

SPring-8 NEWS

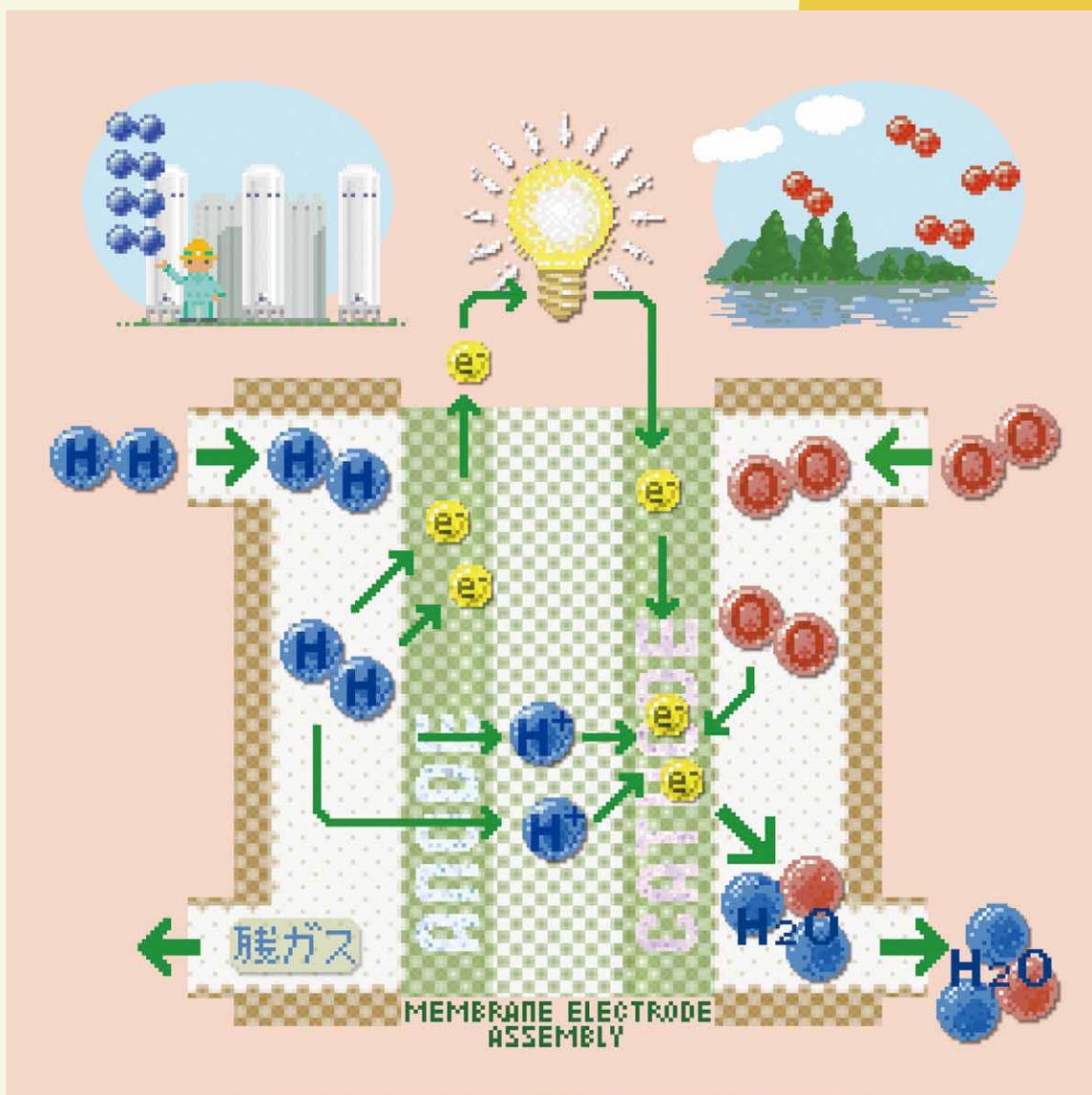
110

2022.12

研究成果トピックス

水素燃料電池研究のためのビームラインを開発

—SPring-8だからできた世界唯一の計測システム—



SPring-8 NEWS アドレス

<http://www.spring8.or.jp/ja/sp8news>

登録施設利用促進機関

公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)

SPring-8


水素燃料電池研究のためのビームラインを開発 —SPring-8だからできた世界唯一の計測システム—

日本がトップを走る 水素燃料電池の開発

水素と酸素から電気を作り出し、水だけを排出する「水素燃料電池」は、次世代のクリーンなエネルギーとして世界中から注目されています。日本では早い時期から、国と企業と研究機関が連携して、水素燃料電池の研究開発に取り組んできました。その甲斐もあって、2009年には家庭用燃料電池「エネファーム」を、そして2014年には燃料電池で動く乗用車「MIRAI」を世界に先駆けて市販することができました。現在もなお、燃料電池の技術開発においては、日本が世界のトップを走り続けています。

大きな電力を供給できる燃料電池は、自然災害時の家庭や避難所などの非常電源としても期待されており、自然災害多発の我が国にとってエネルギーセキュリティの観点からもとても重要な発電装置でもあります。燃料電池を製造することで、これまでにない新しい産業が発展し、日本の国力強化にもつながります。さらに、燃料電池の材料となる水素は、さまざまな方法で作ることができます。燃料電池の開発は、資源の少ない日本がエネルギーの自給自足を目指すうえでも重要なのです。また、温室効果ガスをほとんど排出しない水素燃料電池が普及すれば、地球の温暖化を抑制できるかもしれません。

電気通信大学燃料電池・水素イノベーション研究センター センター長・特任教授の岩澤康裕さんは、燃料電池と触媒研究のエキスパートです。長い間、東京大学理学系研究科で触媒の基礎研究を行っていた岩澤さんが燃料電池の研究を始めたのは、トヨタ自動車の研究者から共同研究をもちかけられたことがきっかけでした。

「トヨタで最先端の材料開発をしている研究グループから、燃料電池の中の触媒で何が起きているのかを計測できないかと相談されたのです。燃料電池自動車をどうしても実用化したいというトヨタの研究者の熱意と知識に感心して、共同研究を始めることになりました。研究室のスタッフの唯美津木さん

(現在は名古屋大学の教授)に興味がないかと聞いたら、即答でやってくれることになりました。私も唯さんも、トヨタの方々に教えてもらいながら、燃料電池の研究を始めたのです。トヨタとの共同研究が終了した後は本田技研工業とも新たな視点での共同研究を始めました」

2010年からは、産学官が連携する国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) プログラムが始まりました。岩澤さんは、SPring-8に燃料電池の研究開発のためのビームラインBL36XUを建造するプロジェクトの中心となり、計画を進めていくことになったのです。

触媒反応の「現場」を押さえる

燃料電池は「電池」という名前がついていますが、乾電池のように中に電気をためるものではありません。水素と酸素を化学反応させて直接電気を作る、電池というよりは小さな発電所のような装置です(表紙イラスト参照)。そんな燃料電池の研究開発に、

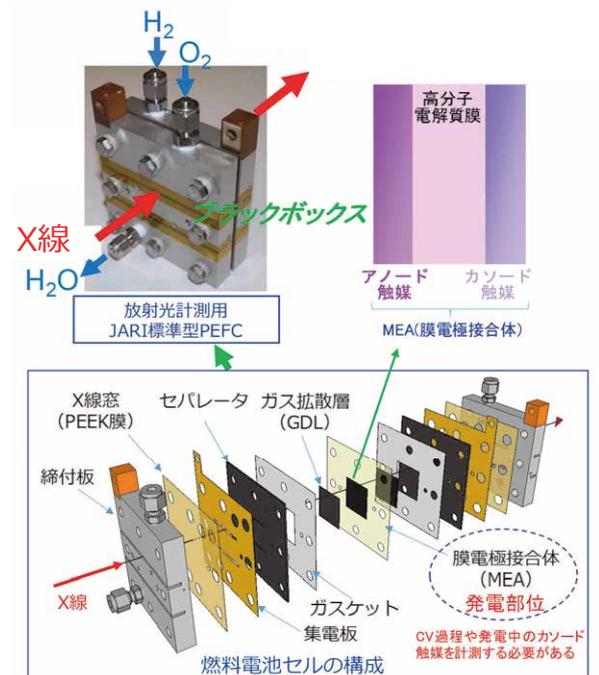


図1 実際の燃料電池セルの写真(左上)、構造の概略図(下)と膜電極接合体の模式図(右上)

この記事は、電気通信大学燃料電池・水素イノベーション研究センター センター長・特任教授 岩澤康裕さんにインタビューして構成しました。

なぜSPring-8が必要だったのでしょうか。岩澤さんは次のように語ります。

「燃料電池を実社会に普及させるためには、発電効率を高め、耐久性を増し、コストを削減し、安全性をしっかりと確かめなくてはなりません。そのような燃料電池を開発するためには多くの研究が必要です。燃料電池の反応は金属の枠板に挟まれたスタック構造の中の薄い膜電極上で起こるため、調べることが困難で、長い間ブラックボックスのままでした(図1)。SPring-8の安定性の高い高強度の放射光を用いることができれば、燃料電池内部の隠された反応の様子を知ることができると考えたのです」

燃料電池セルを分解して膜電極を外に取り出して調べるのであれば、SPring-8を使う必要はありません。しかしそれでは、実際の燃料電池で起こる本当の現象をとらえることができません。岩澤さんたちは、反応の「現場」を押さえることにこだわりました。触媒の反応は、水が存在する膜電極中の空間の複雑な環境で起こるため、X線吸収微細構造(XAFS)法というX線計測手法を、時間と空間での両方の解析に用いることができるようにしました。さらに「現場」を押さえるこだわりは、発電中の電池を測定すると同時に複数の指標を計測できる同視野マルチ計測システムの開発にもつながりました。

「電池の化学反応現象は非常に複雑です。同じ電池でも測定する場所や条件が少しでも変わると、違

う現象を計測してしまうことがあります。たとえば、X線で計測をしたあとに別の機器に試料を移動して、時間が経過してしまった後で他の指標を計測するといった方法では、正しい現象は見えません。私たちは、試料を動かさず、放射光のビームを当てながら複数の項目を同時あるいは同時系列で測定できるシステムを開発しました(表1および詳細は5ページ「実験技術紹介 利用者みなさまへ」参照)。これは世界に例のない、燃料電池に特化したオペランド(作用下のその場観察)マルチ計測システムです。世界初および世界最高性能の基盤技術が多数散りばめられています」

2010年から始まったNEDOプログラムで建設したBL36XUは、2013年から利用開始になりました。さらに2015-2019年度のNEDOプログラムでは、XAFSに加えて、他のX線計測技術を組み合わせることで反応を測定できるシステムを構築しました。2020年からは、また新たなNEDOプログラムが始まり、測定システムの開発だけでなく、得られたデータを提供してシミュレータ開発や材料開発に活かすための研究を進めています。

燃料電池開発に必要な3つのプロセスを明らかに

岩澤さんたちがBL36XUを利用して知りたかったことは、大きくわけて3つありました。1つ目は膜電極上で起きている触媒反応を可視化することです。

表1 BL36XUで開発されたオペランド(作用下のその場観察)放射光分析手法の一覧

赤：世界初 青：世界最高レベル

計測法	分解能			適用試料		特徴
	時間	平面	深さ	実セル	希薄	
20 ms クイック XAFS	20 ms	100 nm	-	○	○	基盤計測法
2 ms クイック XAFS	2 ms	100 nm	-	○	×	高速計測特化
DXAFS	100 μs	100 μm	-	×	×	モデル試料, 超高速
時間分解 XAFS/XRD	60 ms	100 nm	-	○	×	XAFS/XRD 同時
3D 投影型 CT-XAFS	1 h	1 μm	1 μm	○	×	In situ 3D 計測
3D 結像型 CT-XAFS	3 h	50 nm	100 nm	○	×	In situ 高分解 3D
2D/3D 走査型マルチモーダル蛍光 CT	5 h	100 nm	100 nm	○	○	希薄元素 3D XAFS/XRD 同時
高エネルギー分解蛍光 XANES	1 min/ 20 ms	100 μm	-	○	○	触媒表面吸着種同定 時間分解
共鳴 X 線発光 RIXS	1.5 h	100 μm	-	○	○	触媒粒子表面電子状態
雰囲気制御 HAXPES	10 min/<1 s	10 μm	-	○	×	完全大気圧, 時間分解

O.Sekizawa, et al., J. Phys. Conf. Ser. (2013);(2016).
T.Uruga, M.Tada, Y.Iwasawa et al., Chem. Rec. (2019)

「燃料電池を実社会で普及させるためには、電極触媒がどう作用して、どのように働いているのかを知ることが重要です。触媒の様子がわからないと、効果的に設計したり改良したりすることができないからです。しかし、その過程はブラックボックスになっていて、リアルタイムで構造変化の計測や空間的な可視化を行った人はいませんでした」

2つ目は劣化のプロセスの解明です。触媒は使っているうちに劣化して、反応の様子も変わっていきます。触媒のどの部分がどう変化し、変化した場所がどのような分布をしているのかを知ること、劣化しにくい電池の開発や、劣化による事故を防ぐ安全対策につながります。

3つ目は燃料電池が空気中に漂う硫黄などの汚染物質を吸着してしまい、触媒が変化する「被毒」という現象の解明です。トンネルや温泉地などでは、

二酸化硫黄のような気体が空気中に存在しています。被毒のメカニズムと被毒回復現象を知ること、燃料電池の実用化と本格普及には必要です。

岩澤さんたちは、BL36XUのマルチ計測システムを用いることで、このような現象の詳細を世界で初めて明らかにすることができました。

「現在の燃料電池はまだ他の科学技術の代替となるレベルに到達していません。燃料電池の性能を増大させ、耐久性を大幅に向上させ、低コスト化を行うためには革新的なブレイクスルーが必要です。燃料電池の反応を時間、空間、エネルギーの視点から直接調べることができる計測機器は、SPring-8にあるこのシステムだけです。SPring-8が日本にあって、我が国の学術界だけでなく日本の産業界が利用できるというのは、世界の燃料電池開発競争において、非常に大きなアドバンテージになると思います」

Column コラム



岩澤さん

岩澤さんたちが構築したBL36XUは、現在もなお、燃料電池の開発において、世界で唯一かつ最高性能のビームラインです。しかし、岩澤さんはSPring-8もさらに進化する必要があると言います。

「燃料電池が今の技術に代わるくらいに普及するためには、これまで1時間かけて計測していたのが1秒で計測できるようになる、または、1 μmで可視化していたのが10 nmレベルで出来るといった、劇的な進歩が必要です。燃料電池に限らず将来のカーボンニュートラルに必要な多くの材料開発のために、さらに高性能な次世代のSPring8-IIをぜひ作っていただきたいですね」

研究者人生の途中から企業と一緒に燃料電池という応用研究を行ってきた岩澤さん。電気通信大学に移ってからは、研究時間のほとんどを燃料電池にあてているそうです。

「燃料電池は難しいです。でも、面白いんですよ。企業と一緒に応用研究をしていると、研究の『出口』を考えるようになりました。それまでは、出口というよりは、触媒科学と表面科学を基礎にして自分の好奇心で世界初のやりたいことをやっていた、出口を考えるのは私たちではなく、応用分野の研究者や産業界だと考えがちでした」

基礎研究者も課題の出口を考えて、出口を見通す楽しさを感じながら基礎研究をしていってもいいのではないかと岩澤さんは話します。

「ただし、2年後、3年後といった短期課題の出口を考えているばかりでは、出口ではなく、ただの非常口や避難口になってしまいます。そうではなく、長期的、自由に創造的な発想による夢の出口を、基礎研究者は見据えていけたらいいのかなと考えています」

理研ビームラインBL36XUの高速時間分解QXAFS実験

“研究成果・トピックス”で紹介された水素燃料電池の分析研究は、BL36XUで行われました。BL36XUは、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発」プロジェクトにおいて、電気通信大学、分子科学研究所、名古屋大学が中心となり、理研・JASRIの協力のもと建設されたビームラインで、電気通信大学の専用ビームラインの期間を経て、2020年3月に理研ビームラインに移管されました。現在、ビームタイムの10%が共用されています。

BL36XUは、テーパアンジュレーターを光源とし、チャンネルカット結晶分光器を用いた高速時間分解QXAFS（最高時間分解能：20 ms）をベースとした種々のオペランド/*in-situ*時間分解計測が4.5～35 keVで可能となっています。時間分解QXAFS計測は、透過法QXAFSに加え、希薄濃度試料に対する蛍光法QXAFSも可能で、最高時間分解能：20 msで計測が行われています。2つの吸収端（例えば、Pt L_{III}端とCo K端）を交互に連続時間分解QXAFS計測することも可能です（時間分解能：20 s）。また、チャンネルカット結晶分光器の結晶ブラッグ角をXAFS領域の走査と固定を交互に高速繰り返すことにより、時間分解QXAFS/XRD同時計測が可能で、化学反応下での試料の電子状態、局所構造、結晶構造の時間変化の同時追跡が行われています（最高時間分解能：60 ms）（図1、2）。KBミラー集光ビーム（最小：100 nm）を用いた時間空間分解QXAFS計測も行われています（最高時間分解能：20 ms）。また、試料の透過X線像をX線イメージ検出器で計測しながら、チャンネルカット結晶分光器を高速角度走査することにより、時間分解2次元QXAFSイメージング計測が行われています（最高時間分解能：1 s、空間分解能：1 μm）（図3）。アナライザ結晶を用いた発光分光計測による時間分解高エネルギー分解能QXANES（HERFD-QXANES）計測も可能です（最高時間分解能：100 ms）（図4）。

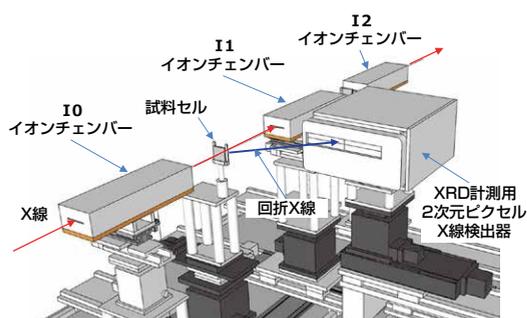


図1 時間分解QXAFS/XRD同時計測装置配置図

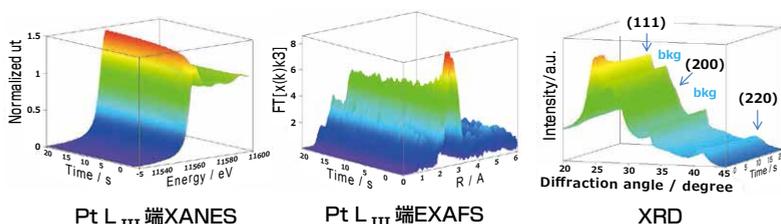


図2 時間分解QXAFS/XRD同時計測データ

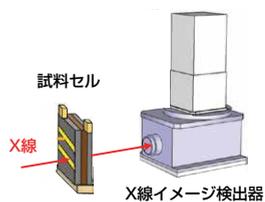


図3 時間分解2次元QXAFSイメージング計測装置配置図

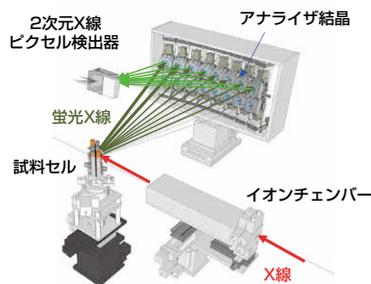


図4 時間分解高エネルギー分解能QXANES計測装置配置図

BL36XUには、ガス供給除害装置（使用可能ガス：O₂、H₂、CO、NO、SO₂）、高温ガス雰囲気試料セル（RT-1073 K）、クライオスタット（RT-4 K）、電気化学評価装置、加湿混合ガス供給装置等が整備されています。また、他ビームラインから試料反応装置系を借用した実験も行われています。これらの試料周辺装置類を用いて、これまで様々な反応条件・試料環境下での時間分解計測が、触媒、ガス吸蔵材料、高温超伝導体、燃料電池、エレクトロクロミックデバイス等に対して実施されています。

第26回：東北大学 理学研究科 物理学専攻 磯村 楓さん

今回は東北大学 理学研究科 物理学専攻 修士1年次の磯村さんです。磯村さんは2022年9月に開催された“第6回SPring-8秋の学校”に参加されました。

Q. 大学では“どのような”研究をしていますか。また、なぜ理系で学ぶことを志したのですか。

A. ある種の物質を低温にした際に、電気抵抗が全くなくなる超電導現象における“214系超電導体”という銅酸化物超電導体について研究しています。この銅酸化物超電導体は“酸化銅”と“絶縁体”が交互に層状になっていて、酸化銅部における銅の周りにおける酸素の配位数（隣接する原子の数）により構造が異なっています。私はその中でも、5配位の T^* 構造について研究していますが、私の研究室では最近この試料の作成に成功しました。そのような状況の中で、私はより良い試料を作り、物性測定、結晶構造解析、中性子散乱実験、放射光実験などを行って、配位数の異なる他の構造体と比べた統一的理解を深めることを目指しています。

中学の頃は将来について漠然としか考えていませんでしたが、理科が好きだったのは覚えています。高校生になり、大学のオープンキャンパスや体験授業に多く出席する中で、超電導を用いた浮遊実験に触れる機会があり、超電導現象に興味を持ち始め、自然とそのような研究ができる大学を選んでいました。

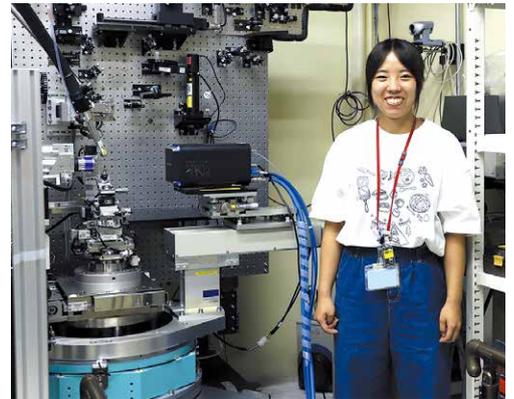
Q. 将来の夢を教えてください。

A. 博士課程に進んで、博士を取得し、超電導を研究できる企業や大学に「就職できれば」と考えています。また私はサイクリングが大好きで、大学生の時に自転車で日本のすべての県を回って日本一周を達成しました。研究とは別に「今度は自転車で世界一周をしたい」という夢も持ち続けています。両方叶えられればいいですね。

Q. 今回“SPring-8秋の学校”に参加されましたが、「参加の動機」と「参加した感想」を教えてください。

A. 以前、大学の先輩がSPring-8で実験を行ったときに同行したのですが、あまり前知識がないために実験内容が理解できず悔しい思いをしました。ちょうどそのころ「放射光を基礎から学べる」というキャッチフレーズの“SPring-8秋の学校”のポスターが目に入り、参加を決めました。参加してみると最初は「講義が理解できるか」と不安でしたが、実際に参加すると、授業やグループ講習では先生方が皆さん本当に楽しそうに話されていて、それがとても印象に残りました。「難しいな」と感じる内容を含め、様々な話を聞くことができ、とても良い勉強になりました。

研究の他に将来の夢が「自転車で世界1周」と答えてくれた磯村さん。大学ではフリークライミング部に所属し、ボルダリングを趣味としつつ、中高では吹奏楽部で「打楽器を中心に演奏していた」と答え、インタビュー中でも非常に活発な印象を受けました。研究者の方々は、実は研究だけではなく、全く想像できない趣味を持ち、かつ極めていらっしゃる方を多く見受けられます。磯村さんのお話を聞いていると、研究も趣味も目標達成している姿が目に見え、”惹きつけられる”インタビューでした。



BL40XUの機器類と磯村さん

行事報告

第6回SPring-8秋の学校を開催しました。

2022年9月4日(日)～7日(水)の日程で、第6回SPring-8秋の学校が開催されました。2021年の第5回の秋の学校はコロナの影響もあり、9月の開催が12月に延期されましたが、今年度は状況を鑑み、三密状態にならないよう万全の注意を払って予定通り開催されました。秋の学校は、主に修士課程の学生を対象としている夏の学校とは異なり、若い学部学生や、企業研究者などが参加できるものです。さらに秋の学校の特徴としては、放射線作業従事者の登録がなくても参加できることがあります。今回の参加者は51名の大学生・大学院生と9名の社会人、合計60名でした。卒業研究や大学院進学を控えた方々が今後の進路を考える機会として、また、大学院生や企業研究者にはSPring-8の利用を検討する機会として、たいへん役に立ったとの感想をいただいています。

また来年度も開催される予定です。詳細についてはSPring-8 HPにて公開予定です。



第6回SPring-8秋の学校における集合写真



SPring-8 NEWS

No.110 December 2022
SPring-8 Document D 2022-016

編集 SPring-8 NEWS 編集委員会

発行 公益財団法人高輝度光科学研究センター

Japan Synchrotron Radiation Research Institute

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号

TEL (0791)58-2785 FAX (0791)58-2786

E-mail: jasri-event@spring8.or.jp <http://www.spring8.or.jp/>