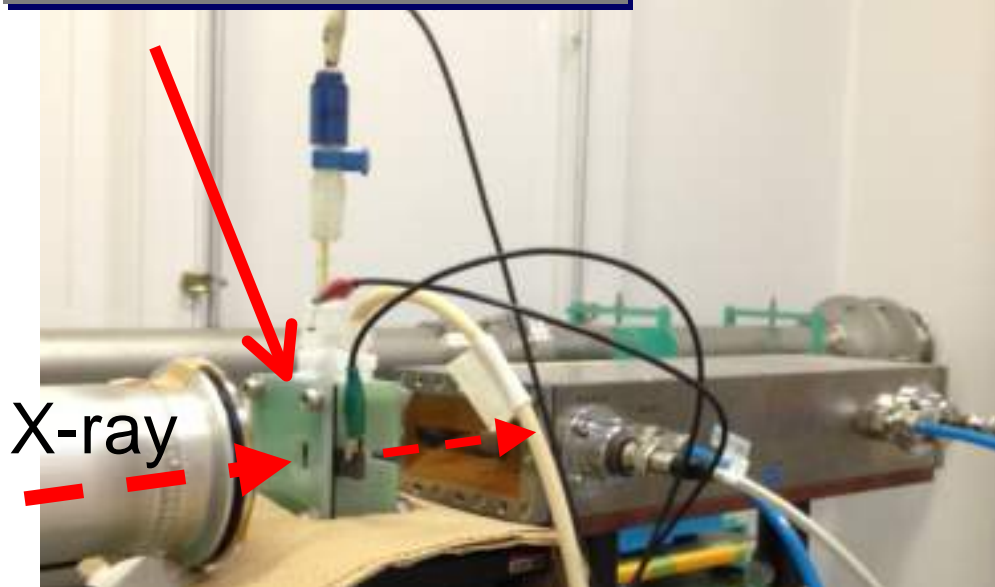
Flow rate; 2 cc/min@A,

0.5 L/min@C

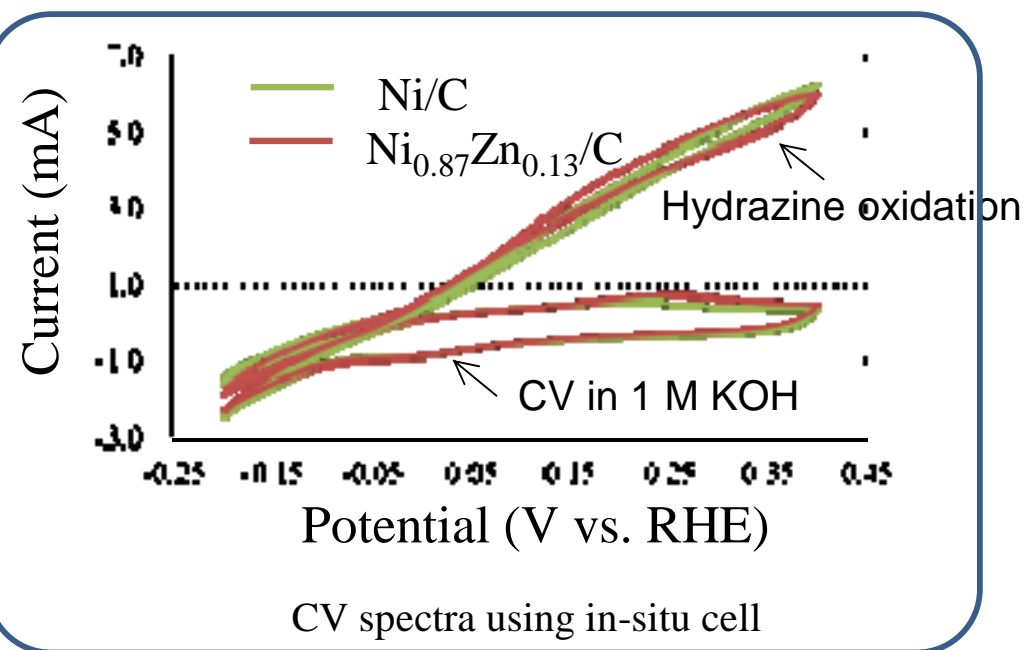
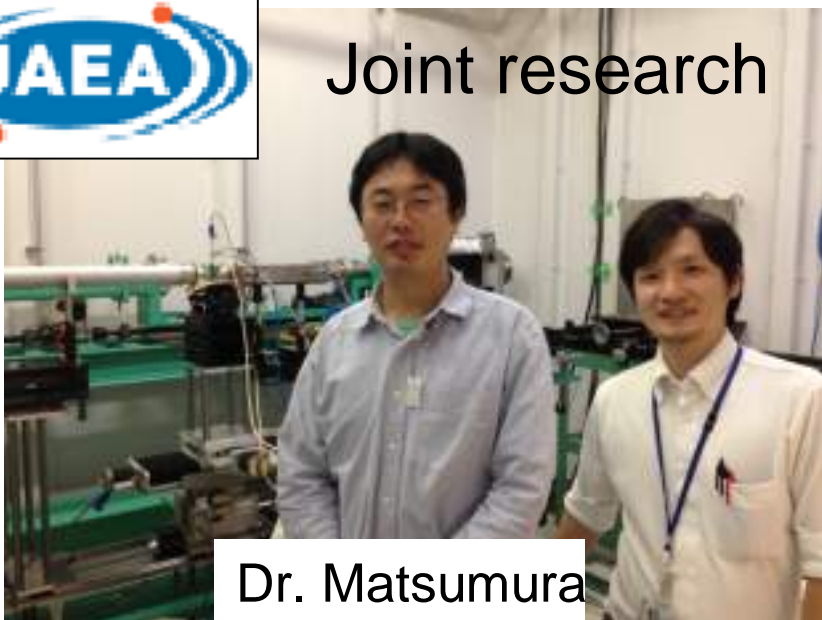
NiZn and NiLa show higher performance than the Ni in the anode.  
Fe-Phen has demonstrated satisfactory performance in the cathode.

## 2-2) 電極触媒の開発: アノード触媒

In-situ electrochemical cell



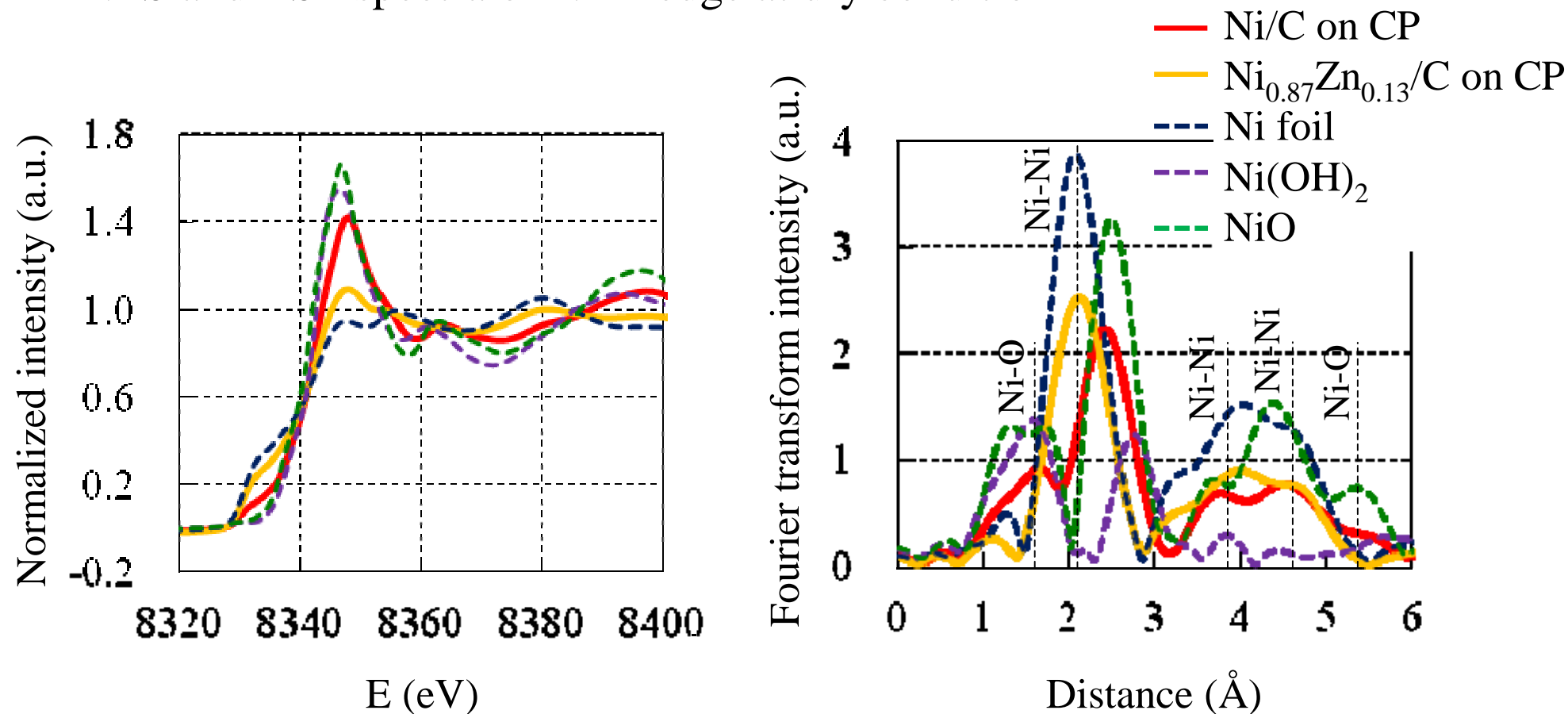
Joint research



Dependence on potential of catalyst is analyzed by in-situ XAFS

## 2-2) 電極触媒の開発; アノード触媒

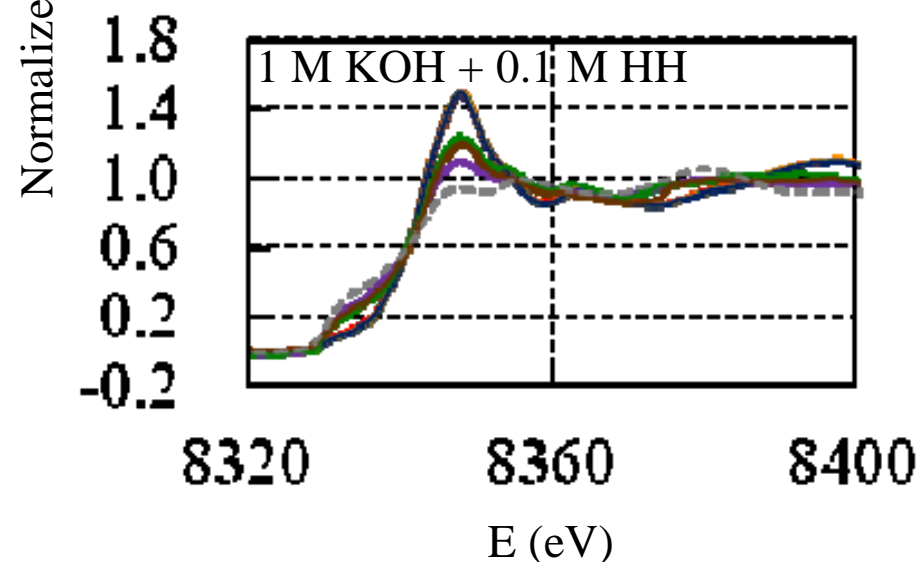
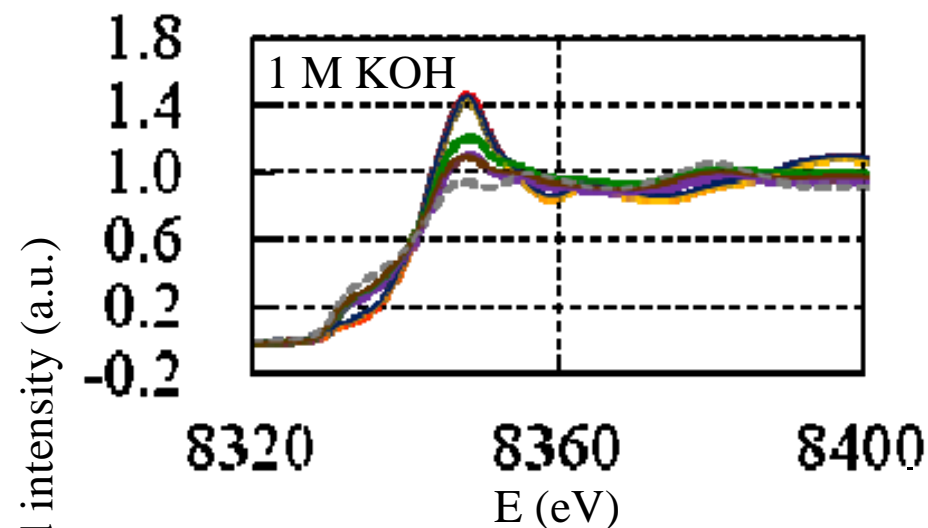
XANES and RSF spectra of Ni-K edge at dry condition



NiZn/CのNi-K端はNi/Cより金属的

## 2-2) 電極触媒の開発: アノード触媒

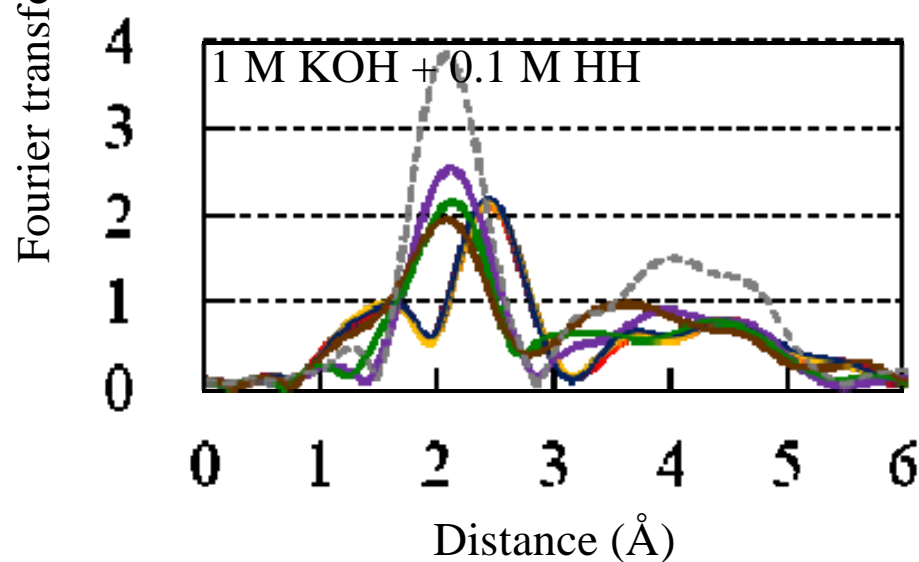
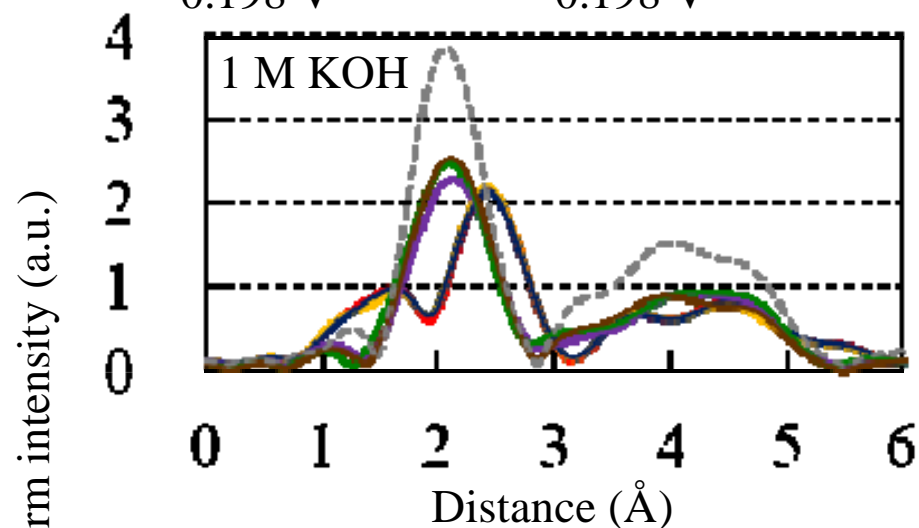
In-situ XAFS spectra



Ni/C  
— 0.252 V  
— 0.002 V  
— -0.198 V

Ni<sub>0.87</sub>Zn<sub>0.13</sub>/C  
— 0.252 V  
— 0.002 V  
— -0.198 V

--- Ni foil



ドライ状態の構造を反応中も維持している

### 3. 結論

1. 水加ヒドラジンを燃料とした燃料電池自動車の走行試験を実施。まだまだ、スタートラインに立ったばかり。
2. 放射光解析により触媒の活性種や反応メカニズムについて知見を得ることができた。今後は得られた知見を材料設計へフィードバックし、さらなる性能向上を目指す。



燃料電池開発には多くの知見、経験、技術が必要。どれだけ多くの協力を得られるかがポイント。



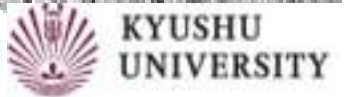
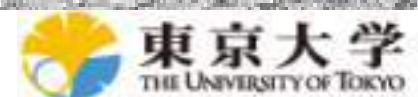
# "CAFE"

## Creation of Anion Fuel-cell for the Earth

Many laboratories of universities, public research institutes, and private enterprises in and outside Japan are taking part in this CAFE project.

Please join our "CAFE" Project!

We appreciate if you visit to Daihatsu for technical discussion!!





# Acknowledgement

Thank you for your attention.

講演依頼いただきましたJASRI本間様へ  
深く感謝申し上げます。

実験でご指導いただきましたBL担当者殿へ感謝申し上げます。

BL14-B1 ; 斎藤様、米田様、松村様

BL14-B2 ; 本間様、高垣様、平山様

BL27SU ; 為則様、室様

BL46XU ; 小金澤様、佐藤様、崔様

BL47XU ; 上杉様、池永様、青山様