

関西学院大学 理工学研究科
博士論文

水加ヒドラジンを液体燃料として活用する
アニオン形燃料電池自動車用ヒドラジン酸化触媒の開発

ダイハツ工業株式会社
技術開発センター 先行技術開発室
坂本 友和

2016年12月

審査委員会

主査	関西学院大学	理工学部	水木 純一郎	教授
副査	関西学院大学	理工学部	橋本 秀樹	教授
副査	関西学院大学	理工学部	田中 裕久	教授
副査	産業技術総合研究所		山崎 眞一	主任研究員

概要

水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池では非貴金属触媒を利用できることや、燃料の貯蔵、運搬、充填に特別なインフラ整備が不要であることなどから、次世代のパワーデバイスとして低炭素社会の実現に貢献し得る技術として期待されている。一方で、世の中に提案するためには燃料電池の出力、耐久性に加え排出ガスの問題など、解決すべき問題がある。本研究では水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池用ヒドラジン酸化触媒の活性と耐久性の両立、さらには選択性の向上を目指した触媒設計について議論する。また、その場可視化観察手法を用いて燃料電池の出力と耐久性を両立させるための大きな課題を整理し、問題点を“見える化”した。その問題に対して新しいアプローチで対策を講じて、アニオン形燃料電池の出力と耐久性を両立できる革新的なアニオン形燃料電池の開発に関しても論じ、次世代パワーデバイスの可能性にも言及する。本論文で紹介する研究、及び結果は、下記 5 項目である。

1. コンビナトリアルケミストリーを活用した燃料電池用固体触媒の迅速探索手法の構築
2. その場 XAFS 手法と第一原理計算を用いた触媒表面におけるヒドラジン酸化反応メカニズムの解明
3. 酸素欠損を取り入れた Ni 酸化物触媒によるヒドラジン酸化に対する活性と耐久性の両立と選択性の向上
4. 軟 X 線ラジオグラフィーを用いたアニオン形燃料電池セル内の物質輸送その場可視化手法の確立とセル性能低下要因の解明
5. 革新的アニオン形燃料電池による出力と耐久性の両立に関するブレイクスルー

コンビナトリアルケミストリーでの触媒迅速探索手法の確立は、燃料電池用固体触媒の合成から評価までを迅速に実施し、多元系触媒における活性マッピング作成を可能とした。また、得られた触媒の構造解析を実施し、触媒最表面構造と触媒活性との相関に関する重要な知見を得た。ヒドラジン酸化反応メカニズムを解明するため、発電状態の触媒の電子状態と局所構造をその場で解析する XAFS 手法を確立し、第一原理計算と合わせて考察することで反応メカニズムを提案した。Ni 系触媒の活性と耐久性の両立と選択性の向上を実現するため酸素欠損を取り入れた Ni 酸化物系触媒を検討し、ヒドラジン酸化触媒としてバランスの取れた触媒設計を実現した。

水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池の出力と耐久性を両立するため、セル性能の低下要因を解明できる、軟 X 線ラジオグラフィーを用いたその場可視化手法を確立し、燃料透過現象とセル性能低下との関係に関する知見を得た。その上でアニオン形燃料電池の出力と耐久性を両立する革新的な燃料電池を提案し、次世代パワーデバイス技術の可能性を示したことは非常に重要なブレイクスルーである。

目次

第一章 序論	1
1.1 自動車と地球環境問題	1
1.2 多様なエネルギーキャリアによって拓がる燃料電池技術	2
1.3 水素キャリアとしての水加ヒドラジンの可能性	3
1.4 ヒドラジン酸化触媒とアニオン形燃料電池の課題	5
1.5 本研究の目的と研究方針	8
1.6 本論文の構成	9
第二章 コンビナトリアルケミストリーを用いた多元系触媒の開発	11
2.1 緒言	11
2.1.1 Ni系ヒドラジン酸化触媒の先行研究と課題	11
2.2 実験方法	12
2.2.1 コンビナトリアル電気化学評価装置	12
2.2.2 触媒合成と評価用触媒インクの調製	13
2.2.3 触媒の構造解析	14
2.3 実験結果と考察	14
2.3.1 電気化学的ヒドラジン酸化に対する触媒活性マッピング	14
2.3.2 Ni-La系触媒の活性向上要因の高度解析	16
2.4 結言	21
第三章 X線吸収微細構造を用いた電極触媒のその場解析手法	24
6.1 緒言	24
6.1.1 X線吸収微細構造を用いた電極触媒のその場解析の先行研究	24
6.2 実験方法	24
6.2.1 触媒の合成手法	24
6.2.2 燃料電池の構成と発電条件	25
6.2.3 触媒の構造解析	25
6.2.4 X線吸収微細構造を用いた電極触媒のその場解析手法	26
6.3 実験結果と考察	26
6.3.1 燃料電池の発電特性とアンモニア排出	26
6.3.2 触媒の構造解析	27
6.3.3 X線吸収微細構造によるその場解析	30
6.4 結言	33

第四章	NiO 表面のヒドラジン酸化反応メカニズムの解析	35
4.1	緒言	35
4.1.1	固体触媒表面でのヒドラジン酸化反応	35
4.2	実験方法と理論計算方法	35
4.2.1	触媒の合成手法	35
4.2.2	触媒の構造解析	36
4.2.3	X線吸収微細構造を用いた電極触媒のその場解析手法	36
4.2.4	第一原理計算による電子状態の評価方法	36
4.3	結果と考察	37
4.3.1	触媒の構造解析	37
4.3.2	X線吸収微細構造を用いた Ni K 端のその場解析	41
4.3.3	第一原理計算を用いた Ni 活性サイトの電子状態の解析	44
4.3.4	NiO 表面上でのヒドラジン酸化反応メカニズム	47
4.4	結言	47
第五章	NiO/Nb₂O₅ 系の触媒特性と構造解析	49
5.1	緒言	49
5.1.1	Ni 系触媒の課題	49
5.2	実験方法と理論計算方法	49
5.2.1	触媒の合成手法	49
5.2.2	触媒活性, 耐久性, 選択性の評価手法	49
5.2.3	第一原理計算による触媒選択性の評価方法	51
5.2.4	触媒の構造解析手法	51
5.3	結果と考察	51
5.3.1	Nb ₂ O ₅ が与える触媒活性, 耐久性, 選択性への影響	51
5.3.2	第一原理計算を用いたアンモニア生成要因の解析	54
5.3.3	触媒の構造解析	55
5.4	結言	58
第六章	軟 X 線ラジオグラフィーを用いたその場可視化技術の構築	60
6.1	緒言	60
6.1.1	燃料電池内部の物質輸送可視化技術の先行研究と本研究のアプローチ	60
6.2	実験方法	61
6.2.1	面方向, 断面方向可視化セルの設計	61
6.2.2	軟 X 線ラジオグラフィーの観察条件の設定	62
6.2.3	燃料電池の構成と発電条件	63

6.3	実験結果と考察	63
6.3.1	面方向セルを用いた観察	63
6.3.2	断面方向セルを用いた観察	68
6.4	結言	72
第七章 燃料透過のその場観察と発電特性への影響解析		75
7.1	緒言	75
7.1.1	液体燃料電池の本質的な課題	75
7.2	実験方法	75
7.2.1	面方向, 断面方向可視化セルの改良と設計変更	75
7.2.2	軟 X 線ラジオグラフィーの観察条件の設定	78
7.2.3	燃料電池の構成と発電条件	79
7.3	実験結果と考察	79
7.3.1	燃料透過が発電性能に与える影響	79
7.4	結言	82
第八章 出力と耐久性を両立する新しい発想のアニオン形燃料電池		85
8.1	緒言	85
8.1.1	アニオン形燃料電池の課題と水素キャリア多段階反応燃料電池	85
8.2	実験方法	87
8.2.1	燃料電池の構成	87
8.3	実験結果と考察	88
8.3.1	水素を燃料とするアニオン形燃料電池の耐久特性	88
8.3.2	従来技術と新技術との耐久特性の比較	89
8.3.3	ナフィオン膜を用いた水素キャリア燃料電池の発電特性	90
8.3.4	ナフィオン膜を用いた水素キャリア燃料電池の耐久特性	93
8.3.5	水素キャリア多段階反応燃料電池の出力向上の検討	95
8.4	結言	97
第九章 まとめ		99
9.1	ヒドラジン酸化反応に対する触媒特性と電子論	99
9.2	水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池の課題	100
9.3	水素キャリア多段階反応燃料電池の可能性	101
謝辞		103
発表論文 (主著, 査読有り)		104

発表論文（共著，査読有り）	106
発表論文（査読無し論文，総説）	107
出版本	108
学会発表	109
表彰	111

第一章 序論

燃料電池自動車開発を進めるモチベーションとして、資源に頼らずゼロ CO₂ エミッションを達成することにより持続性のある社会を実現することがあげられる。また、運輸部門において次世代環境対策技術としての燃料電池自動車を考えると、コストと車両システムにおいてよりシンプルな姿で、身近に愛される燃料電池自動車の提案が求められる。そのため我々はエネルギー密度の高いヒドラジン-水和物（水加ヒドラジン、N₂H₄・H₂O）を液体燃料として活用し、電極触媒材料として貴重な貴金属資源を使わないアニオン形燃料電池自動車の開発に取り組んできた。

燃料電池の開発は材料開発、スタック設計、システム開発と多岐に渡るが、電極触媒、電解質膜などの材料開発は電池の出力と耐久性に大きく影響するため、燃料電池自動車の成立性に関わる重要な要素技術である。特に燃料極におけるヒドラジン酸化触媒の特性は燃料電池の出力、耐久性へ影響するだけでなく、排出ガス成分にも影響するため非常に重要な材料であると言える。

アニオン形燃料電池はセル内の環境がアルカリ性であるため腐蝕の環境がやや低減され、耐蝕性の低い Fe, Co, Ni などを触媒材料として使えることなど、元素選択性の幅が広がるのが特徴である。しかしながら、アニオン形燃料電池の耐久性は非常に低く、耐久性の向上は優先の高い開発項目である。

ここでは、燃料電池開発の位置付け、ヒドラジン酸化触媒とアニオン形燃料電池の課題を説明し、本研究の目的を概説したい。

1.1 自動車と地球環境問題

産業革命から現在にわたって、我々人類は地下資源を大量に消費し、同時に廃棄物を放出、蓄積することで発展し続けてきた。その背反として急速な資源の枯渇と CO₂ 排出が関係すると指摘されている地球温暖化などの環境問題を引き起こしている。こうした背景を踏まえ、物質循環と再生可能エネルギーの利用による持続可能社会の構築を目指した要素技術開発と、地球環境保全のための CO₂ 排出量の削減を目的とした世界規模の取り組みが進められている。

2015年12月にポーランドのワルシャワで開催された国連気候変動枠組条約第21回締結国際会議（COP21）では、日本政府は「CO₂排出量を2030年までに2013年比26%減」という目標を提出し、石炭火力発電などを減らすとともに省エネ製品の普及などを進めて実現していく方針を固めた。2014年度の運輸部門における二酸化炭素排出量を見ると日本全体排出量の17.2%にあたる2億1700万tを示しており、その内自動車からの排出量が85.7%を占め、その内の約30%が自家用乗用車から排出されている¹⁾。

これまでに運輸部門では主に内燃機関の開発、改良、革新を進めることで自動車の燃費効率を大きく向上させ、その時代の環境基準に適合する自動車の開発を進め、これからも

継続されることで将来的には環境への負荷が極限までに小さい自動車が開発されると期待される。近年、日本国内ではハイブリッド車やクリーンディーゼル車などの低燃費、低排出ガス車の人気が高まっている。特に、軽自動車の燃費競争は激化しており、高性能ガソリンエンジンを搭載した、JC08 モードで 35 km L⁻¹ を超える低燃費軽自動車に注目が集まり、世の中の環境問題への意識の高まりを感じることができる。先進的な次世代自動車としてはプラグインハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車などの開発が進められ、一般にも販売されている。特に燃料電池自動車 MIRAI の発売は、自動車のエネルギー源が今後、多様化していく大きな可能性を感じることに繋がった。こうした中長期を見据えた次世代技術の開発によって、ガソリン、軽油以外のエネルギーを利用する自動車が徐々にではあるが確実に増えていくと考えられる。このように運輸部門では内燃機関技術の更なる追求と多様な次世代技術の開発によって地球環境問題と向き合い、より効率の高いエネルギー消費と再生可能エネルギーの活用を手の内化するための技術開発がますます精力的に進められていくと考える。

1.2 多様なエネルギーキャリアによって拓がる燃料電池技術

日本政府は 2014 年 4 月に我が国のエネルギー政策の指針となる「エネルギー基本計画」を閣議決定した。基本的な方針は、①エネルギーの安定供給の確保、②環境への適合、③市場原理の活用である。大震災、原発事故を経験した日本において、再生可能エネルギーとして期待される水素をはじめとする多様なエネルギーの開発及び利用と、新パワーデバイスの技術開発の推進施策が明確に示された。

次世代のパワーデバイスとして期待される燃料電池を多用途に拓げていくには、燃料の多様化が重要である。メタノール、エタノール、ホウ化水素、ギ酸、2-プロパノール、ジメチルエーテル、アンモニア及びヒドラジンなどの液体燃料は水素を含む液体の化学物質であり、水素を電子のキャリアとするエネルギーと考えられる。液体燃料の利点は高いエネルギー密度だけでなく、エネルギー需給両側において取扱いが簡便となることがあげられる。液体燃料を想定した場合、これまでのガソリンスタンドと同等の簡易なインフラ整備で十分であり、エネルギー需給両側の地理的・時間的ギャップを埋めてエネルギーを濃縮・平準化でき、再生エネルギー適用範囲の拡大に貢献できる。

運輸部門における CO₂ 排出量削減に対する一番の課題は、個々の自動車が空間的に分散した場所にて CO₂ を撒き散らすため、CO₂ 回収貯留技術 (Carbon Capture and Storage : CCS) による固定化が望めないことにあると考える。非炭素系の燃料を用いて CO₂ を全く排出しない燃料電池自動車を実現し、CO₂ 排出を燃料製造工場側に集中できれば対策の幅が拓がる。

このような背景から低炭素社会の構築を目指した水素関連技術の開発が進められ、水素社会の一端を担う水素燃料電池自動車の開発が活発化している。同時に水素燃料電池自動車の導入を円滑に進めるため水素供給ステーションの整備が都心部を中心に進められてい

る。一方で新しいエネルギーインフラ設備がほとんど行き渡らない地域も存在することは現実として存在し、そのような地方の地域においても水素社会を拡げて行く為には、液体燃料を活用したエネルギーデバイスの提案が期待される。上述のように液体燃料であれば運搬、貯蔵、供給について、これまでのガソリンと同等の技術、手段で十分対応できると考える。地域の方々によって求められるエネルギーとパワーデバイスを提案し、多様な技術で低炭素社会への貢献を目指すことが重要と考える。

1.3 水素キャリアとしての水加ヒドラジンの可能性

燃料電池自動車用の液体燃料を選定するとき、物理的な特性と特徴に加えて、その燃料の人体や生命・自然界への安全性、毒性を把握し、社会受容性を評価すること、および安全に扱うための基準作りが重要である。水加ヒドラジンの化学式は $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ でありカーボンフリーな液体燃料であるため発電後の排気ガス中に CO_2 は含まれない。水加ヒドラジンはアンモニアを酸化することで合成され、国内では年間 2 万 t が流通し、ボイラー内の脱酸素剤や金属表面の還元剤として使用されている。100%濃度の水加ヒドラジンにおける引火点は常圧下で 74°C であるが、常圧における燃焼中の様子はアルコールランプが燃えている様子と似ており、適量の水で消火することができる。また、濃度を 60%以下まで希釈すると常圧条件では引火せず、液体燃料の中でも引火性、爆発性の低い物質と言える。また、工業的な流通において、水加ヒドラジンの保管、運搬にはポリエチレンタンクが使用される。生産工場の管理ヤードではポリエチレンタンクに密閉された水加ヒドラジンが保管され、夏場 40°C 近くに外気が上昇しても、タンク内のヒドラジンが揮発し、タンク内の圧力が上昇するなどの問題はほとんど発生しない。混同して記憶されることが多いが、無水ヒドラジン (N_2H_4) はロケット用の液体燃料としてよく知られており、引火点 38°C で爆発性が極めて高く、水加ヒドラジンとは大きく異なる特性を持っていることを念のため記載しておく。

水加ヒドラジンが人体へ与える発がんリスクについて、国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer : IARC) から発行されている報告書によると危険度はガソリンと同等の「グループ 2B」と指定されている。グループ 2B とは「ヒトに対する発がん性の可能性がある (The agent (mixture) is possibly carcinogenic to humans.)」という区分であり、明確に人体に対する発がん性が確認されているわけではない。更に水加ヒドラジンを製造する工場働く従業員を対象にした、がん発生率調査では一般人と同等であることが確認されている^{2,3)}。したがって水加ヒドラジンは電気化学的特性、安全性、毒性の面から燃料電池用の燃料として有望と考えられるが、安全性確保や、人と環境への曝露・漏洩を防ぐための技術開発が必要である。

Table 1.1 に Qian ら⁴⁾が報告した燃料のエネルギー比較を一部抜粋、改定、追記した熱力学的特性を示す。各種燃料の中で水加ヒドラジンは $\Delta G^\circ/\Delta H^\circ$ が 1 に近く、かつ酸素との反応による理論起電圧が 1.56 V と高く、電極触媒にて効率良くポテンシャルを引き出せれ

ば燃料電池性能を飛躍的に向上させることができる。特に炭素を含まず、理想的な発電によって排出するのは無害な窒素と水のみという点は CO₂ 排出量削減に大きく寄与できると考えられる。また、常温常圧において液体として安定である点は自動車用の液体燃料として求められる特性の一つでもある。エネルギー密度は 3.24 kWhL⁻¹ であり、ガソリンの 9.6 kWhL⁻¹ やアルコール系燃料と比較すると劣るが、水素やリチウムイオン電池(約 0.6 kWhL⁻¹)と比較する十分に高く^{5, 6)}、軽自動車へのシステム搭載を考えるとエネルギー密度の高い液体燃料である水加ヒドラジンは有望であると考え。そのため燃料電池の液体燃料として水加ヒドラジンのエネルギーポテンシャルを電極触媒にて最大限引き出すことができれば、水素社会に貢献できる一つの技術として世の中に提案できる可能性があると考え。

Table 1.1 各種燃料の熱力学的特性 ($-\Delta H$: エンタルピー, $-\Delta G$: ギブスの自由エネルギー, ϵ : 理論変換効率, E^0 : 起電圧, $E. D.$: エネルギー密度)

Fuel	Reaction	$-\Delta H$ [kJmol ⁻¹]	$-\Delta G$ [kJmol ⁻¹]	ϵ [%]	E^0 [V]	$E. D.$ [kWhL ⁻¹]	Remarks
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + (3/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	726	702	96.7	1.21	4.82	25°C/1 atm
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1367	1325	96.9	1.15	6.28	25°C/1 atm
Borohydride	$\text{BH}_4^-(\text{aq}) + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{BO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	357.8	325.6	91.0	1.64	7.31	25°C/1 atm
Formic acid	$\text{HCOOH}_{(l)} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	254.3	270	106.2	1.40	1.75	25°C/1 atm 88 wt.%
2-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{(l)} + (9/2)\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	2005.6	1948	97.1	1.12	7.08	25°C/1 atm
Dimethyl ether	$(\text{CH}_3)_2\text{O}_{(g)} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1460.3	1387.2	95.0	1.20	5.61	25°C/1 atm
Ammonia	$\text{NH}_3(\text{g}) + (3/4)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow (3/2)\text{H}_2\text{O}_{(l)} + (1/2)\text{N}_2(\text{g})$	383	339	89	1.17	3.3	25°C/11 atm
Hydrogen	$\text{H}_2(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	285.8	237.1	83.0	1.23	0.18	25°C/68 atm
Anhydrous hydrazine	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	622.2	623.4	100.2	1.61	5.40	25°C/1 atm
Hydrazine hydrate	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	606	602	99	1.56	3.24	25°C/1 atm

我々はその可能性を追い求め、水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池自動車の開発を進めてきた。独自の材料設計、評価、解析を進め、アニオン形燃料電池スタックを開発し、開発スタックを搭載した車両は走行性能を確認し、2013年の東京モーターショーでは SPring-8 キャンパス内にて走行試験の様子を放映した。Fig. 1.1 はそのときの走行の様子を示す写真である。車両のデザインコンセプトは「Box on Box」であり、スタックを含む燃料電池システムはすべてアンダーボックスに搭載され、アッパーボ

ックスの設計に自由度を与えるものである。また、東京モーターショーでは同時に固定型燃料電池や可搬型燃料電池に関する技術展示を行い、家庭用電源、非常用電源、レジャー用電源などへの応用可能性も訴求した。このようにエネルギー密度の高い液体燃料を用いた燃料電池自動車を走行できることを証明し、燃料電池自動車技術以外への拡がりも提案できたと考えるが、一方で燃料電池自動車の開発としてはスタートラインに立ったばかりでもある。



Fig. 1.1 SPring-8にて走行する水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池自動車

1.4 ヒドラジン酸化触媒とアニオン形燃料電池の課題

Fig. 1.2 に水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池の構成を示す。主な特徴は上述している水加ヒドラジンをアノード側液体燃料として使用していることと、電極触媒に非白金系の触媒を使用していることである。従来のプロトン交換膜を使用した固体高分子形燃料電池では、セル内の環境が強い酸性となるため耐腐蝕性が高い白金や白金合金などが使用されていたが、電解質膜としてアニオン交換膜を使用することでセル内の腐蝕環境をマイルドなアルカリ環境にでき、非白金系の触媒を幅広く選択できるようになった。

Fig. 1.3 にアノード触媒としてニッケルとコバルトを使用したときのアニオン形燃料電池の発電特性を示し、比較として白金使用時の発電特性を示す。カソード触媒には Co-PPY（コバルト-ポリピロール）を使用した。セル温度は 80 °C に設定し、このときの酸化剤は純酸素を用いた。遷移金属であるニッケルやコバルトが白金触媒より優れた発電特性を示

すことが確認でき、水加ヒドラジン酸化触媒としての遷移金属は貴金属触媒の代替触媒ではなく、むしろ積極的に使用したい元素であることがわかる。ただし、白金の開放電圧は遷移金属より高く、低電流領域において効率的に水加ヒドラジンを酸化していることが示唆された。

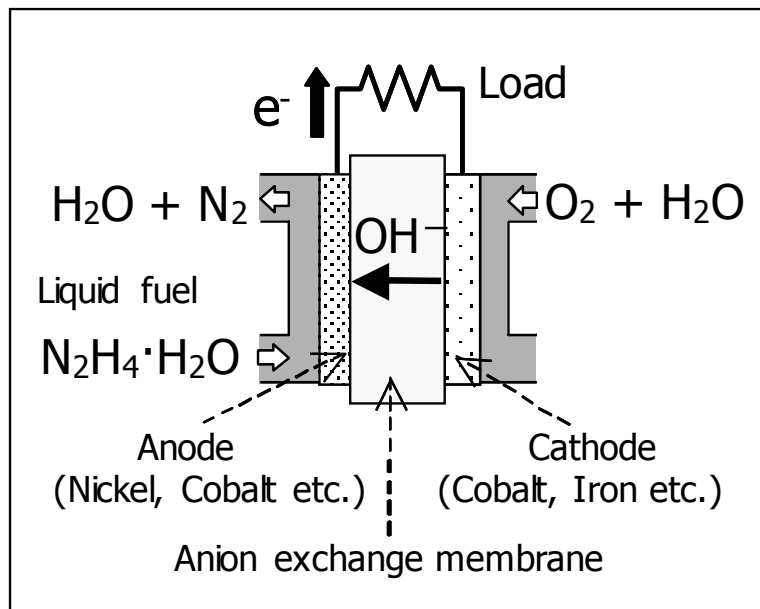


Fig.1.2 水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池の構成

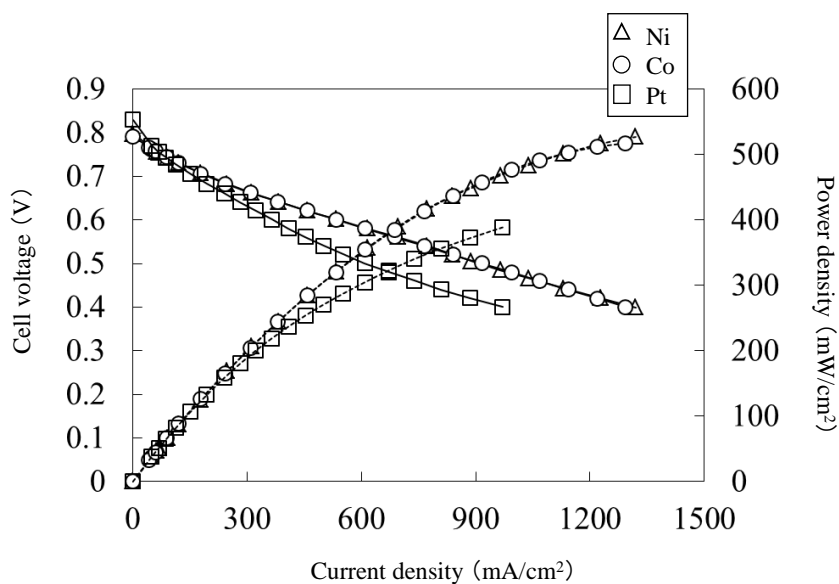
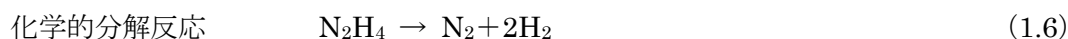
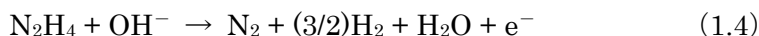
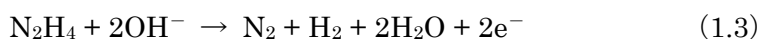
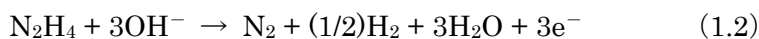
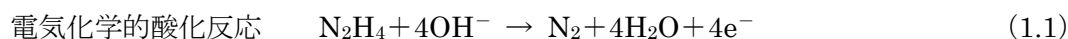


Fig. 1.3 水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池の発電特性

理想的なアノード酸化反応は式 (1.1) で示される 4 電子の電気化学反応であるが、触媒の反応選択性が低い場合、式 (1.2) から (1.7) で示される反応によって水素やアンモニアが生成される。特にアンモニアはそのまま排気することができないため処理システムが必要となり、循環系燃料供給システムの問題として顕在化する。そのため、水加ヒドラジン酸化反応におけるニッケルとコバルトの反応選択性を比較するために、開放電圧における排出燃料中のアンモニア濃度をイオンクロマトグラフィーで測定した。ニッケルでは 33 ppm であるのに対して、コバルトでは 1193 ppm と 2 桁高く、選択性においてニッケルの優位性が示された。なお、アンモニア生成量と電流密度の変化とは相関が見られなかったことからアンモニア生成は電気化学反応でなく、(1.7) 式に示す化学的な分解反応であると考えられる⁷⁾。



アノード触媒としてのニッケルは燃料電池出力と反応選択性の両面から有望な材料であると考えられるが、燃料電池自動車を見据えた場合、まだまだ出力密度が低く、反応選択性も循環式の燃料供給システムである以上、更なる向上が必要である。これらの課題には運転条件の最適化と合わせてヒドラジン酸化触媒の設計改良による根本的な解決を目指す必要がある。環境が酸性という条件の違いはあるため一概に比較はできないが、ヒドラジン酸化触媒として Pt, Pd, Ru, Rh などの貴金属触媒の選択性も議論されてきたが、貴金属を用いてもアンモニア排出の問題は解決できていない⁸⁾。

一方、アニオン形燃料電池の課題は低い耐久性にあると考える。近年、アニオン形燃料電池の出力特性は飛躍的に改善され、学会などでも“初期の”最大出力密度が 500 mW cm⁻² を超える出力密度も報告されている⁹⁻¹¹⁾。しかしながら、アニオン形燃料電池の出力と耐久性を同時に議論しているグループは非常に少なく、上述で報告されている出力密度も長時間維持されるか否かについて明確には議論されていない。アニオン形燃料電池の耐久性について、連続発電時間が 500 時間程度の耐久性は議論されてきたが¹¹⁻¹⁴⁾、すでに市販されているプロトン形燃料電池と比較すると、1/10 以下である。アニオン形燃料電池の開発では出力と耐久性の両立が最大の課題である。特に耐久性は大きな問題であり、耐久性の低いパワーデバイスでは世の中に普及することは考えられない。水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池においても同じ問題が存在する。Yin らは燃料極に Ni-Zr 系触媒を用い

て水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池の出力特性を報告したが、空気極に Pt 触媒を用いても約 100 mW cm^{-2} と非常に低い出力密度である¹⁶⁾。Filanovsky らは燃料極に Ni-Cu 系触媒、空気極に Co ポルフィリン触媒を用いて出力密度 10 mW cm^{-2} 、連続発電時間 2000 時間を報告したが、電圧の安定性は非常に低く、耐久性という意味で方向性を見出せたとはいえない¹⁷⁾。また、これまでに燃料極の反応メカニズムについての報告例は少なく、電極表面におけるヒドラジン酸化反応に関する知見の積み上げができていない。水加ヒドラジンを燃料として用いる次世代のパワーデバイスを作り上げるためには、出力と耐久性の両立に加え、燃料極の反応メカニズムを解明し触媒選択性を向上することが早期に必要なことである。

1.5 本研究の目的と研究方針

以上のように、水素をキャリアとする液体の水加ヒドラジンのポテンシャルは高く、水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池では非貴金属触媒を利用できることや、燃料の貯蔵や運搬に特別なインフラが不要である利点など、次世代のパワーデバイスとして低炭素社会の実現に貢献し得る一つの可能性あるパワーデバイス技術として期待される。しかしながら世の中に提案するためには燃料電池の出力、耐久性に加え排出ガスの問題など、解決すべき課題がある。これらの課題に対して特にヒドラジンを酸化し電子を取り出す、ヒドラジン酸化触媒の影響は大きく、現状の材料では十分に水加ヒドラジンのポテンシャルを引き出せていないと考える。また、燃料電池自動車を想定すると、燃料系は循環しており、副反応で生じるアンモニアに対して触媒選択性の向上による生成量の低減が必要である。そこで本研究ではアニオン形燃料電池自動車用ヒドラジン酸化触媒の触媒特性向上と、高度解析を活用したサイエンスに基づく触媒設計を行い、上述の課題を改善し革新的な触媒を設計することを目的とした。更にアニオン形燃料電池を構成したときに電極触媒の特性を十分に引き出し、燃料電池そのものの出力特性、耐久性を向上するため、電極触媒、電解質膜からなる膜-電極接合体 (Membrane electrode assembly: MEA) の設計指針を提案することも本研究の大きな目的である。研究は以下の方針に基づき実施した。

研究の第一ステップは広く知られている Ni メタル系ヒドラジン酸化触媒の活性向上の検討と背反の確認を実施する。次にヒドラジン酸化反応メカニズムの解析を進め、電子論に基づく Ni 系触媒の設計を進める。開発した触媒を活用して、水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池として出力と耐久性を両立させるために、燃料電池の問題点をその場可視化観察技術を用いて洗い出し、対策を検討する。最後に、これまでの考え方にはない革新的な燃料電池の開発について議論する。

1.6 本論文の構成

本論文は以下のような構成とした。第二章では、触媒探索を迅速に実施できるコンビナトリアルケミストリーを構築し、多元系 Ni 触媒の探索を広く進めた。活性マッピングを習

得することで金属 Ni 系触媒の特性について、傾向を大きく捕らえて研究の方向性を確認した。第三章では、ヒドラジン酸化反応メカニズムを理解するため、放射光解析の代表として知られる X 線吸収微細構造 (XAFS ; X-ray absorption fine structure) を用いて、ヒドラジン酸化反応状態における触媒の電子状態と局所構造をその場解析できる手法を構築した。第四章では、構築したその場 XAFS 手法と第一原理計算を用いて Ni 酸化物触媒表面でのヒドラジン酸化反応メカニズムを解析し、素反応を提案した。第五章では、反応メカニズム解析で得られた知見より、Ni 酸化物触媒の活性、耐久性、選択性を向上できる電子論に基づいた触媒設計を検討した。第六章では、燃料電池発電において触媒の利用率を向上し、発電特性を向上するため、燃料電池発電状態におけるセル内部の物質輸送現象のその場可視化手法を確立した。特にアノード側における電池内部のマイクロ領域における物質輸送の動的可視化を実施。第七章では、カソード側の可視化を展開し、発電状態における燃料電池内部の状態を観察して、発電性能の低下要因と可視化像との相関を確認した上で、発電特性の問題点を“見える化”した。第八章では、可視化観察で見える化した問題点に対して、アニオン形燃料電池の出力と耐久性を両立するための対策案を検討し、革新的なアニオン形燃料電池の材料、部品の設計指針を提案して、既存のアニオン形燃料電池からの技術的進化を明確にして、水素社会に貢献し得る燃料電池システムを提案し、次世代パワーデバイス技術としての可能性を議論した。第九章では、触媒開発、可視化観察、新しい発想の燃料電池技術についてまとめ、研究の総括をした。

参考文献

- 1) 環境省 HP, http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/2014_kakuho.pdf
- 2) Environmental Health Criteria, Vol. 68, IPCS, (1987).
- 3) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 4 (1974).
- 4) W. Qian, D.P. Wilkinson, J. Shen, H. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources* 154 (2006) 202-213.
- 5) 小林弘典, 自動車技術, 70 (2016) 46-52.
- 6) 吉野彰, 自動車技術, 71 (2017) 42-46.
- 7) K. Asazawa, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Fujikawa, H. Tanaka, K. Oguro, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) B509-B512.
- 8) K. Yamada, K. Yasuda, H. Tanaka, Y. Miyazaki, T. Kobayashi, *J. Power Sources* 122 (2003) 132-137.
- 9) R. B. Kaspar, M. P. Letterio, J. A. Wittkopf, K. Gong, S. Gu, Y. Yan, *J. Electrochem. Soc.*, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F483.
- 10) J. Pan, C. Chen, Y. Li, L. Wang, L. Tan, G. Li, X. Tang, L. Xiao, J. Lu, L. Zhuang, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 354-360.
- 11) H. A. Miller, A. Lavacchi, F. Vizza, M. Marelli, F. D. Benedetto, F. D'Acapito, Y. Paska, M. Page, D. R. Dekel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 6004-6007.
- 12) X. Wang, E. H. Yu, J. Horsfall, K. Scott, *Fuel cells*, 13 (2013) 817-821.
- 13) K. Scotta, E. Yua, G. Vlachogiannopoulou, M. Shivarea, N. Duteanu, *J. Power Sources* 175 (2008) 452-457.
- 14) Y. Zhao, H. Yu, D. Yang, J. Li, Z. Shao, B. Yi, *J. Power Sources* 221 (2013) 247-251.
- 15) N. Li, Y. Leng, M. A. Hickner, C. Y. Wang, *JACS* 135 (2013) 10124-10133.
- 16) W. X. Yin, Z. P. Li, J. K. Zhu, H. Y. Qin, *J. Power Sources* 182 (2008) 520-523.
- 17) B. Filanovsky, E. Granot, I. Presman, I. Kuras, F. Patolsky, *J. Power Sources* 246 (2014) 423-429.

第二章 コンビナトリアルケミストリーを用いた多元系触媒の開発

2.1 緒言

2.1.1 Ni系ヒドラジン酸化触媒の先行研究と課題

ヒドラジン酸化触媒の研究の歴史は古く、1960年代から研究が開始され¹⁻³⁾、これまでにヒドラジン燃料電池用の酸化触媒として多くの努力が積み上げられてきた⁴⁻¹¹⁾。1972年に工業技術院大阪工業試験所（現・産業技術総合研究所 関西センター）、松下電器産業（現・パナソニック）、ダイハツ工業が協力して水加ヒドラジンを燃料とするアルカリ燃料電池自動車を開発し、Fig. 2.1に示す日本で最初の燃料電池自動車が誕生した。これまでに水加ヒドラジンを燃料として活用するアニオン形燃料電池において、ヒドラジン酸化触媒としてPtよりNi, Coが高い発電性能を示すことが知られている¹²⁾。近年の研究において特にNiのヒドラジン酸化活性を向上することを目的に様々な2元系Ni-M触媒が検討され、Ni-Zn^{13, 14)}、Ni-Co^{15, 16)}、Ni-Pd¹⁷⁾、Ni-Ag¹⁸⁾、Ni-Pt¹⁹⁾、Ni-Zr²⁰⁾、Ni-Fe²¹⁾などに関する電気化学的酸化活性が議論され、主にはNiと添加元素との合金化効果による触媒活性の向上が確認されている。



Fig. 2.1 水加ヒドラジンを燃料とするアルカリ燃料電池自動車

コンビナトリアルケミストリーは1990年代から材料や新薬の研究開発の分野において幅広く活用され、迅速評価、迅速探索による最適化技術として知られている。燃料電池用電極触媒の研究開発の分野においても、1998年ごろから注目され、電極触媒開発の加速化に寄与してきた²²⁻³⁰⁾。様々な手法開発が進められ、光学スクリーニング法^{22, 31)}、走査型電気化学顕微鏡法³²⁾、多チャンネルハーフセル³³⁻³⁵⁾、多チャンネル全電池などが報告されている³⁶⁾。

そこで既報の多元系触媒以外の多元系ヒドラジン酸化触媒を広く検討するため、コンビナトリアルケミストリーを用いた触媒の迅速探索方法を活用し、多元系触媒の元素組成比

率最適化を行った。広い組成で Ni と金属間化合物を形成する Ni-La 系において、ヒドラジン酸化活性の向上を確認し、活性向上の要因は高分解能透過電子顕微鏡 (High resolution transmission electron microscopy: HR-TEM), X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) などの高度解析にて、触媒最表面の結晶構造が Ni 活性サイトの電子状態を制御し、ヒドラジン酸化に対する活性を向上していることを明らかにしたので、それらの実験結果と考察について本章で報告する。

2.2 実験方法

2.2.1 コンビナトリアル電気化学評価装置

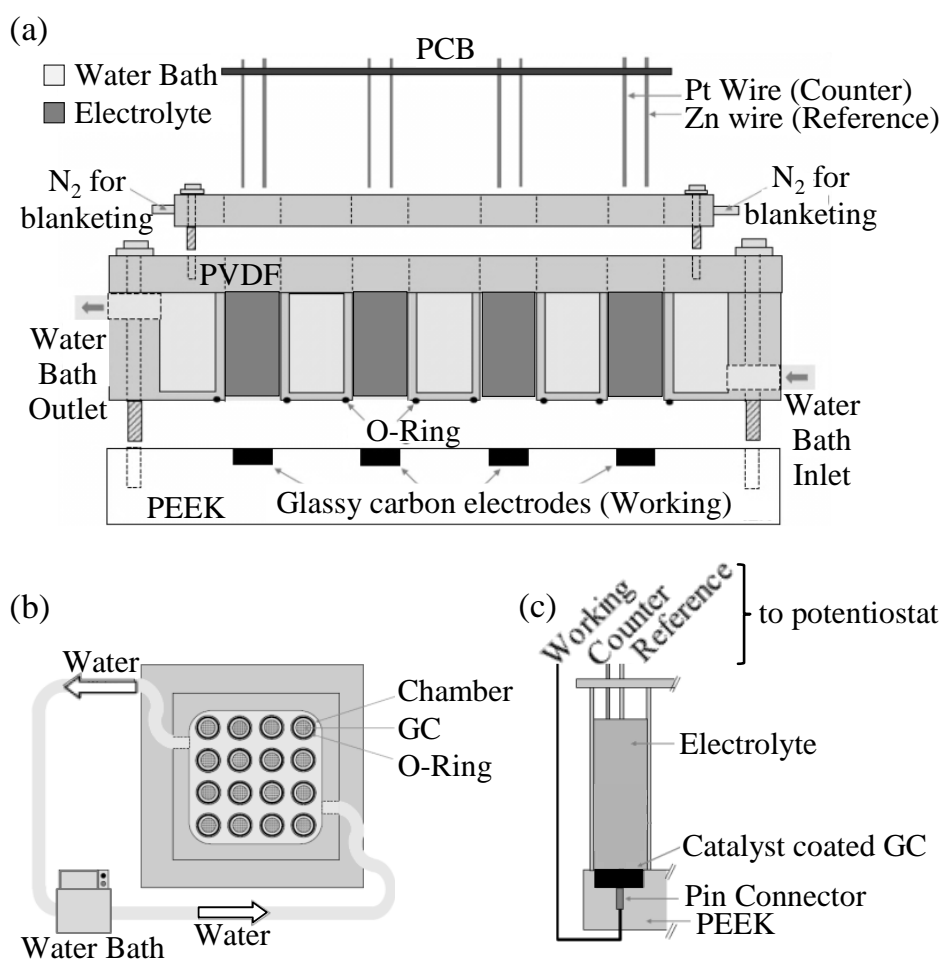


Fig. 2.2 温度可変 4×4 チャンネルコンビナトリアル電気化学評価装置

(a) 装置本体の断面図

(b) 装置本体の上から図

(c) 作用極, 参照極, 補助極の配置

Fig. 2.2 に設計，試作した触媒スクリーニング用の温度可変 4×4 チャンネルコンビナトリアル電気化学評価装置を示す．燃料電池の発電温度条件と同じ温度にて触媒の電気化学酸化活性を評価するため，セル温度はウォーターバスにて制御できる仕様となっている．装置の側面図を Fig. 2.2a に示す．電解液と接触する部分はポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride: PVDF) を機械加工して構成し，参照電極，補助電極はそれぞれ Zn/ZnO と Pt ワイヤーを使用した．16 チャンネル全ての電極は電子基盤と接続し，マルチチャンネルポテンシオスタット (Solartron Analytical, 1470E) によって電位制御し，作用極の電気化学活性を評価した．上蓋，PVDF チャンバー，電子基盤は簡単に取り外せるようにして，作用極のグラシーカーボン表面に触媒インクを滴下しやすく，清掃しやすいようにした設計した．触媒活性を評価するときは作用極表面をアルミナペーストで磨いた．グラシーカーボン作用極を固定するポリエーテルエーテルケトン (polyetheretherketone: PEEK) 製で構成された底の部分は電解液や循環水の漏れを防止するためオーリングにてシールした．電解液の溶存酸素などを除去する目的で，16 チャンネル全てに窒素バブリングできるように配管チューブを設置した．グラシーカーボン作用極の直径は 10 mm に設定し，金製のピンコネクターでマルチチャンネルポテンシオスタットと接続した．

2.2.2 触媒合成と評価用触媒インクの調製

カーボン担持 Ni ベース多元系触媒は真空凍結含浸法を用いて次のような手順で合成した．0.4 L の純水 (>18.2Mcm, Millipore Direct Q 3 UV Water Purification System, Millipore) に 0.5 g のカーボン粉末 (ライオン社, ECP-600JD) を分散させ，スラリーを調製．次いで，そのスラリーに金属硝酸塩 (キシダ化学社) を混入し，ホモジナイザーで 5 分間の超音波拡散を実施した．スラリーは液体窒素で凍結し，凍結したスラリーを真空凍結乾燥機 (Labconco, FreeZone) 内に投入．炉内の圧力は 0.055 mbar に制御し，炉内温度を -40°C から 40°C まで 4°C h⁻¹ の速度で昇温し，40°C で 20 時間保持して乾燥粉末を得た．得られた乾燥粉末をガスフロー焼成炉 (ラウンドサイエンス社) に投入し，2% H₂/Ar 雰囲気下で室温から 800°C まで 5°C min⁻¹ の速度で昇温し，800°C で 4 時間保持して，触媒を得た．

評価用触媒インクは次のような手順で調製した．3.2 mL の純水，600 μL の 2-プロパノール，184 μL の THF，160 μL の 2 wt. % アニオン形アイオノマー (トクヤマ社, AS4) からなる溶液に 4 mg の触媒を混ぜ，10 分間の超音波分散を実施して評価用触媒インクを得た．

2.2.3 触媒の構造解析

合成した触媒のバルク結晶構造は粉末 X 線回折 (X-ray diffraction: XRD, リガク社, RINT 2000) を用いて解析した．X 線元は Cu K α を用いて，電圧 40 kV，電流 450 mA で運転し，2 θ は 10° から 110° の範囲を 5° min⁻¹ の速度で測定した．XAFS 測定は SPring-8 の BL14-B2 で実施した．合成した触媒と窒化ホウ素を乳鉢で混合してペレットを作製し，室

温条件化にて透過法で測定した。透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy: TEM, 日立社, H-800) と HR-TEM (日立社, H-1250ST) は触媒粒子形状と最表面結晶構造の解析をする目的で使用した。それぞれ, 加速電圧は 200 kV, 1000 kV の条件にて運転した。触媒粒子の組成分析を実施するため, エネルギー分散型 X 線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX, KeveX, 550I) を加速電圧 200 kV で運転した。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 電気化学的ヒドラジン酸化に対する触媒活性マッピング

Ni をベースとする多元系ヒドラジン酸化触媒の探索を迅速に行うため, コンビナトリアルケミストリー手法を用いた触媒探索を実施した。Fig. 2.3 に 16 チャンネル電気化学測定装置で評価された 1 MKOH+1 M 水加ヒドラジン電解液中の Ni-La/C, Ni-Zn/C 触媒の 60 °C での LSV (Linear sweep voltammetry) プロファイルを示す。触媒によるヒドラジン酸化開始電位を確認するため, 酸化開始電位近傍のスペクトルを図中に拡大して示す。リファレンスとして評価された La/C, Zn/C の全てにおいてヒドラジン酸化活性は非常に低いことがわかる。Ni-La/C, Ni-Zn/C 触媒のヒドラジン酸化開始電位を Ni/C と比較すると, 特に Ni_{0.8}Zn_{0.2}/C, Ni_{0.9}La_{0.1}/C にて低電位側へシフトすることが確認され, Ni に対して少量の Zn や La を添加することで酸化活性が向上することが示唆された。

Fig. 2.4 に Ni-La-Zn 系触媒のヒドラジン酸化に対する各元素の組成比率の活性マッピングを示す。活性の指標は拡散項を無視できる酸化開始電位として, 白と黒のコントラストで表現した。Ni/C 触媒の酸化開始電位を基準 (白色) として, それより低電位側へシフトしている触媒, つまり Ni/C より活性向上している触媒は黒色のコントラストを入れて活性マッピングを作成した。Fig. 2.4 の活性マッピングより, 特に点線円で示されている範囲においてヒドラジン酸化活性の向上が見られ, 3 元系触媒において Ni_{0.8}Zn_{0.1}La_{0.1}/C が高活性を示すことが示唆された。

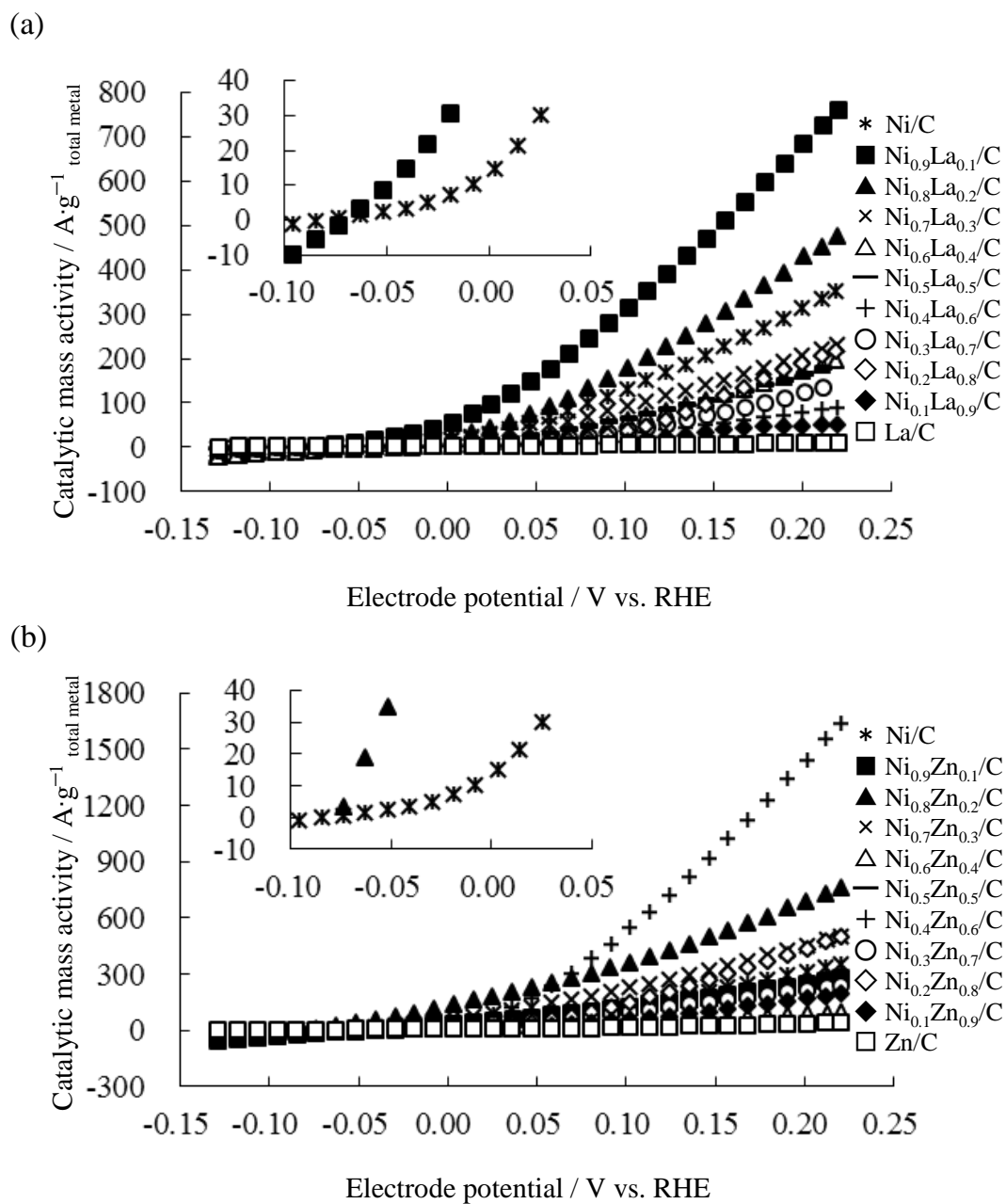


Fig. 2.3 ヒドラジン酸化活性を比較する LSV プロファイル

(a) NiLa 系触媒の LSV プロファイル

(b) NiZn 系触媒の LSV プロファイル

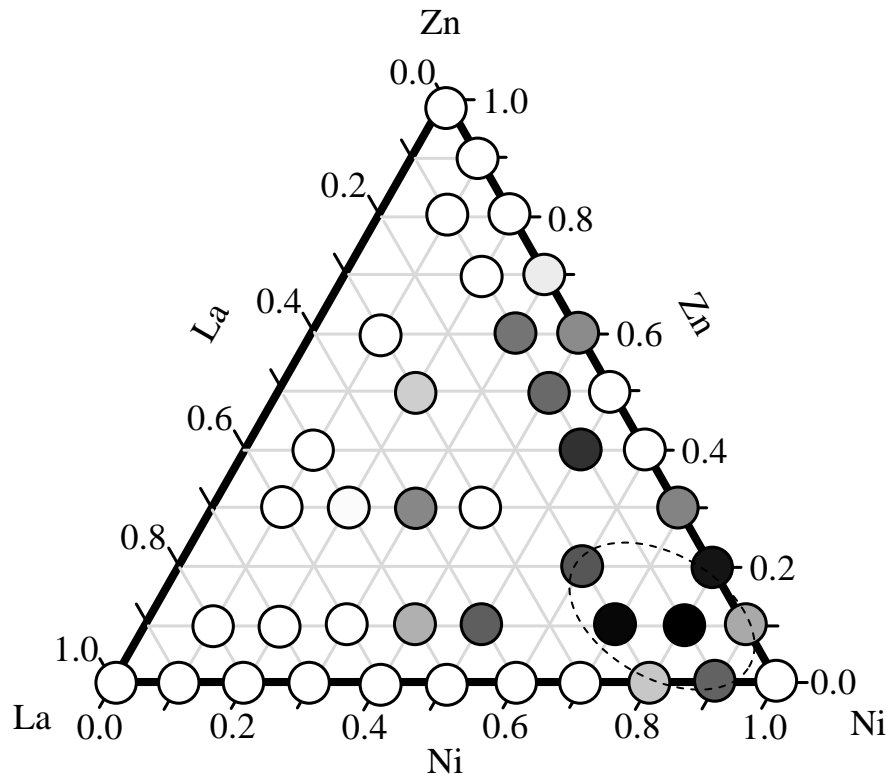


Fig. 2.4 ヒドラジン酸化に対する各元素の組成比率の活性マッピング

2.3.2 Ni-La 系触媒の活性向上要因の高度解析

Ni/C, Ni-La/C, La/C 触媒のバルク結晶構造を理解するため, XRD を用いた結晶構造解析を進めた. Fig. 2.5 に X 線回折の比較を示す. Ni/C, Ni-La/C 触媒の回折ピークは全て fcc Ni で帰属でき, 酸化物等のピークは確認されなかった. Ni/C における結晶子径を (111) 面からシェラーの式を用いて算出すると 21.6 nm であった. Ni-La/C において, そのメインピーク強度は La 添加率が増えるに従い低下しており, La の添加によって金属 Ni の粒子径が小さくなった, あるいは結晶性が低下した, あるいはその両方が進行していることが示唆された. 後の TEM 解析の結果でも触れるが, Ni-La/C と La/C において La 由来の回折ピークが観察できなかったのは, La 粒子が数ナノ程度の微粒子で, 且つ, 非晶質であるためであり, これが要因で XRD ではピークとして観察できなかったと考える.

Fig. 2.6 に Ni/C, Ni_{0.9}La_{0.1}/C, Ni_{0.6}La_{0.4}/C, La/C の TEM 像を示す. Fig. 2.6(a) より, Ni/C の粒子径は 20 nm から 30 nm であることがわかり, XRD による結晶子径の解析結果とほぼ一致することが確認できた. Fig. 2.6(d) より, La/C の粒子径は 5 nm から 10 nm であり, 担体カーボンとのコントラストも明確についていないことがわかる. これは La 元素からなる粒子が酸化あるいは炭化することで結晶性が低下していることが要因と考えられ, このことが原因となり XRD でのピーク確認ができなかったと考える. Fig. 2.6(e, f) より, Ni_{0.9}La_{0.1}/C 触媒には大きく分けて 2 つの粒子状態が存在し, 一つは比較的粒子径が 20 nm

程度と大きい粒子，二つ目は粒子径が 5 nm 程度と小さい粒子がある．それぞれの粒子の元素比率を TEM-EDX で分析し，結果を Table 2.1 にまとめた．Fig. 2.6(b, c)のように，広い視野で元素分析を実施すると，仕込み組成と一致する Ni と La の比率であることが確認できる．一方で粒子ごとの点分析では，Ni と La の比率が仕込み組成と乖離し，粒子径が 20 nm 程度の大きな粒子では Ni がリッチ，粒子径が 5 nm 程度の小さな粒子では La がリッチであることがわかった．La/C においてヒドラジン酸化活性はほとんど示さないことから，ヒドラジン酸化に活性を示すのは，粒子径が 20 nm 程度の Ni リッチな粒子であると考え，そのような粒子に的を絞って HR-TEM による最表面の構造解析を次に進めた．

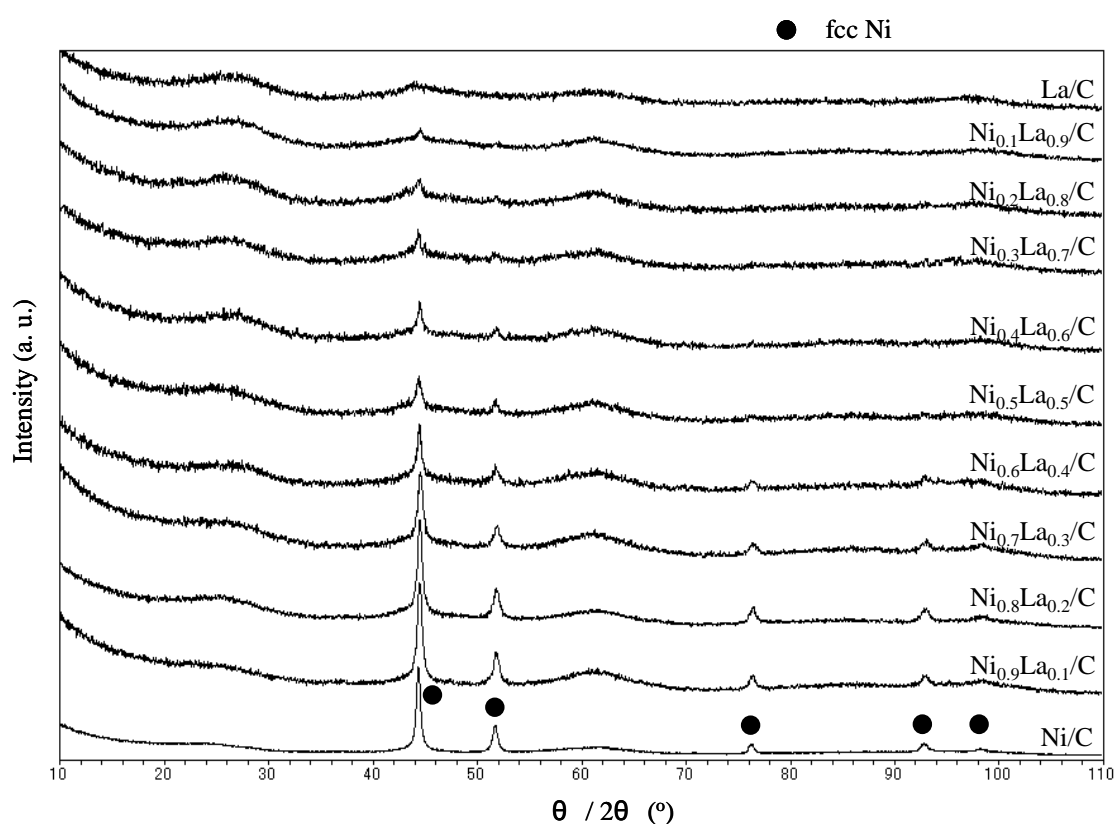


Fig. 2.5 X 線回折の比較 (ターゲット : Cu K α)

ヒドラジン酸化反応において高い活性を示した $\text{Ni}_{0.9}\text{La}_{0.1}/\text{C}$ と低い活性を示した $\text{Ni}_{0.4}\text{La}_{0.6}/\text{C}$ 触媒の最表面電子顕微鏡像を示し，点線部分の原子像をフーリエ変換 (FFT) した像を Fig. 2.7 に示す．粒子最表面と粒子内部において透過電子強度が異なるためコントラストがついていることがわかる．HR-TEM を用いた粒子内部の結晶構造解析では，バルク部分は fcc Ni であり XRD 解析結果と一致した．最表面の結晶構造を解析すると，高い活性を示した $\text{Ni}_{0.9}\text{La}_{0.1}/\text{C}$ 触媒においては LaNi_5 として，低い活性を示した $\text{Ni}_{0.4}\text{La}_{0.6}/\text{C}$ 触媒

においては LaNi としてそれぞれ帰属された. 両触媒ともに粒子の構造はコアシェル構造を取っており, 最表面の構造が触媒活性を左右することが示唆された. LaNi_5 は水素吸蔵合金としても知られていることからヒドラジンの N-H 結合を切る反応に関して活性を左右したのではないかと考えられる.

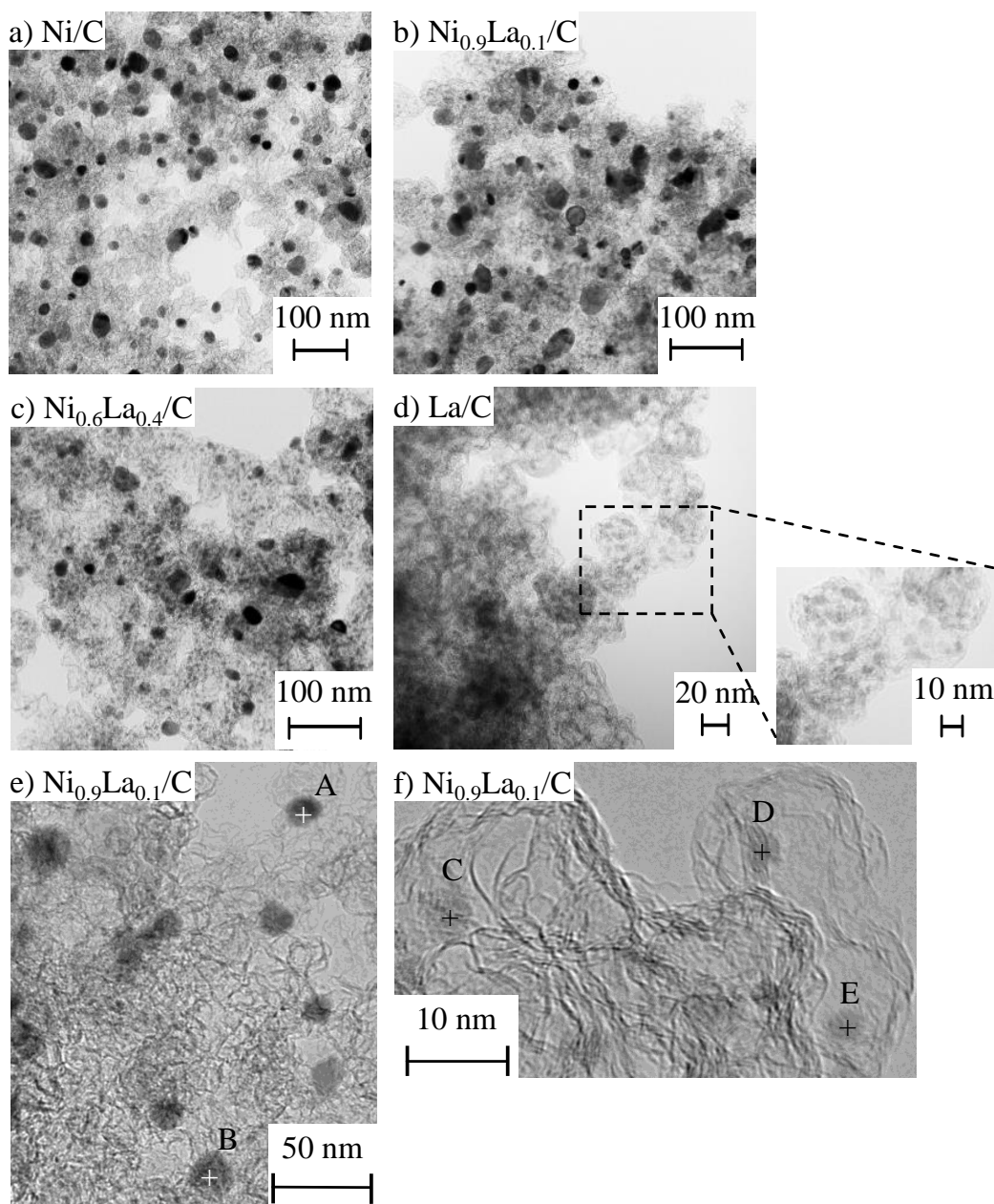


Fig. 2.6 透過電子顕微鏡像

Table 2.1 TEM-EDX による組成分析

View	Ni atomic %	La atomic %
Fig. 2.5b	90.0	10.0
Fig. 2.5c	57.7	42.3
A) in Fig. 2.5e	98.7	1.3
B) in Fig. 2.5e	98.9	1.1
C) in Fig. 2.5f	95.7	4.3
D) in Fig. 2.5f	28.6	71.4
E) in Fig. 2.5f	24.1	75.9

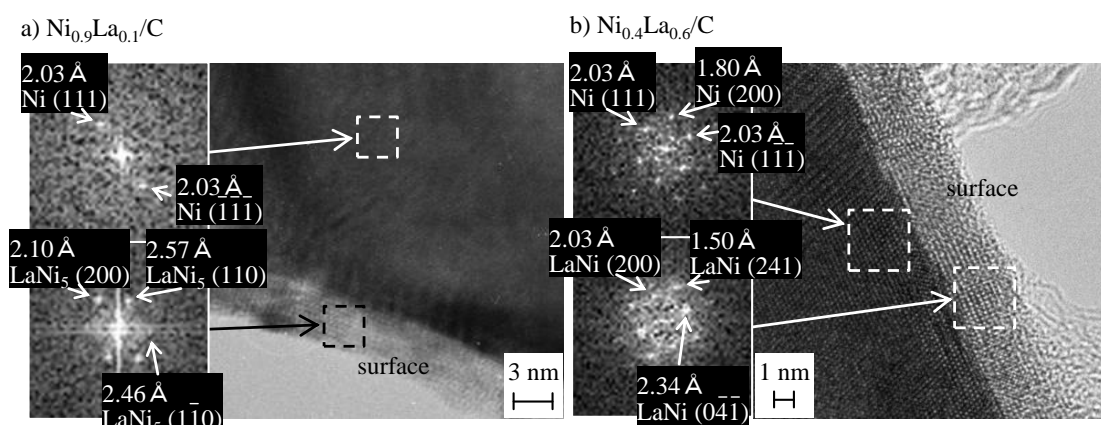


Fig. 2.7 粒子最表面の高分解能透過電子顕微鏡像と、点線部分の原子像をフーリエ変換 (FFT) した像

XAFS 解析は触媒バルクの情報を得るために使用した. Fig. 2.8 に $\text{Ni}_{0.9}\text{La}_{0.1}/\text{C}$ 触媒の XAFS スペクトルと動径分布関数を示す. Fig. 2.8(a)の Ni K 吸収端の XAFS スペクトルを見ると $\text{Ni}_{0.9}\text{La}_{0.1}/\text{C}$ の Ni-K 吸収端は Ni フォイルと比較して低エネルギー側へとシフトし, Ni がより金属的であることが示唆された. Fig. 2.8(b)の Ni K 吸収端 EXAFS 領域の動径分布関数を見ると触媒の主要な構造は Ni フォイルと一致し, Ni メタルを反映していることがわかった. バルク全体の情報が得られる XAFS 解析によって Ni-K 吸収端のケミカルシフトが確認されたことにより, 電子顕微鏡にて示唆された最表面の結晶構造は比較的触媒全体に反映されている構造であることが推定される. これらの解析により Ni 系触媒において最表面の結晶構造と Ni の電子状態は触媒活性へ大きく影響し, メタリックな Ni が最表面

に形成されることによりヒドラジン酸化反応に対する触媒活性が向上することが示唆された。一方, La において, Fig. 2.8(c, d)より $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ と帰属した。La L_3 吸収端の XAFS スペクトルからは最表面構造の LaNi_5 の情報は得られず, 触媒全体に対する La の比率が小さすぎた結果と考える。我々は Ni-Zn 系の活性要因についても解析を進め報告してきたが, Ni-Zn 系においても Zn の犠牲防食効果あるいは Ni と Zn との合金化効果により活性向上していることが確認され, Ni-La 系同様にメタリックな Ni が活性向上に寄与することが示唆された¹⁴⁾。

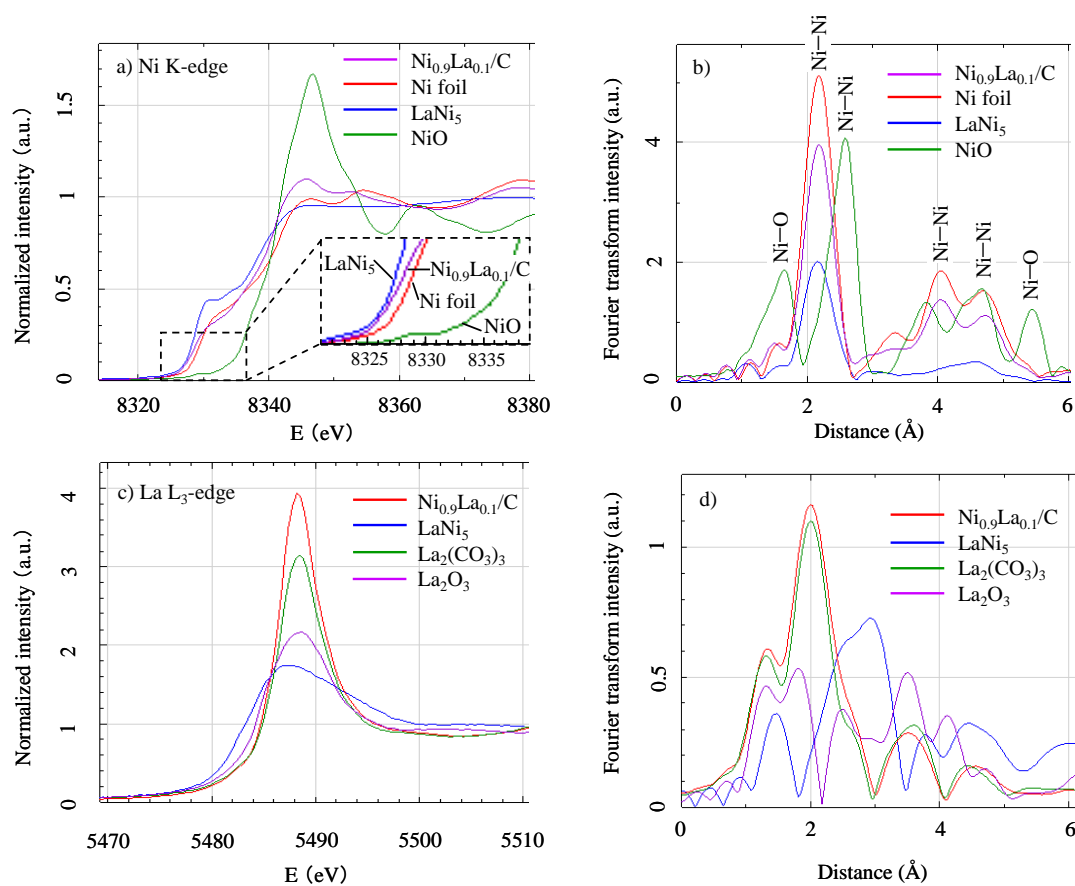


Fig. 2.8 X 線吸収微細構造による電子状態と局所構造の比較

- (a) Ni K 吸収端スペクトル
- (b) Ni K 吸収端 EXAFS 領域の動径分布関数
- (c) La L_3 吸収端スペクトル
- (d) La L_3 吸収端 EXAFS 領域の動径分布関数

2.4 結言

コンビナトリアルケミストリーを用いて Ni 多元系触媒のヒドラジン酸化に対する組成比率の活性マッピングを作成した。マッピングの結果、Ni に対して少量の Zn や La を添加することで活性が向上する傾向をつかむことができた。また、マルチチャネル方式の評価システムを構築して迅速に組成最適化を進めることを確認できたのは、企業での開発を進める上で重要なポイントである。HR-TEM, XAFS などによる高度解析の結果からも金属的な Ni の電子状態とヒドラジン酸化活性との関係を明らかにしたことによって、アクティブサイトである Ni と助触媒的に作用する添加元素との役割の違いについても知見を得た。触媒特性における活性という、一つの面から見ると金属的な電子状態を持つ Ni は有望な材料と言えるが、耐久性や選択性においても検証が必要であることを追記しておく。

参考文献

- 1) R. Jasinski, *Electrochem. Technol.* 129 (1965) 3.
- 2) S. Karp, L. Meites, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 906-912.
- 3) G.E. Evans, K.V. Kordesch, *Science* 158 (1967) 1148-1152.
- 4) K. Tamura, T. Kahara, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 776-780.
- 5) Y. Fukumoto, T. Matsunaga, T. Hayashi, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 631-636.
- 6) K. Yamada, K. Asazawa, K. Yasuda, T. Ioroi, H. Tanaka, Y. Miyazaki, T. Kobayashi, *J. Power Sources* 115 (2003) 236-242.
- 7) K. Yamada, K. Yasuda, H. Tanaka, Y. Miyazaki, T. Kobayashi, *J. Power Sources* 122 (2003) 132-137.
- 8) K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, M. Taniguchi, K. Oguro, *J. Power Sources* 191 (2009) 362-365.
- 9) G. Gao, D. Guo, C. Wang, H. Li, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1582-1586.
- 10) E. Granot, B. Filanov, I. Presman, I. Kuras, F. Patolsky, *J. Power Sources* 204 (2012) 116-121.
- 11) C. C. Yang, A. S. Kumar, M. C. Kuo, S. H. Chien, J. M. Zen, *Anal. Chim. Acta* 554 (2005) 66-73.
- 12) K. Asazawa, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Fujikawa, H. Tanaka, K. Oguro, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B509-B512.
- 13) U. Martinez, K. Asazawa, B. Halevi, T. Olson, B. Kiefer, A.K. Datye, H. Tanaka, P. Atanassov, *ECS Trans.* 33 (2010) 1673.
- 14) U. Martinez, K. Asazawa, B. Halevi, A. Falase, B. Kiefer, A. Serov, M. Padilla, T. Olson, A. Datye, H. Tanaka, P. Atanassov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5512-5517.
- 15) J.S. Chinchira, K. Asazawa, T. Sakamoto, K. Yamada, H. Tanaka, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5425-5431.
- 16) T. Sakamoto, K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, *Catal. Today* 164 (2011) 181-185.
- 17) L.Q. Ye, Z.P. Li, H.Y. Qin, J.K. Zhu, B.H. Liu, *J. Power Sources* 196 (2011) 956-961.
- 18) Y. Qingfeng, L. Lei, Y. Wenqiang, L. Xiaoping, Z. Zhihua, N. Huidong, *Rare Met.* 29 (2010) 26.
- 19) S.J. Lao, H.Y. Qin, L.Q. Ye, B.H. Liu, Z.P. Li, *J. Power Sources* 195 (2010) 4135-4138.
- 20) W.X. Yin, Z.P. Li, J.K. Zhu, H.Y. Qin, *J. Power Sources* 182 (2008) 520-523.
- 21) H. Yang, X. Zhong, Z. Dong, J. Wang, J. Jin, J. Ma, *RSC Adv.* 2 (2012) 5038-5040.
- 22) E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Vishwanathan, S. Sarangapani, E.S. Smotkin, T.E. Mallouk, *Science* 280 (1998) 1735-1737.

- 23) P. Strasser, Q. Fan, M. Devenney, W.H. Weinberg, P. Liu, J.K. Norskov, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11013-11021.
- 24) J.F. Whitacre, T. Valdez, S.R. Narayanan, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1780-A1789.
- 25) S. Jayaraman, S. H. Baeck, T.F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein, E.W. McFarland, *Rev. Sci. Instrum.* 76 (2005) 062227.
- 26) P. Strasser, *J. Comb. Chem.* 10 (2008) 216-224.
- 27) Y. Zhang, P.J. McGinn, *J. Power Sources* 206 (2012) 29-36.
- 28) I. Cerri, T. Nagami, J. Davies, C. Mormiche, A. Vecoven, B. Hayden, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 640-645.
- 29) R. Forgie, G. Bugosh, K.C. Neyerlin, Z. Liu, P. Strasser, *Electrochem. Solid State Lett.* 13 (2010) B36-B39.
- 30) A. Hagemeyer, P. Strasser, A.F. Volpe (Eds.), *High-throughput Screening in Chemical Catalysis Technologies, Strategies and Applications*, Wiley VCH, Weinheim, Germany, 2004.
- 31) Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, *Appl. Surf. Sci.* 223 (2004) 102-108.
- 32) M. Black, J. Cooper, P. McGinn, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 4839-4845.
- 33) K.C. Neyerlin, G. Bugosh, R. Forgie, Z. Liu, P. Strasser, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B363-B369.
- 34) A.D. Spong, G. Vitins, S. Guerin, B.E. Hayden, A.E. Russell, J.R. Owen, *J. Power Sources* 119 (2003) 778-783.
- 35) B.E. Hayden, D. Pletcher, J.P. Suchsland, L.J. Williams, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1564-1570.
- 36) R. Jiang, D. Chu, *J. Electroanal. Chem.* 527 (2002) 137-142.

第三章 X線吸収微細構造を用いた電極触媒のその場解析手法

3.1 緒言

3.1.1 X線吸収微細構造を用いた電極触媒のその場解析の先行研究

前述しているように触媒の選択性によっては式 1.1 で示す理想的なヒドラジン電気化学反応だけではなく、副反応としてヒドラジン分解反応が発生しアンモニアや水素が生成される。選択性向上のためには選択性を決定する因子を理解し、それを制御した触媒設計が求められる。そのような重要な因子を特定するためには、触媒粉末でのいわゆる“*ex-situ*”での解析と、反応している状態で解析する“*in-situ*”でのその場解析の二つが重要となる。

電極触媒の開発においては、活性種の動的な構造変化や電子状態の変化を、反応している「その場」で把握し、反応メカニズムの理解と合わせて電極設計へ解析結果をフィードバックすることは非常に重要になる。X線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) 法は元素選択的に材料の局所構造や電子状態などの化学状態を解析する有効な手法として知られている。特に連続エネルギー分布と高い指向性を持った安定で高輝度な光源である放射光を活用して、様々な研究で「その場」解析が実施されている。これまでに燃料電池用電極触媒のその場解析では、特に放射光を用いた XAFS 手法によるその場解析が注目され、発電状態における触媒の電子状態や局所構造が広く議論されてきた¹⁻⁵⁾。

Ramaker らはその場 XAFS 手法を用いて、Pt や Pt 合金触媒のエタノールまたはメタノール酸化反応中での Pt 電子状態や局所構造の電位依存性をその場解析し、液体燃料電池においてもその場 XAFS 手法が有効な高度解析手法の一つであることを証明した⁶⁻⁹⁾。

そこで放射光 XAFS を用いたヒドラジン酸化反応中の遷移金属触媒の電子状態と局所構造をその場解析できる手法を確立し、Ni や Co などの電位依存性の違いについて明らかにしたので本章で報告する。

3.2 実験方法

3.2.1 触媒の合成手法

カーボン担持 Ni, NiZn, Co 触媒は真空凍結含浸法を用いて次のような手順で合成した。0.4 L の純水 (>18.2Mcm, Millipore Direct Q 3 UV Water Purification System, Millipore) に 0.5 g のカーボン粉末 (ライオン社, ECP-600JD) を分散させ、スラリーを調製。次いで、そのスラリーに金属硝酸塩 (キシダ化学社) を混入し、ホモジナイザーで 5 分間の超音波拡散を実施した。スラリーは液体窒素で凍結し、凍結したスラリーを真空凍結乾燥機 (Labconco, FreeZone) 内に投入。炉内の圧力は 0.055 mbar に制御し、炉内温度を -40°C から 40°C まで 4°C h^{-1} の速度で昇温し、 40°C で 20 時間保持して乾燥粉末を得た。得られた乾燥粉末をガスフロー焼成炉 (ラウンドサイエンス社) に投入し、4% H_2/Ar 雰囲気下で室温から 400°C まで $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の速度で昇温し、 400°C で 3 時間保持して、触媒を得た。

3.2.2 燃料電池の構成と発電条件

膜-電極接合体 (Membrane electrode assembly: MEA) は以下の手順に従い作製した。アノード触媒 100 mg を 1-プロパノール 0.96 ml, テトラヒドロフラン 0.24 ml, アイオノマー (トクヤマ社, AS-4) 0.2 ml の混合溶液中に投入し, 5 分間の超音波分散を施し, 触媒インクを調製した。触媒インク中にジルコニアビーズ (ニッカトー社, 直径 2.0 mm ZrO_2) を投入し, 15 分間攪拌した。カソード触媒インクも同様の手順で調製し, 鉄アミノアンチピリンを焼成処理したものをカソード触媒として使用した。調製された触媒インクをアニオン電解質膜 (トクヤマ社, A201) 表面にスプレー塗布し, 乾燥後に室温にて約 5 間プレスし $2 \times 2 \text{ cm}^2$ の電極面積を有する MEA を作製した。アノード燃料として 1 M KOH + 20 wt. % 水加ヒドラジン水溶液を使用し, 面方向, 断面方向それぞれ, 2 ml min^{-1} で供給した。カソード側は酸素をそれぞれ, 500 ml min^{-1} で供給した。

3.2.3 触媒の構造解析

合成した触媒のバルク結晶構造は粉末 X 線回折 (X-ray diffraction: XRD, リガク社, RINT 2000) を用いて解析した。X 線源は $\text{Cu K}\alpha$ を用いて, 電圧 40 kV, 電流 450 mA で運転し, 2θ は 20° から 80° の範囲を 2° min^{-1} の速度で測定した。走査型電子顕微鏡 (Field emission scanning electron microscope: FE-SEM, 日立社, SU8020) は加速電圧 3 kV で運転し, 触媒粒子の状態を観察した。Ex-situ XAFS 測定は合成した触媒と窒化ホウ素を乳鉢で混合してペレットを作製し, 室温条件化にて透過法で測定した。

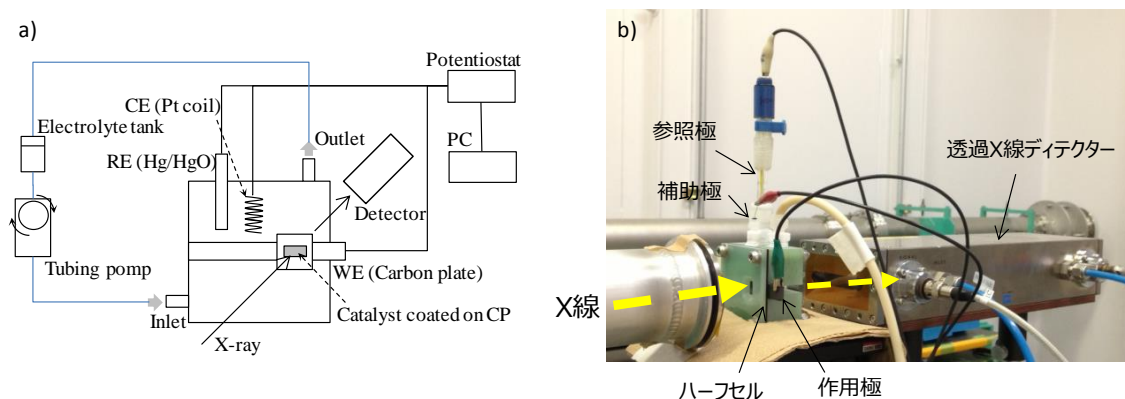


Fig. 3.1 その場 XAFS におけるハーフセルの構成

(a) 測定システム全体

(b) 測定の様子

WE (Working electrode : 作用極), CE (Counter electrode : 補助極), RE (Reference electrode : 参照極)

3.2.4 X線吸収微細構造を用いた電極触媒のその場解析手法

ヒドラジン酸化反応中の電極触媒のその場解析を確立するため、Fig. 3.1 に示すハーフセルを試作した。作用極として Ni/C, NiZn/C, Co/C が 2.0 mg cm^{-2} で塗布されたカーボンペーパー (SGL, GDL10AA) がカーボン板電極上に配置された。Hg/HgO (Radiometer, XR440) と Pt コイルはそれぞれ参照極、補助極として使用した。アルカリ電解液は送液ポンプでハーフセルに供給し、電位はポテンシオスタット (CH Instruments, Als 660a) で制御した。その場 XAFS は SPring-8 BL14-B1 で実施し、室温条件にて透過法で測定した。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 燃料電池の発電特性とアンモニア排出

Fig. 3.2 に合成した触媒をアノード触媒として構成した MEA の燃料電池特性と排出燃料中に含まれるアンモニア濃度を比較した結果を示す。燃料電池出力は $\text{Ni}_{0.87}\text{Zn}_{0.13}/\text{C}$, Ni/C, Co/C の順で高く、前章での結果とも相関することを確認した。開放電圧 (Open circuit voltage: OCV) におけるアンモニア排出濃度の比較を Fig. 3.2(b) に示す。Ni/C と $\text{Ni}_{0.87}\text{Zn}_{0.13}/\text{C}$ において大きな差異はないが、Co/C におけるアンモニア生成は Ni 系と比較して、約 10 倍も高い値であることがわかった。

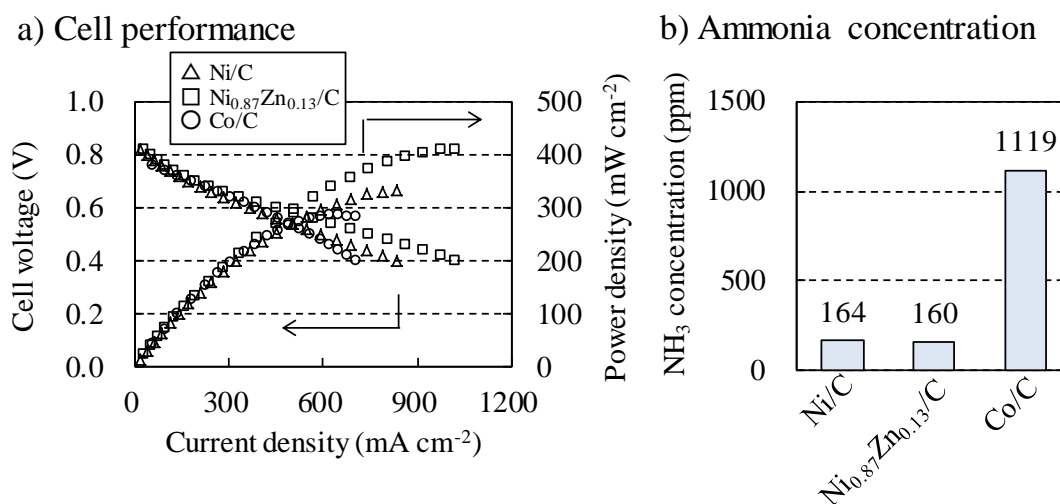


Fig. 3.2 燃料電池の発電特性とアンモニア排出濃度の比較

(a) I-V 特性と出力の比較

(b) 排出燃料中に含まれるアンモニア濃度比較

3.3.2 触媒の構造解析

合成した触媒のバルク結晶構造を解析するため、XRD を使用した。Fig. 3.3 に Ni/C, Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C, Co/C とリファレンスとしてカーボンペーパーの X 線回折パターンを示す。Ni/C の回折ピーク $2\theta = 37, 43, 63, 75^\circ$ は NiO で帰属でき、 $2\theta = 45, 52, 76^\circ$ は fcc Ni で帰属できた。Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C の回折ピークは全て fcc Ni で帰属でき、メインピークにおいて Ni/C に対してわずかに低角側へシフトしていることがわかる。このシフトは Ni と Zn において一部が固溶体になっているからであると考えられる。ZnO のピークが観察されないことから固溶体が形成されている可能性が高いと考える。Co/C の回折ピークはすべて fcc Co で帰属できた。

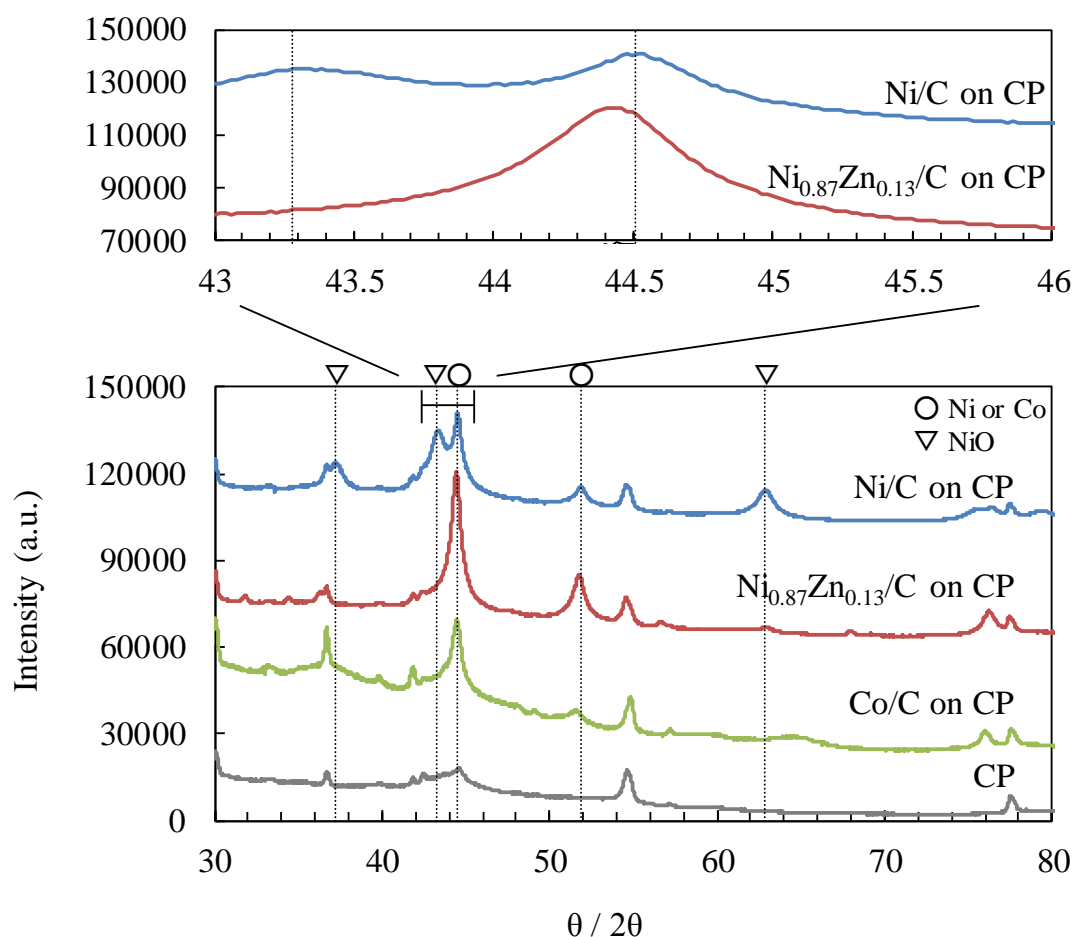


Fig. 3.3 X 線回折パターン

触媒の形状を観察するために二次電子像と反射電子像を取得した。Fig. 3.4 に電子顕微鏡写真を示す。Fig 3.4 の二次電子像より担体カーボンの形状が確認できる。担体カーボンの一次粒子径は約 100 nm 程度で、粒子同士が凝集していることがわかる。反射電子像より担

体カーボン上の金属粒子が高分散しており、粒子径は 20 nm から 50 nm であることが観察された。

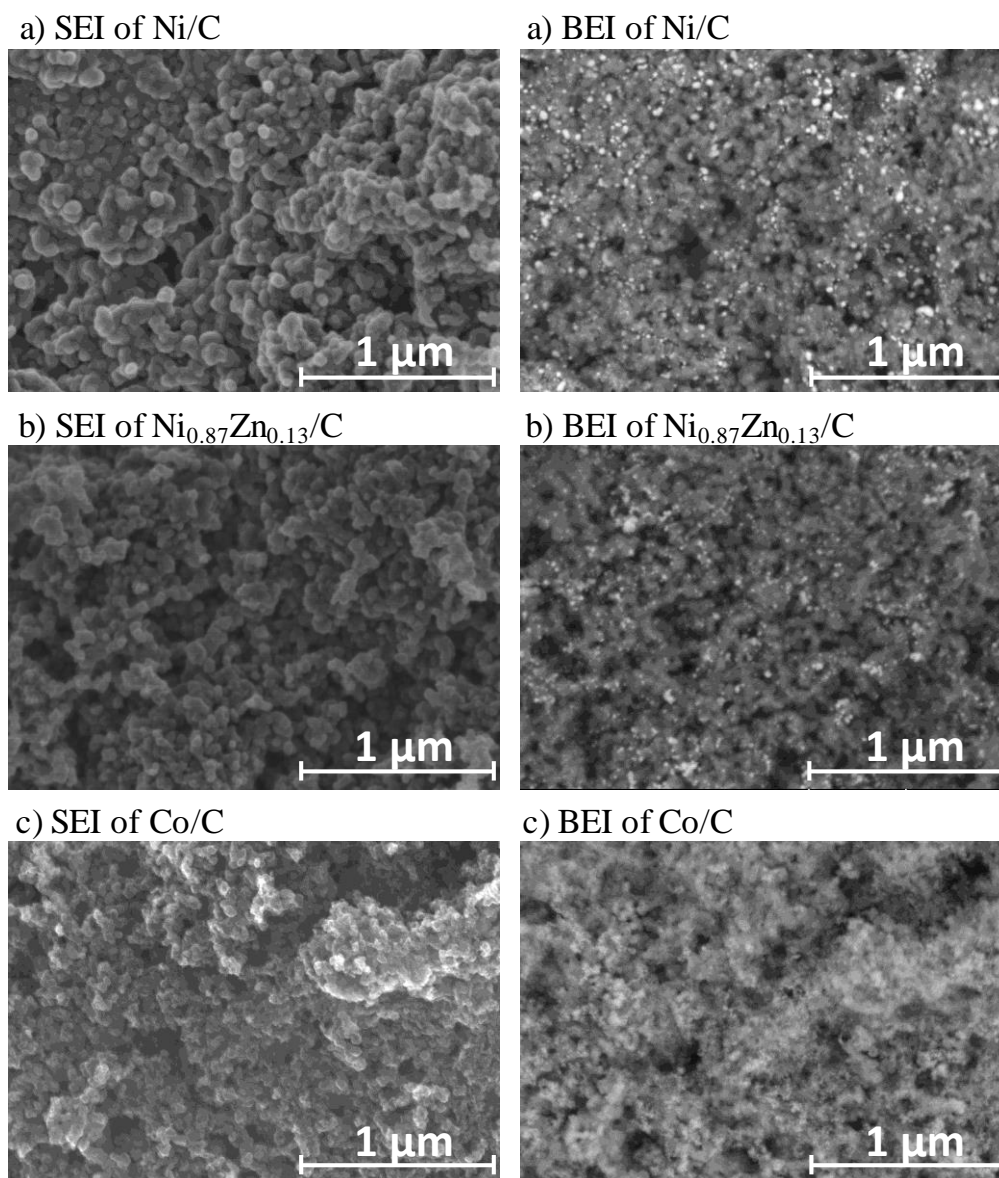


Fig. 3.4 電子顕微鏡写真

二次電子像: SEI (Secondary electron image)

反射電子像: BEI (Backscattered electron image)

Fig. 3.5 に触媒ペレットの XAFS 解析結果を示す。Fig. 3.5(a, c)はそれぞれ、Ni K 吸収端、Co K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES: X-ray absorption near edge structure), Fig. 3.5 (b, d)はそれぞれ、Ni K 吸収端、Co K 吸収端の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS: extended X-ray absorption fine structure) を示す。Fig. 3.5(a)より、Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C の Ni-K

吸収端は Ni/C と比較して低エネルギー側へとシフトし, Zn が Ni の電子ドナーとなり Ni の電子状態がより金属的に変化していることが示唆された. Fig. 3.5(b)より, Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C の局所構造は Ni フォイルと一致し, 触媒中の Ni のほとんどは金属 Ni であったが, Ni/C においては金属 Ni と NiO の混合物となっていることが確認できる. これらの結果は XRD 解析結果とも良く一致する.

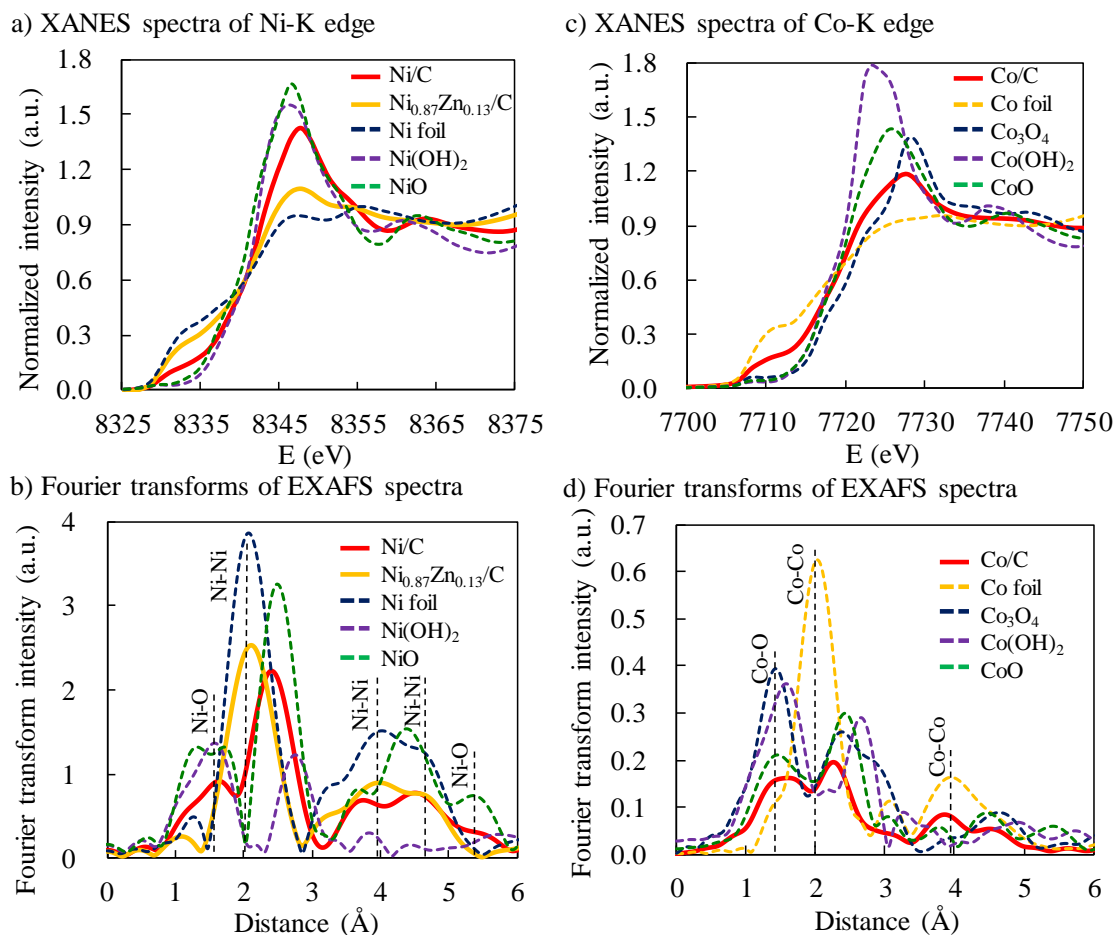


Fig. 3.5 Ex-situ XAFS 解析結果

- (a) Ni K 吸収端の XANES スペクトル
- (b) Ni K 吸収端 EXAFS 領域の動径分布関数
- (c) Co K 吸収端の XANES スペクトル
- (d) Co K 吸収端 EXAFS 領域の動径分布関数

Fig. 3.5(c)より, Co/C の Co K 吸収端は Co フォイルと比較して高エネルギー側へとシフトし, Co 電子状態はやや酸化物的であることがわかる. Fig. 3.5(d)より, Co/C の局所構造はリファレンスの Co₃O₄, Co(OH)₂, CoO などと似ており, Co/C は酸化物リッチな触媒で

あることがわかった。この結果は XRD とは一致せず、X 線回折には現れにくい非晶質状態の情報でも XAFS では明確に構造を決めることができることがわかる。

3.3.3 X 線吸収微細構造によるその場解析

その場 XAFS 解析はアルカリ電解液中にて電位制御された電極触媒の電子状態と局所構造の電位依存性を測定することを目的とする。Fig. 3.6 に各触媒のサイクリックボルタモグラム (Cyclic voltammetry: CV) を示す。Fig. 3.6(a) は 1 M KOH 電解液、Fig. 3.6(b) は 1 M KOH + 0.1 M 水加ヒドラジン電解液を用いたときの CV 波形である。1 M KOH 中では見られない大きな酸化電流が 1 M KOH + 0.1 M 水加ヒドラジンでは見られる。これはアルカリ電解液中での電気化学的なヒドラジン酸化反応に由来する電流値であり、その場 XAFS 測定用に設計したハーフセルにて各触媒の電気化学反応が再現できていることを意味する。

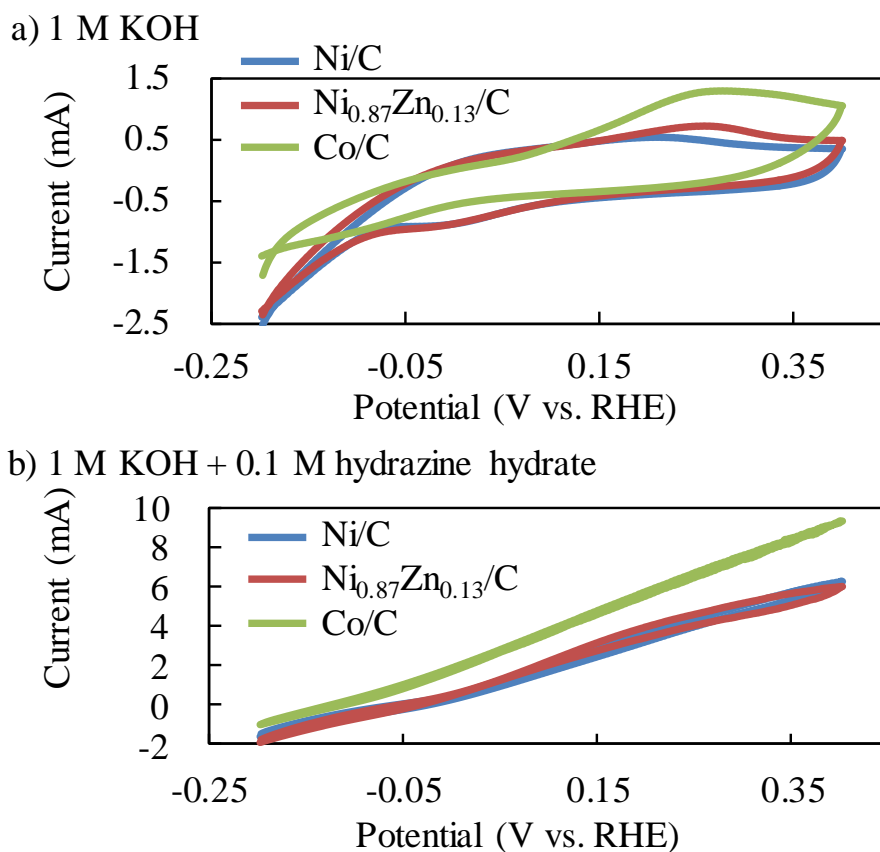
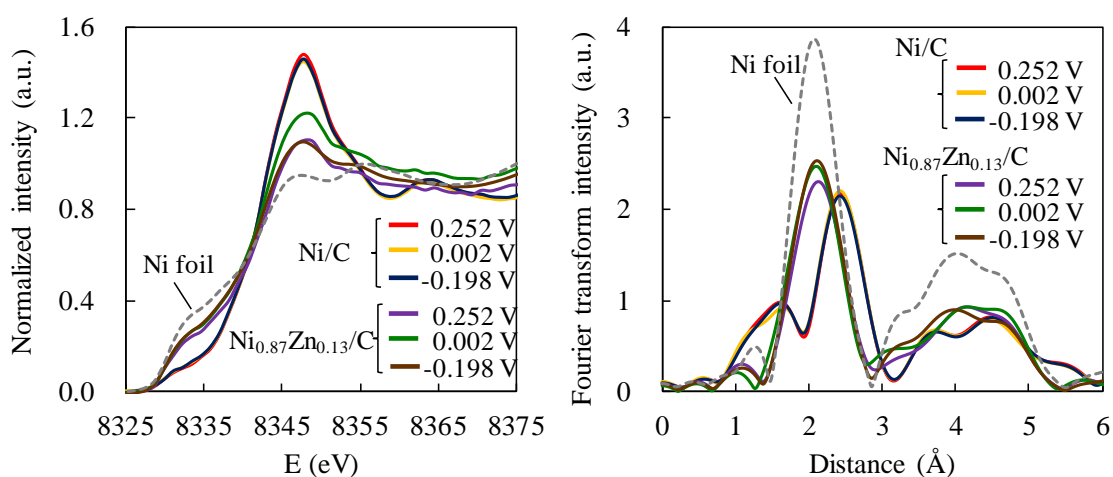


Fig. 3.6 サイクリックボルタモグラム (Cyclic voltammetry: CV)

Ni/C, Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C 触媒のその場 XAFS 解析では、ヒドラジン酸化開始電位前後での解析を進めるため、-0.198 V, 0.002 V, 0.252 V の電位において XAFS 解析を実施した。放

射光を測定位置に照射しながら、約 5 分間、電流値の安定化を確認し、XAFS 測定を開始した。Fig. 3.7 に Ni/C と Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C 触媒のその場 XAFS 解析結果を示す。1 M KOH, 1 M KOH + 0.1 M 水加ヒドラジンとともに、Ni K 吸収端の大きな変化はなく、ヒドラジンの有無にかかわらずアルカリ電解液中において、Ni 系触媒のバルク電子状態や局所構造は変化せず安定であることがわかる。Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C 触媒において、金属的な Ni の電子状態がどの電位においても安定であり、ヒドラジン酸化反応中においても Zn から Ni への電子供与がスムーズに起こっていることが示唆された。

a) 1 M KOH



b) 1 M KOH + 0.1 M hydrazine hydrate

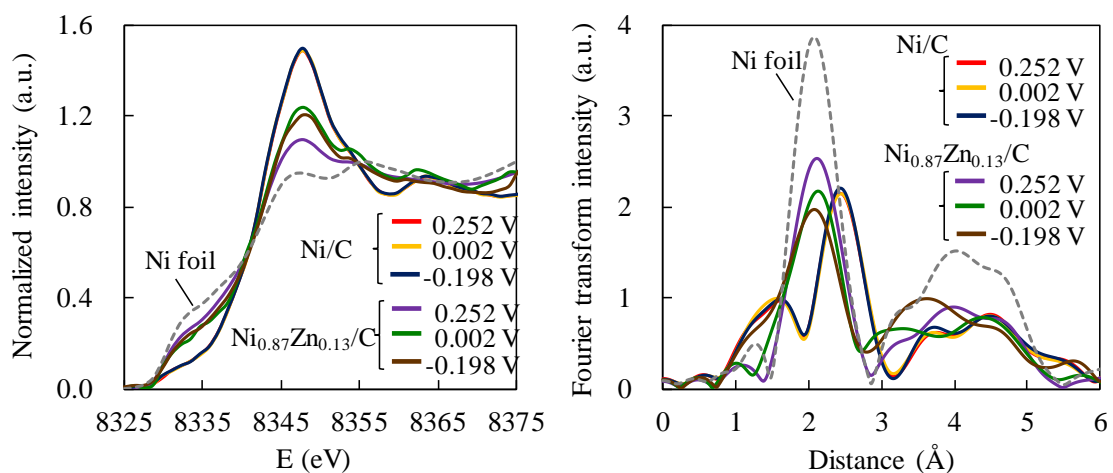


Fig. 3.7 Ni K 吸収端におけるその場 XAFS 解析結果

- (a) 1 M KOH 中での XANES スペクトルと EXAFS 領域での動径分布関数
- (b) 1 M KOH + 0.1 M 水加ヒドラジン中での XANES スペクトルと EXAFS 領域での動径分布関数

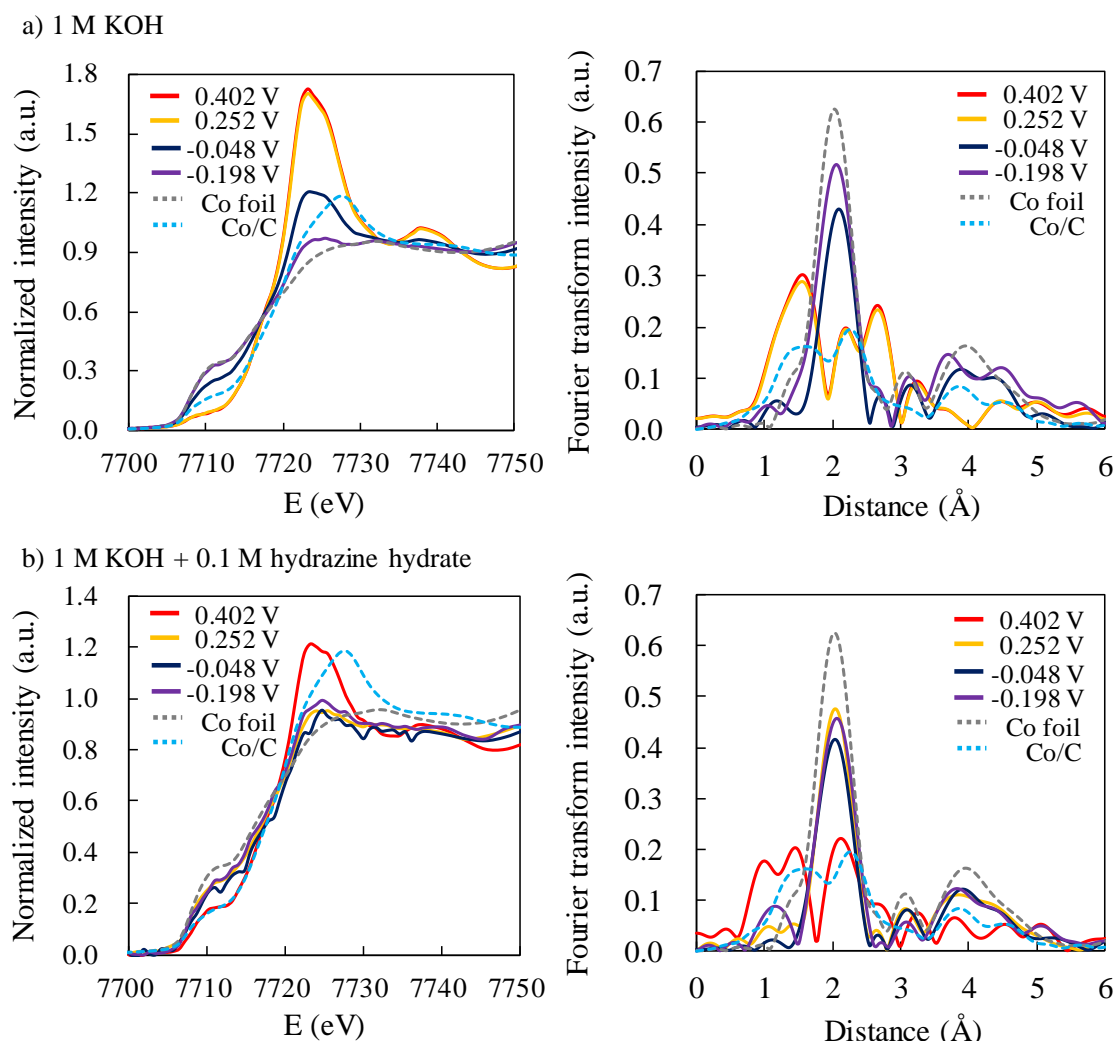


Fig. 3.8 Co K 吸収端におけるその場 XAFS 解析結果

- (a) 1 M KOH 中での XANES スペクトルと EXAFS 領域での動径分布関数
 (b) 1 M KOH + 0.1 M 水加ヒドラジン中での XANES スペクトルと EXAFS 領域での動径分布関数

Co/C 触媒のその場 XAFS 解析でも、ヒドラジン酸化開始電位前後での解析を進めるため、-0.198 V, -0.048 V, 0.252 V, 0.402 V の電位において XAFS 解析を実施した。Fig. 3.8 に Co/C 触媒のその場 XAFS 解析結果を示す。Ni 系触媒とは対照的に、1 M KOH 中において Co K 吸収端の XANES スペクトルは低電位においては金属 Co、高電位においては酸化物という具合に電子状態が大きく電位依存を示している。EXAFS 領域の局所構造でも大きな変化が確認でき、1 M KOH 中において Co/C 触媒は、電位によってバルク構造が変化することがわかった。一方、1 M KOH + 0.1 M 水加ヒドラジン中では、-0.198 V から 0.252 V

の範囲においてヒドラジンの還元によって金属的な電子状態と局所構造を維持していることがわかるが、0.402 V まで高電位になると酸化物的な電子状態となり、局所構造も大きく変わることがわかった。これらの結果より、Ni 系、Co 系触媒におけるヒドラジン酸化反応の副反応で生成されるアンモニアは金属的な Ni, Co によって生成されていることが示唆された。

3.4 結言

ヒドラジン酸化触媒の酸化反応中の電子状態や局所構造をその場解析する手法としてその場 XAFS 解析手法を構築した。その場 XAFS 解析用ハーフセルを設計、試作することで電気化学測定と透過法による XAFS 解析を同時に解析することを可能とした。ヒドラジン酸化における Ni 系と Co 系の触媒の電位依存性の大きな違いを捉えることができ、本手法がヒドラジン酸化触媒のその場解析手法として有用であることが証明された。その場 XAFS 解析にて Ni 触媒、Co 触媒ともにアンモニアを生成しているのはメタリックな構造が支配的であるという重要な知見を得ることができた。遷移金属系触媒である Ni や Co は金属的な電子状態でヒドラジンと酸化反応し、副反応でアンモニアを生成していることから考えると、遷移金属系触媒において酸化的に電子状態を制御した場合の活性、耐久性、選択性を検討することも重要であると考え。本手法を用いて反応中における触媒最表面の吸着種などの情報を収集することができれば、ヒドラジン酸化反応メカニズムの解明にもつなげることができると考える。

参考文献

- 1) M. Tada, S. Murata, T. Asakoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, Y. Iwasawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 4310-4315.
- 2) M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Harada, K. Horiba, M. Oshima, H. Ofuchi, K. Terakura, T. Ikeda, Y. Koshigoe, J. Ozaki, S. Miyata, S. Ueda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, *J. Power Sources* 196 (2011) 8346-8351.
- 3) S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1409-1422.
- 4) E.A. Lewis, I. Kendrick, Q. Jia, C. Grice, C.U. Segre, E.S. Smotkin, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8827-8832.
- 5) J.M. Ziegelbauer, T.S. Olson, S. Pylypenko, F. Alamgir, C. Jaye, P. Atanassov, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 8839-8849.
- 6) F.J. Scott, S. Mukerjee, D.E. Ramaker, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 442-453.
- 7) J. Melke, A. Schoekel, D. Dixon, C. Cremers, D.E. Ramaker, C. Roth, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 5914-5925.
- 8) D. Dixon, A. Habereeder, M. Farmand, S. Kaserer, C. Roth, D.E. Ramaker, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 7587-7595.
- 9) B. Shyam, T.M. Arruda, S. Mukerjee, D.E. Ramaker, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 19713-19721.

第四章 NiO 表面のヒドラジン酸化反応メカニズムの解析

4.1 緒言

4.1.1 固体触媒表面でのヒドラジン酸化反応

前章でも触れたように、電極触媒の開発においては、活性種の動的な構造変化や電子状態の変化を反応している“その場”で把握し、反応メカニズムの理解と合わせて電極設計へ解析結果をフィードバックすることは非常に重要になる。XAFS 法は元素選択的に材料の局所構造や電子状態などの化学状態を解析する有効な手法として知られている。前章にて連続エネルギー分布と高い指向性を持った安定で高輝度な光源である放射光を活用して、ヒドラジン酸化触媒のその場解析手法をセル設計も含めて構築したことは、本研究において重要な位置付けとなる。更に本手法を活用してヒドラジン酸化反応メカニズムの理解につなげることができれば触媒の設計指針を検討する上で重要な知見を得ることができると考える。また、前章にて遷移金属系触媒である Ni や Co は金属的な電子状態でヒドラジンを酸化反応させ、副反応でアンモニアを生成していることが示唆された。遷移金属系触媒において酸化的に電子状態を制御した場合の触媒活性、耐久性、選択性を検討することも重要であることが明らかになった。

そこで本章では放射光 XAFS その場解析手法を用いてヒドラジン酸化反応メカニズムを解明する。Ni 系触媒のヒドラジン酸化反応においてバルク構造は変化せず、反応メカニズムに関する情報は固体表面のみであることが前章の結果からも示唆されている。そのため、触媒の粒子径をナノレベルで制御し、できるだけ最表面の情報を取り出す必要があるため、本章ではカーボン担体上にナノレベルで粒子径を制御して担持した NiO/C 触媒を用いて、その最表面で進行するヒドラジン酸化反応メカニズムの解明につとめた。また、実験的アプローチの結果を客観的に評価するために第一原理計算を用いた理論計算も取り入れながらメカニズムの理解を進めたので合わせて議論する。

4.2 実験方法と理論計算方法

4.2.1 触媒の合成手法

カーボン担持 NiO 触媒は液相還元含浸法を用いて次のような手順で合成した。0.4 L の純水 (>18.2Mcm, Millipore Direct Q 3 UV Water Purification System, Millipore) に 0.5 g のカーボン粉末 (ライオン社, ECP-600JD) を分散させ、その分散液に Ni 硝酸塩 (キンダ化学社) を混入し、攪拌した。その溶液に 6.4 g の水素化ホウ素ナトリウム (林純薬社) を入れ、金属塩を還元した。溶液を純水で十分に洗浄し、ろ過した後、大気雰囲気下 100°C で 10 時間乾燥し粉末を得た。得られた乾燥粉末を、Ar 雰囲気下 400°C で 2 時間保持して、触媒を得た。

4.2.2 触媒の構造解析

走査型電子顕微鏡 (Field emission scanning electron microscope: FE-SEM, 日立社, SU8020) と透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy: TEM, 日本電子社, JEM-2100) はそれぞれ加速電圧 3 kV, 200 kV で運転し, 触媒粒子の状態を観察した. Ex-situ XAFS 測定は合成した触媒と窒化ホウ素を乳鉢で混合してペレットを作製し, 室温条件化にて透過法で測定した. 合成した触媒のバルク結晶構造は粉末 X 線回折 (X-ray diffraction: XRD, リガク社, RINT 2000) を用いて解析した. X 線源は Cu K α を用いて, 電圧 40 kV, 電流 450 mA で運転し, 2θ は 20° から 90° の範囲を 2° min^{-1} の速度で測定した. Ex-situ XAFS 測定は合成した触媒と窒化ホウ素を乳鉢で混合してペレットを作製し, 室温条件化にて透過法で測定した. 最表面の電子状態を解析するために, モノクロ Al L α 線 (1486.6 eV) を線源とする X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS, Ulvac Phi Inc., ESCA 5600) を使用した. チェンバー内の圧力は 10^{-6} Pa の範囲で制御され, 得られた結合エネルギーは C 1s (284.6 eV) で補正した.

4.2.3 X 線吸収微細構造を用いた電極触媒のその場解析手法

作用極として NiO/C が 2.0 mg cm^{-2} で塗布されたカーボンペーパー (SGL, GDL10AA) をカーボン板電極上に配置し, Ni K 吸収端のスペクトルを解析した. 手法については前章で説明済みであるため, 本章では割愛する.

すべての XAFS 解析は IFEFFIT suite version 1.2.11 を使用して行った (Copyright 2008, Mathew Newville, University of Chicago, <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit>). バックグラウンドの減算及び正規化は Athena で AUTOBK アルゴリズム (Bruce Ravel, Copyright 2006), IFEFFIT のサブルーチンを用いて行った. その場 XAFS スペクトルの $\Delta\mu$ 分析は, $-30 \sim 100 \text{ eV}$ のエネルギー範囲で正規化した. 差分スペクトルは基準として選択された電位の μ を差し引くことによって算出し, NiO/C の乾燥試料の XANES スペクトルを参照スペクトルとして選択した.

4.2.4 第一原理計算による電子状態の評価方法

理論計算はソフトウェアである Quantum Espresso に実装されているコーン・シャム形式の下でスピン偏極密度関数理論 (Density functional theory: DFT) を用いて実施した¹⁾. プロジェクタ増強波 (Projector augmented wave: PAW) は, コア電子を表すために使用した²⁾. 機能的な交換相関エネルギーは Perdew–Burke–Ernzerhoff により一般化勾配近似を用いて表現した³⁾. これは 3d 電子間の強い電子相関の標準的な DFT 計算において, NiO の電子構造の正確な説明ができないために使用した. 電子相関は単純な回転不変 DFT + U 版に含まれた⁴⁾. 平面波基底セットは 400 電子ボルトのエネルギーを遮断して使用した. ブリルアンゾーンでの統合は, $4 \times 4 \times 1$ のグリッドで行った. 表面は NiO の (001) のための 4 層スラブを用いてモデル化した. OH 分子の吸着構造が緩和された NiO のバルク原

子配列は、吸着分子の最安定構造を評価するために修正した。OH イオンの計算のために単位セル内の全電荷は-1 とした。

4.3 結果と考察

4.3.1 触媒の構造解析

Fig. 4.1(a, b)に SEM 像を示す。二次電子像を見るとカーボン担体の一次粒子とそれが凝集した二次粒子が確認できる。反射電子像を見るとカーボン担体上に担持されている NiO 粒子は高分散担持されており、一部で凝集しているなどの箇所は確認されない。Fig. 4.1(c, d)に TEM 像を示す。透過電子像と暗視野像より、担体カーボン上に担持されている NiO の粒子径は数 nm から 10 nm であることが確認できた。

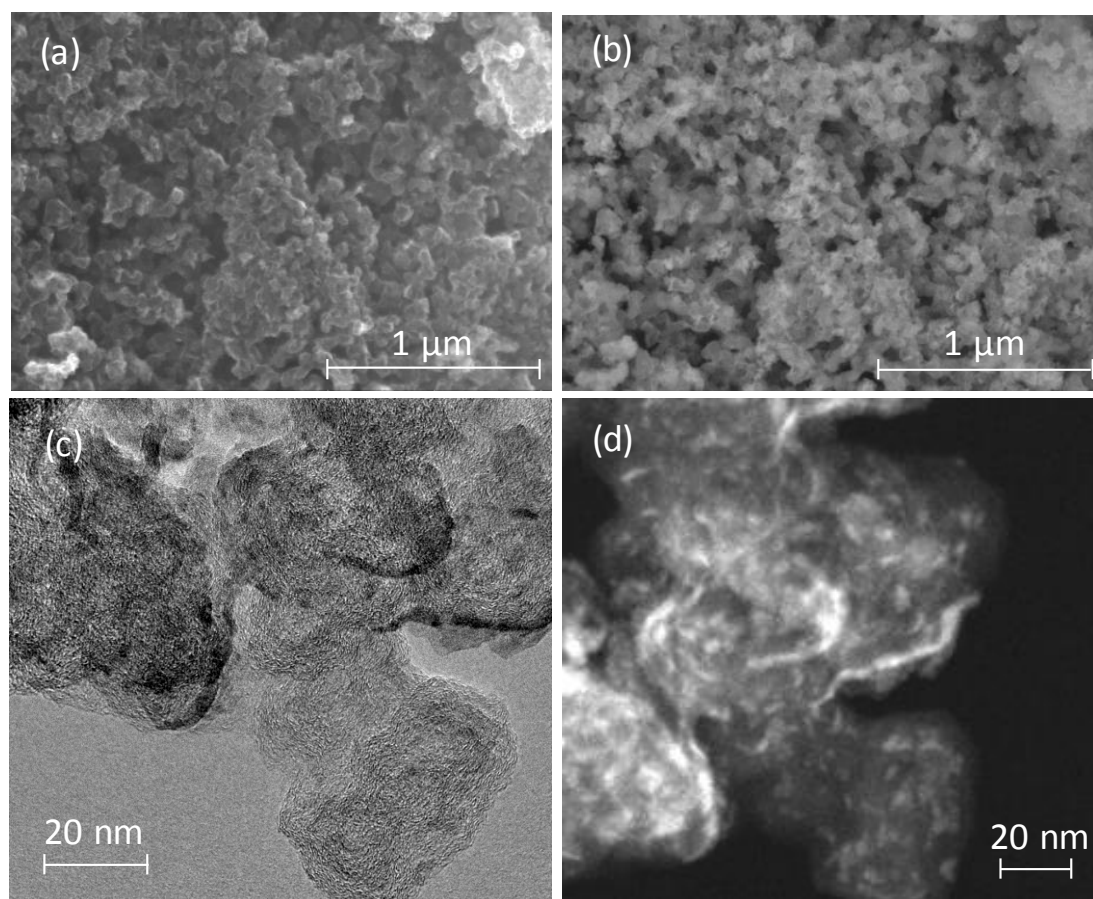


Fig. 4.1 電子顕微鏡写真

- (a) 走査型電子顕微鏡による二次電子像
- (b) 走査型電子顕微鏡による反射電子像
- (c) 透過電子顕微鏡による透過電子像
- (d) 走査型透過電子顕微鏡による暗視野像

合成した触媒のバルク結晶構造を解析するため、XRD を使用した。Fig. 4.2 に NiO/C の X 線回折パターンを示す。NiO/C の回折ピーク $2\theta = 25^\circ$ は担体カーボン由来の C(002) で帰属され、 $2\theta = 36, 43, 62, 74, 78^\circ$ は NiO(111), (200), (220), (311), (222) で帰属できた。全ての NiO 回折ピークは fcc NiO 構造で帰属でき、合成した NiO/C 触媒の結晶構造を理解することができた。メインピークの強度はブロードで、粒子径がナノレベルと確認された TEM 観察の結果とも一致する。シェラーの式を用いて、NiO(220)ピークから結晶子径を算出すると、約 3 nm であった。

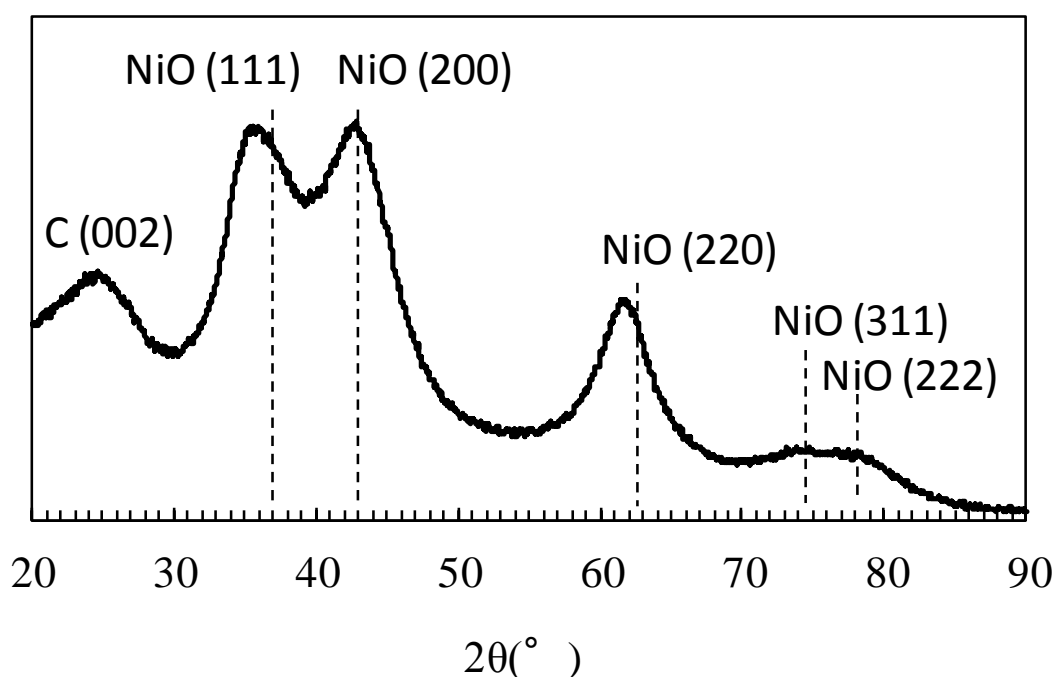
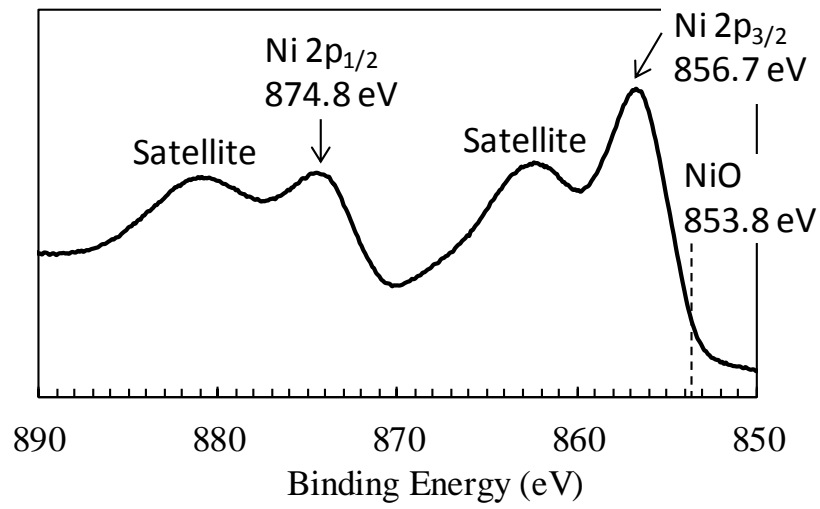


Fig. 4.2 NiO/C 触媒の X 線回折パターン (ターゲット : Cu K α)

Fig. 4.3 に NiO/C 触媒の Ni 2p と O 1s の XPS スペクトルを示す。Fig. 4.3(a)より、サテライトピークを含む 850 eV から 870 eV のピークは NiO の Ni 2p_{3/2} スピン軌道、870 eV から 890 eV は NiO の Ni 2p_{1/2} スピン軌道で帰属した。Ni 2p_{3/2} スピン軌道ピークは NiO/C 触媒の最表面電子状態は NiO 構造より高酸化状態であることが示唆された⁵⁾。Fig. 4.3(b)より、NiO/C 中の酸素のピークは約 532 eV と低エネルギーであり、金属酸化物中の酸素の特徴を示していることがわかった。

(a)



(b)

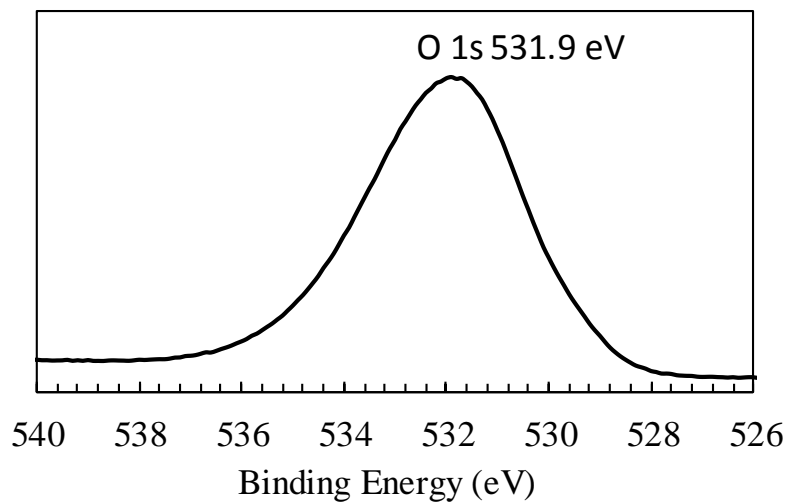


Fig. 4.3 NiO/C 触媒の XPS スペクトル

(a) Ni 2p の XPS スペクトル

(b) O 1s の XPS スペクトル

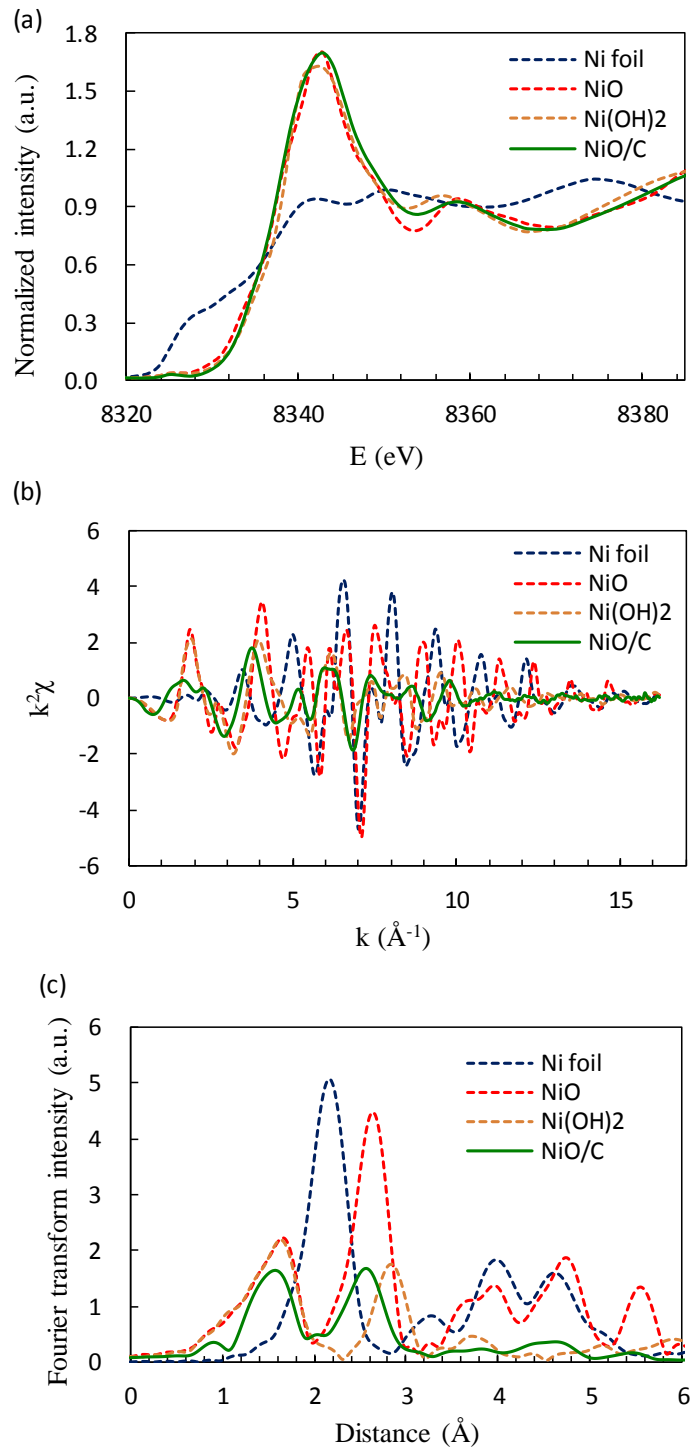


Fig. 4.4 Ex-situ XAFS 解析結果

- (a) Ni K 吸収端の XANES スペクトル
- (b) Ni K 吸収端の EXAFS スペクトル
- (c) Ni K 吸収端 EXAFS 領域の動径分布関数

Fig. 4.4 に NiO/C 触媒の Ni K 吸収端の XANES, EXAFS スペクトルと EXAFS の動径分布関数を示す. XANES, EXAFS スペクトルは, $-250 \text{ eV} < \text{pre-edge} < -50 \text{ eV}$, $150 \text{ eV} < \text{normalize} < 1000 \text{ eV}$ の範囲でバックグラウンドを除去して規格化した. Fig. 4.4(a)より, NiO/C の吸収スペクトルはリファレンスの NiO とほぼ一致することが確認できる. NiO と Ni(OH)₂ を比較すると, 吸収端第一ピークに大きな差異があり, NiO の第一ピーク高さは Ni(OH)₂ のそれより高いことがわかる. 一般的にホワイトライン強度は価数に依存することが知られているが, NiO と Ni(OH)₂ の同じ 2 価の材料でも異なるホワイトライン強度を示すことがわかった. この結果より, ホワイトライン強度は価数だけでなく, 配位構造にも依存することが示唆されたと考える. NiO/C 触媒のホワイトライン第一ピーク幅は NiO や Ni(OH)₂ より, やや大きくなっている. これは NiO/C の一部の構造が NiO とは異なる構造であることが考えられ, XPS の実験結果を踏まえると, 最表面の構造由来でホワイトライン第一ピークの幅が広がったと考える. Fig. 4.4(c)より, NiO/C の局所構造はリファレンス NiO と一致することを確認した. 以上の解析の結果を踏まえると, NiO/C 触媒の構造は, バルク構造が NiO, 最表面は NiO よりやや高酸化状態を取ると考えられる.

4.3.2 X 線吸収微細構造を用いた Ni K 端のその場解析

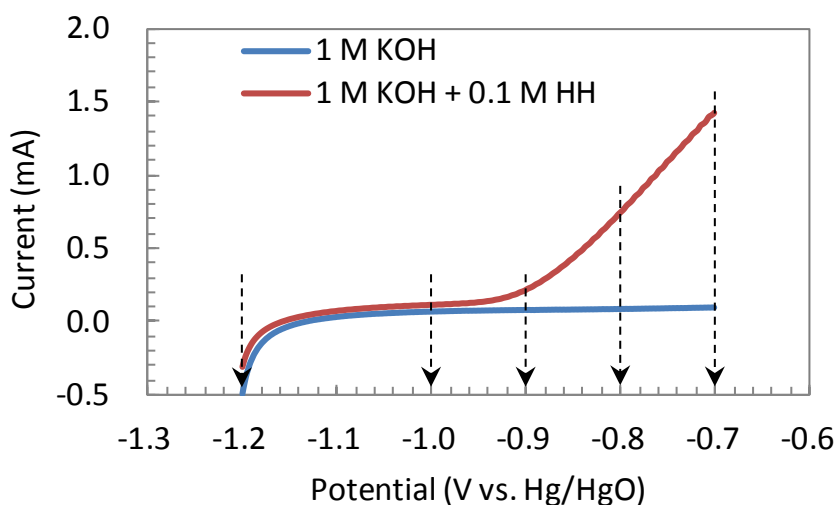


Fig. 4.5 リニアスイープボルタモグラム (Linear sweep voltammogram: LSV)

1 M KOH, 1 M KOH+0.1 M 水加ヒドラジン中での発電状態における電極触媒のその場解析を実施した. 設定電位は Fig. 4.5 図中の矢印で示しているように, NiO/C 触媒のヒドラジン酸化開始電位 (約 $-1.0 \text{ V vs. Hg/HgO}$) から正側, 負側の電位, 5 か所とした. Fig. 4.5 に NiO/C のリニアスイープボルタモグラム (Linear sweep voltammogram: LSV) を示す. Fig. 4.5 より, ヒドラジン有無で -1.0 V 付近からの酸化電流に大きな差異があり,

1 M KOH+0.1 M 水加ヒドラジン中ではヒドラジン酸化反応による大きな酸化電流を確認できる。

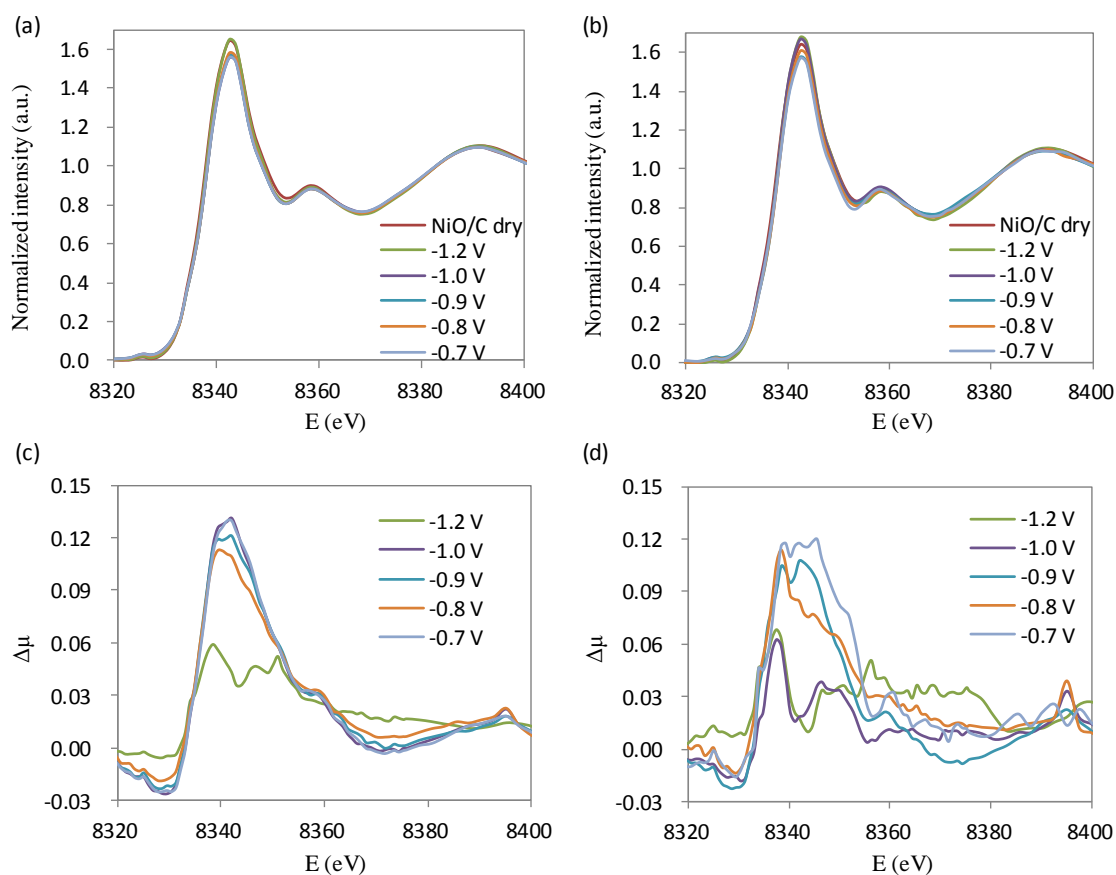


Fig. 4.6 In-situ XAFS 解析結果

(a) 1 M KOH 中における XANES スペクトル

(b) 1 M KOH + 0.1 M 水加ヒドラジン中における XANES スペクトル

(c) (a)の差分スペクトル

(d) (b)の差分スペクトル

Fig. 4.6 に In-situ XAFS 解析結果である XANES スペクトルとその差分スペクトルを示す。ヒドラジン酸化反応は式 1.1 に従うため、電極触媒表面から窒素ガスが生成する。コンベンショナルな透過法 XAFS において、比較的測定時間がかかる EXAFS 領域まで測定すると、その場解析の場合、生成窒素がスペクトルのノイズとして大きく表れ、スペクトルの電位依存性が議論できないことがある。そのため、アノード反応のその場解析では Ni K 吸収端の XANES 領域に絞ってその場解析を実施した。

Fig. 4.6(a, b)より XANES スペクトルの電位による違いが見られる部分はホワイトラインの最大強度であることがわかる。また, Fig. 4.6(c, d)の差分スペクトルでもホワイトラインのピーク部分において電位に対する依存性を示していることが示唆された。スペクトル全体としては電位の違いによる変化は比較的少ないため, 第一ピークの高さの変化はバルク構造の変化ではなく, 吸着種が影響する触媒最表面の何らかの構造変化を示唆していると考ええる。

Fig. 4.7 にホワイトラインの最大強度と電位との関係をまとめたグラフを示す。Fig. 4.6 で見られた電位によるスペクトルの変化は, Fig. 4.7 より負電位側と正電位側とで傾向が異なることがわかる。-1.2 V のような水素生成電流が流れる領域では第一ピーク強度は高く, 乾燥状態の NiO/C とほぼ一致する。一方, -1.0 V 以上のヒドラジンありの電解液中ではヒドラジン酸化電流が確認できるほどの高電位領域では, 第一ピークの強度は乾燥状態の NiO/C より低い。この傾向はヒドラジン有無にかかわらず見ることができ, つまり, Fig. 4.6 で示唆された NiO/C 触媒の最表面構造の何らかの構造変化について, ヒドラジンの吸着によるものではなく, 両電解液に含まれる OH⁻の吸着によるものと考えたと説明がしやすい。電解液中の OH⁻の濃度は水加ヒドラジンの濃度より 1 桁高いことから, OH⁻が触媒表面に優先的に吸着すると考えられる。また, Ni メタル表面への OH⁻とヒドラジンの吸着エネルギーは OH⁻の方が低いことが理論計算からも算出されている⁶⁻⁸⁾。

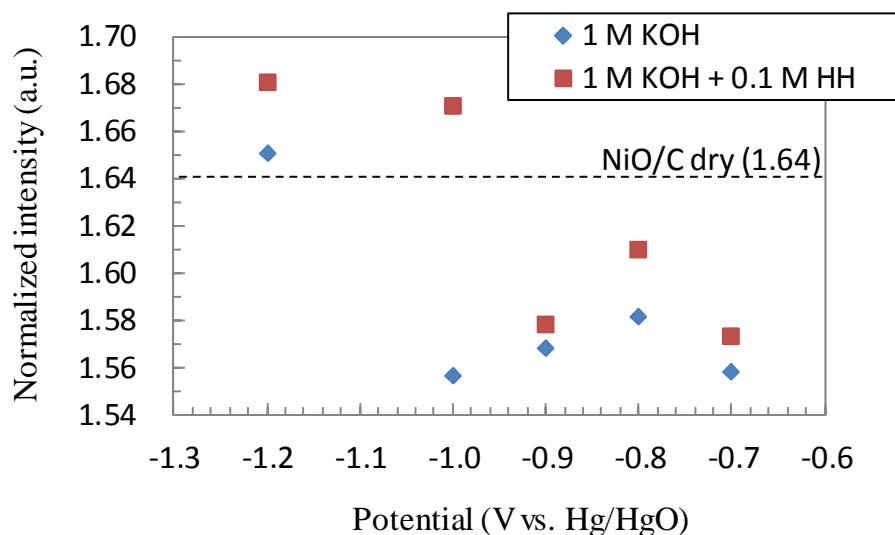


Fig. 4.7 ホワイトライン最大強度と電位の関係

NiO 表面の Ni サイトへの OH⁻の吸着有無により Ni K 吸収端 XANES スペクトルがどのように変化するのか第一原理計算で検証した。解析結果を Fig. 4.8 に示す。OH⁻の吸着により XANES スペクトルの最大強度は低下し, 実験結果と一致することがわかった。こ

これらの結果より NiO 表面上でのヒドラジン酸化反応は OH^- の吸着が起点になっていることが示唆された. 8330 eV 付近にあるプリエッジ部分について実験結果と完全には一致していない部分があるが, 理論計算では Ni サイトへ OH^- を一つだけ吸着させたモデル系で計算したためと考える.

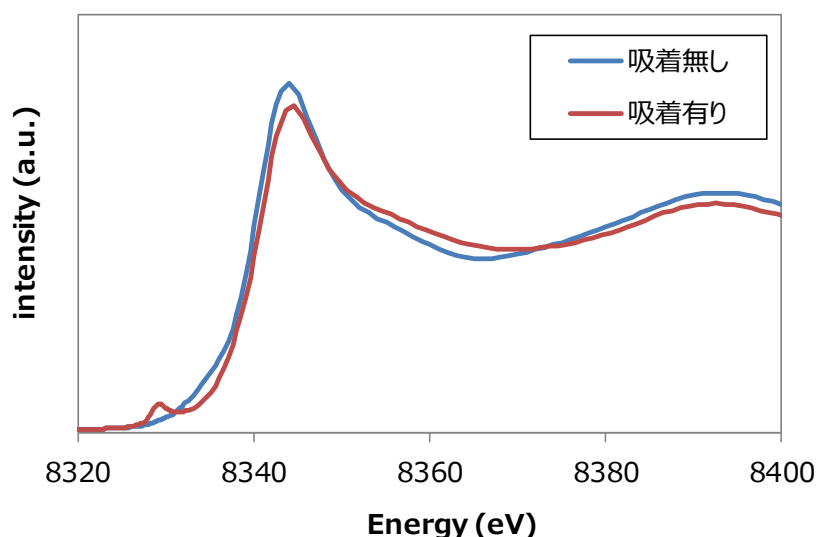


Fig. 4.8 第一原理計算を用いた NiO 表面上への OH^- 吸着有無による XANES スペクトルの比較

4.3.3 第一原理計算を用いた Ni 活性サイトの電子状態の解析

これまでのその場解析の結果より, NiO/C 表面上のヒドラジン酸化反応メカニズムを次のように推定した. NiO/C 表面上のヒドラジン酸化反応では OH^- が Ni サイトへ吸着し, 中間体として活性化された OH^- にヒドラジンが近づき, 触媒表面上で会合反応することで電気化学反応が進行すると考える.

さらに NiO の触媒活性の起源を考察するため, NiO 理想表面の Ni 3d 電子状態密度が OH^- の吸着前後でどのように変化しているか第一原理計算を用いて解析した. Fig. 4.9 に Ni 3d 軌道の電子状態密度の理論計算結果を示す. OH^- 吸着前の Ni 3d 軌道では伝導帯と価電子帯の間に 4 eV 程度のバンドギャップが確認でき, OH^- 吸着前の Ni 電子状態密度は絶縁体であることがわかる. 一方, OH^- 吸着後の Ni 3d 軌道ではフェルミエネルギー近傍に電子の流れ込みが確認でき, 吸着している OH^- の電子が Ni 側へ局在化したと考える. この電子状態密度の変化が NiO の触媒活性に影響していると考えられる.

上記の仮説を検証するため, Bader 解析⁹⁾ を用いて OH^- 吸着前後での NiO 表面の全価電子数の比較を試みた. Table 4.1 に結果をまとめる. NiO 表面の Ni サイトにおいて OH^-

吸着前後で電子数に違いが見られ、 OH^- 吸着前と比較して OH^- 吸着後の全電子数が向上していることが確認され、仮説を裏付ける結果を得た。

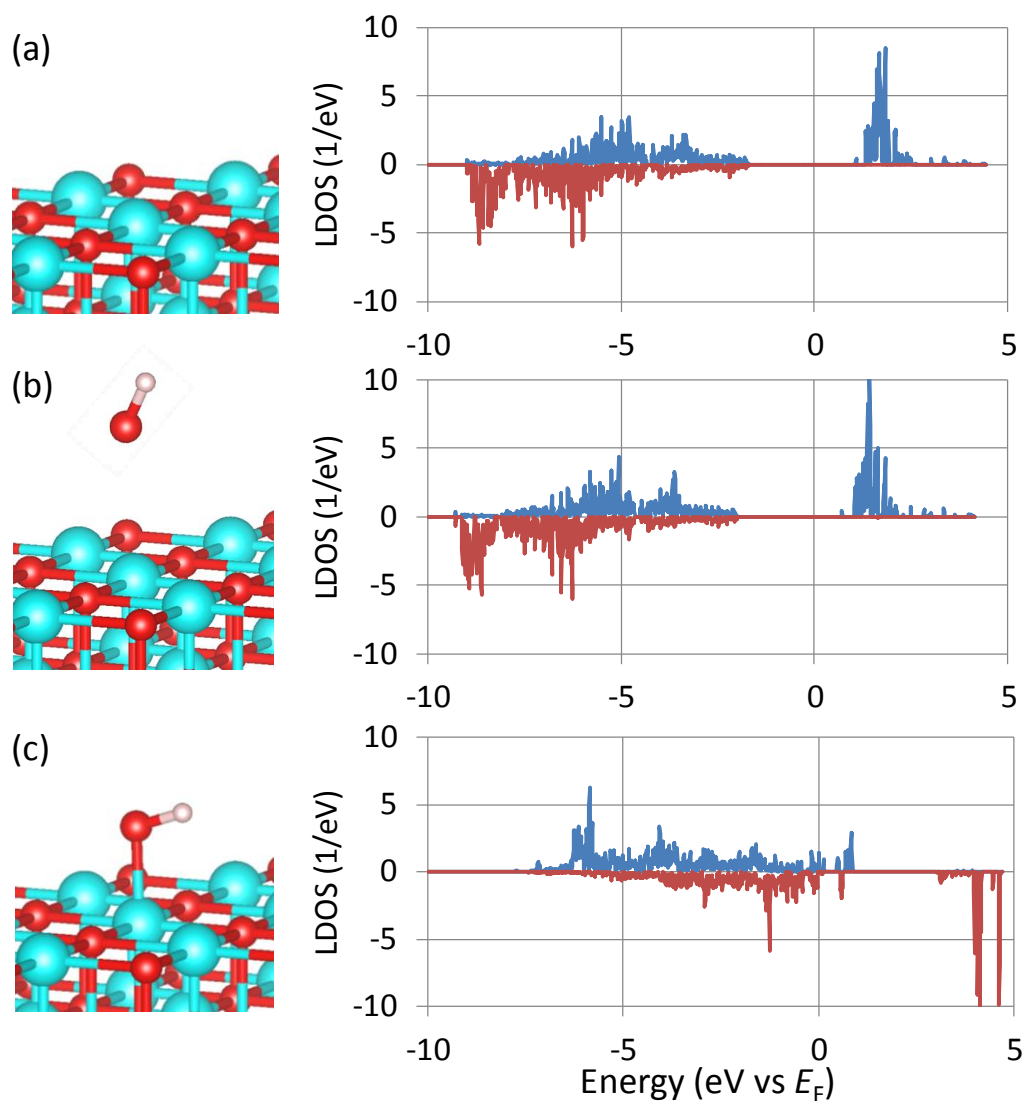


Fig. 4.9 Ni 3d 軌道の電子状態密度

(a) NiO 表面のみ

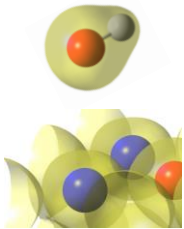
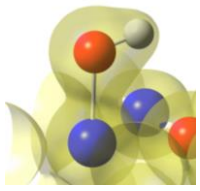
(b) OH^- 吸着前の NiO 表面

(c) OH^- 吸着後の NiO 表面

ヒドラジン酸化反応が進むためには窒素-水素の結合を触媒反応によって切る必要がある。反応メカニズムを更に検討するため、 OH^- 有無によって、水素-窒素結合を切る反応性の違いを理論計算によって確認した。Fig. 4.10 に OH^- 有無による反応エネルギーの比較

を示す. Fig. 4.10 より, OH^- の存在により, 窒素-水素結合を切るの反応エネルギーが大きく低減し, OH^- があることにより反応が進むことが示唆された. 一方, OH^- が存在しない場合, 窒素-水素結合を切る反応エネルギーは非常に高く, 反応が進みにくいことが示唆された.

Table 4.1 OH^- 吸着前後での NiO 表面の全価電子数比較

Ni and desorbed OH^- in Fig. 11 (b)	Ni with adsorbed OH^- in Fig. 11 (c)
	
16.1447	16.4075

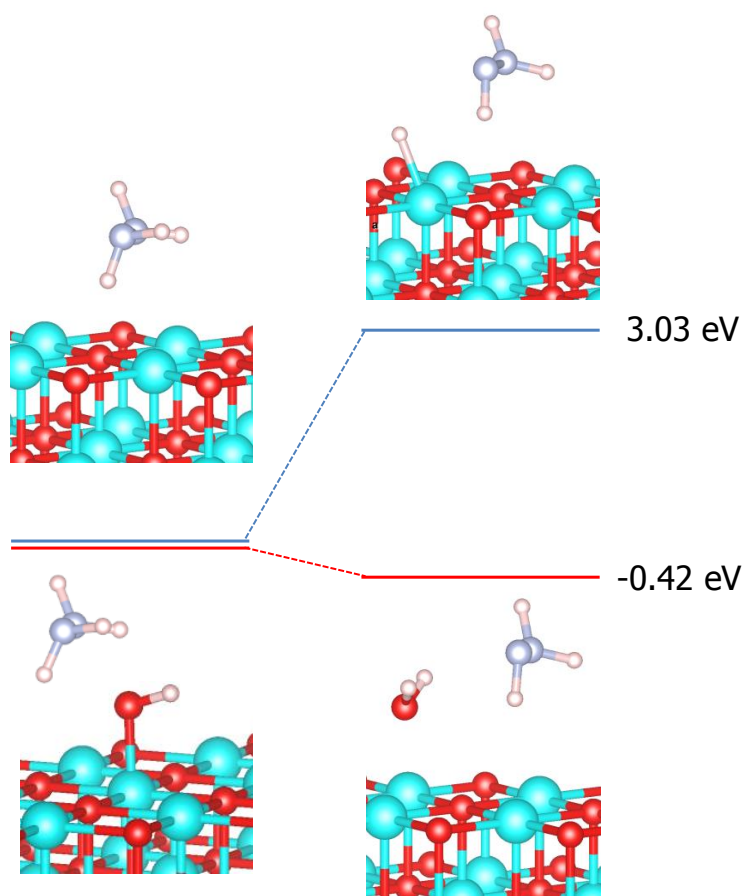


Fig. 4.10 OH^- 有無での反応エネルギーの比較

4.3.4 NiO 表面上でのヒドラジン酸化反応メカニズム

これまでの実験結果と理論計算の結果より、アルカリ電解液中での NiO 表面上におけるヒドラジン酸化反応メカニズムを Fig. 4.11 のように提案する。第一ステップとして NiO 表面の Ni サイトに OH^- が吸着する。第二ステップとして OH^- の電子が NiO の Ni サイトの 3d 軌道の局在化する。第三ステップとして OH^- 吸着状態の NiO の Ni サイトへヒドラジンが近づくことで電気化学反応が進行し、生成物として窒素と水が生成する。

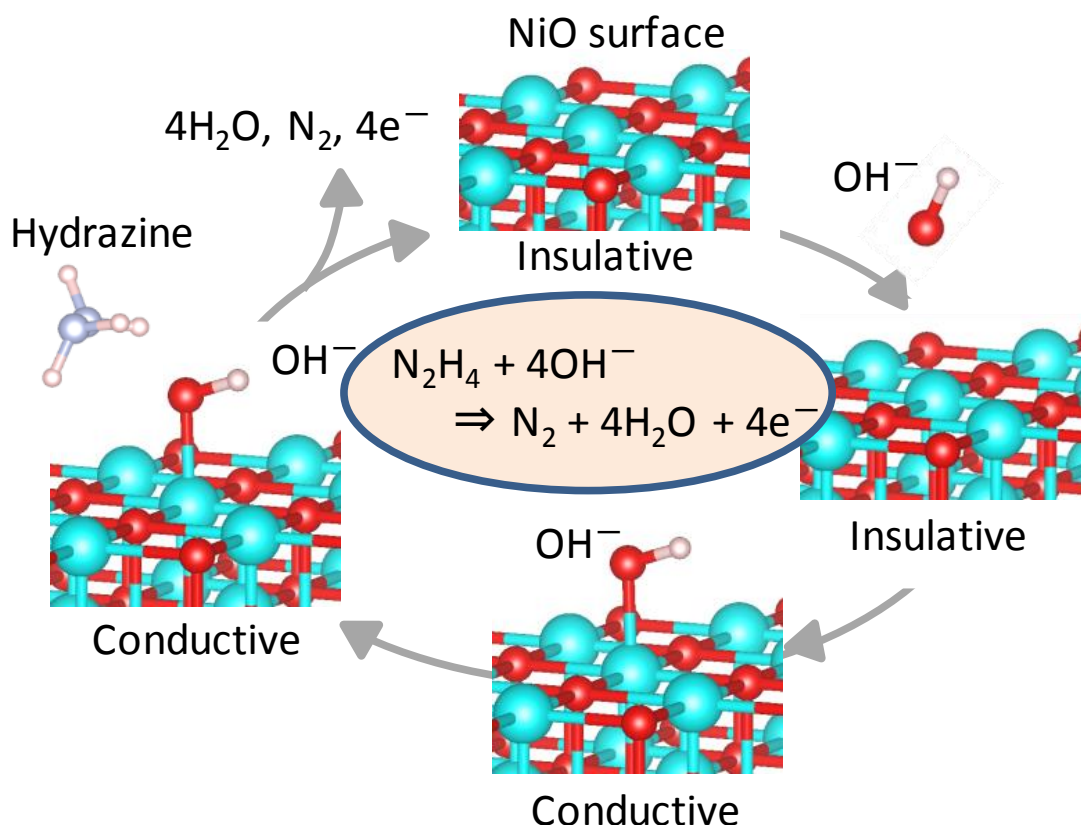


Fig. 4.11 NiO 表面上でのヒドラジン酸化反応メカニズム

4.4 結言

放射光 XAFS その場解析手法と第一原理計算を用いて、アルカリ電解液中での NiO 表面上におけるヒドラジン酸化反応メカニズムを検討した。NiO 表面上において、 OH^- の吸着が触媒活性を向上することが電子論的に証明され、Ni 酸化物系をヒドラジン酸化触媒として応用を検討するとき、 OH^- の吸着を制御できるような考え方を触媒設計に織り込むことができれば、反応性の高い触媒を開発できる可能性があると考えられる。

参考文献

- 1) P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. C. Dal, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. M. Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. Condens. Matter*, 21 (2009) 395502.
- 2) P. E. Blochl, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 17953-17979.
- 3) J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 13244-13249.
- 4) W. B. Zhang, N. Yu, W. Y Yu, B. Y. Tang, *Eur. Phys. J. B*, 64 (2008) 153-158.
- 5) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc. 1995.
- 6) A. Mohsenzadeh, K. Bolton T. Richards, *Surf. Sci.* 627 (2014) 1-10.
- 7) H. Xin and S. Linic, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 221101-221104.
- 8) M. K. Augusta and H. Kasai, *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 (2012) 124705.
- 9) W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, *J. Phys. Condens. Matter*, 21 (2009) 084204.

第五章 NiO/Nb₂O₅系の触媒特性と構造解析

5.1 緒言

5.1.1 Ni系触媒の課題

アルカリ電解液中でのヒドラジン酸化触媒としてのNi系触媒のこれまでの結果を整理すると、金属Niと他元素との合金化によって、Niの電子状態をより金属的にすることで、ヒドラジン酸化活性が向上する傾向を確認したが、反応の副反応で生じるアンモニア生成という問題に対しては改善が進んでいるとは言えず、また、耐久性についても検討できていない。Ni酸化物において、ヒドラジン酸化活性は確認されたが選択性、耐久性の検討が実施されていない。一方でNiO表面上でのヒドラジン酸化反応メカニズムの理解は進み、OH⁻吸着を制御できればNiO系触媒の反応性を向上できる可能性が示唆された。酸化物触媒の反応性を向上することを検討するとき、酸素欠損を酸化物触媒に与え、触媒活性を向上させる研究が知られており、太田らは酸化物触媒の酸素欠損をアクティブサイトとして活用することで燃料電池用非白金系酸素還元触媒を開発した¹⁻⁴⁾。

そこで本章ではヒドラジン酸化触媒としてのNi系触媒の活性、耐久性、選択性を整理するため、金属Ni/C触媒とNiO/C触媒の触媒特性を比較する。また、前章で可能性が示唆されたNiO触媒の反応性向上に向けて、アルカリ中でも安定な構造を維持するNb₂O₅を用いて酸素欠損を導入した触媒によって反応性の向上を試みたので報告する。

5.2 実験方法と理論計算方法

5.2.1 触媒の合成手法

カーボン担持NiO、カーボン担持NiO/Nb₂O₅触媒は蒸発乾固法を用いて次のような手順で合成した。0.4 Lの純水(>18.2Mcm, Millipore Direct Q 3 UV Water Purification System, Millipore)に0.5 gのカーボン粉末(ライオン社, ECP-600JD)を分散させ、その分散液にNi硝酸塩(キシダ化学社)と塩化Nb(キシダ化学社)を混入し、攪拌した。攪拌しながら水分を蒸発させ、粉末を得た。得られた粉末を大気雰囲気下100°Cで10時間乾燥した。得られた乾燥粉末を、Ar雰囲気下400°Cで2時間保持して、触媒を得た。NiO/Nb₂O₅/C触媒はNiとNbの原子数比率が、Ni:Nb = 32:1, 16:1, 10:1, 8:1, 4:1, 2:1の6種類を合成した。

比較としてカーボン担持Ni、NiO触媒を上記手順で合成し、最終焼成温度をそれぞれ600°C、400°Cとして触媒を得た。

5.2.2 触媒活性、耐久性、選択性の評価手法

触媒活性は三電極式回転ディスク電極(Rotating disk electrode: RDE, Pine Instrument)によって評価した。ポテンシオスタット(CH Instruments Inc., Als 660a)によって電位制御しサイクリックボルタモグラム(Cyclic voltammetry: CV)を取得して触媒活性を議

論した．作用極には直径 5 mm のグラシーカーボンを使用し，触媒インクを作用極上に滴下した．参照極，補助極にはそれぞれ Hg/HgO (Radiometer, XR440) と Pt プレートを使用した．電解液は 1 M KOH + 1%水加ヒドラジンを使用し，触媒評価の運転温度は 60°C に設定した．

触媒耐久性では Fig. 5.1 に示すハーフセルを活用した．RDE において 100 時間を越える耐久評価を実施すると，ヒドラジン電気化学反応で発生する窒素ガスが作用極表面に滞留し，活物質の拡散が阻害され，耐久性を正確に測定できないことがあるため，本評価システムを構築した．このシステムの場合，電解液はハーフセルに送液ポンプで供給され，電極表面に滞留する窒素ガスは流れる電解液とともに排出されるため，RDE 耐久評価における心配は取り除かれる．評価する触媒は 2.0 mg cm^{-2} でたカーボンペーパー (SGL, GDL10AA) 上に塗布され，作用極のカーボン板電極上に配置した．参照極，補助極にはそれぞれ Hg/HgO (Radiometer, XR440) と Pt プレートを使用した．電解液は 1 M KOH + 1%水加ヒドラジンを使用し，触媒評価の運転温度は 60°C に設定した．

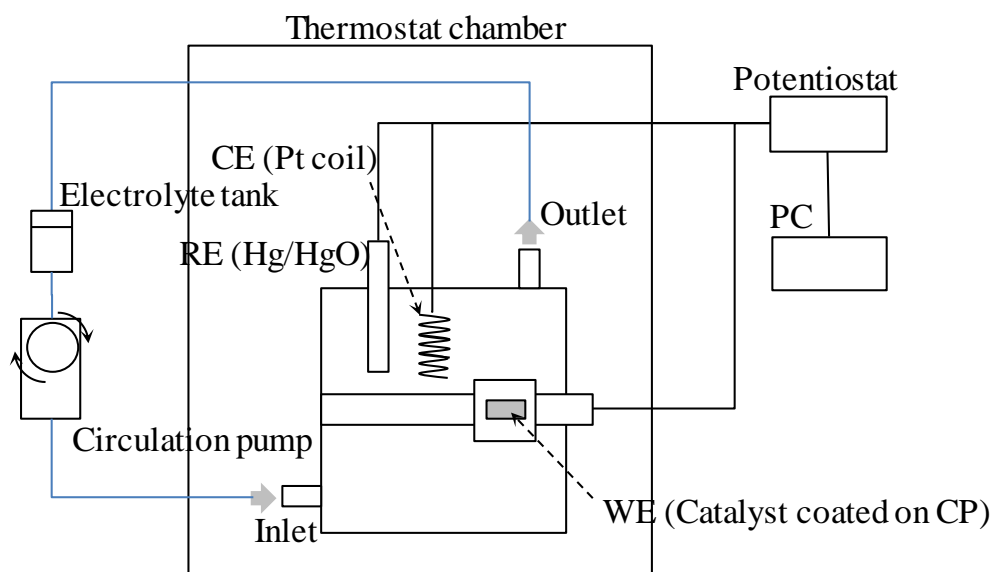


Fig. 5.1 ハーフセルを用いたヒドラジン酸化触媒の耐久評価システム

触媒選択性は浸漬試験によって評価した．3 mg の触媒を 15 mL の 1 M KOH + 1%水加ヒドラジンに 50 時間浸漬し，電解液中のアンモニアとヒドラジン濃度をイオンクロマトグラフィー (Metrohm, 881Compact IC pro) にて測定した．

5.2.3 第一原理計算による触媒選択性の評価方法

金属 Ni 表面と NiO 表面でのアンモニア生成を比較するため、第一原理計算を活用した。それぞれの表面は NiO(001), Ni(111)を用いた。吸着種であるヒドラジンの構造は緩和し、NiO と Ni のバルク構造は固定して最も安定な吸着構造を理論計算によって求めた。それ以外の計算条件は前章と同じであるため、本章では割愛する。

5.2.4 触媒の構造解析手法

合成した触媒のバルク結晶構造は粉末 X 線回折 (X-ray diffraction: XRD, リガク社, RINT 2500) を用いて解析した。X 線源は Cu K α を用いて、電圧 50 kV, 電流 300 mA で運転し、 2θ は 20° から 70° の範囲を $3^\circ/\text{min}$ の速度で測定した。走査型透過電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscopy: STEM, 日本電子社, JEM-ARM200F) は加速電圧 200 kV で運転し、触媒粒子の状態を観察した。XAFS 測定は合成した触媒と窒化ホウ素を乳鉢で混合してペレットを作製し、室温条件化にて透過法で測定した。

5.3 結果と考察

5.3.1 Nb₂O₅ が与える触媒活性, 耐久性, 選択性への影響

1 M KOH + 1% 水加ヒドラジン電解液における NiO/Nb₂O₅/C, NiO/C, Ni/C 触媒の CV プロファイルを Fig. 5.2 に示す。NiO/Nb₂O₅/C(2:1) と NiO/C はその他の触媒と比較してヒドラジン酸化活性が非常に低いことがわかる。NiO/Nb₂O₅/C の酸化活性を見ると NiO に対する Nb₂O₅ の添加割合が重要で、Ni:Nb = 16:1 にて最大の活性を示し、Ni/C と同等程度であることが確認できる。

1 M KOH + 1% 水加ヒドラジン電解液における NiO/Nb₂O₅/C, NiO/C, Ni/C 触媒の耐久性評価の結果を Fig. 5.3 に示す。NiO/Nb₂O₅/C(2:1) と NiO/C の耐久性は非常に低く、耐久試験 50 時間後の電流密度はどちらもほとんど 0 mA/cm² である。Ni/C において、初期活性は高いが経時変化が大きく、50 時間後には電流密度が大きく低下している。NiO/Nb₂O₅/C 触媒において、RDE による触媒活性の結果と同様に、耐久性においても NiO に対する Nb₂O₅ の添加割合が重要で、NiO/Nb₂O₅/C(16:1) において、初期電流密度の 90% 以上を維持しており、最も安定で耐久性が高いことが確認できた。Fig. 5.4 に Nb 添加割合と触媒活性, 耐久性との関係を整理する。Fig. 5.4 より NiO に対する Nb₂O₅ の添加割合が重要で、Ni:Nb = 16:1 が最適値であることが確認できる。

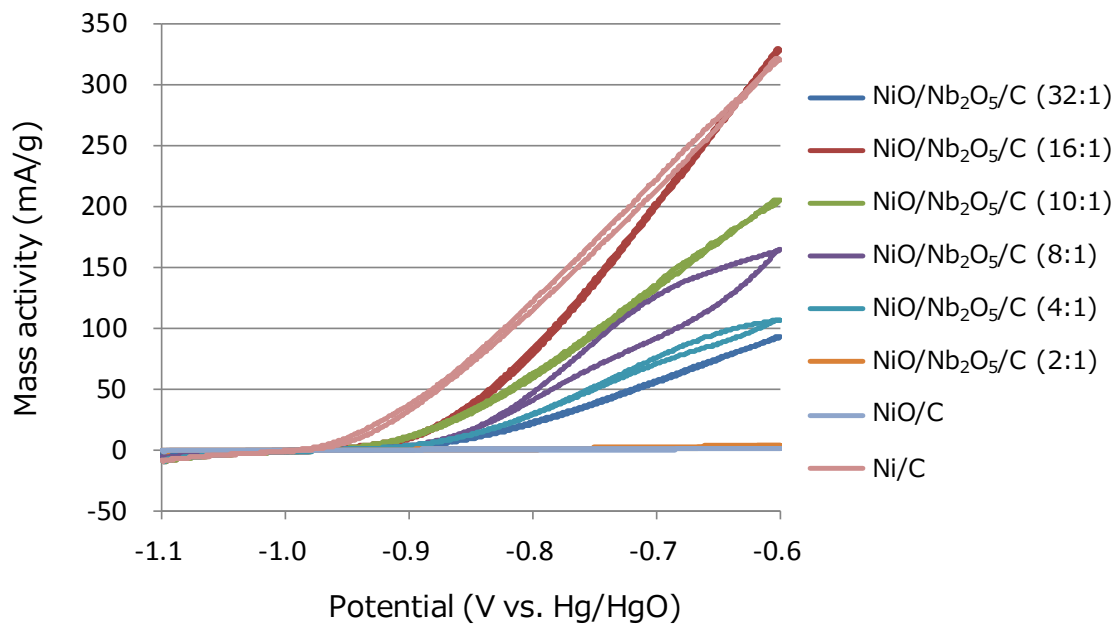


Fig. 5.2 サイクリックボルタモグラム (Cyclic voltammetry: CV)

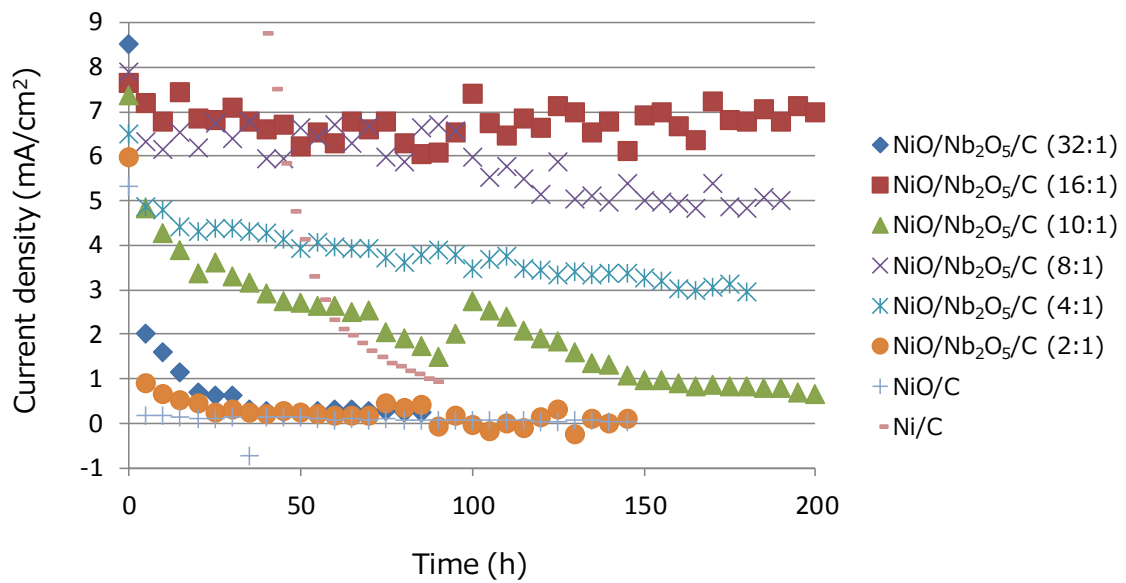


Fig. 5.3 耐久性評価の結果

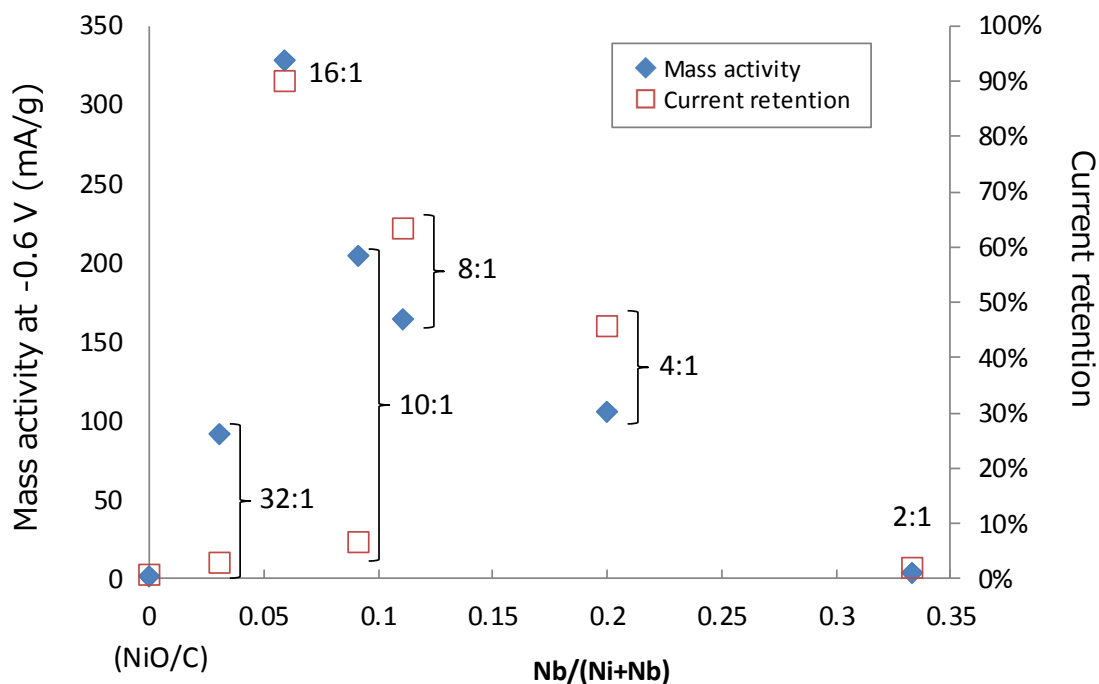


Fig. 5.4 触媒活性と耐久性の結果まとめ

1 M KOH + 1%水加ヒドラジン電解液における NiO/Nb₂O₅/C, NiO/C, Ni/C 触媒の選択性評価の結果を Fig. 5.5 に示す. Ni/C ではヒドラジンの分解反応が進み, アンモニア, 窒素, 水素の生成量がいずれも多く, 選択性が悪いことが示唆された. NiO/Nb₂O₅/C(2:1)と NiO/C においては上述の通り, ヒドラジンとの反応性が低いため, 分解反応も進行していないと考えられる. 一方, 反応性が Ni/C と同等程度に高い NiO/Nb₂O₅/C(16:1)において, ヒドラジンの分解反応に由来するアンモニア, 窒素, 水素の生成量は Ni/C より大きく低減しており, 触媒活性と選択性の両立ができていることが確認できた. また, 担体カーボンであるカーボンブラック (Carbon black: CB) の結果を見ると, NiO/Nb₂O₅/C(16:1)における窒素, 水素は担体カーボン由来と考えられ, 担体種の検討により窒素, 水素の生成量を低減できることが示唆された.

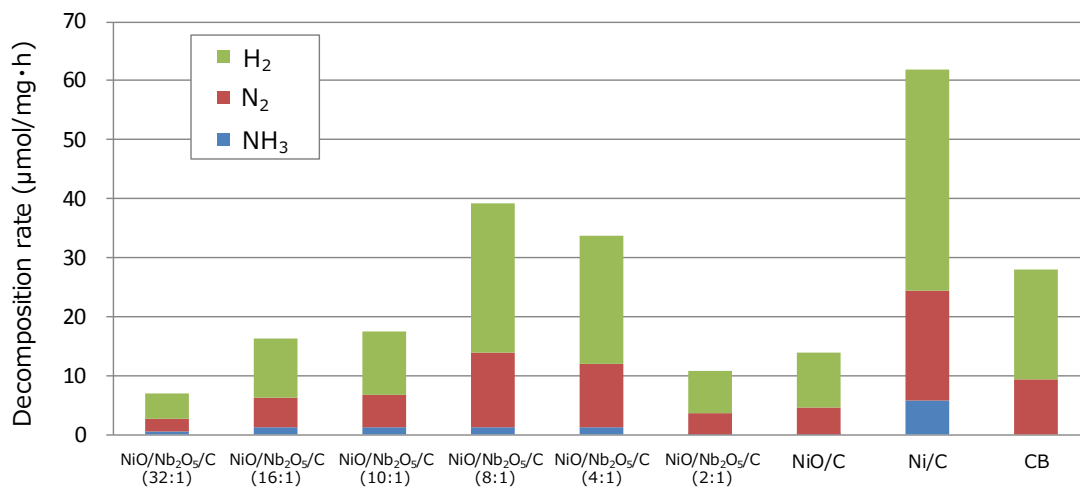


Fig. 5.5 触媒選択性の比較

5.3.2 第一原理計算を用いたアンモニア生成要因の解析

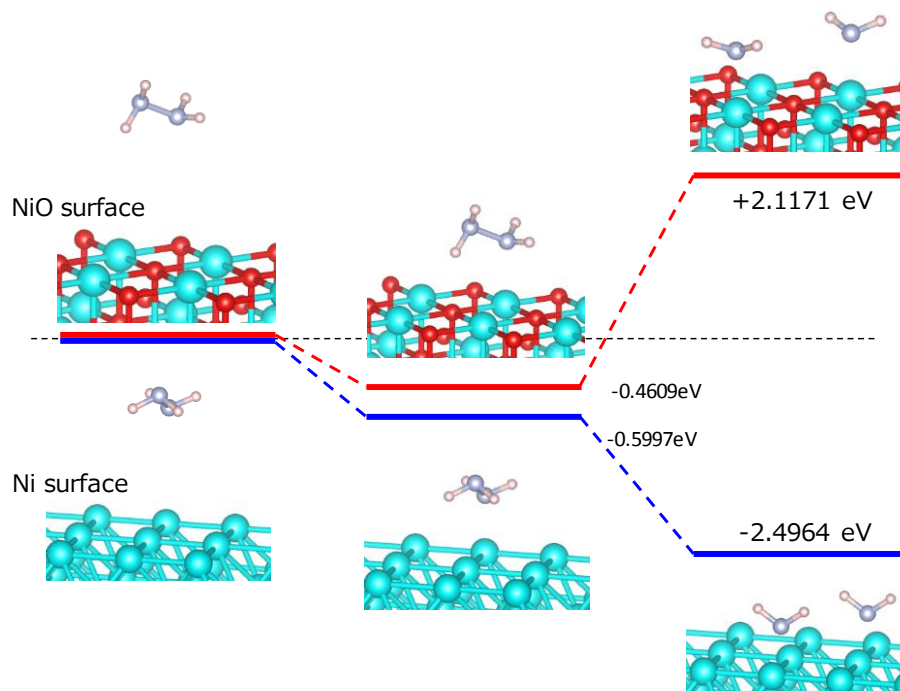
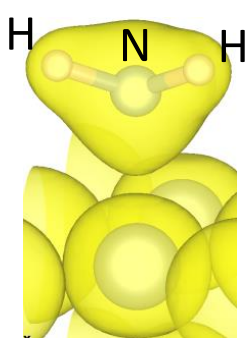
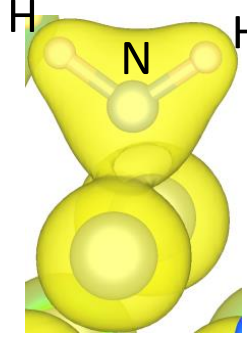


Fig. 5.6 ヒドラジンのN-N結合分解の反応エネルギーの比較

金属 Ni 表面と NiO 表面でのヒドラジン分解によるアンモニア生成を比較するため、第一原理計算を活用した。Fig. 5.6 にヒドラジンの N-N 結合分解の反応エネルギーの比較を

示す。Fig. 5.6 より、NiO 表面ではヒドラジンの N-N 結合は切るときの反応エネルギーは非常に高く、NiO 表面ではアンモニアが生成されにくいことがわかる。一方、Ni 表面では反応エネルギーがマイナスの値を示し、Ni 表面上では容易にヒドラジンの N-N 結合が切れることが示唆された。また、Bader 解析を用いてヒドラジン吸着状態での NiO、Ni 表面の N 原子の価電子数を比較し、結果を Table 5.1 にまとめた。Table 5.1 より NiO 表面より Ni 表面上の N 原子の電子数が大きく、Ni 側からヒドラジンの N 原子へ電子が流れ込んでいることが示唆され、これが選択性の違いに現れていると考える。

Table 5.1 ヒドラジン吸着状態での NiO と Ni 表面上の N 原子の価電子数比較

NiO surface and adsorbed hydrazine	Ni surface and adsorbed hydrazine
 <p>Isosurface = 0.08 e/Å³</p>	 <p>Isosurface = 0.08 e/Å³</p>
electron increase of N atoms = 0.28	electron increase of N atoms = 0.88

5.3.3 触媒の構造解析

合成した触媒のバルク結晶構造を解析するため、XRD を使用した。Fig. 5.7 に NiO/Nb₂O₅/C、NiO/C の X 線回折パターンを示す。回折ピーク $2\theta = 25^\circ$ は担体カーボン由来の C(002)で帰属され、 $2\theta = 36.8, 43.0, 62.3^\circ$ は NiO(111), (200), (220)で帰属できた。全ての NiO 回折ピークは立方晶 NiO 構造で帰属でき、合成した NiO/C 触媒の結晶構造を理解することができた。 $2\theta = 22.5, 28.4, 28.7, 36.6, 45.9, 50.3, 50.5, 54.9, 55.0, 58.8^\circ$ は Nb₂O₅(040), (050), (-202), (240), (080), (212), (-402), (280), (331), (004)で帰属された。全ての Nb₂O₅ 回折ピークは単斜晶 Nb₂O₅ 構造で帰属でき、NiO/Nb₂O₅/C 触媒は NiO と Nb₂O₅ の混合物であることがわかった。

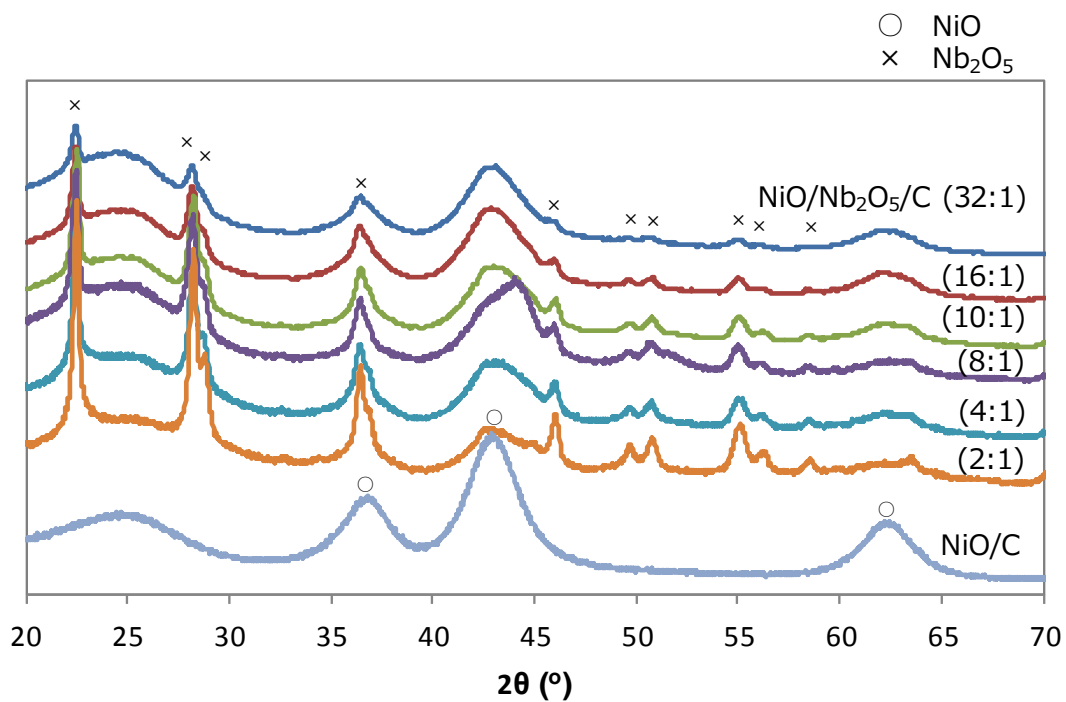


Fig. 5.7 XRD パターンの比較 (ターゲット : Cu K α)

Fig. 5.8 に NiO/Nb₂O₅/C(8:1, 4:1, 2:1)の走査型透過電子顕微鏡写真とエネルギー分散型 X 線分光による元素分析マッピング像を示す. 電子顕微鏡写真より触媒粒子の粒子径は 20 nm から 50 nm で分散していることがわかる. マッピング像より Ni と Nb は混合物の状態 で分散し, 複合化しているようには観察されなかった. この結果は XRD による結晶構造解 析の結果とも一致する.

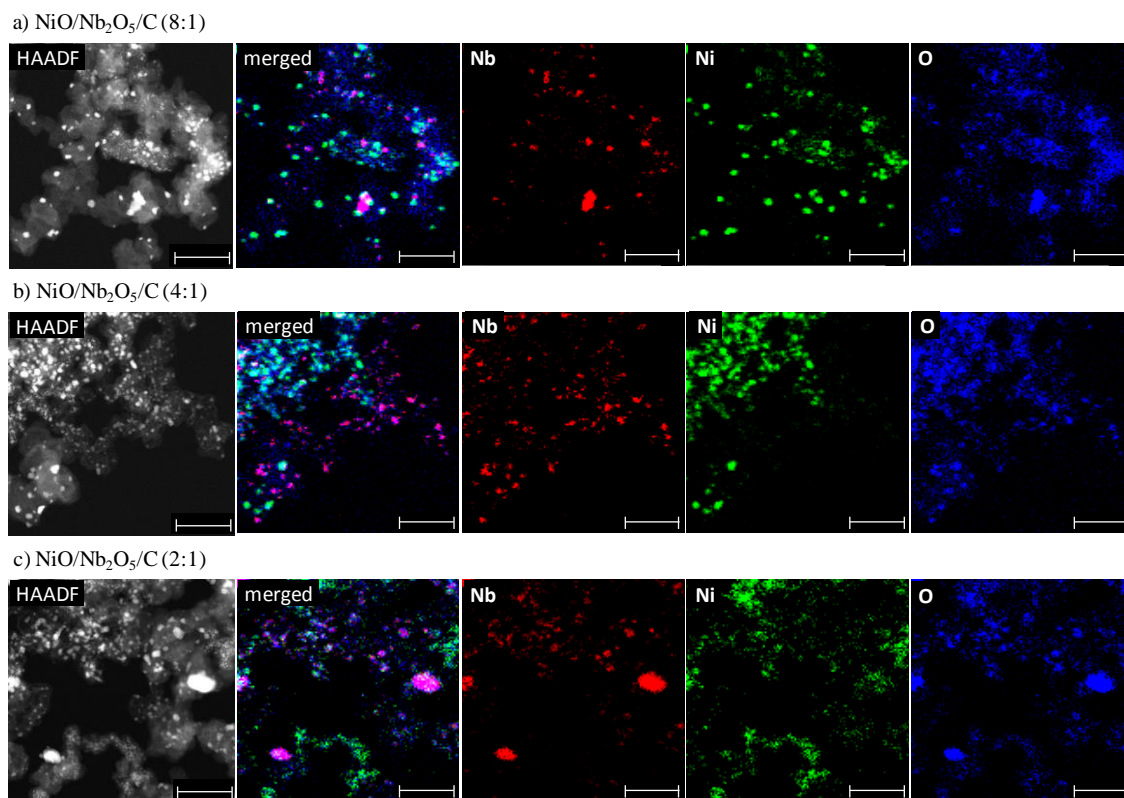


Fig. 5.8 走査型透過電子顕微鏡写真と元素分析マッピング像

ヒドラジン酸化反応に対する NiO/Nb₂O₅/C の活性起源を調査するため、XAFS 解析を使用した。Fig. 5.9 に Ni K 吸収端、Nb K 吸収端の XAFS 解析結果を示す。Fig. 5.9(a, b) より活性の低い NiO/Nb₂O₅/C(2:1)と NiO/C の Ni 電子状態と局所構造が一致し、ヒドラジン酸化活性を示す NiO/Nb₂O₅/C(8:1)と(4:1)の Ni 電子状態と局所構造が一致することより、反応性が低い触媒と高い触媒との間に大きな変化が生じている。Fig. 5.9(b) より、NiO/Nb₂O₅/C の第一ピークは Ni-O の結合の配位数において、NiO/Nb₂O₅/C (2:1)と比較して、(8:1)と(4:1)では低下していることがわかる。これは NiO/Nb₂O₅/C(8:1)と(4:1)では酸素欠損が生じていることを意味しており、これにより NiO/Nb₂O₅/C(8:1)と(4:1)の Ni 電子状態が NiO/Nb₂O₅/C(2:1)と比較して低エネルギー側へシフトしたと考えられる。Fig. 5.9(c, d)より NiO/Nb₂O₅/C の Nb 電子状態や局所構造に大きな差異がないことから、Nb₂O₅ の添加により NiO に酸素欠陥が生じて、NiO/Nb₂O₅/C(8:1)と(4:1)ではヒドラジン酸化活性が大きく向上したと考えられる。

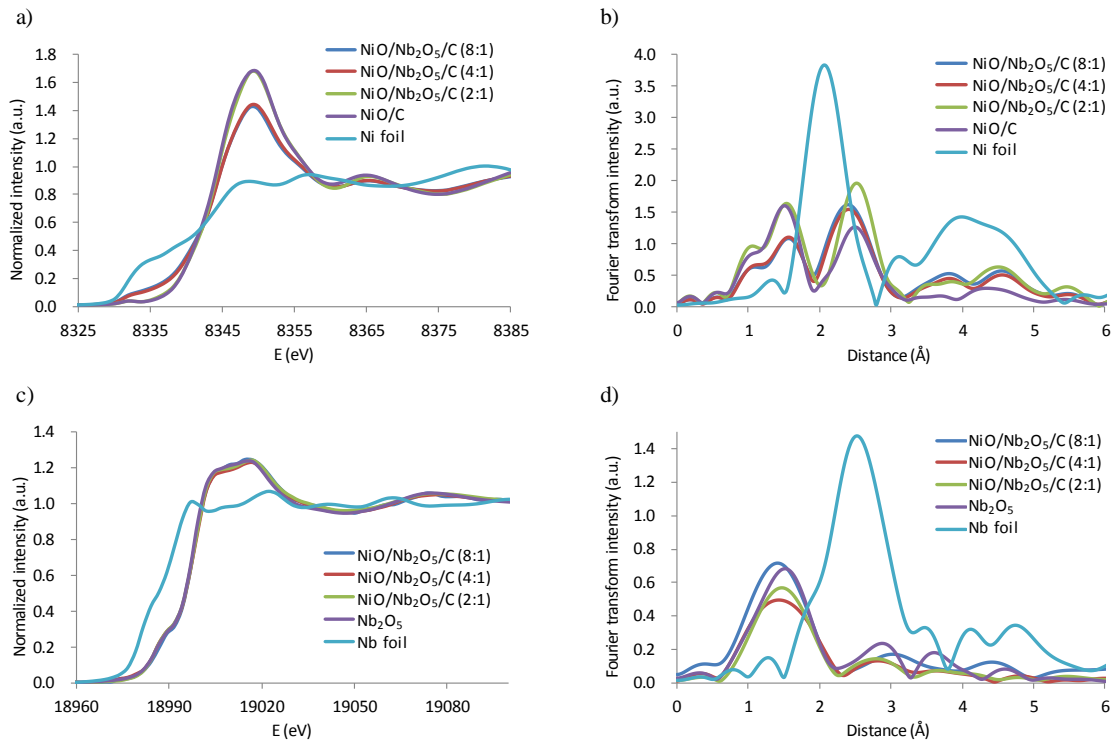


Fig. 5.9 XAFS 解析結果
 (a) Ni K 吸収端の XANES スペクトル
 (b) Ni K 吸収端 EXAFS 領域の動径分布関数
 (c) Nb K 吸収端の XANES スペクトル
 (d) Nb K 吸収端 EXAFS 領域の動径分布関数

5.4 結言

ヒドラジン酸化反応触媒としての金属 Ni と Ni 酸化物の触媒特性を整理した結果、NiO に酸素欠損を形成させ、NiO の高い選択性を維持しながらも、Ni/C 同等以上の高い活性を示し、さらには耐久性をも大きく向上できることを証明し、ヒドラジン酸化触媒の設計指針となる結果を得たと考える。ただし、燃料電池触媒として上手く応用していくためには、セル発電評価を通して課題の整理を実施し、種々の対策を講じる必要があると考える。

参考文献

- 1) K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3479-3485.
- 2) A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) B400-B406.
- 3) A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 8005-8012.
- 4) A. Ishihara, M. Tamura, Y. Ohgi, M. Matsumoto, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, H. Imai, K. Ota, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 18837-18844.

第六章 軟 X 線ラジオグラフィを用いたその場可視化技術の構築

6.1 緒言

6.1.1 燃料電池内部の物質輸送可視化技術の先行研究と本研究のアプローチ

前章までにヒドラジン酸化触媒の触媒特性に関わる、活性、耐久性、選択性について議論し、酸素欠損という考え方を取り入れた NiO/Nb₂O₅/C 触媒にて、既存の触媒と比較して触媒特性を大きく向上することができ、仮説を検証した。開発した触媒の特性を燃料電池材料としてポテンシャルを引き出すためには、触媒層、ガス拡散層、セパレータ含め、電極触媒が働きやすいセル設計を構築する必要がある。そのためには反応必要な活物質が差無く反応場に供給され、生成物が速やかに排出されるためのセル設計指針を得る必要がある。特に水加ヒドラジンを燃料として活用するアニオン形燃料電池では発電に伴って窒素と水が生成し、アノード極においては気液混合の流体制御が必要になる。生成された窒素ガスを速やかにセル外に排出しなければ、アノード極の拡散層や触媒層内部への液体燃料の拡散を阻害し、電極面内の不均一な発電を引き起こすことが考えられる。また、アノード極から供給された液体燃料は電解質膜を透過し、カソード極にて酸化されるとカソード極とアノード極の酸素分圧が低下し、セル電圧が低下し出力低下を招く。燃料電池発電特性を向上するためには、両極においてガスと液の制御が必要である。

これまで固体高分子形燃料電池の開発においても、上記と同じ種類の問題意識を持ち、燃料電池発電状態におけるセル内部の動的な物質輸送の現象を可視化する研究が進められてきた。その代表的な手法は、放射光 X 線ラジオグラフィ¹⁻⁶⁾と中性子線ラジオグラフィ⁷⁻¹⁴⁾である。放射光や中性子を用いたラジオグラフィでは特に固体高分子形燃料電池の発電によって生成する水の挙動を観察し、生成水の滞留によって発生するフラiddiingの抑制などに知見を与え、燃料電池出力特性の向上に寄与してきた。一方で、約 10 keV 以下の軟 X 線領域の光を用いる軟 X 線ラジオグラフィは、硬 X 線領域を使用する放射光 X 線ラジオグラフィと比較して、燃料電池の部材や観察対象（生成水、生成ガス）である軽元素の X 線吸収係数が大きいため、可視化像のコントラストがつきやすく高い空間と時間分解能でその場可視化できることが報告されている¹⁵⁻²¹⁾。今回、軟 X 線ラジオグラフィをアニオン形燃料電池のその場可視化技術として応用するため、可視化観察用セルを設計、試作し、その場観察条件を検討し、発電反応に伴うアノード極の生成窒素の排出挙動や液体燃料の拡散の動的観察を試みたので議論する。

6.2 実験方法

6.2.1 面方向, 断面方向可視化セルの設計

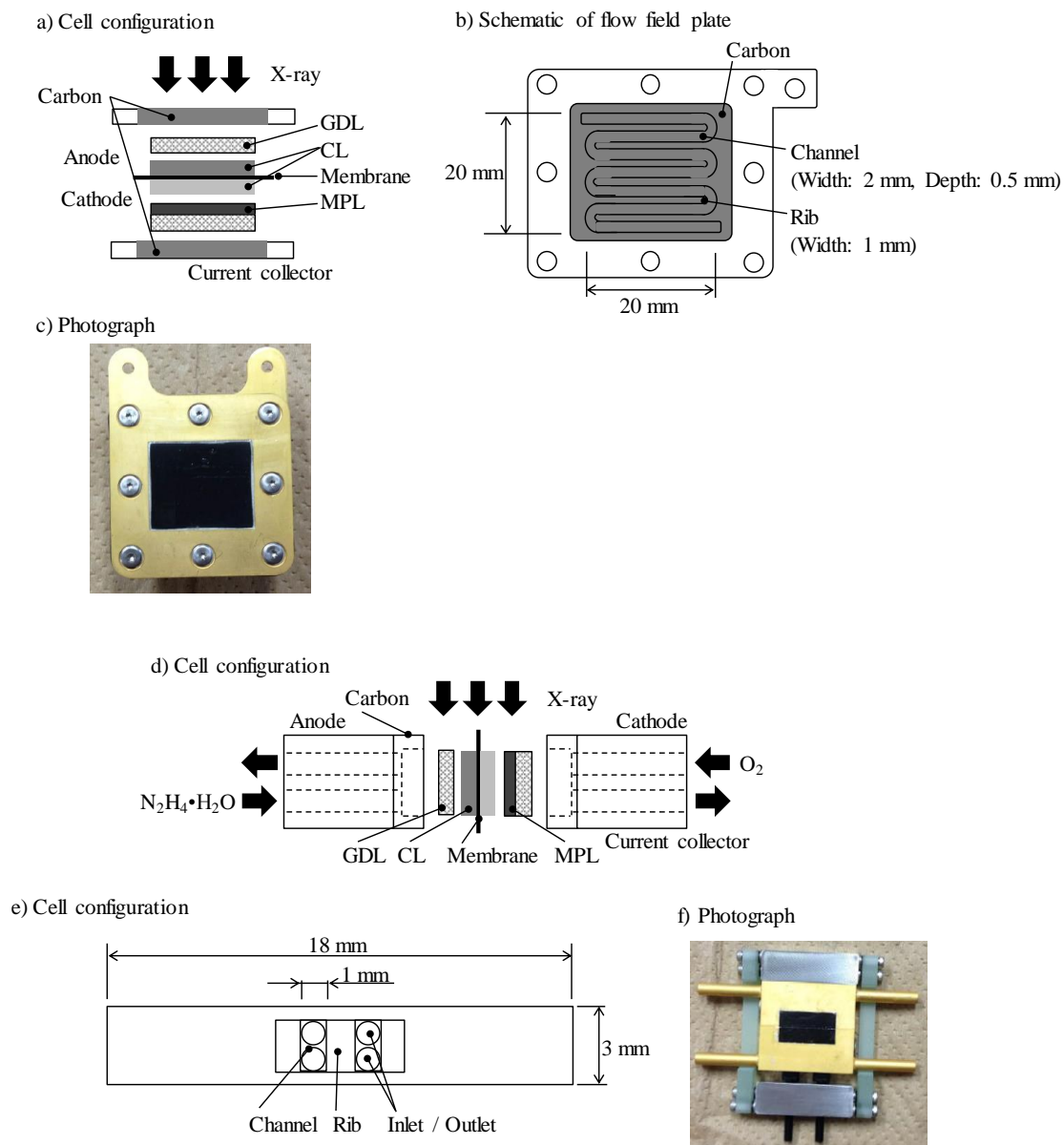


Fig. 6.1 可視化観察用セルの構成図

- (a) 面方向観察用セルの側面図
- (b) 面方向観察用セルの平面図
- (c) 面方向観察用セルの写真
- (d) 断面方向観察用セルの側面図
- (e) 断面方向観察用セルのセパレータ部分の正面図
- (f) 断面方向観察用セルの写真

GDL: Gas diffusion layer (ガス拡散層), CL: Catalyst layer (触媒層), MPL: Micro porous layer (マイクロポーラス層)

Fig. 6.1 に可視化観察用面方向, 断面方向セルの構成図を示す. セパレータによる X 線の吸収を極力抑え, 実験中のセル内部からの液体燃料漏れを防止するため, カーボン製可視化セルを設計・試作した. 電極面積は面方向セル, 断面方向セルそれぞれ $2 \times 2 \text{ cm}^2$, $0.5 \times 0.2 \text{ cm}^2$ と設計した. カーボンセパレータと集電体は導電性接着剤で固定した. セル温度はセル付近に固定された熱電対で測定し, 薄型面状ヒーターで制御した.

6.2.2 軟 X 線ラジオグラフィーの観察条件の設定

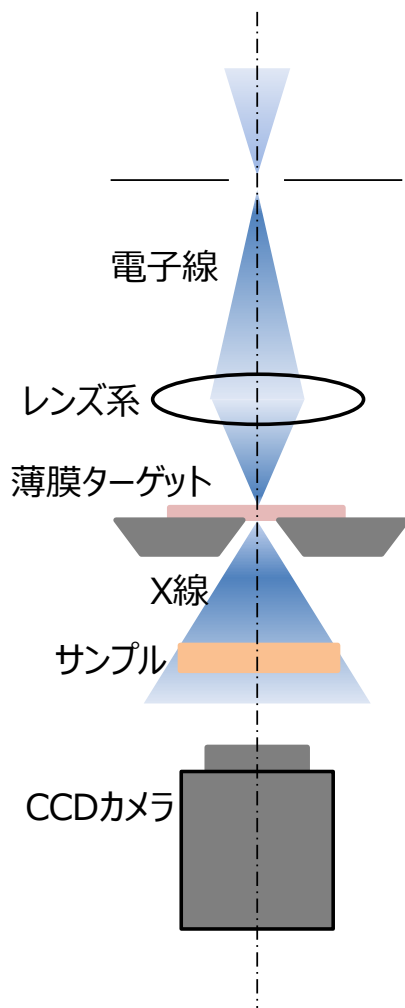


Fig. 6.2 軟 X 線ラジオグラフィーの撮像系

発電状態のアニオン形燃料電池の内部物質輸送その場可視化装置として、軟 X 線ラジオグラフィー装置（マース東研 X 線検査社（現 株式会社マーストーケンソリューション）、TUX3110-FC）を使用した。Fig. 6.2 に撮像系を示す。収束電子線を金属薄膜ターゲットに照射して放射状に広がる X 線を生成する。計測対象物を X 線源に近接させ、透過 X 線の受光系を離れて配置して幾何倍率を稼ぎ、高い空間分解能を達成する。電子線を絞り込んでターゲット面に照射するため、点光源であり、幾何倍率がサンプル-X 線源間の距離により定まるため幾何倍率の増大ができ高い空間分解能が撮像できる。軟 X 線源ターゲットとしてタングステン薄膜（W La; 8.40 keV, W Lb; 9.67 keV）を使用し、管電圧は 17.8 kV に設定した。X 線のアライメントは 1.5 μm のピッチを有するマイクロチャート (JIMA RT RC-02) を用いて調整した。可視化セルの観察位置は 4 軸ステージで調整した。可視化セル表面は X 線進行方向に直行するようセットした。可視化像は 1024 \times 1024 ピクセル電子増倍電荷結合素子カメラ（浜松ホトニクス社, EM-CCD）にて撮像した。すべての可視化像は 1 frame s⁻¹ (fps) の時間分解能で撮像し、画像処理には HC-Image（浜松ホトニクス社）と Image-J（National institute of health）を使用した。

6.2.3 燃料電池の構成と発電条件

膜-電極接合体（Membrane electrode assembly: MEA）は以下の手順に従い作製した。Ni アノード触媒 100 mg を 1-プロパノール 0.96 ml, テトラヒドロフラン 0.24 ml, アイオノマー（トクヤマ社, AS-4）0.2 ml の混合溶液中に投入し、5 分間の超音波分散を施し、触媒インクを調製した。触媒インク中にジルコニアビーズ（ニッカトー社, 直径 2.0 mm ZrO₂）を投入し、15 分間攪拌した。カソード触媒インクも同様の手順で調製し、鉄フェナントロリンを焼成処理したものをカソード触媒として使用した。調製された触媒インクをアニオン電解質膜（トクヤマ社, A201）表面にスプレー塗布し、乾燥後に室温にて約 5 分間、3.25 MPa でプレスし MEA を作製した。2 \times 2 cm², 0.5 \times 0.2 cm² の電極面積を有する MEA はそれぞれ面方向セル, 断面方向セル可視化実験用 MEA として使用した。アノード燃料として 1 M KOH + 5 wt. % 水加ヒドラジン水溶液を使用し、面方向, 断面方向それぞれ、2 ml min⁻¹, 6 ml h⁻¹ で供給した。カソード側は酸素をそれぞれ、100 ml min⁻¹, 20 ml min⁻¹ で供給した。

6.3 実験結果と考察

6.3.1 面方向セルを用いた観察

Fig. 6.3 に面方向セルを用いた低倍率でのその場可視化観察時の燃料電池特性を示す。室温条件化において比較的安定した発電ができていることが確認された。これまでに報告されている水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池の出力と比較すると、最大出力密度は低い値を示しているが、これは発電温度に起因するところが大きいと考える²²⁻²⁴。なお、本研究での面方向セルの観察では生成ガスの滞留により燃料中の活物質の拡散を阻

害することを防止するため、アノード側を上面に配置し、生成ガスがセパレータ側を覆う状態での観察を実施した。Fig. 6.5 に低倍率での面方向可視化像の結果を示す。開放電圧、発電状態において流路、リブの X 線コントラストが得られており、 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 領域の全面可視化が実現できていることが確認できる。Fig. 6.5(a)の開放電圧 (Open circuit voltage: OCV) での可視化像より、OCV 状態でもセル内部に気泡が確認される。このガスは燃料の水加ヒドラジンの分解によるものと考えられ、主なガス成分は水素と窒素であると考えられる。Fig. 6.5(b-d)より、発電状態では流路内の気泡の割合が大きくなり、発電によって窒素が生成、排出されていることが確認された。また、Fig. 6.5(b-d)の黒くコントラストが得られた箇所はアノード側からカソード側へ透過した燃料の X 線吸収によるものと考えられ、カソード側の触媒層あるいは拡散層中に透過液が滞留していることが示唆された。

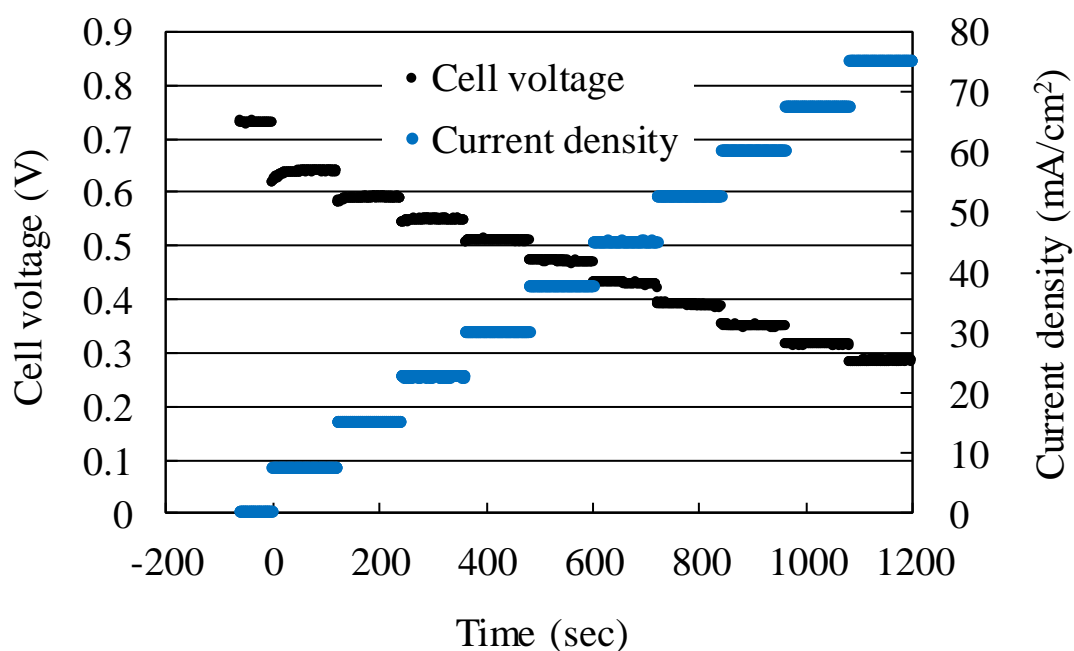


Fig. 6.3 面方向セルを用いた低倍率でのその場可視化観察時の燃料電池の発電特性

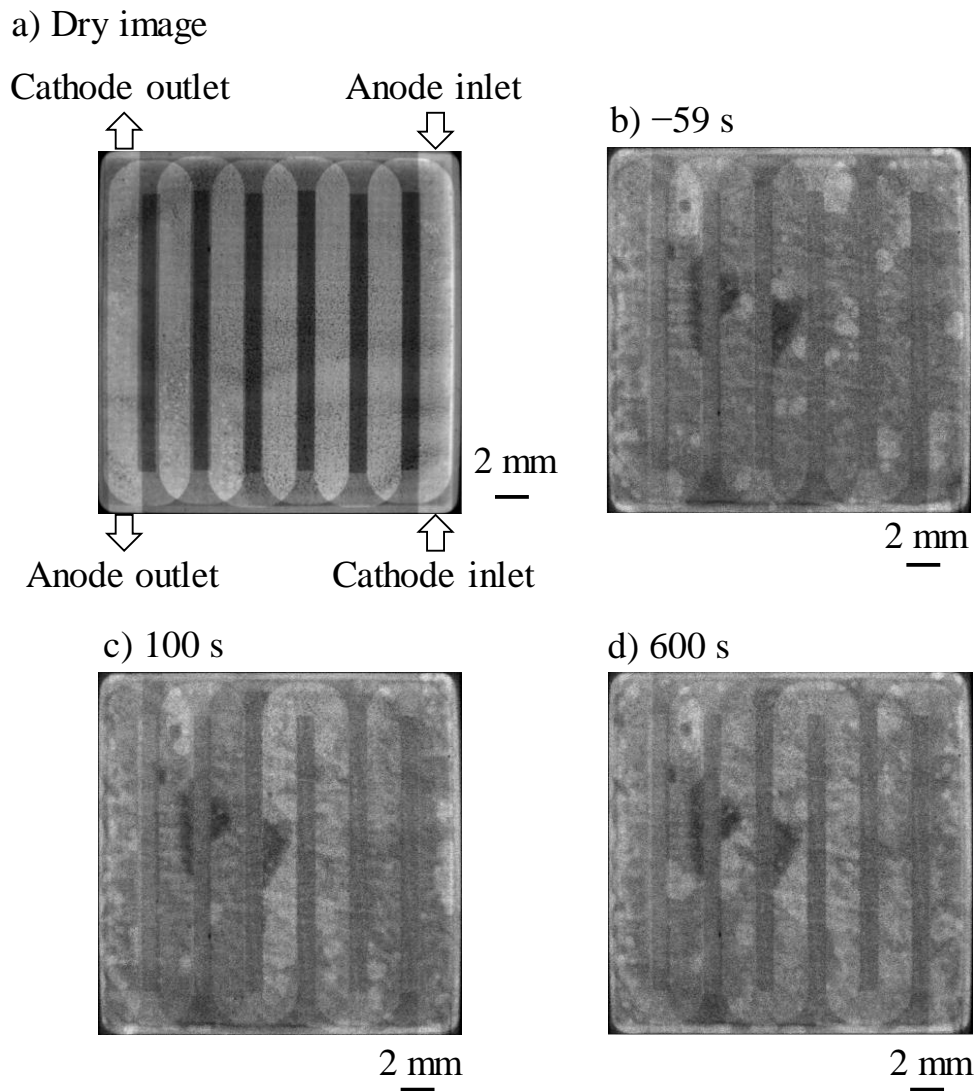


Fig. 6.4 面方向セルを用いた低倍率でのその場観察可視化像（発電特性は Fig. 6.3 参照）

- (a) 発電前の MEA 乾燥状態での観察像
- (b) その場可視化像 (OCV, 59 s)
- (c) その場可視化像 (7.5 mA cm^{-2} , 100 s)
- (d) その場可視化像 (37.5 mA cm^{-2} , 600 s)

Fig. 6.5 に面方向セルを用いた高倍率でのその場可視化観察時の燃料電池特性を示す。Fig. 6.6 に面方向セルリブ部分の燃料入口 (Inlet), 中心 (Center), 出口 (Outlet) の高倍率その場可視化像を示す。可視化視野は $1 \times 1 \text{ mm}^2$ とした。発電に伴って生成するリブ下の窒素ガスの挙動を明確にするため、取得画像を OCV 画像で除算した処理済の画像を Fig. 6.6 に示す。Fig. 6.6(b, c) より、入口、中心のリブ下部分において、電流密度の増加に伴い

窒素ガスの発生が確認された。一方, Fig. 6.6(d)より, 出口のリブ下部分において窒素ガスの動的挙動は確認できず, アニオン形燃料電池のアノード極において不均一な発電分布があることが示唆された。これのアノード極における不均一な発電分布は, チャンネルまたは触媒層中の窒素ガスの滞留によって引き起こると考えられる。

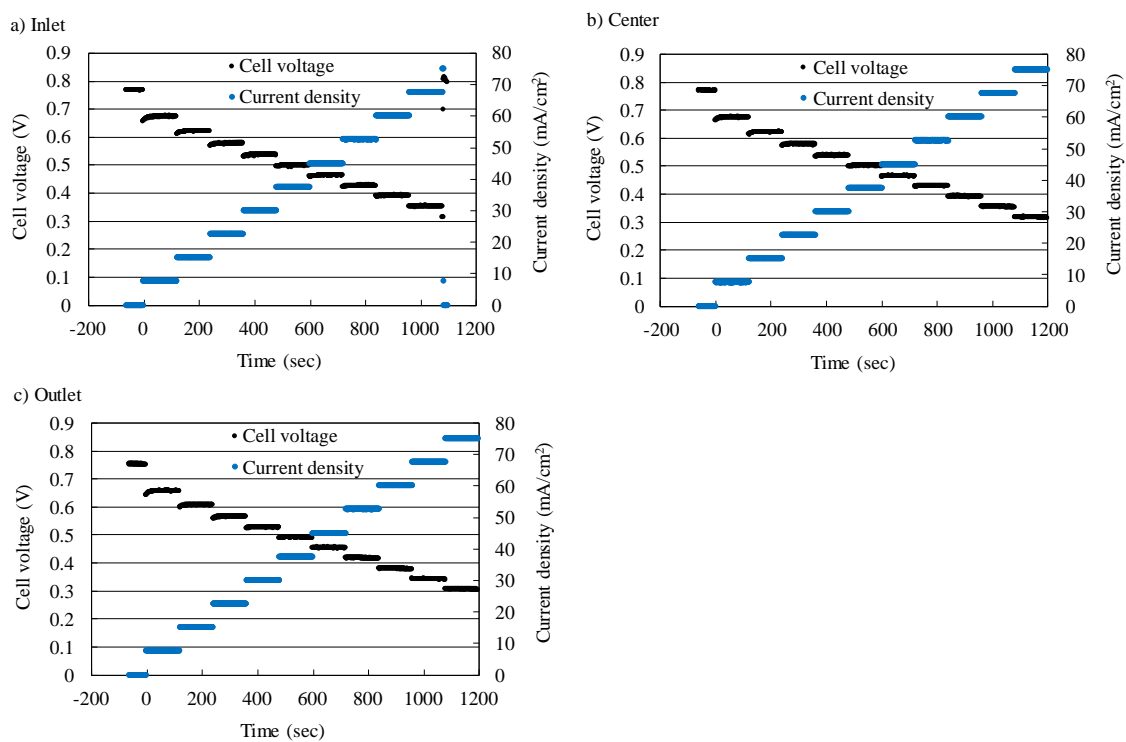


Fig. 6.5 面方向セルを用いた高倍率でのその場可視化観察時の燃料電池の発電特性

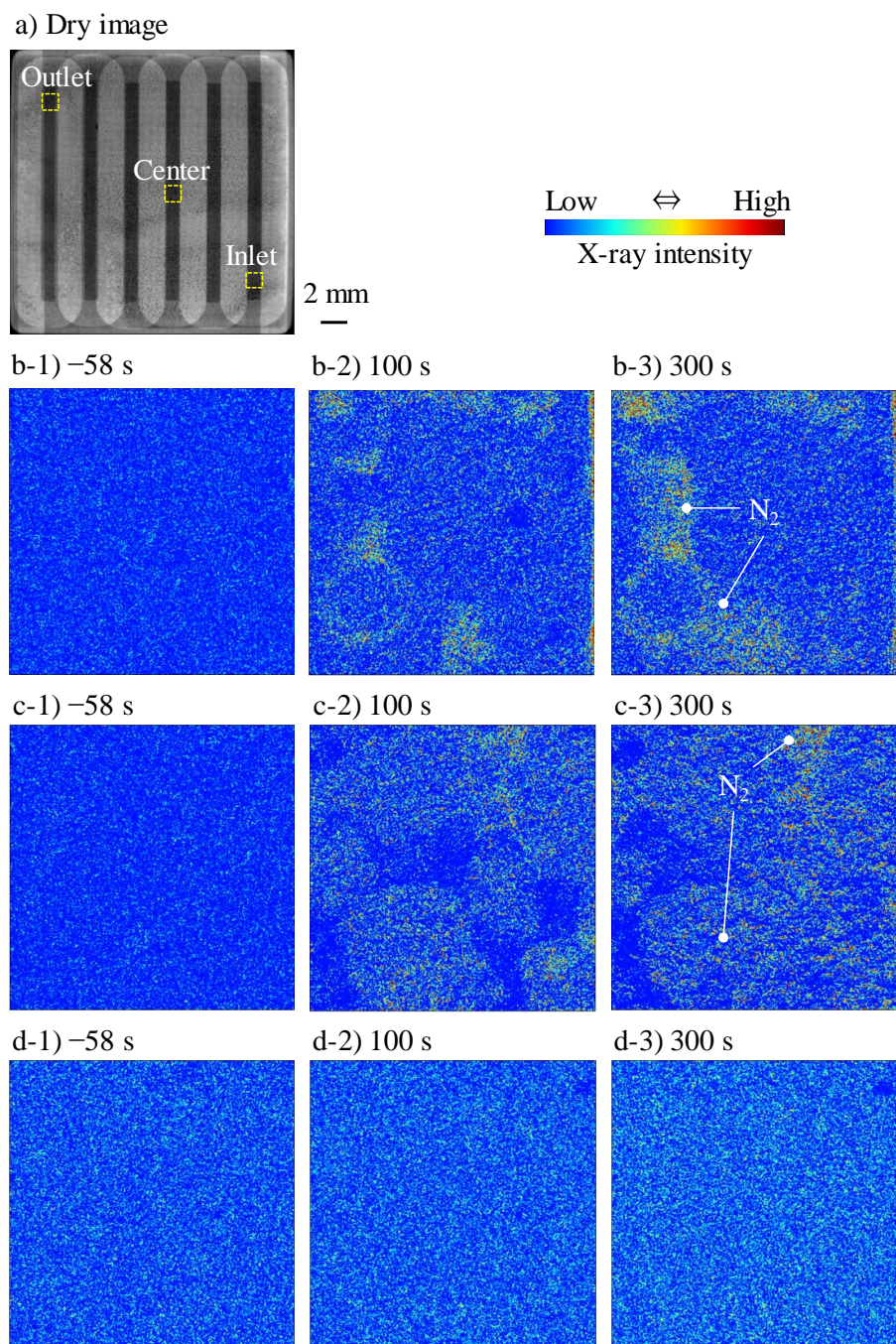


Fig. 6.6 面方向セルを用いた高倍率でのその場観察可視化像（発電特性は Fig. 6.5 参照）

- (a) 発電前の MEA 乾燥状態での観察像（黄色枠は観察箇所）
- (b) Inlet 部分のその場可視化像
- (c) Center 部分のその場可視化像
- (d) Outlet 部分のその場可視化像

6.3.2 断面方向セルを用いた観察

断面方向におけるヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池の発電状態での内部物質輸送現象を理解するため、カーボン製断面方向可視化セルによるその場可視化を実施した。Fig. 6.7 に低倍率での可視化解析時における断面方向セルの燃料電池特性を示す。Fig. 6.3 に示す面方向セルと比較してセル電圧が安定していないことが確認されるが、これは X 線装置とセル設計の制約上、①触媒層内への燃料の拡散が効率良く供給、排出されていないこと、②電極面内へ均一に荷重がかけられていないことが要因として考えられ、今後、断面方向セルの改良、設計変更が必要と考える。Fig. 6.8 に低倍率での断面方向可視化像を示す。Fig. 6.8(b, c)は Fig. 6.7 グラフ中の b), c)に対応する可視化像であるが、流路、触媒層表面に窒素が滞留している Fig. 6.8(b)の燃料電池性能は Fig. 6.8(c)と比較して低いことがわかる。これは電気化学反応によって生成した窒素が触媒表面に滞留することで燃料の拡散を阻害し、燃料電池性能を低下させたと考えられる。発電に伴いアノード側で生成される窒素ガスの滞留は発電性能を低下させ、速やかに排出されるよう、触媒層、GDL、セパレータの改善が必要であることが示唆された。

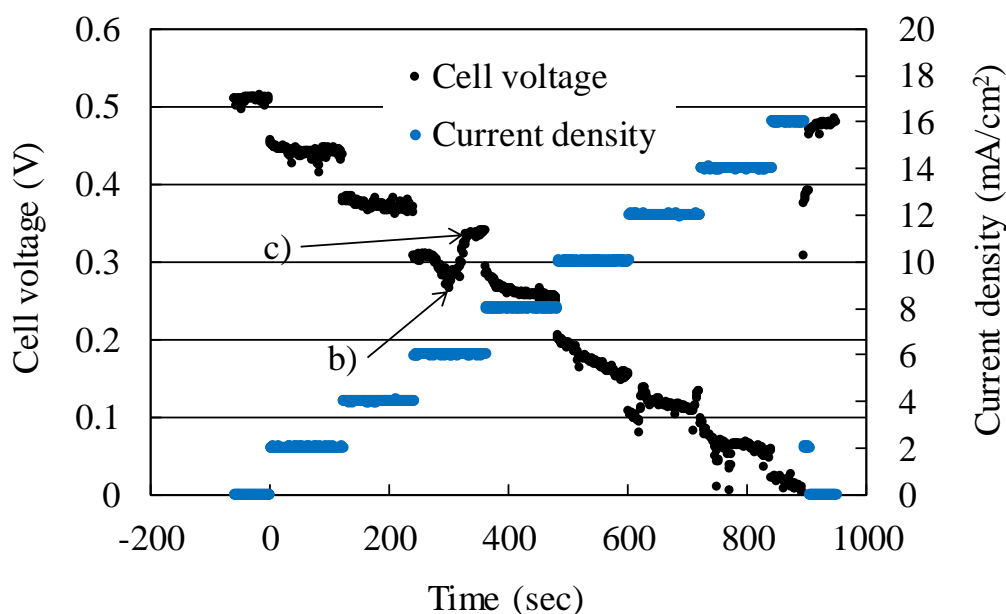


Fig. 6.7 断面方向セルを用いた低倍率でのその場可視化観察時の燃料電池の発電特性

Fig. 6.9 に高倍率での可視化解析時における断面方向セルの燃料電池特性を示す。Fig. 6.10 にアノード側リブ下に注目した高倍率での断面方向可視化像を示す。アノード側においてOCV状態ではリブ下に気泡は確認されないが、発電するに従い、リブ下の窒素の生成、排出と燃料の拡散が確認される。発電条件下においてはアノードリブ下 GDL 内部に生成窒

素に起因するコントラストが確認され、液体の拡散が低下するリブ下においてもヒドラジン酸化反応が進行していることを確認した。また、リブ下付近で生成された窒素はチャンネルへと排出されていることがわかる。このようにヒドラジン酸化反応に伴って生成する窒素は燃料電池性能へ大きく影響し、その動的挙動をその場可視化することによって発電特性と物質挙動との関係を理解できることがわかった。

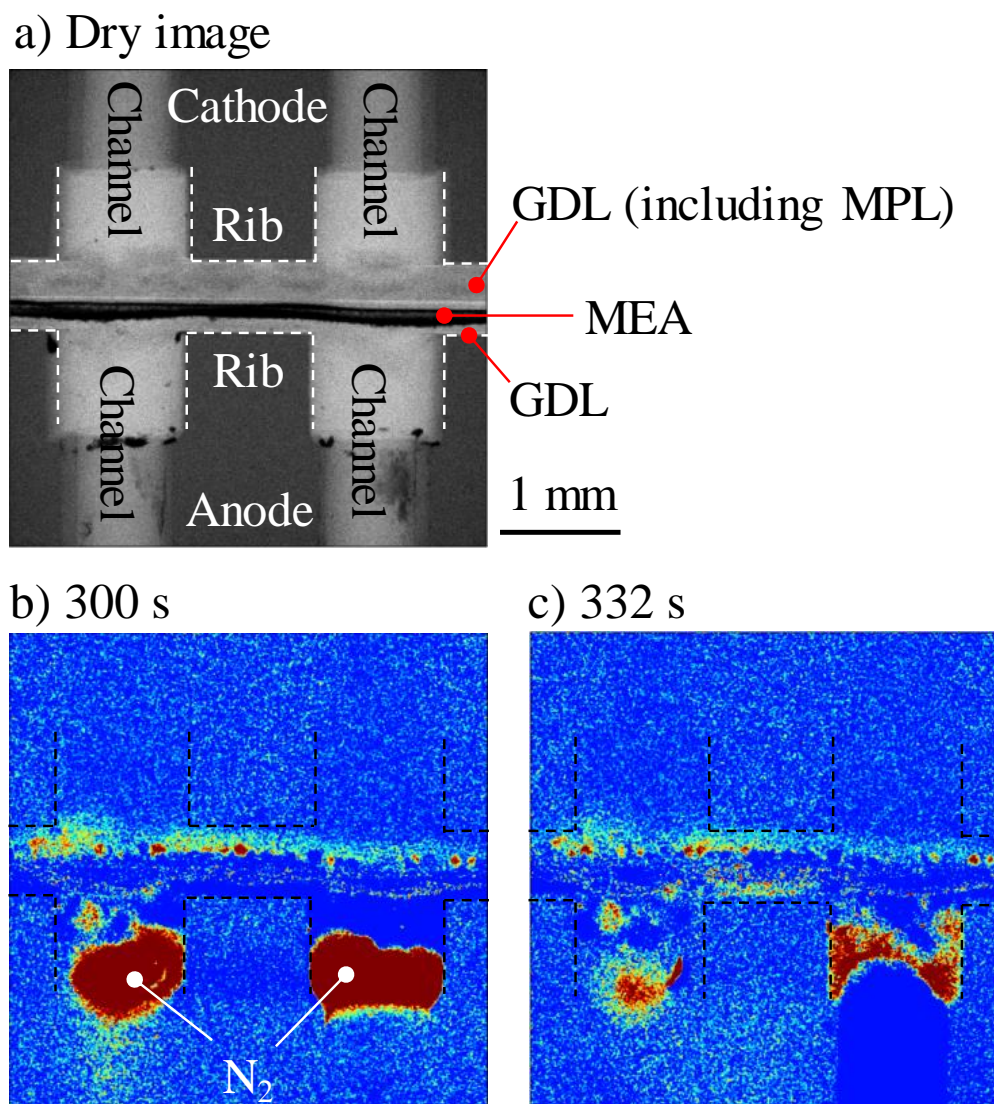


Fig. 6.8 断面方向セルを用いた低倍率でのその場観察可視化像（発電特性は Fig. 6.7 参照）

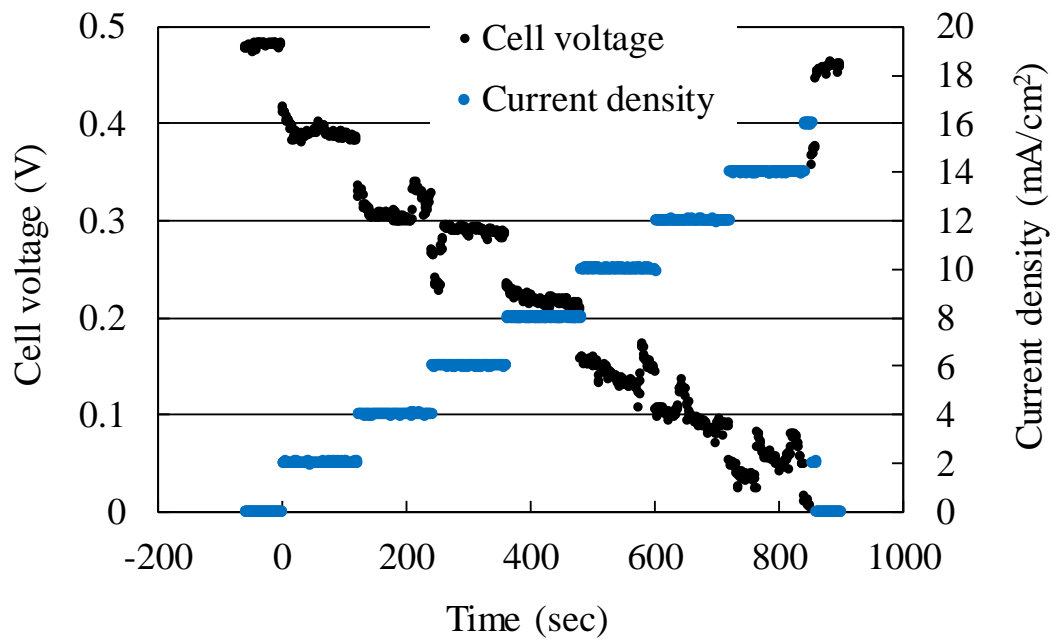


Fig. 6.9 断面方向セルを用いた高倍率でのその場可視化観察時の燃料電池の発電特性

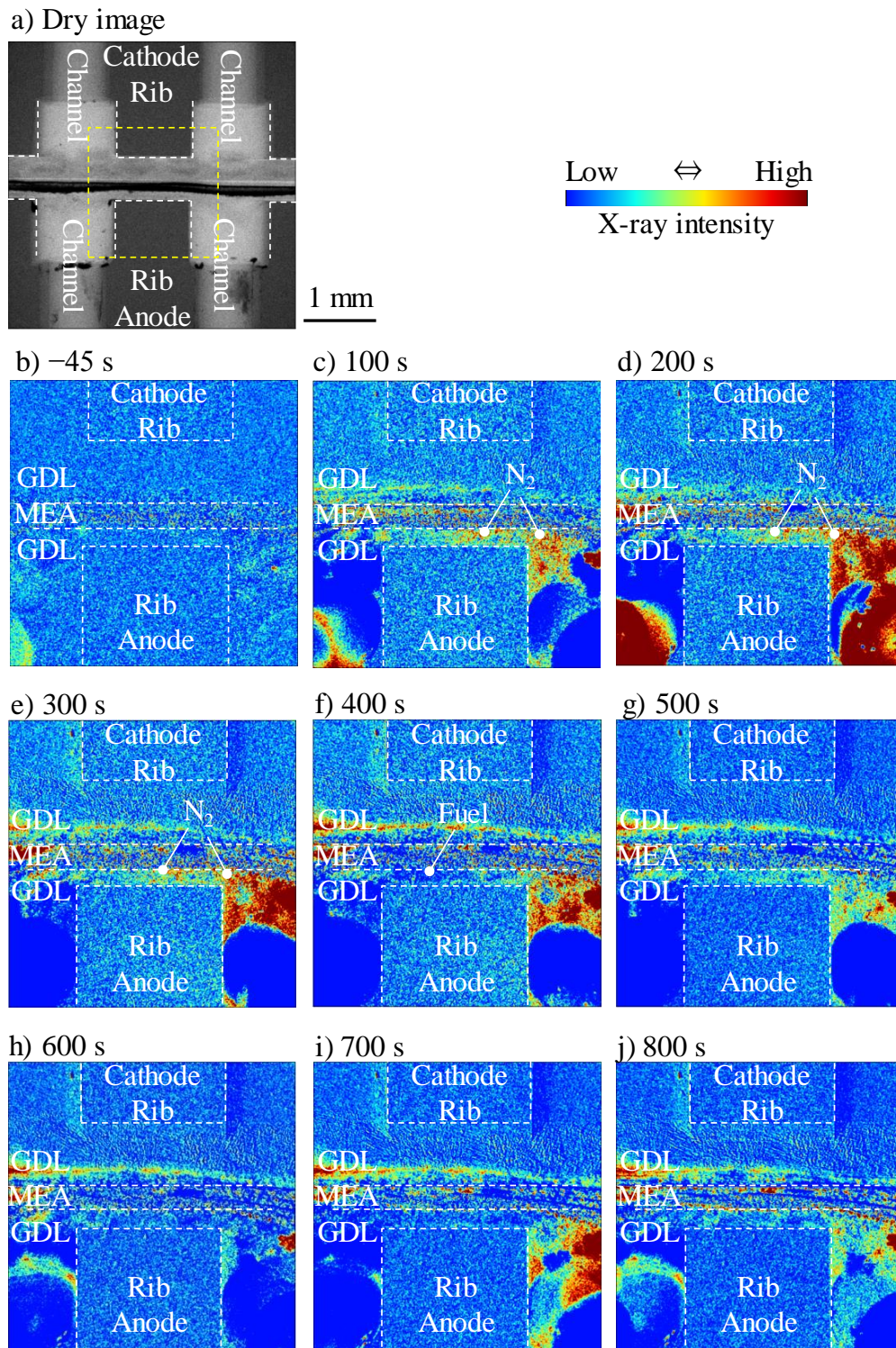


Fig. 6.10 断面面方向セルを用いた高倍率でのその場観察可視化像（発電特性は Fig. 6.9 参照）

6.4 結言

本章では軟 X 線ラジオグラフィを用いて、水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池の発電状態におけるセル内部マイクロ物質輸送現象のその場可視化技術として応用し、高い空間分解能と時間分解能にてその場可視化できる技術であることを確認した。実験の結果、物質輸送現象とアニオン形燃料電池の電池特性との間に大きな相関があることを確認できた。また、カーボン製可視化用セルを設計、試作することで、低倍率から高倍率まで可視化することができ、実験の自由度を大きく向上できた。面方向その場撮像の結果、リブ下、チャンネル下のガス拡散層内部の生成窒素の挙動を確認し、セル入口部分と出口部分のリブ下では発電に伴う生成窒素の滞留挙動が異なることを確認した。断面方向セルを用いたその場可視化ではアノードリブ下において反応に伴う生成窒素が確認され、アノードリブ下においてヒドラジン酸化反応が進行することを確認した。ただし、断面方向セルの燃料電池性能は低く、セル設計の改善の必要性も明らかになった。次章にてその改善内容と観察結果を報告する。

参考文献

- 1) C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, S. Kleinau, J. Goebbels, J. Banhart, *J. Power Sources* 188 (2009) 468-474.
- 2) H. Markötter, I. Manke, Ph. Krüger, T. Arlt, J. Haussmann, M. Klages, H. Riesemeier, Ch. Hartnig, J. Scholta, J. Banhart, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1001-1004.
- 3) J. Haußmann, H. Markötter, R. Alink, A. Bauder, K. Dittmann, I. Manke, J. Scholta, *J. Power Sources* 239 (2013) 611-622.
- 4) H. Markötter, R. Alink, J. Haußmann, K. Dittmann, T. Arlt, F. Wieder, C. Tötze, M. Klages, C. Reiter, H. Riesemeier, J. Scholta, D. Gerteisen, J. Banhart, I. Manke, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7757-7761.
- 5) S.-J. Lee, S.-G. Kim, G.-G. Park, C.-S. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 10457-10463.
- 6) C. Hartnig, I. Manke, J. Schloesser, P. Krüger, R. Kuhn, H. Riesemeier, K. Wippermann, J. Banhart, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1559-1562.
- 7) T.A. Trabold, J.P. Owejan, D.L. Jacobson, M. Arif, P.R. Huffman, *Int. J. Heat Mass Transfer* 49 (2006) 4712-4720.
- 8) J.P. Owejan, T.A. Trabold, D.L. Jacobson, D.R. Baker, D.S. Hussey, M. Arif, *Int. J. Heat Mass Transfer* 49 (2006) 4721-4731.
- 9) M.A. Hickner, N.P. Siegel, K.S. Chen, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, *J. Electrochem. Soc.* 155 (4) (2008) B427-B434.
- 10) C. Tötze, I. Manke, A. Hilger, G. Choinka, N. Kardjilov, T. Arlt, H. Markötter, A. Schröder, K. Wippermann, D. Stolten, C. Hartnig, P. Krüger, R. Kuhn, J. Banhart, *J. Power Sources* 196 (2011) 4631-4637.
- 11) M. Klages, S. Enz, H. Markötter, I. Manke, N. Kardjilov, J. Scholta, *J. Power Sources* 239 (2013) 596-603.
- 12) J. Zhang, D. Kramer, R. Shimoi, Y. Ono, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2715-2727.
- 13) A. Schröder, K. Wippermann, J. Mergel, W. Lehnert, D. Stolten, T. Sanders, T. Baumhöfer, D.U. Sauer, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Schloesser, J. Banhart, C. Hartnig, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1606-1609.
- 14) A. Schröder, K. Wippermann, T. Arlt, T. Sanders, T. Baumhöfer, N. Kardjilov, J. Mergel, W. Lehnert, D. Stolten, J. Banhart, I. Manke, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 2443-2454.
- 15) T. Sasabe, S. Tsushima, S. Hirai, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 11119-11128.

- 16) T. Sasabe, P. Deevanhxay, S. Tsushima, S. Hirai, *J. Power Sources* 196 (2011) 8197-8206.
- 17) T. Sasabe, P. Deevanhxay, S. Tsushima, S. Hirai, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 638-641.
- 18) P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima, S. Hirai, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 10901-10907.
- 19) P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima, S. Hirai, *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 33-36.
- 20) P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima, S. Hirai, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 239-241.
- 21) P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima, S. Hirai, *J. Power Sources* 230 (2013) 38-43.
- 22) K. Asazawa, K. Yamada, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 8024-8027.
- 23) W.X. Yin, Z.P. Li, J.K. Zhu, H.Y. Qin, *J. Power Sources*, 182 (2008) 520-523.
- 24) T. Sakamoto, K. Asazawa, U. Martinez, B. Halevi, T. Suzuki, S. Arai, D. Matsumura, Y. Nishihata, P. Atanassov, H. Tanaka, *J. Power Sources*, 234 (2013) 252-259.

第七章 燃料透過のその場観察と発電特性への影響解析

7.1 緒言

7.1.1 液体燃料電池の本質的な課題

前章での軟 X 線ラジオグラフィを用いたセル内物質輸送のその場観察の結果、水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池において、アノード極における活物質と生成物の拡散、滞留、排出の動的挙動が燃料電池の発電性能に大きく影響することが明らかになり、触媒層、ガス拡散層 (Gas diffusion layer: GDL)、セパレータなどのアノード側の設計改善により燃料電池の発電特性が向上することが示唆された。一方、液体燃料を用いる燃料電池の共通課題として燃料透過によるセル電圧低下が知られている¹⁻⁵⁾。燃料電池の起電力はカソード極とアノード極の酸素分圧で決まり、燃料透過が発生するとカソード側の酸素濃度が低下し、両極間の酸素分圧が低下することで起電力が低下し、燃料電池の出力性能が低下する。水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池においても燃料透過による起電力の低下は問題であり、Table 1.1 で示した理論起電力 1.56 V の利点を活かしてきれていないのが実情である。どれだけ高活性なヒドラジン酸化触媒と酸素還元触媒を開発しても燃料透過を抑制できなければ、開放電圧 (Open circuit voltage: OCV) は向上せず、燃料電池性能の飛躍的な向上は期待できない。さらにアルカリ環境下におけるヒドラジンと酸素の反応ではヒドラジン由来のラジカル種が生成されるという報告もあり⁶⁾、生成されたラジカルは電解質膜や電極触媒を攻撃し、燃料電池の耐久性を低下させることが推測される。

そこで燃料透過を正確に理解し、どのような条件化において燃料透過が発生し、燃料電池の出力特性へどのように影響するかを検証するため、前章にて確立した軟 X 線ラジオグラフィを用いて、燃料透過現象のその場可視化を試みた。また、前章にて課題として上がった断面方向セルの設計変更も実施したので合わせて報告する。

7.2 実験方法

7.2.1 面方向、断面方向可視化セルの改良と設計変更

X 線が試料を透過する際には、一部が吸収され、残りは透過する。吸収される X 線は試料の物質性質 (元素, 密度) と厚さに依存し、最初に入射した X 線の強度と試料を透過してきた X 線の強度の関係は指数関数式 (7.1) で表される。

$$I = I_0 e^{-\mu L} \quad (7.1)$$

$$\mu = b \times \lambda^3 \times Z^4 \times \rho \quad (7.2)$$

このとき、 I 透過強度、 I_0 入射強度、 μ 吸収係数 (cm^{-1}) であり、吸収係数 μ は式 (7.2) で表され、このとき、 b 定数、 λ 波長 (cm)、 Z 物質の原子番号、 ρ 密度 (g cm^{-3}) である。

断面方向可視化セルを設計変更するにあたり、初めにセパレータ部材のカーボン板厚、ガスケット厚みの検討を実施した。Fig. 7.1 に各部材の厚みと透過 X 線強度を調べた結果を示す。我々の経験において、軟 X 線ラジオグラフィを用いて可視化観察をしたときに、可視化像としてコントラストを明確にして物質輸送の動的挙動を議論するためには、透過 X 線強度として 12000 から 60000 カウントの範囲が適切であった。

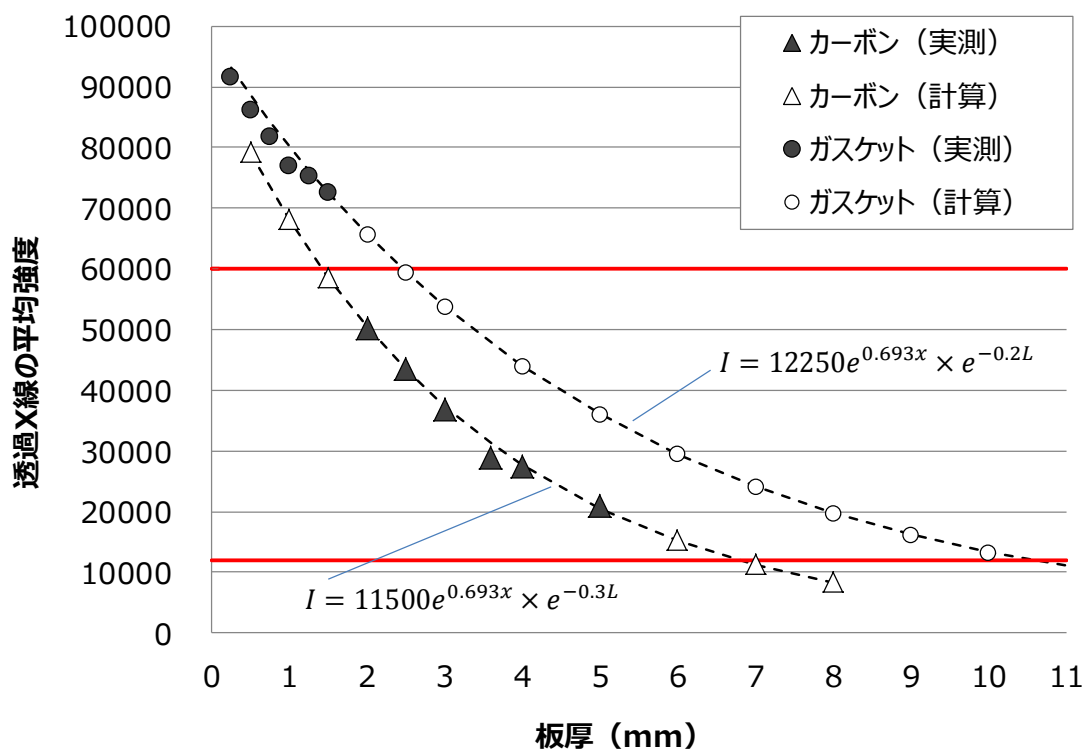


Fig. 7.1 各部材厚みと透過 X 線強度との関係

Fig. 7.1 より各部材の厚みを決定し、設計に織り込んだ断面観察用可視化セルの構成図を Fig. 7.2 に示す。セパレータ厚みを 8 mm とし、ガスケットを配置できる設計とした。チャンネル内の生成ガスが排出されやすくするため、燃料の供給穴径より排出穴径を大きくした。電極面内の圧力が均一になるように、ボルト部分にスプリングを配置した。加えてアノード供給入り口部分に参照極 (Hg/HgO) を取り付け、アノード電位、カソード電位を収集できるように工夫した。

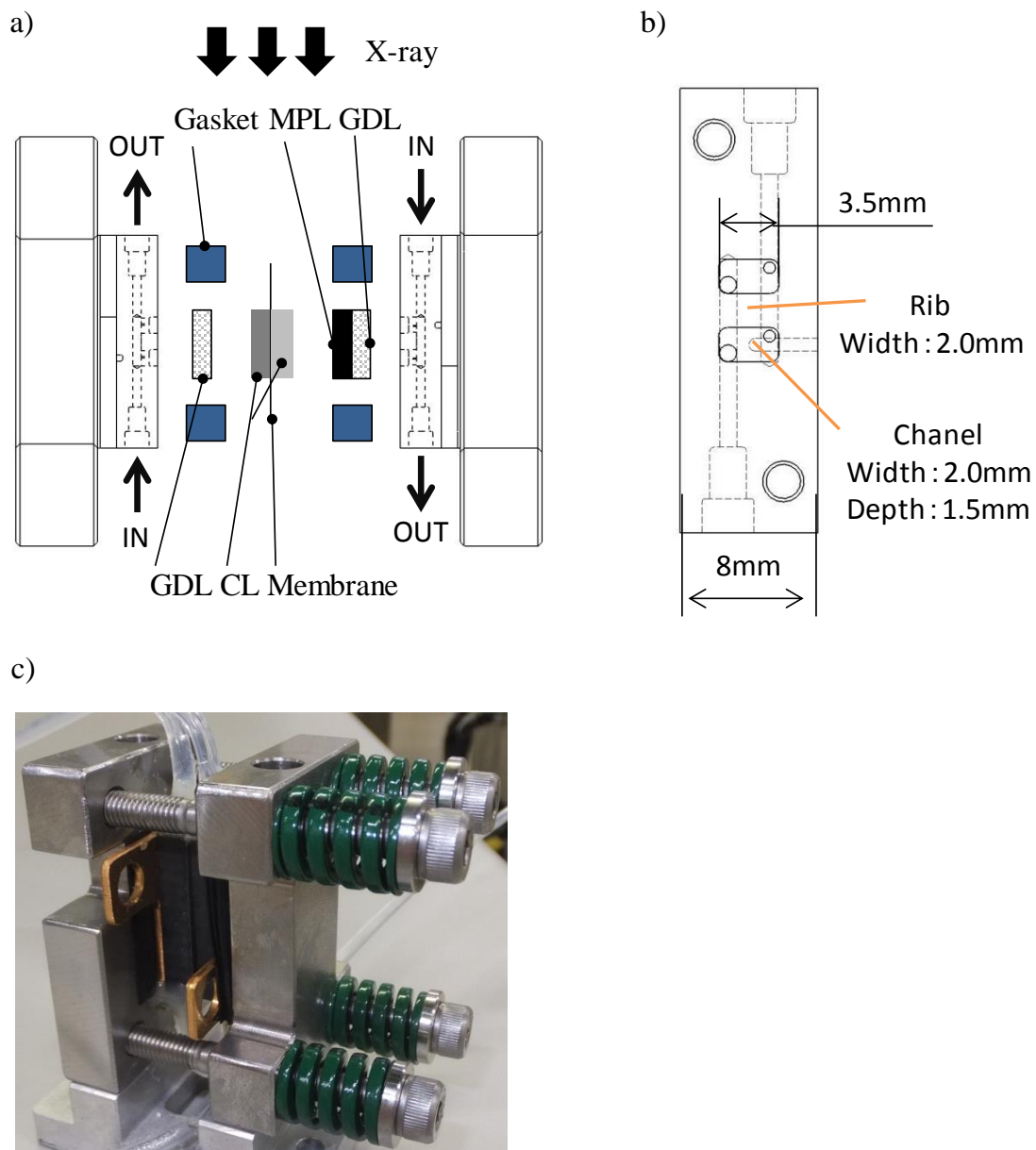


Fig. 7.2 改良した可視化観察用断面方向セルの構成図

(a) 断面方向セルの側面図

(b) 断面方向セルのセパレータの正面図

(c) 断面方向セルの写真

GDL: Gas diffusion layer (ガス拡散層), CL: Catalyst layer (触媒層), MPL: Micro porous layer (マイクロポーラス層)

7.2.2 軟 X 線ラジオグラフィーの観察条件の設定

発電状態のアニオン形燃料電池の内部物質輸送その場可視化装置として、軟 X 線ラジオグラフィー装置（マース東研 X 線検査社（現 株式会社マーストーケンソリューション）、TUX-9000D）を使用した。軟 X 線源ターゲットとしてタングステン薄膜（W La; 8.40 keV, W Lb; 9.67 keV）を使用し、管電圧は 30 kV に設定した。X 線のアライメントは 1.5 μm のピッチを有するマイクロチャート（JIMA RT RC-02）を用いて調整した。可視化セルの観察位置は 4 軸ステージで調整した。可視化セル表面は X 線進行方向に直行するようセットした。可視化像は 1024 \times 1024 ピクセル電子増倍電荷結合素子カメラ（Prinston Instruments 社製、PIXIS-XB-1024BR）にて撮像した。すべての可視化像は 2 frame s⁻¹ (fps) の時間分解能で撮像し、画像処理には Image-J（National institute of health）を使用した。

Fig. 7.3 に観察原理と装置写真を示す。原理は前章で説明したとおり、電子線を W 薄膜ターゲットに照射し、ターゲットから発生する X 線を CCD カメラで検知する。本装置の X 線発生の向きが横向きである点以外は基本的に前章と同じ仕様である。Fig. 7.3(c)に X 線源、可視化観察用セル、CCD カメラの配置関係がわかるが、幾何倍率はセル位置と CCD カメラ位置で決まり、観察用セルと CCD カメラの位置は任意の位置に固定することができる。

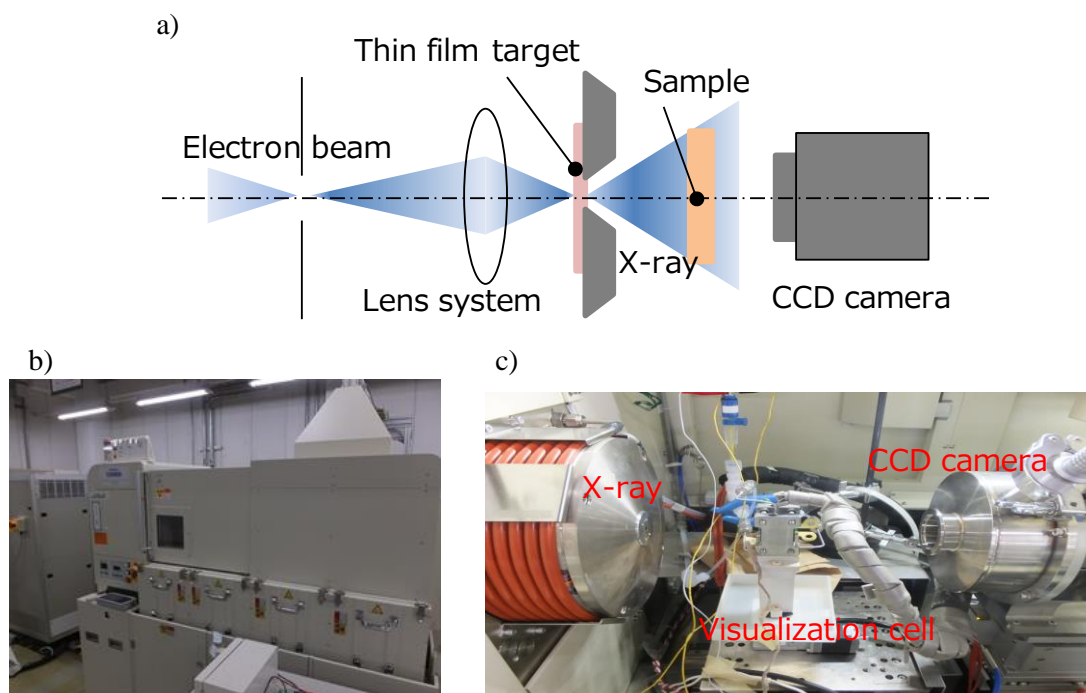


Fig. 7.3 観察原理と装置写真

(a) 観察原理

(b) 装置本体の全体写真

(c) 観察セルの配置写真

7.2.3 燃料電池の構成と発電条件

膜-電極接合体 (Membrane electrode assembly: MEA) は以下の手順に従い作製した。Ni/C アノード触媒 100 mg を 1-プロパノール 0.96 ml, テトラヒドロフラン 0.24 ml, アイオノマー (トクヤマ社, AS-4) 0.2 ml の混合溶液中に投入し, ボールミルにて 1 時間, 湿式混合を施し, 触媒インクを調製した。カソード触媒インクも同様の手順で調製し, 硝酸鉄とアミノアンチピリンを焼成処理したものをカソード触媒として使用した。調製された触媒インクをアニオン電解質膜 (トクヤマ社, A201) 表面にスプレー塗布し, 乾燥後に室温にて約 5 間プレスし MEA を作製した。3.5×8 mm² の電極面積を有する MEA を断面方向セル可視化実験用 MEA として使用した。アノード燃料として 1 M KOH + 10 wt. % 水加ヒドラジン水溶液を使用し, 0.05 ml h⁻¹ で供給した。カソード側はエアーを 100 ml min⁻¹ で供給した。

7.3 実験結果と考察

7.3.1 燃料透過が発電性能に与える影響

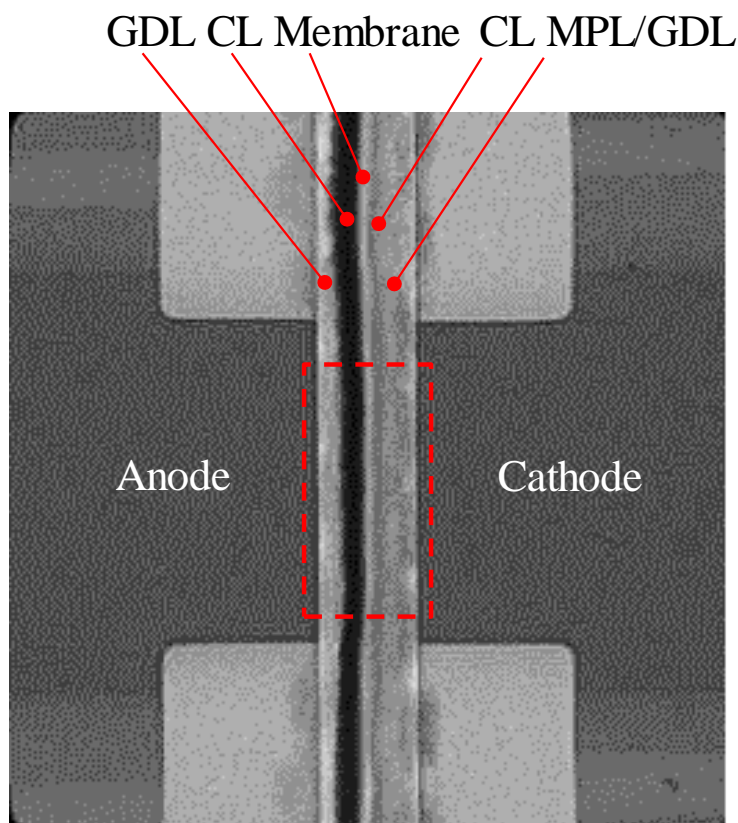


Fig. 7.4 乾燥状態での断面方向観察像

Fig. 7.4 に発電していないときの乾燥状態での観察像を示す。中心の白くコントラストが付いている部分が電解質膜であり、厚み約 $20\ \mu\text{m}$ でも明確に観察できることを確認できる。Fig. 7.5 に断面方向観察時の燃料電池の発電特性とアノード、カソードの分極データを示す。改良した断面方向セルでは燃料電池出力が改善され、電流密度も前章から 1 桁向上していることがわかる。Fig. 7.5 より、電流密度 $80\ \text{mA cm}^{-2}$ の時にセル電圧が大きく低下していることがわかる。そのときのアノード、カソードの分極を見ると、カソード電位が大きく低下しており、カソード由来によってセル電圧が低下したことが示唆された。Fig. 7.6 に断面方向観察時の燃料電池のインピーダンスを示す。セル抵抗 R_1 の値は反応抵抗 R_2 に比べて小さく、 R_1 は電流値の増加に伴い低下していることがわかる。セル電圧が大きく低下する $80\ \text{mA cm}^{-2}$ のときに反応抵抗 R_2 は向上し、 $80\ \text{mA cm}^{-2}$ 以降は電流値の増加に伴い R_2 も増加している。これらの結果から、 $80\ \text{mA cm}^{-2}$ でのセル電圧の大きな低下はカソード反応抵抗の増加によるものと考えられ、 $80\ \text{mA cm}^{-2}$ のときにカソード反応がうまく進まないことが示唆された。

Fig. 7.7 に Fig. 7.4 リブ下の点線枠部分の透過 X 線強度のラインプロファイルを示す。電流値の増加に伴いラインプロファイルの形状が変化し、特に電解質膜とカソード触媒層の透過 X 線強度が変化し、電流密度が増加すると透過 X 線強度が低下していることがわかる。これは燃料透過によってカソード触媒層内に液体が侵入することで X 線の吸収が大きくなり、透過 X 線強度が低下したと考えられる。また、ラインプロファイルの変化は $60\ \text{mA cm}^{-2}$ から $80\ \text{mA cm}^{-2}$ を境に急激に減少しており、 $80\ \text{mA cm}^{-2}$ にて燃料透過が増加したことが示唆されたと考える。これらの結果より、 $80\ \text{mA cm}^{-2}$ でのセル電圧の大きな低下は燃料透過によるカソード反応抵抗の増加であると考えられ、燃料透過によって燃料電池の出力特性が大きく低下することが示唆された。また、燃料透過の透過液量は電流密度によって異なり、電流密度が増加すると、燃料透過量も増加する傾向を確認した。これはカソード側で酸素還元反応が進むとカソード側の水が消費され、アノード側とカソード側の水分バランスに傾きができ、燃料透過が促進されると考える。

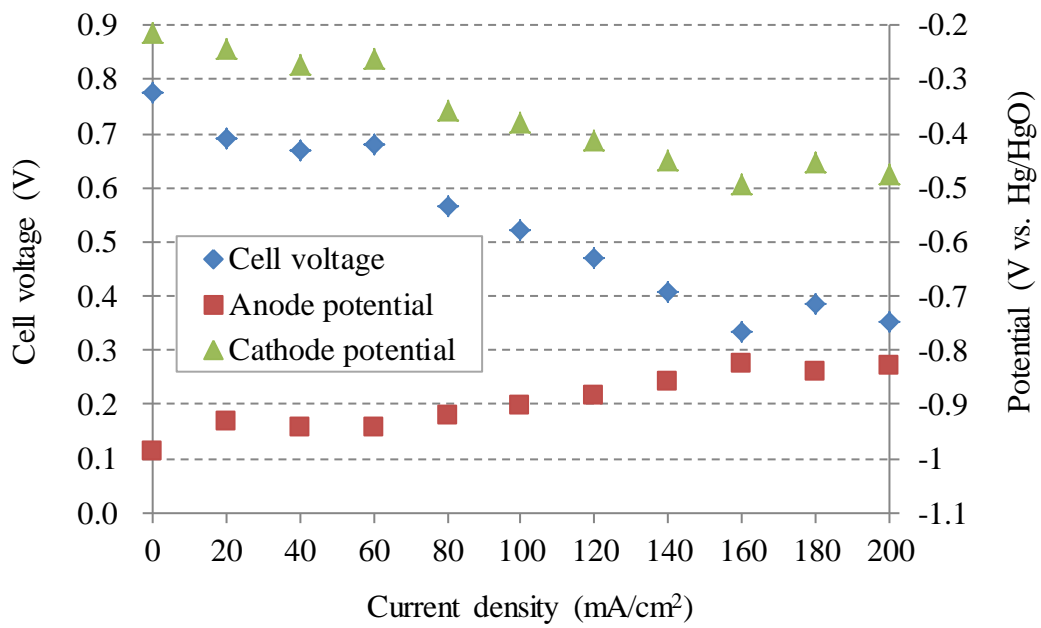


Fig. 7.5 その場観察時の燃料電池の発電特性と分極データ

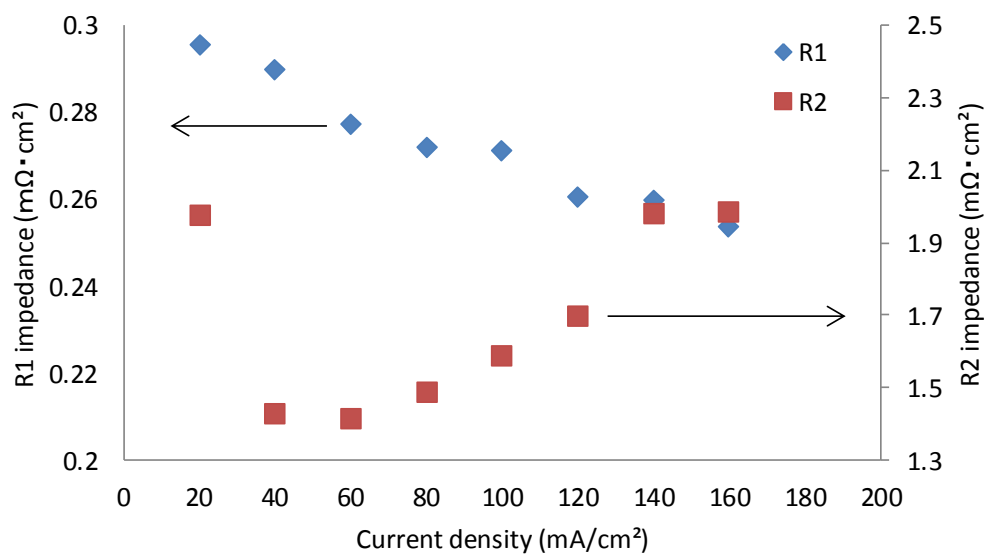


Fig. 7.6 その場観察時の燃料電池のインピーダンス
R1: セル抵抗, R2: 反応抵抗

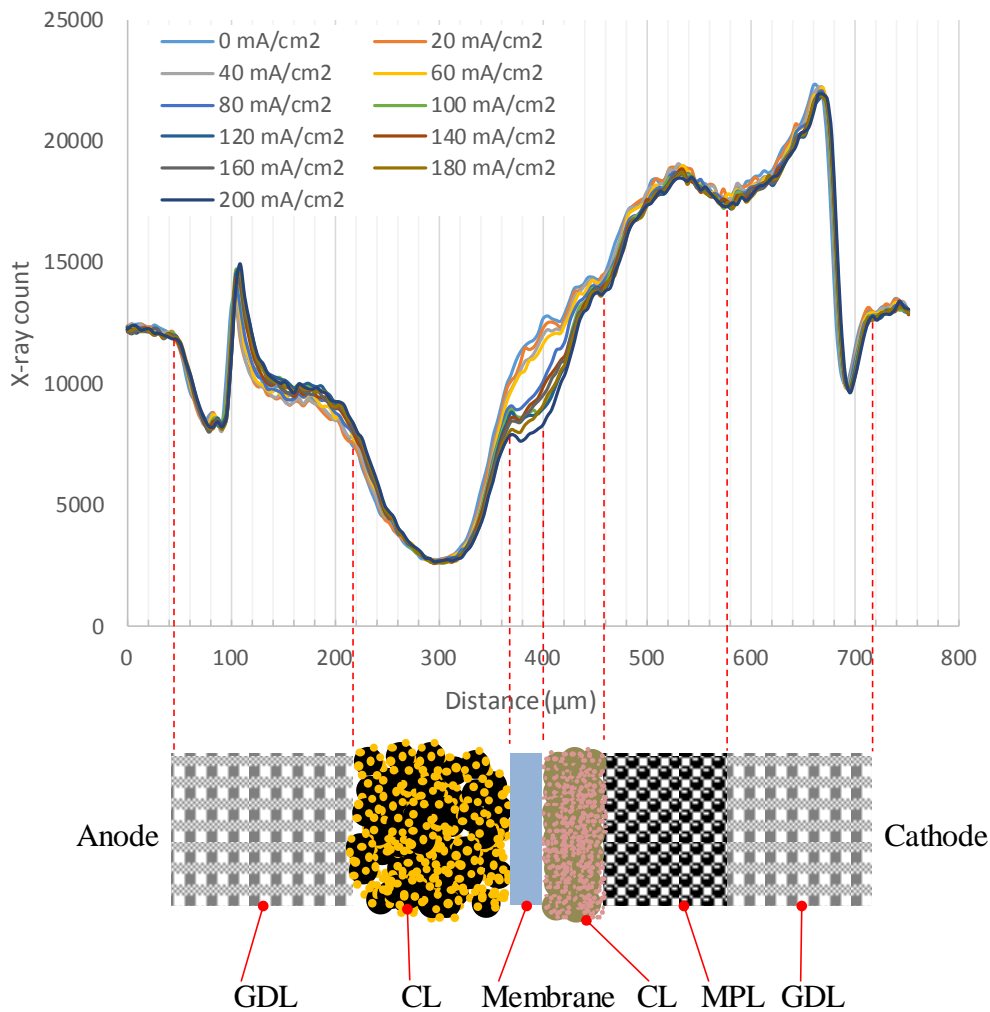


Fig. 7.7 リブした部分の透過 X 線強度のラインプロファイル

7.4 結言

改良した断面方向可視化セルを用いて、燃料電池特性、分極、インピーダンス、可視化像を合わせて議論することで水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池における燃料透過と発電性能との関係を理解することができた。水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池における燃料透過は両極の酸素分圧を低下させ、セル電圧を低下し発電特性を低下させる。また、燃料中のヒドラジンと酸素との反応によりラジカルが生成されることも報告されていることから材料劣化へも大きく影響すると考えられ、特に電解質膜が劣化すると燃料透過が増加することも容易に考えられる。更に電流密度の上昇に伴い燃料透過が増加するため、燃料電池の高出力化が難しい。高出力化が達成できても耐久性との両立が大きな課題として顕在化する。つまり、水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池の検討では、燃料透過の抑制が最大のテーマであり、電解質膜の開発による液バリア

性とイオン伝導率の両立が求められる。一方、燃料透過低減に対するアプローチは電解質膜の開発だけでなく、触媒層の改良によっても寄与できる可能性もあり、検討する余地があると考えられる。

参考文献

- 1) M. K. Ravikumar A. K. Shukla, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2601-2606.
- 2) K. Scott, W. M. Taama, P. Argyropoulos, K. Sundmacher, J. Power Sources, 83 (1999) 204-216.
- 3) W. C. Choi, J. D. Kim, S. I. Woo, J. Power Sources, 96 (2001) 411-414.
- 4) R. Jiang, C. Rong, D. Chu, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B13-B19.
- 5) A. Heinzl, V.M. Barragán, J. Power Sources, 84 (1999) 70-74.

第八章 出力と耐久性を両立する新しい発想のアニオン形燃料電池

8.1 緒言

8.1.1 アニオン形燃料電池の課題と水素キャリア多段階反応燃料電池の提案

近年、アニオン形燃料電池の出力特性は飛躍的に改善され、学会などでも“初期の”最大出力密度が 500 mW cm^{-2} を超える出力密度も報告されている¹⁻³⁾。しかしながら、アニオン形燃料電池の出力と耐久性を同時に議論しているグループは非常に少なく、上述で報告されている出力密度も短時間の結果である。アニオン形燃料電池の耐久性について、連続発電時間が 500 時間程度の耐久性は議論され⁴⁻⁷⁾、Dekel らは非白金触媒を用いてアニオン形燃料電池の耐久性を評価し、初期出力が 250 mW cm^{-2} 、連続運転時間は約 800 時間を報告したが⁸⁾、すでに市販されているプロトン形燃料電池と比較すると、出力は 1/5、耐久性では 1/100 以下である。アニオン形燃料電池の開発では出力と耐久性の両立が最大の課題である。特に耐久性は大きな問題であり、耐久性の低いパワーデバイスは世の中に普及することは考えられない。水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池においても同様の問題が存在し、次世代のパワーデバイスを作り上げるためには、耐久性の問題を早期に解決することが必要である。

アニオン形燃料電池の低い耐久性は、電解質膜の低い耐アルカリ性と耐ラジカル性であると考えられる。ラジカル種は電極反応の中間体として生成する過酸化水素などから生成されるため、電極触媒の選択性を向上し過酸化水素生成量を低減することも一つの対策であると考えられる。一方で、フッ素系のプロトン交換膜は高い耐ラジカル性を示すことが知られており、フッ素系プロトン交換膜と比較するとアニオン交換膜の耐ラジカル性は非常に低いと言える。耐久性に関するアニオン形燃料電池とアニオン交換膜との相関や、耐久試験前後での電解質の構造、イオン伝導率、機械強度などの基礎データを系統的に収集し報告されていくことが望まれる。

上述と同じ問題が水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池にも存在し、アニオン交換膜の耐久性を向上させるために産官学連携して開発を進めている⁹⁻¹²⁾。一方、前章までに報告した通り、燃料透過によってカソードとアノード間の酸素分圧が低下し、セル電圧が低下することは水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池特有の課題である。つまり電解質膜としては高い耐アルカリ性と耐ラジカル性に加えて、燃料透過の低減とイオン伝導の両立が求められ、技術的難易度が非常に高い。

それではどのようにしてイオン伝導を維持しながら燃料透過を低減することができるのかについて考える。ここにその解決策となり得る可能性を持つ燃料電池システムを Fig. 8.1(b)に提案する。名称を「水素キャリア多段階反応燃料電池」とした。Fig. 8.1(a)で示される従来の水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池では、発電に必要なヒドラジンより高い濃度のヒドラジンを供給すると、発電で消費されるヒドラジン以外はすべてでは無いにしろ一部は確実に燃料透過し、セル電圧を低下させ、また、カソード側で酸素と

反応しヒドラジン由来のラジカルを生成し¹³⁾、燃料電池耐久性を低下させる。供給する燃料濃度を発電に必要な量だけに調整し供給することも考えられるが、この場合、電流密度にも依存するが燃料中のヒドラジン濃度は0.01 M以下となり、触媒での電気化学反応において濃度過電圧が大きくなりすぎてほとんど発電できない。Fig. 8.1(b)で示される水素キャリア多段階反応燃料電池では、以下の反応がアノード触媒層内で多段階的に進行する。

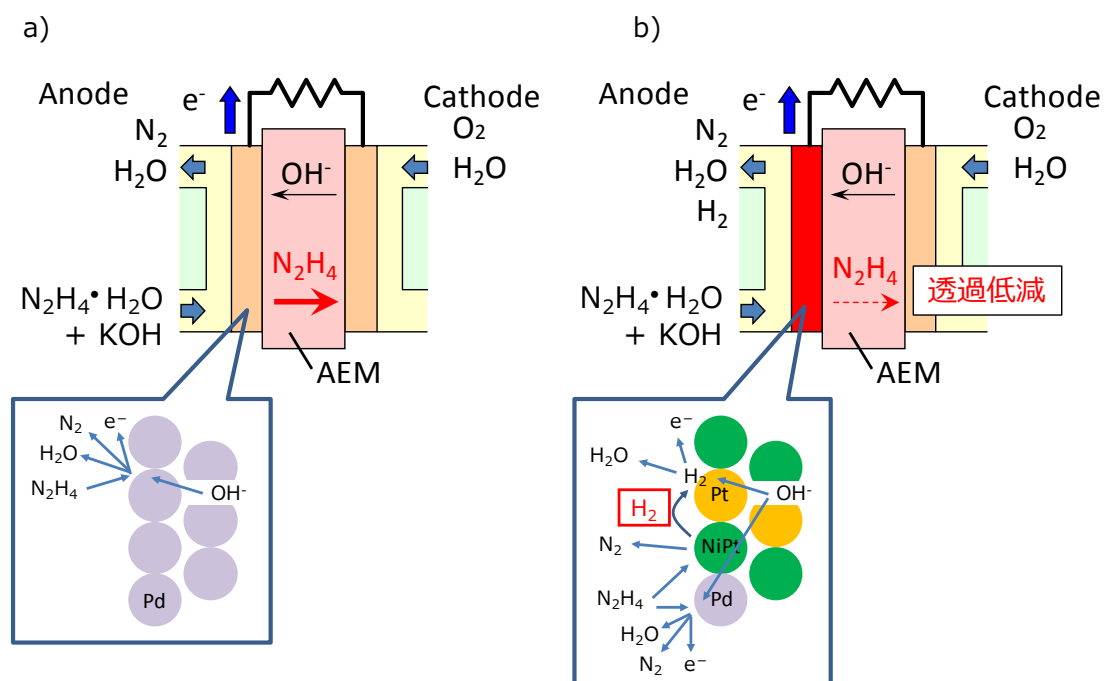
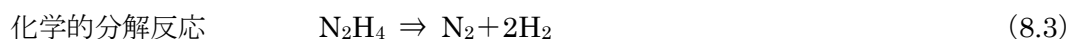
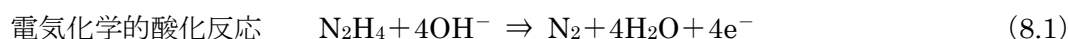


Fig. 8.1 燃料電池の発電システムの比較

(a) 水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池

(b) 水素キャリア多段階反応燃料電池

式(8.1), (8.2), (8.3)は触媒が異なり、それぞれの反応が進行することができる触媒が選定される。Fig. 8.1(b)では例として式(8.1)ではPd触媒、式(8.2)ではPt触媒、式(8.3)ではNiPt触媒を記載している。このシステムでは燃料中のヒドラジンはNiPt上で窒素と水素に分解され、水素はPt上で電気化学的に酸化することで発電する。また、分解されなかったヒドラジンはPd上で電気化学的に酸化されることも考えられる。ヒドラジンを窒素と水素へ分

解する触媒の研究は広くされており¹⁴⁻¹⁷⁾、常温、常圧下でも分解反応は進むため、特別に改質機などは必要とならない。特に NiPt 触媒のヒドラジン分解の選択性は高く、90%以上で水素と窒素に分解し、分解速度も非常に速い。電極面積が $2 \times 2 \text{ cm}^2$ であれば、燃料は $1 \text{ M KOH} + 1 \text{ wt. \%}$ 水加ヒドラジンで供給しても発電に必要な水素量は十分であり、この点でも燃料透過の低減を図ることが期待できる。また、燃料に KOH を入れることで、たとえ電解質膜が劣化しても KOH がイオン伝導を担うことで発電特性が大きく低下することを防止することができる。

以上のような利点、特徴を持った水素キャリア多段階反応燃料電池であるが、エンドユーザーから見ると、液体燃料の利点はそのまま維持される。本章ではこの新しい思想で提案した水素キャリア多段階反応燃料電池の出力特性、耐久特性について報告する。

8.2 実験方法

8.2.1 燃料電池の構成

【水素を燃料とするアニオン形燃料電池】

Pt/C 触媒 1 g を 1-プロパノール 0.96 ml 、テトラヒドロフラン 0.24 ml 、アイオノマー（トクヤマ社、AS-4）の混合溶液中に投入し、ボールミルにて 1 時間、湿式混合を施し、触媒インクを調製した。両極ともに Pt/C を触媒として使用した。調製された触媒インクをアニオン電解質膜（トクヤマ社、A201）表面に $5 \times 5 \text{ cm}^2$ でスプレー塗布し、乾燥後に室温にて約 5 分、 3.25 MPa でプレスし膜-電極接合体（Membrane electrode assembly: MEA）を作製した。

【水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池】

Pd/C 触媒 1 g を 1-プロパノール 0.96 ml 、テトラヒドロフラン 0.24 ml 、アイオノマー（トクヤマ社、AS-4） 0.2 ml の混合溶液中に投入し、ボールミルにて 1 時間、湿式混合を施し、触媒インクを調製した。カソード触媒インクも同様の手順で調製し、Pt/C をカソード触媒として使用した。調製された触媒インクをアニオン電解質膜（トクヤマ社、A201）表面に $2 \times 2 \text{ cm}^2$ でスプレー塗布し、乾燥後に室温にて 30 秒、 3.25 MPa でプレスし MEA を作製した。

【水素キャリア多段階反応燃料電池①】

Pt/C 触媒 0.5 g と NiPt/C 触媒 0.5 g を 1-プロパノール 0.96 ml 、テトラヒドロフラン 0.24 ml 、アイオノマー（トクヤマ社、AS-4） 0.2 ml の混合溶液中に投入し、ボールミルにて 1 時間、湿式混合を施し、触媒インクを調製した。カソード触媒インクも同様の手順で調製し、Pt/C をカソード触媒として使用した。調製された触媒インクをアニオン電解質膜（トクヤマ社、A201(膜厚 $25 \mu\text{m}$)、A021(膜厚 $17 \mu\text{m}$)）表面に $2 \times 2 \text{ cm}^2$ でスプレー塗布し、乾燥後に室温にて 30 秒、 3.25 MPa でプレスし MEA を作製した。

【水素キャリア多段階反応燃料電池②】

Pt/C 触媒 0.5 g と NiPt/C 触媒 0.5 g を 1.466 g の純水, 2.64 g の 1-プロパノール, 3.23 g の 2-プロパノール, 25 g の 2 wt. % アイオノマー (デュポン社, ナフィオン分散溶液) の混合溶液中に投入し, ボールミルにて 1 時間, 湿式混合を施し, 触媒インクを調製した. カソード触媒インクも同様の手順で調製し, Pt/C をカソード触媒として使用した. 調製された触媒インクをプロトン形電解質膜 (デュポン社, ナフィオン NR-211) 表面に $2 \times 2 \text{ cm}^2$ でスプレー塗布し, 乾燥後に室温にて 30 秒, 3.25 MPa でプレスし MEA を作製した.

8.3 実験結果と考察

8.3.1 水素を燃料としたアニオン形燃料電池の耐久特性

Fig. 8.2 に水素を燃料とするアニオン形燃料電池の耐久特性を示す. 耐久評価のプロトコルは 50 mA cm^{-2} を定格運転として連続発電し耐久特性を評価した. アイオノマー重量とカソード触媒重量の比率を i/c と表現し, カソード側 i/c が耐久特性へ及ぼす影響について調査した. Fig. 8.2 に示すようにカソード側のアイオノマー比率が低下すると耐久特性も低下し, $i/c = 0.3$ においては約 150 時間で電圧が 0 V を示した. Fig. 8.2 より液体燃料でない水素を燃料として使用してもアニオン形燃料電池の耐久性が低いことが確認された. 水素を燃料とした場合, アニオン交換基で OH^- が伝導すると考えられ, 交換基の劣化が燃料電池の耐久性に直接反映されるため, このように短時間で発電できなくなると考える.

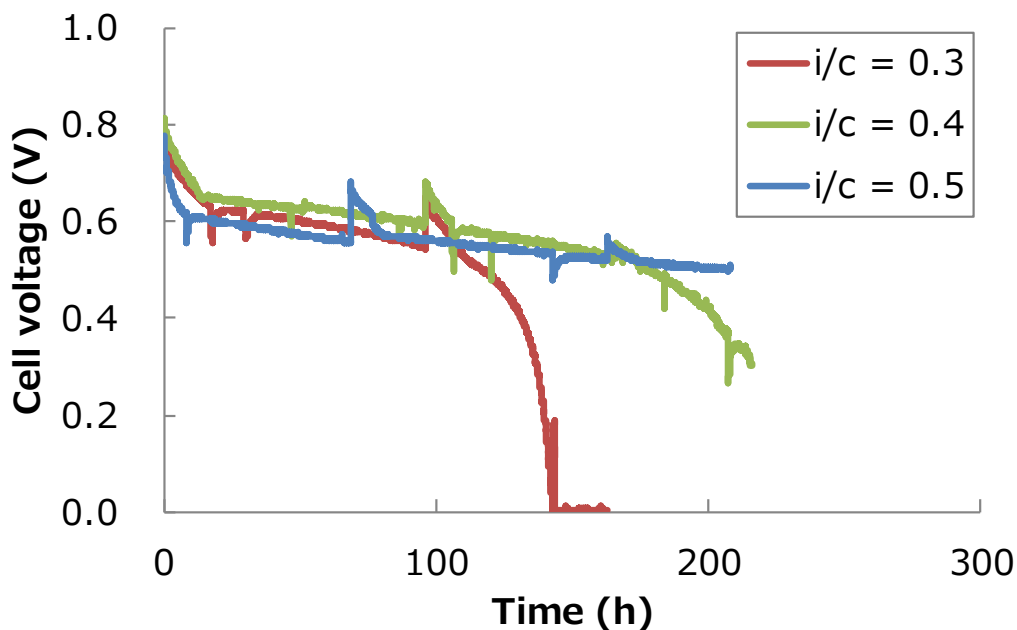


Fig. 8.2 水素を燃料とするアニオン形燃料電池の耐久特性

8.3.2 従来技術と新技術との耐久特性の比較

Fig. 8.3 に従来の水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池と水素キャリア多段階反応燃料電池の耐久特性の比較を示す. アニオン交換膜は厚み $25\ \mu\text{m}$ のトクヤマ社 A201 を使用した. 耐久評価のプロトコルは $5\ \text{mA cm}^{-2}$ を定格運転として 6 時間発電させた後, OCV から $0.35\ \text{V}$ までの間にて I-V 測定を 3 往復実施し, それを繰り返し運転して耐久特性を評価した. 簡便のため以降の図中とキャプションでは, 水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池を DHFC (Direct hydrazine fuel cell), 水素キャリア多段階反応燃料電池を水素キャリア FC と表記した.

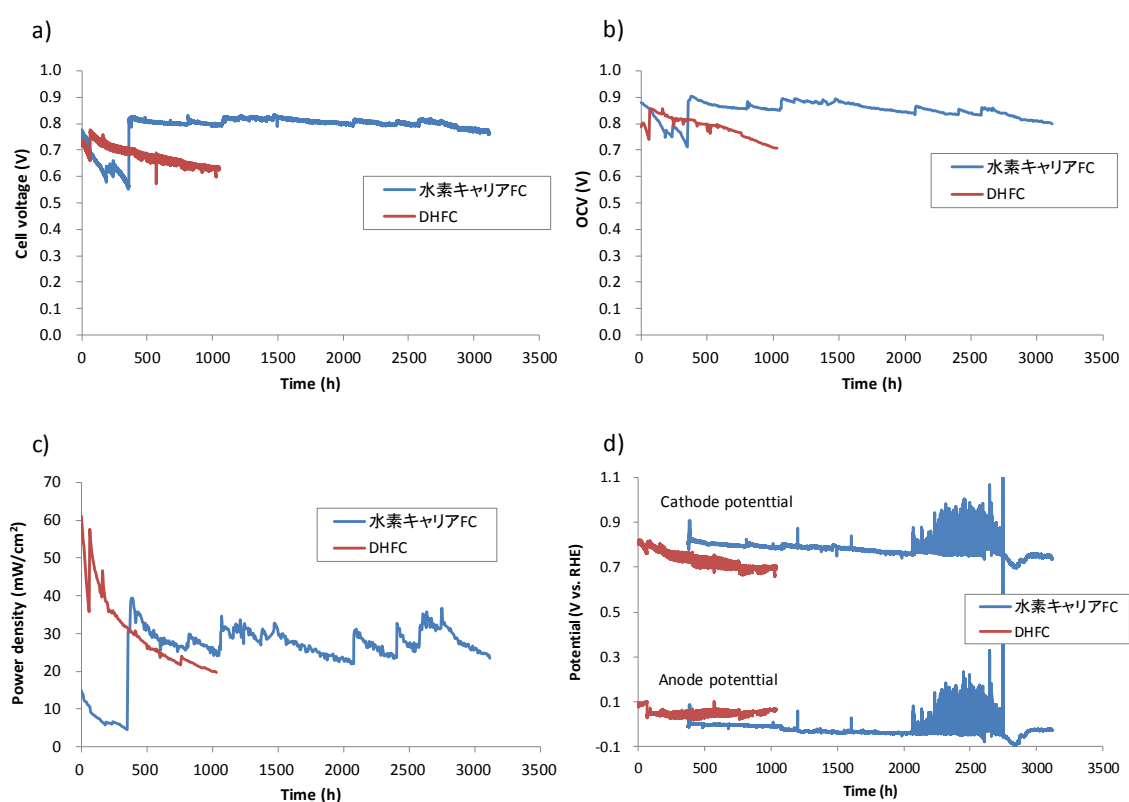


Fig. 8.3 アニオン交換膜を用いた DHFC と水素キャリア FC の耐久特性の比較

- (a) 定格電流密度 $5\ \text{mA cm}^{-2}$ 時のセル電圧の経時変化の比較
- (b) 開放電圧 (Open circuit voltage: OCV) の経時変化の比較
- (c) 最大出力密度の経時変化の比較
- (d) 定格電流密度 $5\ \text{mA cm}^{-2}$ 時の両極電位の経時変化の比較

セル温度: 60°C , 燃料極: $1\ \text{M KOH} + 1\ \text{wt. \%}$ 水加ヒドラジン, 空気極: $20\% \text{O}_2/\text{N}_2$, アノード流量: $2\ \text{cc min}^{-1}$, カソード流量: $100\ \text{cc min}^{-1}$, 加湿温度: 60°C

水素キャリア多段階反応燃料電池の発電評価では約 350 時間まで燃料中に KOH を入れず、1 wt. %水加ヒドラジンのみで発電評価を実施した。その結果、KOH を燃料に入れないと定格電流密度 (5 mA cm^{-2})、OCV、最大出力密度の低下が大きいことがわかる。これは KOH を入れないことでイオン伝導は電解質膜のイオン交換基が担うため、その部分の劣化が燃料電池の発電特性に現れたと考える。ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池において、定格電流密度 (5 mA cm^{-2})、OCV、最大出力密度の低下が確認される。ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池では両極間の酸素分圧を大きく低下させるほどの燃料透過が発生し、透過したヒドラジンと酸素との反応によりラジカル種が生成され、生成されたラジカル種によって電解質膜が劣化し、さらに透過液量が増加することによって酸素分圧がさらに低下し、セル電圧が低下する負のスパイラルが発生しているため、Fig. 8.3 のように燃料電池特性が急激に低下すると考えられる。一方、燃料中に KOH を添加した水素キャリア多段階反応燃料電池では定格電流密度 (5 mA cm^{-2})、OCV は初期値を比較的維持しており、定格電流密度に関しては経時変化はほとんどなく安定的に発電していることが確認できる。水素キャリア多段階反応燃料電池では高い OCV が示唆しているように、燃料透過量が低減されており、ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池で発生する負のスパイラルが発生しない。また、燃料透過量はアノード触媒層の分解性能と酸化性能に依存し、電解質膜の透過量には依存しにくく、また、 OH^- イオン伝導は燃料中の KOH が担うため、電解質膜が劣化しても燃料電池特性へ大きく影響しない。そのため Fig. 8.3(d) のように両極の電位が安定し、安定的な発電と高い OCV を維持することができると考える。なお、約 350 時間までは燃料として KOH を含まない 1 wt. %水加ヒドラジン溶液を供給したため、両極電位は測定できなかった。また、2000 時間から 2700 時間の間の分極データのばらつきは、Fig. 8.3(a)の電圧データが安定していることから、参照電極の基準電位のばらつきであると推測する。これまでのアニオン形燃料電池の耐久性が約 1000 時間であることと比較すると、水素キャリア多段階反応燃料電池にて 3 倍以上の耐久性を示しており、発電中の電圧は 3000 時間でもほとんど初期電圧を維持しており、耐久性が大幅に向上している。

8.3.3 ナフィオン膜を用いた水素キャリア多段階反応燃料電池の発電特性

水素キャリア多段階反応燃料電池の OH^- イオン伝導は燃料に含まれる KOH が担うため、アニオン交換膜でない膜を使用しても発電することができる。この場合、膜として求められる特性は①耐アルカリ性、②高い含水率である。つまり、イオン交換機能は不要であり、この点においても従来の燃料電池と大きく異なる特徴である。そこで、プロトン交換膜として知られるナフィオン膜を用いて MEA を作製し、各種パラメータを変化させながら発電試験を実施した。

Fig. 8.4 に水素キャリア多段階反応燃料電池の燃料電池特性と 1 M KOH 中の水加ヒドラジン濃度との関係を示す。Fig. 8.4(a)より、最大電流値は水加ヒドラジン濃度に依存し、濃

度が高いほど最大電流密度が高いことがわかる。Fig. 8.4(b)の両極電位を見ると、ヒドラジン濃度が低いとアノード過電圧が高いことが確認でき、ヒドラジン濃度による最大電流密度の違いはアノード過電圧の違いによるものと考えられる。ヒドラジン濃度が低すぎると、アノード反応が進みにくく、セル性能を低下することがわかった。

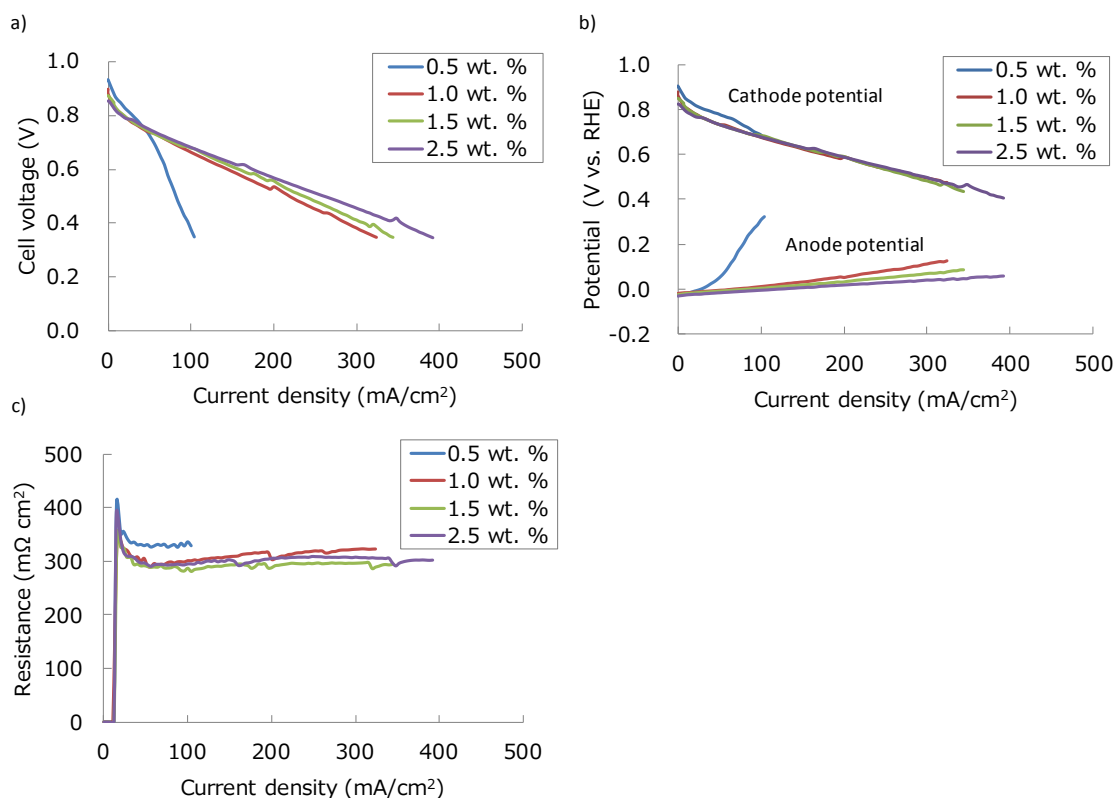


Fig. 8.4 ナフイオン膜を用いた水素キャリア FC の燃料電池特性と 1 M KOH 電解液中の水加ヒドラジン濃度との関係

(a) I-V 特性の比較

(b) 両極電位の比較

(c) 電流遮断抵抗の比較

セル温度：80°C，燃料極：1 M KOH + 水加ヒドラジン，空気極：20% O₂/N₂，アノード流量：4 cc min⁻¹，カソード流量：100 cc min⁻¹，加湿温度：80°C

Fig. 8.5 に水素キャリア多段階反応燃料電池の燃料電池特性と酸素濃度との関係を示す。燃料電池特性は酸素濃度には依存せず、この発電条件においてカソード極が反応の律速になっていないことがわかる。Fig. 8.5(c)より、電流遮断法にて測定した抵抗値は約 400 mΩ

cm⁻² と高く、セル抵抗、あるいはアノード反応が燃料電池特性の律速になっていることが示唆された。

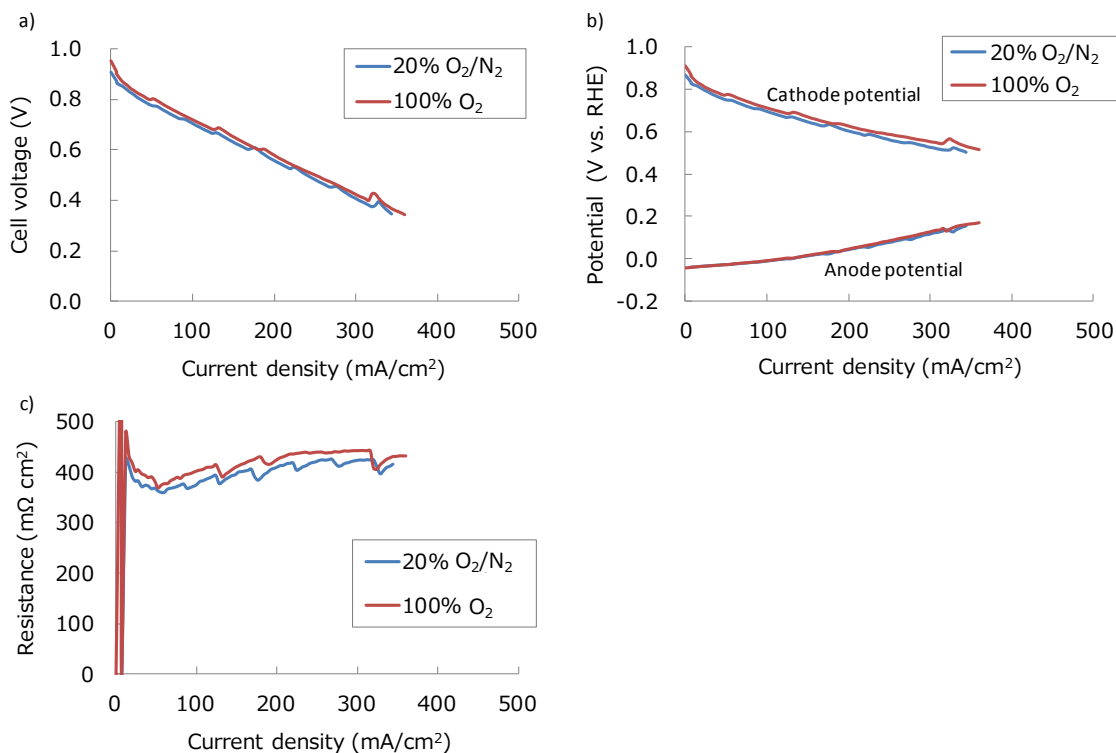


Fig. 8.5 ナフイオン膜を用いた水素キャリア FC の燃料電池特性と酸素濃度との関係

(a) I-V 特性の比較

(b) 両極電位の比較

(c) 電流遮断抵抗の比較

セル温度：80°C，燃料極：1 M KOH + 1 wt. % 水加ヒドラジン，アノード流量：4 cc min⁻¹，カソード流量：100 cc min⁻¹，加湿温度：80°C

Fig. 8.6 に水素キャリア多段階反応燃料電池の燃料電池特性とセル温度との関係を示す。Fig. 8.6(a)より、最大電流値はセル温度に依存し、セル温度が高いほど最大電流密度が高いことがわかる。Fig. 8.6(b, c)より、セル温度の上昇により両極の過電圧低下とセル抵抗値の低下が見られ、セル温度の上昇によって過電圧と抵抗値が改善され燃料電池特性が向上したと考える。

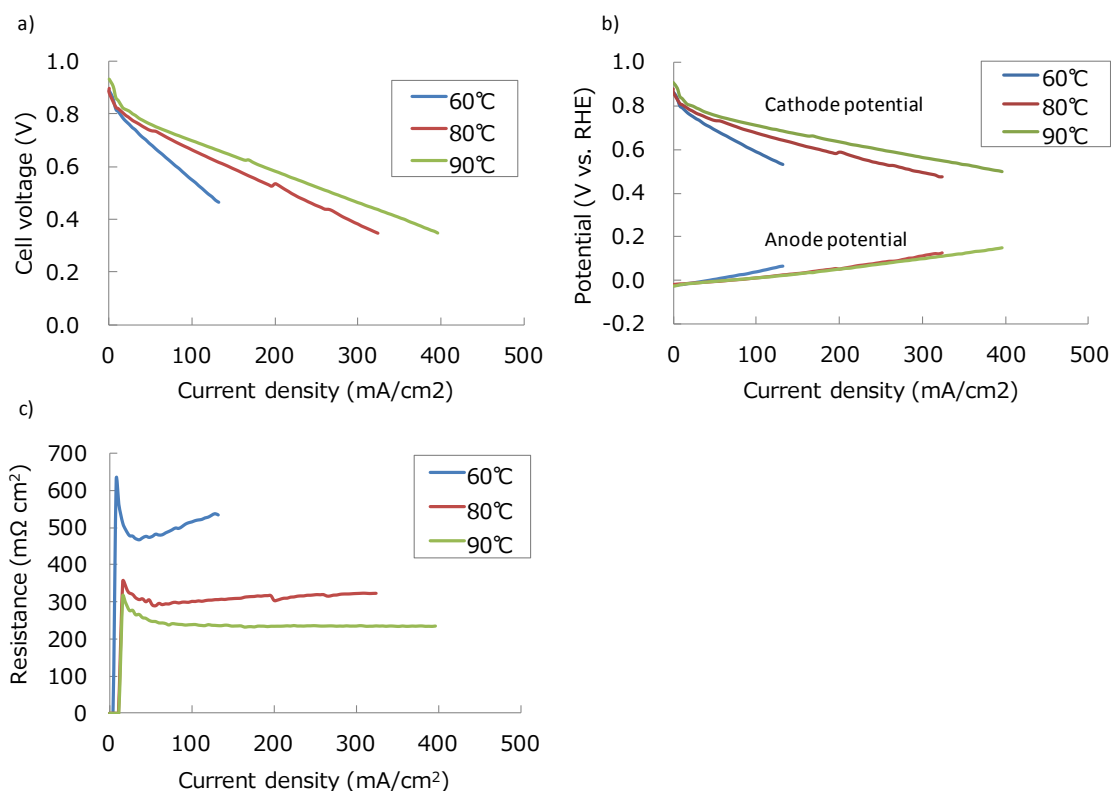


Fig. 8.6 ナフイオン膜を用いた水素キャリア FC の燃料電池特性とセル温度との関係
 (a) I-V 特性の比較
 (b) 両極電位の比較
 (c) 電流遮断抵抗の比較

燃料極: 1 M KOH + 1 wt. % 水加ヒドラジン, 空気極: 20% O₂/N₂, アノード流量: 4 cc min⁻¹,
 カソード流量: 100 cc min⁻¹

8.3.4 ナフイオン膜を用いた水素キャリア燃料電池の耐久特性

Fig. 8.7 にナフイオン膜を用いた水素キャリア多段階反応燃料電池の耐久特性を示す。Fig. 8.3 同様に耐久評価のプロトコルは 5 mA cm⁻² を定格運転として 6 時間発電させた後、OCV から 0.35 V までの間にて I-V 測定を 3 往復実施し、それを繰り返して耐久特性を評価した。Fig. 8.7(a) より、80°C 運転においても定格 5 mA cm⁻² のときのセル電圧は安定しており、初期電圧を維持していることがわかる。この結果より、OH⁻ イオン伝導は電解質膜ではなく、燃料中の KOH が担っており、アニオン交換膜を使用しなくても安定的に発電することを確認した。Fig. 8.7(b) より、OCV は比較的高い値で安定しており、燃料透過の経時変化が少ないことが示唆された。これはアノード触媒層におけるヒドラジンの多段階反応が安定的に進んでいることを示唆している。Fig. 8.7(c) より、最大出力密度は経時変

化を示しており、高電流領域における活物質の拡散に変化が生じていると考える。触媒層構造、GDL、セパレータの最適化が必要であることが示唆された。Fig. 8.7(d)より、 5 mA cm^{-2} での両極電位は安定しており、定格運転 5 mA cm^{-2} において両極の反応は安定していることがわかった。

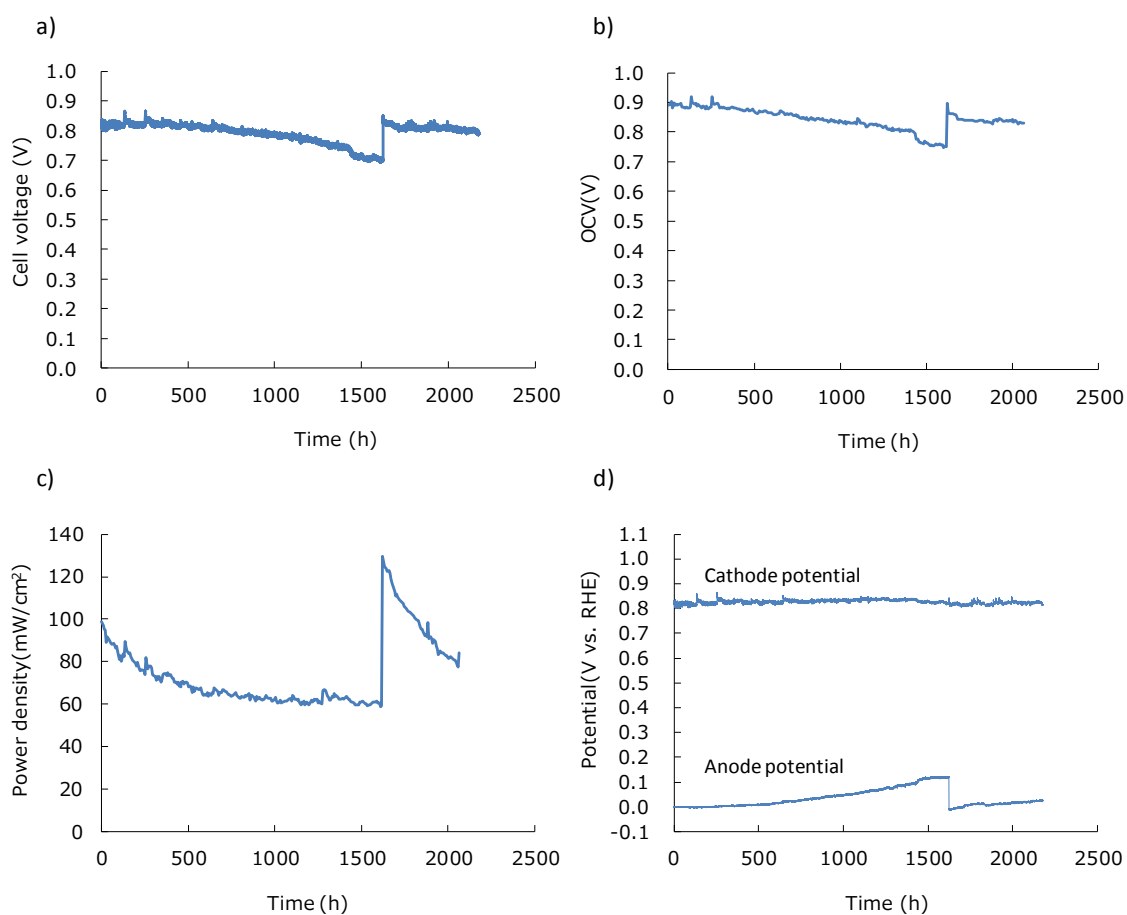


Fig. 8.7 ナフイオン膜を用いた水素キャリア FC の耐久特性

(a) 定格電流密度 5 mA cm^{-2} 時のセル電圧の経時変化

(b) 開放電圧 (Open circuit voltage: OCV) の経時変化

(c) 最大出力密度の経時変化

(d) 定格電流密度 5 mA cm^{-2} 時の両極電位の経時変化

セル温度： 80°C ，燃料極： $1 \text{ M KOH} + 1 \text{ wt. \%}$ 水加ヒドラジン，空気極： $20\% \text{ O}_2/\text{N}_2$ ，アノード流量： 2 cc min^{-1} ，カソード流量： 100 cc min^{-1} ，加湿温度： 80°C

8.3.5 水素キャリア多段階反応燃料電池の出力向上の検討

水素キャリア多段階反応燃料電池の出力検討のため、膜厚み $17\ \mu\text{m}$ と薄いアニオン交換膜（トクヤマ社，A020）を使用した燃料電池評価を実施した。Fig. 8.8 にアニオン膜を用いた水素キャリア多段階反応燃料電池の燃料電池特性と $1\ \text{M KOH}$ 電解液中の水加ヒドラジン濃度との関係を示す。Fig. 8.8(a)より、 $1\ \text{M KOH}$ 中の水加ヒドラジン $5\ \text{wt. \%}$ までは燃料濃度の増加に従い I-V 特性が大きく向上し、最大電流値が向上していることがわかる。Fig. 8.8(b)を見ると、水加ヒドラジン濃度の増加により両極の分極が改善し、I-V 特性が向上したことがわかる。Fig. 8.8(c)より、セル抵抗は水加ヒドラジン濃度に依存していないことから、反応過電圧の低下により出力が向上したと考える。

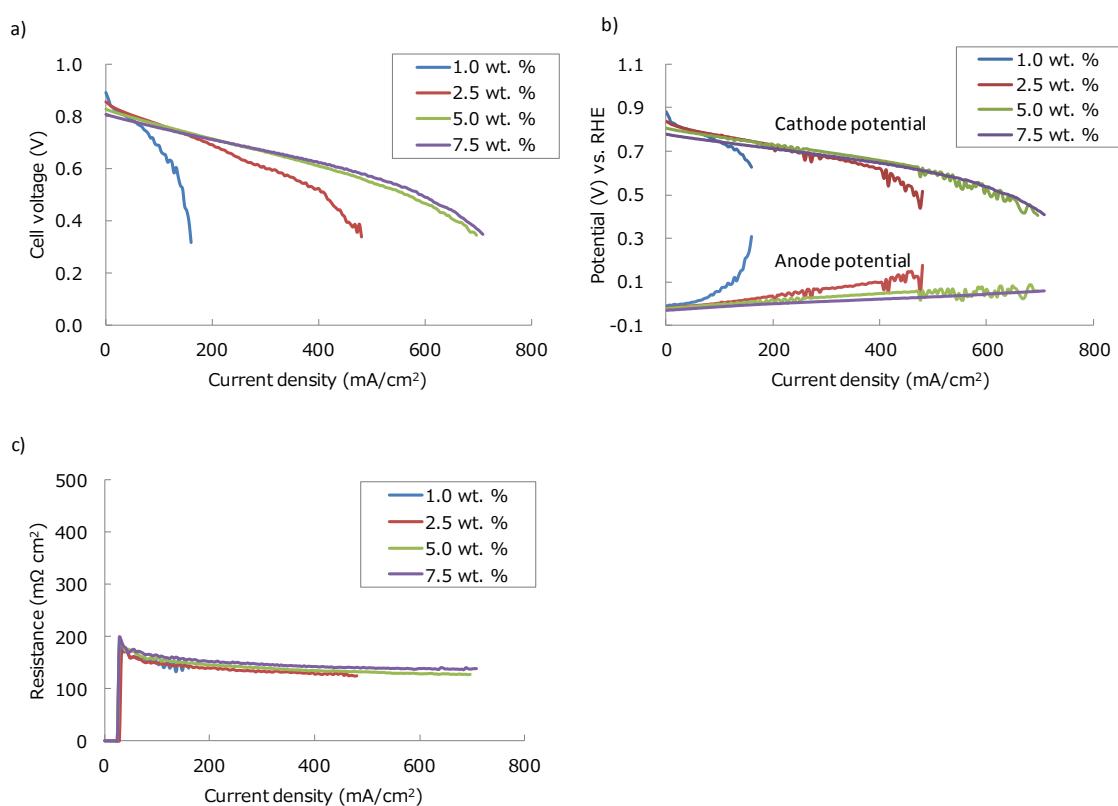


Fig. 8.8 アニオン膜($17\ \mu\text{m}$)を用いた水素キャリア FC の燃料電池特性と $1\ \text{M KOH}$ 電解液中の水加ヒドラジン濃度との関係

- (a) I-V 特性の比較
- (b) 両極電位の比較
- (c) 電流遮断抵抗の比較

セル温度: 80°C , 空気極: $20\% \text{O}_2/\text{N}_2$, アノード流量: $4\ \text{cc min}^{-1}$, カソード流量: $100\ \text{cc min}^{-1}$, 加湿温度: 80°C

Fig. 8.9 にアニオン膜を用いた水素キャリア多段階反応燃料電池の燃料電池特性と酸素濃度との関係を示す。Fig. 8.9(a)より、高電流領域において I-V 特性の大きな違いを確認でき、酸素濃度 100%では電流密度が 1000 mA cm^{-2} 以上も引けていることがわかる。Fig. 8.9(b)より、酸素濃度が 20%から 100%に向上することで空気極側の分極が改善され、酸素還元反応の過電圧が低下していることから、高電流領域では酸素拡散が反応の律速であることがわかった。これらの結果より、両極における活物質の拡散向上により水素キャリア多段階反応燃料電池の出力は向上できることが示唆された。

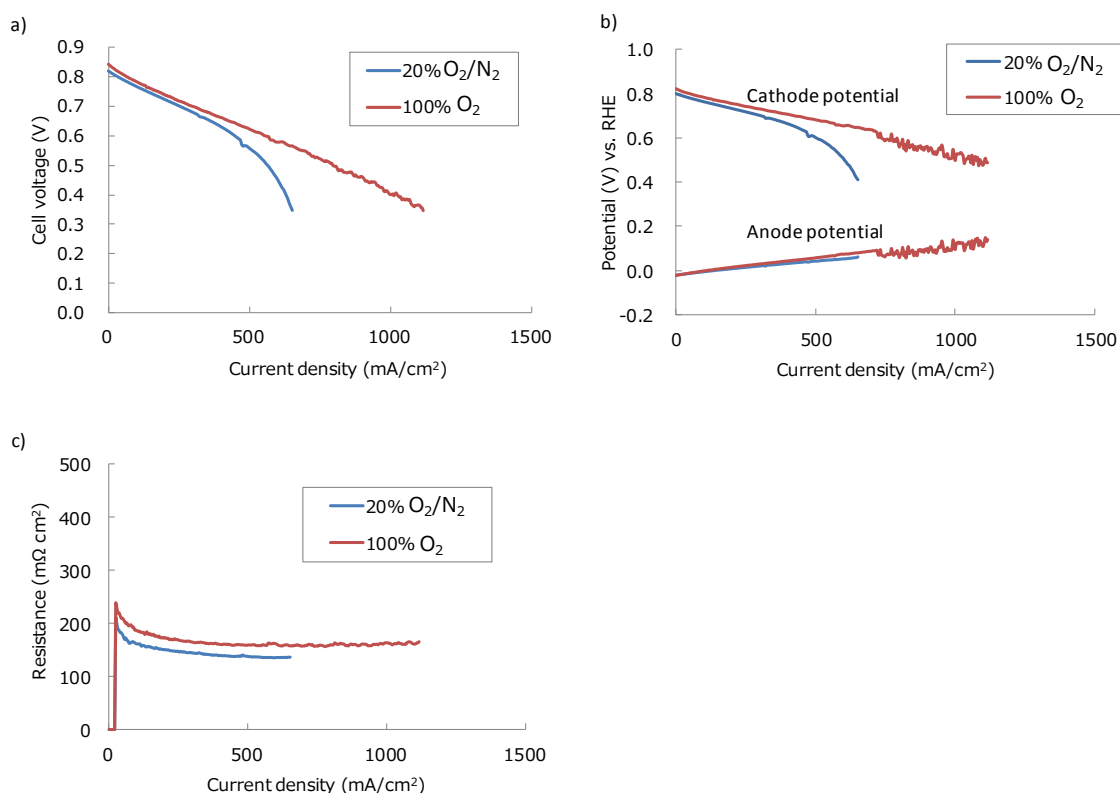


Fig. 8.9 アニオン膜(17 μm)を用いた水素キャリア FC の燃料電池特性と酸素濃度との関係

- (a) I-V 特性の比較
- (b) 両極電位の比較
- (c) 電流遮断抵抗の比較

セル温度: 80°C , 燃料極: 1 M KOH + 5 wt. % 水加ヒドラジン, アノード流量: 4 cc min^{-1} ,
カソード流量: 100 cc min^{-1} , 加湿温度: 80°C

8.4 結言

本章では燃料透過の低減による燃料電池耐久性の向上を目的に，燃料透過を低減する一つの技術として，水素キャリア多段階反応燃料電池を提案した．燃料極触媒としてヒドラジン酸化触媒，水素酸化触媒，ヒドラジン分解触媒の3つの要素からなる触媒を混合し触媒層を形成する．それによりヒドラジンの酸化反応が多段階的に進行することで触媒層の反応性を向上することと，一部のヒドラジンを窒素と水素に分解し，生成した水素を酸化するため，触媒層内はほぼ気相の状態となり，空気極側へ透過するヒドラジンの量が大幅に低減する．そのため出力特性と耐久特性がこれまでのアニオン形燃料電池と比較して向上したことを確認した．特に耐久性において，これまでの3倍以上，連続発電時間で3100時間を示した．更に水素キャリア多段階反応燃料電池では燃料中のKOHがOH⁻の伝導を担うため，膜として求められる特性は水を吸って安定な構造を維持することであり，アニオン交換膜でなくても発電することができ，ナフィオン膜（プロトン交換膜）を用いても安定的に発電することを証明した．

参考文献

- 1) R. B. Kaspar, M. P. Letterio, J. A. Wittkopf, K. Gong, S. Gu, Y. Yan, *J. Electrochem. Soc.*, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) F483.
- 2) J. Pan, C. Chen, Y. Li, L. Wang, L. Tan, G. Li, X. Tang, L. Xiao, J. Lu, L. Zhuang, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 354-360.
- 3) H. A. Miller, A. Lavacchi, F. Vizza, M. Marelli, F. D. Benedetto, F. D'Acapito, Y. Paska, M. Page, D. R. Dekel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 (2016) 6004-6007.
- 4) X. Wang, E. H. Yu, J. Horsfall, K. Scott, *Fuel cells*, 13 (2013) 817-821.
- 5) K. Scotta, E. Yua, G. Vlachogiannopoulosa, M. Shivarea, N. Duteanu, *J. Power Sources*, 175 (2008) 452-457.
- 6) Y. Zhao, H. Yu, D. Yang, J. Li, Z. Shao, B. Yi, *J. Power Sources*, 221 (2013) 247-251.
- 7) N. Li, Y. Leng, M. A. Hickner, C. Y. Wang, *JACS*, 135 (2013) 10124-10133.
- 8) Dario R. Dekel, 2016 Alkaline Membrane Fuel Cell Workshop, http://energy.gov/sites/prod/files/2016/04/f30/fcto_2016_amfew_7-dekel.pdf
- 9) K. Yoshimura, H. Koshikawa, T. Yamaki, H. Shishitani, K. Yamamoto, S. Yamaguchi, H. Tanaka, Y. Maekawa, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) F889-F893.
- 10) M. Tanaka, K. Fukasawa, E. Nishino, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Tanaka, B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 10646-10654.
- 11) N. Yokota, H. Ono, J. Miyake, E. Nishino, K. Asazawa, M. Watanabe, K. Miyatake, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 17044-17052.
- 12) N. Yokota, M. Shimada, H. Ono, R. Akiyama, E. Nishino, K. Asazawa, J. Miyake, M. Watanabe, K. Miyatake, *Macromolecules*, 47 (2014) 8238-8246.
- 13) H. Kawai, S. Okusu, Z. Yuan, E. Tokunaga, A. Yamano, M. Shiro, N. Shibata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 2221-2225.
- 14) Y. Jiang, Q. Kang, J. Zhang, H. B. Dai, P. Wang, *J. Power Sources*, 273 (2015) 554-560.
- 15) Y. J. Zhong, H. B. Dai, Y. Y. Jiang, D. M. Chen, M. Zhu, L. X. Sun, P. Wang, *J. Power Sources*, 300 (2015) 294-300.
- 16) S. I. O, J. M. Yan, H. L. Wang, Z. L. Wang, Q. Jiang, *J. Power Sources*, 262 (2014) 386-390.
- 17) D. Bhattacharjee, K. Mandal, S. Dasgupta, *J. Power Sources*, 287 (2015) 96-99.

第九章 まとめ

本研究では水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池用ヒドラジン酸化触媒の活性と耐久性の両立，さらには選択性の向上を目指した触媒設計について議論した．また，その場可視化観察技術を確立し，水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池の課題を整理し，出力と耐久性を両立する新しい発想のアニオン形燃料電池を提案した．本章ではこれまでの研究で得られた知見を次のようにまとめた．

9.1 ヒドラジン酸化反応に対する触媒特性と電子論

ヒドラジン酸化触媒として広く知られている Ni 系触媒の活性向上を目的に多元系 Ni 触媒を検討した．多元系触媒を迅速に合成，評価するため，コンビナトリアルケミストリーを取り入れた手法を確立し，活性マッピングを作成した．特に活性が高い NiLa 系触媒について超高圧電子顕微鏡と放射光 XAFS 手法を用いて高度解析を進めた結果，Ni メタル触媒の Ni 電子状態が金属的であれば活性が向上するという知見を得た．ただし，メタル Ni では副反応でアンモニアが生成することは免れることができず，選択性の問題は解決しなかった．

反応選択性を制御するためにはヒドラジン酸化反応メカニズムの解明が必要であり，メカニズムに基づきながら反応を制御できる触媒設計を試みた．反応メカニズム解析では，その場 XAFS 手法を構築し，第一原理計算を合わせて考察する事で次のように NiO 表面でのヒドラジン酸化反応メカニズムの提案をすることができた．

1. NiO 表面の Ni サイトに OH^- が吸着．
2. OH^- の電子が NiO の Ni サイトの 3d 軌道へ局在化．
3. OH^- 吸着状態の NiO の Ni サイトへヒドラジンが近づくことで電気化学反応が進行し，生成物として窒素と水が生成する．

上記のメカニズムによると NiO 表面では OH^- の吸着がトリガーとなり反応が進行するため，ヒドラジンの分解反応によるアンモニア生成などは抑制できることが示唆された．Ni/C と NiO/C の浸漬試験によるアンモニア生成速度の比較評価や理論計算のヒドラジン N-N 結合分解反応エネルギーの比較試算により，選択性においては NiO/C の Ni/C に対する優位性は確認されたが，活性，耐久性が低く，そのままでは実触媒へは応用できないことも明らかになった．そこで NiO の選択性は維持しつつ，活性と耐久性を向上させるため，酸素欠陥を取り入れた NiO/Nb₂O₅/C を検討した．この触媒では Nb₂O₅ が NiO の酸素を引っ張り，NiO に酸素欠陥を導入する事に成功し，活性と耐久性の大幅な向上に加え，高い選択性を示すバランスの取れたヒドラジン酸化触媒を開発することができた．

9.2 水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池の課題

開発したヒドラジン酸化触媒の特性を燃料電池用材料として活かすためには、燃料電池に供給する活物質と生成物の拡散、滞留、排出を制御し、発電を滞りなく進め、出力として取り出すことが必要である。そのためには発電環境においてセル内部の動的な物質輸送現象を理解し、得られた知見をセル設計へフィードバックすることが求められる。セル内の物質輸送現象の可視化技術に関する研究は広く進められているが、水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池の燃料極では供給した液体と生成物の窒素が混在する気液混合流体であり、通常よりも高い空間、時間分解能が要求される。そこで軟 X線ラジオグラフィに注目し、可視化セルの設計、試作と観察条件の最適化を実施し、液体燃料を使用するアニオン形燃料電池の物質輸送減少のその場可視化に成功し、知見として以下の3項目を得た。

1. アノード極面内において反応分布が存在し、主な発電部位は燃料入口から中央、出口部分では反応性が低い。
2. アノード極セパレータリブ下エリアにおいて燃料と生成窒素の動的な拡散、滞留、排出の動的挙動があり、生成ガスの滞留はセル性能を低下させる。
3. 燃料透過はカソード側反応抵抗を増大させ、セル性能を低下させる。また、電流密度の増加に従い透過液量は増加し、透過量は電流密度に依存するため高出力化が困難。

アノード側においては反応場への液体燃料の拡散と生成物の排出が重要で、触媒層、GDL、セパレータの設計改良により燃料電池出力を向上できることが示唆された。一方、カソード側への燃料透過について、透過したヒドラジンと酸素との反応により、空気極と燃料極間の酸素分圧が低下し、セル電圧を低下するという液体燃料特有の大きな課題をその場可視化によって見える化した。燃料電池の起電力(U)は式(9.1)で与えられ、このときR; 気体定数、T; 温度、F; ファラデー定数、 P_{in} ; 空気極の酸素濃度、 P_{out} ; 燃料極の酸素濃度である。そのため、燃料透過によって空気極の酸素濃度が低下すると起電力は低下し、出力が低下する。加えて燃料透過量は電流値依存性することを可視化試験で明らかになり、これはカソード側での酸素還元反応による水の消費が、水分濃度差となり燃料透過を促進していると考えられる。燃料電池を高出力化するためには高電流領域での運転が必要になるが、その場合、燃料透過が大きな問題として顕在する事が明らかになった。更にアルカリ環境下におけるヒドラジンと酸素との反応では中間体としてヒドラジン由来のラジカルが生成されることが報告されており、燃料透過はセル性能の低下だけでなく、燃料電池の耐久性にも大きな影響を与え、Fig. 9.1のように燃料透過を起点とする劣化メカニズムが考えられる。水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池の出力と耐久性の両立のためには、燃料透過の大幅な低減が最も重要な開発テーマとなる。

$$U = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{in}}{P_{out}} \right) \quad (9.1)$$

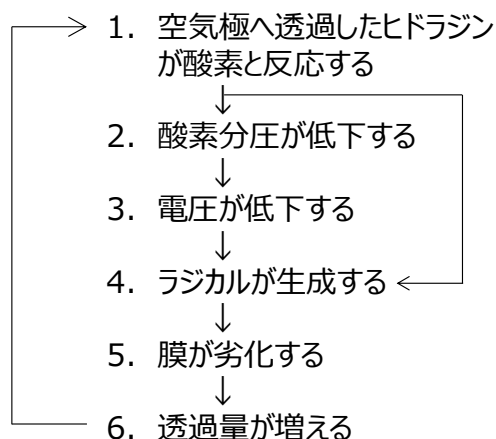


Fig. 9.1 水加水素を燃料とするアニオン形燃料電池の劣化メカニズム

9.3 水素キャリア多段階反応燃料電池の可能性

可視化観察で見える化した問題に対して、新しい発想を活用した対策案を検討した。名称を「水素キャリア多段階反応燃料電池」とし、特徴を以下の4項目にまとめた。

1. 燃料透過を大幅に低減できセル電圧と耐久性を大きく向上する。
2. 燃料中に KOH などのアルカリを添加することで、アニオン交換膜でなくても安定的に発電する。
3. 基本的な考え方は他の液体燃料を使用する燃料電池でも応用可能。
4. 燃料中に添加する塩の種類を選択することで伝導するイオンを選択することができる。

Fig. 9.2 にアニオン形燃料電池の出力、耐久目標と現状を示す。従来の水加水素を燃料とするアニオン形燃料電池の出力と耐久性（初期出力を 80%維持できる時間）は低く、実用化を見据えた目標値に対して乖離が大きいことがわかる。特に耐久性について問題の真因を可視化試験で明らかにし、従来の考え方に縛られない水素キャリア多段階反応燃料電池という考え方を取り入れることで耐久性を大きく向上することができた。耐久時間を 3100 時間にプロットしているが現在でも評価中であり、更に連続発電時間が延長することも十分にある。また、ナフィオン膜や膜厚が薄いアニオン膜を使用することで出力向上も確認した。水素キャリア多段階反応燃料電池の耐久性は、これまでアニオン形燃料電池より極めて高く、アニオン形燃料電池の最も大きい課題の一つであった耐久性について、方向性を示した技術であると考えられる。出力密度は 20% O₂/N₂ 条件で 276 mW cm⁻²、100% O₂

条件で 418 mW cm^{-2} であり、まだまだ改善が必要であるが、電解質膜の厚みや触媒層厚みを低減しセル抵抗を低減することや、触媒層、GDL、セパレータの改良で拡散性が改善することで解決されると考える。

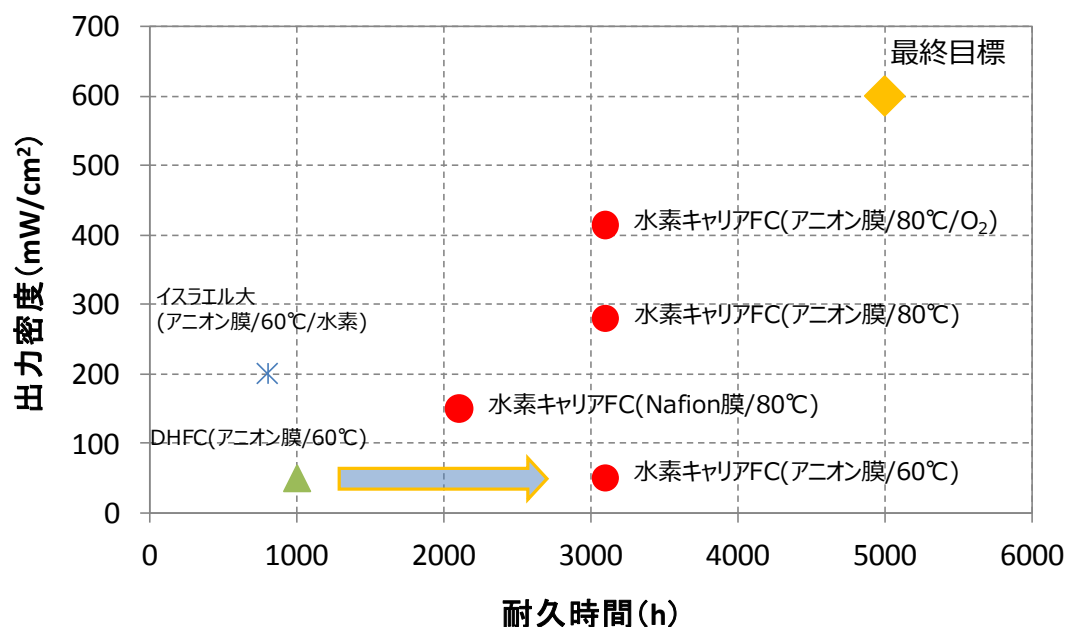


Fig. 9.2 アニオン形燃料電池の出力，耐久目標と現状

水素キャリア多段階反応燃料電池のシステムにおける課題について触れると、①生成した水素を効率的に消費し、安全に取り扱う技術、②脱貴金属、③燃料に含まれる KOH の影響とその対策、④CO₂ の影響とその対策、の主に 4 つの課題が存在すると考える。特に①について、「水素の排出量 = 生成する水素量 - 発電で消費する水素量」であるため、ヒドラジン分解触媒の目付け量と発電電流値との関係を整理する必要がある。まずは燃料電池自動車での発電環境における、それぞれの影響度合を把握し、レベルに応じた対策立案を検討することが重要であると考え。

「身近に愛される燃料電池自動車」という言葉の中には、高出力、高耐久、高ロバスト、安心、安全、使いやすく、コンパクトで低価格な燃料電池自動車という意味が込められていると考える。技術開発によって環境問題や資源問題に貢献できるよう、技術者の自己満足ではなく、エンドユーザーが求める技術を常に考えながら開発を進めることが重要であると考え。

謝辞

本研究は（独）科学技術振興機構による先端的低炭素化技術開発（ALCA, No. 16200610400）及び、戦略的創造研究推進事業（CREST, No. 26289254）の支援を受けております。ここに感謝の意を表します。本研究での放射光解析は SPring-8(国研)日本原子力研究開発機構ビームライン BL14-B1, (財)高輝度光科学研究センタービームライン BL14-B2 で測定しました。関係各位へ御礼申し上げます（2010B2046, 2013B3616, 2014A3616, 2014B3619, 2015A3616, 2015B3616, 2016A3616, 2016B3630）。本研究での超高压電子顕微鏡観察は文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム事業」の支援を受け名古屋大学で実施しました。関係各位へ感謝申し上げます。SPring-8 における燃料電池自動車の走行シーン撮影にご協力いただきました（国研）理化学研究所, (国研) 日本原子力研究開発機構, (財) 高輝度光科学研究センターの関係各位にこの場をお借りしてお礼申し上げます。

大変ご多忙にも関わらず本研究の審査委員を快くお引き受けいただきました。関西学院大学, 理工学部の水木純一郎先生, 田中裕久先生, 橋本秀樹先生, 産業技術総合研究所の山崎眞一先生の 4 名の先生方へは深く感謝の意を表します。本当にありがとうございました。先生方との議論や研究に対するご指導は貴重で大切な時間であり, 研究者として恵まれた環境であったことをこの先忘れず, 謙虚な心で研究を進めて行きたいと思えます。

水加ヒドラジンを液体燃料として活用するアニオン形燃料電池の開発には 2008 年 4 月から業務として関わってきました。サイエンスに基づいて要素開発を進めるために, 国内外問わず共同研究を進めた結果, これまで多くの大学や公的研究機関の先生方, 民間企業の関係者各位よりご指導, ご教授いただきました。心より感謝申し上げます。ありがとうございました。

ともに夢に向かって燃料電池の開発を進めてきたダイハツ工業(株)の上司, 同僚, 後輩との議論を通して, 一人の研究者, 社会人, 人間として成長できたと感じております。論文を積み上げて, 働きながら学位を目指す挑戦の機会を与えていただき, また, 応援とご指導を賜り, 皆様へは心より感謝申し上げます。ありがとうございました。この経験を今後の人材育成にも活用し, 良い意味で他者に影響を与えられる人間になれるよう努力してまいります。

最後に, 私の学位取得に対して一番の理解, 協力, 応援, 心の支えになってくれた妻の真美, 息子の寛士に心から感謝します。これからの人生でもお互いが寄り添い, 常に思いやりを持ちながら, 笑顔で歩んで行きましょう。

発表論文（主著，査読有り）

1. Tomokazu Sakamoto, Teruyuki Masuda, Koji Yoshimoto, Hirofumi Kishi, Susumu Yamaguchi, Daiju Matsumura, Kazuhisa Tamura, Akihiro Hori, Yousuke Horiuchi, Alexey Serov, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov, Hirohisa Tanaka, NiO/Nb₂O₅/C hydrazine electrooxidation catalysts for anion exchange membrane fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 164(4) (2017) F229-F234.
2. Tomokazu Sakamoto, Hirofumi Kishi, Susumu Yamaguchi, Daiju Matsumura, Kazuhisa Tamura, Akihiro Hori, Yousuke Horiuchi, Alexey Serov, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov, Hirohisa Tanaka, Mechanism study of hydrazine electrooxidation reaction on nickel oxide surface in alkaline electrolyte by in-situ XAFS, *Journal of the Electrochemical Society*, 163 (10) (2016) H951-H957.
3. 坂本 友和, 岸 浩史, 山口 進, 田中 裕久, 松村 大樹, 田村 和久, 西畑 保雄, アニオン形燃料電池用非白金系電極触媒の開発, *表面科学* 37 (2016) 78-83.
4. Tomokazu Sakamoto, Daiju Matsumura, Koichiro Asazawa, Ulises Martinez, Alexey Serov, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov, Kazuhisa Tamura, Yasuo Nishihata, Hirohisa Tanaka, Operando XAFS study of carbon supported Ni, NiZn, and Co catalysts for hydrazine electrooxidation for use in anion exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta* 165 (2015) 116-122. (Editor's choice)
5. 坂本 友和, ディーワンサイ ペンサイ, 朝澤 浩一郎, 津島 将司, 平井 秀一郎, 田中 裕久, 軟 X 線ラジオグラフィを用いた水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池のその場可視化, *自動車技術会論文集* 46 (2015) 621-626.
6. Tomokazu Sakamoto, Phengxay Deevanhxay, Koichiro Asazawa, Shohji Tsushima, Shuichiro Hirai, Hirohisa Tanaka, In-situ visualization of N₂ evolution in operating direct hydrazine hydrate fuel cell by soft X-ray radiography, *Journal of Power Sources* 252 (2014) 35-42.
7. Tomokazu Sakamoto, Koichiro Asazawa, Jean Sanabria-Chinchilla, Ulises Martinez, Barr Halevi, Plamen Atanassov, Peter Strasser, Hirohisa Tanaka, Combinatorial discovery of Ni-based binary and ternary catalysts for hydrazine electrooxidation for

use in anion exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 247 (2014) 605-611.

8. Tomokazu Sakamoto, Koichiro Asazawa, Ulises Martinez, Barr Halevi, Toshiyuki Suzuki, Shigeo Arai, Daiju Matsumura, Yasuo Nishihata, Plamen Atanassov, Hirohisa Tanaka, Electrooxidation of hydrazine hydrate using Ni-La catalyst for anion exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 234 (2013) 252-259.
9. Tomokazu Sakamoto, Koichiro Asazawa, Koji Yamada, Hirohisa Tanaka, Study of Pt-free anode catalysts for anion exchange membrane fuel cells, *Catalysis Today* 164 (2011) 181-185.
10. Tomokazu Sakamoto, Teruyuki Masuda, Masaki Kamakura, Koji Yoshimoto, Takuya Omata, Hirofumi Kishi, Susumu Yamaguchi, Akihiro Hori, Yousuke Horiuchi, Tomoaki Terada, Alexey Serov, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov, Hirohisa Tanaka, Highly durable anion exchange membrane fuel cell using hydrazine hydrate, *Journal of Power Sources*. (投稿中)

発表論文（共著，査読有り）

1. Shogo Kusano, Daiju Matsumura, Koichiro Asazawa, Hirofumi Kishi, Tomokazu Sakamoto, Susumu Yamaguchi, Hirohisa Tanaka, Jun' ichiro Mizuki, Study of catalytic reaction at electrode/electrolyte interfaces by newly developed CV-XAFS, The Minerals, Metals & Materials Society, DOI: 10.1007/s11664-016-5259-x.
2. Tristan Asset, Aaron Roy, Tomokazu Sakamoto, Monica Padilla, Ivana Matanovic, Kateryna Artyushkova, Alexey Serov, Frederic Maillard, Marian Chatenet, Koichiro Asazawa, Hirohisa Tanaka, Plamen Atanassov, Highly active and selective nickel molybdenum catalysts for direct hydrazine fuel cell, *Electrochimica Acta* 215 (2016) 420-426.
3. 岸 浩史, 坂本 友和, 朝澤 浩一郎, 田中 裕久, 松村 大樹, 田村 和久, 西畑 保雄, セロフ アレクセイ, アタナソフ プラメン, Pt フリー液体燃料電池の電極触媒開発, 自動車技術会論文集 46 (2015) 361-366.
4. Ulises Martinez, Santiago Rojas-Carbonell, Barr Halevi, Kateryna Artyushkova, Boris Kiefer, Tomokazu Sakamoto, Koichiro Asazawa, Hirohisa Tanaka, Abhaya Datye, Plamen Atanassov, Ni-La electrocatalysts for Direct Hydrazine Anionic Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 2014 161(13) H3106 - H3112.
5. Alexey Serov, Monica Padilla, Aaron J. Roy, Plamen Atanassov, Tomokazu Sakamoto, Koichiro Asazawa Hirohisa Tanaka, Anode Catalysts for Direct Hydrazine Fuel Cells: From Laboratory Test to an Electric Vehicle, *Angew. Chem., Int. Ed.* 126 (2014) 10504 - 10507.
6. Jean Sanabria-Chinchilla, Koichiro Asazawa, Tomokazu Sakamoto, Koji Yamada, Hirohisa Tanaka, Peter Strasser, Noble Metal-Free Hydrazine Fuel Cell Catalysts: EPOC Effect in Competing Chemical and Electrochemical Reaction Pathways, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 5425-5431.
7. Koichiro Asazawa, Tomokazu Sakamoto, Susumu Yamaguchi, Koji Yamada, Hirotohi Fujikawa, Hirohisa Tanaka, Keisuke Oguro, Study of Anode Catalysts and Fuel Concentration on Direct Hydrazine Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 156(4) (2009) B509-B512.

発表論文（査読無し論文，総説）

1. 坂本 友和, 岸 浩史, 山口 進, 液体燃料を蓄電媒体とする白金フリー燃料電池自動車～“Love Local” 誰からも身近に愛される燃料電池自動車の実現を目指して～, *Nanotech Japan Bulletin*, Vol.9, No.1.
<http://nanonet.mext.go.jp/magazine/1255.html>
2. 坂本 友和, 朝澤 浩一郎, 田中 裕久, 水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池自動車の開発, *触媒* 57 (2015) 27-32.
3. Hirohisa Tanaka, Koichiro Asazawa, Tomokazu Sakamoto, Non-platinum group metal catalysts of direct hydrazine anionic membrane fuel cells for automotive applications, *SPring-8 Research Frontiers* 2014.
4. Wiebke Germer, Dario Dekel, Jochen Kerres, John Varcoe, Tomokazu Sakamoto International experts meet in Germany to discuss trends in anion exchange membranes, *Fuel Cells Bulletin* 2014 (2014) 12 - 15.

出版本

1. Hirohisa Tanaka, Koichiro Asazawa, Tomokazu Sakamoto, Automotive applications of alkaline membrane fuel cells, Chapter 11 WILEY-VCH Non noble metal fuel cell catalysts.

学会発表

1. 坂本 友和, 液体燃料を用いるアニオン形燃料電池自動車用電極触媒の開発, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月 23 日 / 岩手大学. (依頼講演)
2. 坂本 友和, 液体燃料を蓄電媒体とする白金フリー燃料電池自動車, JST フェア 2015—科学技術による未来の産業創造展, 平成 27 年 8 月 27 日 (木) ~28 日 (金) / 東京ビッグサイト 西 3 ホール. (ポスター発表)
3. 坂本 友和, アニオン交換型自動車用液体燃料電池の開発, 平成 26 年度 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 微細構造解析プラットフォーム 第 2 回放射光利用研究セミナー, 2015 年 3 月 30 日 (月) / 科学技術振興機構 東京本部別館 1 階ホール. (依頼講演)
4. Tomokazu Sakamoto, Koichiro Asazawa, and Hirohisa Tanaka, Operand XAFS Study of Hydrazine Oxidation Catalysts for Use in Anion Exchange Membrane Fuel Cells, 226nd ECS Meeting, October 7, 2014 / Cancun, Mexico. (Oral presentation)
5. 坂本 友和, アニオン交換膜形燃料電池用電極触媒の放射光解析, SPring-8 利用推進協議会 第 2 回グリーンサスティナブルケミストリー研究会, 2014 年 7 月 4 日 (金) / 研究社英語センタービル. (依頼講演)
6. Tomokazu Sakamoto, Koichiro Asazawa, Takeshi Kato, Susumu Yamaguchi, Hirohisa Tanaka, Precious metal free anion exchange membrane fuel cell vehicles, Workshop on Ion Exchange Membrane Applications, 17th-18th, June 2014 / Bad Zwischenahn, Germany. (Invited talk)
7. 岸 浩史, 坂本 友和, 朝澤 浩一郎, 田中 裕久, 松村 大樹, 田村 和久, 西畑 保雄, Serov Alexey, Atanassov Plamen, Pt フリー液体燃料電池の電極触媒開発, 2014 自動車技術会 春季大会, 5 月 21 日 (水) / パシフィコ横浜. (口頭発表)
8. 坂本 友和, ディーワンサイ ペンサイ, 朝澤 浩一郎, 津島 将司, 平井 秀一郎, 田中 裕久, 軟 X 線ラジオグラフィーを用いた水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池のその場可視化, 2014 自動車技術会 春季大会, 5 月 21 日 (水) / パシフィコ横浜. (口頭発表)

9. Tomokazu Sakamoto, K. Asazawa, P. Deevanhxay, S. Tsushima, S. Hirai, and H. Tanaka, In-Situ Visualization of Generated Gas Distribution in An Operating Direct Hydrazine Hydrate Fuel Cell By Soft X-Ray Radiography, 224nd ECS Meeting, October 29, 2013 / San Francisco, USA. (Oral presentation)
10. Tomokazu Sakamoto, K. Asazawa, J.-S. Chinchilla, U. Martinez, B. Halevi, P. Atanassov, P. Strasser, H. Tanaka, Combinatorial Discovery of Ni-Based Binary and Ternary Catalysts for Hydrazine Electrooxidation for Use in Anion Exchange Membrane Fuel Cells, 224nd ECS Meeting, October 29, 2013 / San Francisco, USA. (Oral presentation)
11. Tomokazu Sakamoto, K. Asazawa, U. Martinez, B. Halevi, P. Atanassov, K. Yamaguchi, N. Mizuno, D. Matsumura, Y. Nishihata, T. Suzuki, S. Arai, and H. Tanaka, Hydrazine electrooxidation of Ni-La catalysts for anion exchange membrane fuel cells, 222nd Meeting of ECS, October 10, 2012 / Honolulu, USA. (Oral presentation)
12. 坂本 友和, 貴金属レス燃料電池用アノード触媒の開発, 文部科学省 先端研究施設共用促進事業連携シンポジウム, 平成 24 年 1 月 18 日 (水) / 名古屋大学. (依頼講演)
13. Tomokazu Sakamoto, K. Asazawa, U. Martinez, B. Halevi, P. Atanassov, K. Yamaguchi, N. Mizuno, D. Matsumura, K. Tamura, Y. Nishihata, and H. Tanaka, Combinatorial discovery of binary and ternary alloy hydrazine oxidation catalysts for direct hydrazine fuel cells, 220th The Electrochemical Society, October 12, 2011 / Boston, USA. (Oral presentation)
14. Tomokazu Sakamoto, K. Asazawa, U. Martinez, B. Halevi, P. Atanassov, K. Yamaguchi, N. Mizuno, D. Matsumura, K. Tamura, Y. Nishihata, and H. Tanaka, Electrooxidation of hydrazine hydrate using NiLa catalyst for anion exchange membrane fuel cell, International Society of Electrochemical, September 16, 2011 / Niigata, Japan. (Oral presentation)
15. Tomokazu Sakamoto, Koichiro Asazawa, Koji Yamada, and Hirohisa Tanaka, Study of Pt-free anode catalysts for anion exchange membrane fuel cells, TOCAT6 / APCAT5, July 18-23, 2010 / Sapporo, Japan. (Oral presentation)

表彰

1. 坂本 友和, 岸 浩史, 山口 進, 田中 裕久, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 平成 27 年度 利用 6 大成果賞, 2016 年 1 月 29 日.
2. 坂本 友和, 公益社団法人 自動車技術会 JSAE エンジニア 自動車エンジニアレベル認定 第 E1980 号, 2015 年 12 月 25 日.
3. 坂本 友和, 朝澤 浩一郎, 山田 浩次, 田中 裕久, ダイハツ工業株式会社 優秀発明, 燃料電池触媒の発明 (特願 2010-241273 号 他 3 件), 2011 年 4 月 26 日.