

SPring-8 NEWS

77
2014.11



Green
Chemistry

2 研究成果・トピックス

水素燃料電池を支える触媒の力
～グリーンケミストリーの視点から～

SPring-8 News アドレス

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

SPring-8 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)
独立行政法人 理化学研究所(RIKEN)

5 SPring-8の利用をご検討中の皆様へ お知らせ・SPring-8を支える技術

X線吸収分光法 (XAFS法) について
SPring-8/SACLAコンファレンス2014
利用研究課題を募集します
第10回: HAXPES装置のユーザーインターフェイス

6 SPring-8 Flash

第12回ひょうごSPring-8賞
第30回国際生物学賞

研 究 成 果 ・ ト ピ ッ ク ス

水素燃料電池を支える触媒の力 ～グリーンケミストリーの視点から～

環境に優しい化学・ グリーンケミストリー

化学というと、「原子、分子……難しい!」と思う人が多いかもしれませんが、携帯電話、洋服、家電製品、自動車など、私たちの身のまわりのあらゆる製品は、化学の力なくしてつくることはできません。石油や天然ガスなどを出発原料として、化学反応によってさまざまな化合物に変換し、それをまた反応させて……という具合に何段階も経て、それぞれの製品に必要な材料がつくられます。日常生活では最終製品としてできあがった姿しか目にしないのであまり気が付きませんが、私たちは化学の技術からたくさんの恩恵を受けているのです。

その一方で、20年ほど前から化学工業が及ぼす環境への影響が問題視されるようになりました。製品をつくる際にはゴミが出ます。例えば、化学繊維であるナイロンは、カプロラクタム*1という物質が原料になります。カプロラクタムは10段階くらいの化学反応を経てつくられますが、このとき、カプロラクタムの4倍(分子の数)もの硫酸アンモニウムが副産物としてできてしまいます。こうした不要な副産物は、別の用途に利用したり、有害な場合には無害化して処理するといった方法がとられてきましたが、それでは資源を無駄使いしていることになりまし、環境や人の健康への影響

も心配です。

そこで、1990年に米国の環境省はグリーンケミストリー*2という指針を提唱しました。グリーンケミストリーは「環境に優しい合成化学」ともいわれます。具体的には、守るべき12か条として、「廃棄物は『出してから処理』ではなく、出さない」、「原料をなるべく無駄にしない形の合成にする」、「環境と経費への負担を考え、省エネを心がける」、「原料は枯渇性資源ではなく再生可能な資源から得る」などが示されています。これまでのように効率やコストだけを優先するのではなく、環境に配慮し、生態系や人体への影響を最小限に抑えることを重視した化学技術が、いま求められているのです。

緑の下の力持ち「触媒」

「グリーンケミストリーの12か条には、触媒化学によって実現できることが多くあります。廃棄物を出さないとか、原料をなるべく無駄にしないためには、触媒の力が必要なのです」と首都大学東京の宍戸哲也さんはいいます。

触媒とは、それ自体は反応の前後に変化せずに化学反応を促進させる物質のことです。例えば、水(H₂O)は、水素(H₂)と酸素(O₂)からできます。化学式では、 $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ です。しかし、水素と酸素をただ混ぜておいただけでは水はできません。ここに少量の銅を入れて加熱す

ることで、水素と酸素が速やかに反応して水が生成します。このときの銅は、触媒として働いています。

化学産業で利用される化学反応には、必ずといっていいほど触媒が使われます。触媒は、より良い化学プロセスを実現するためのカギを握っており、実際に前述のカプロラクタムは、新しい触媒が開発されたことによって、たった2段階の反応で合成できるようになりました。この合成法では、硫酸アンモニウムはまったく副生せず、しかも、従来法にくらべて原料は半分以上ですみます。廃棄物を出さない、原料を無駄にしないというグリーンケミストリーの条項を見事にクリアした例です。

燃料電池に使う水素はどこから?

宍戸さんはグリーンケミストリーを念頭においた触媒開発として、水素燃料電池に関する研究をしています。水素燃料電池とは、水素と酸素からエネルギーを生み出す発電システムのことです*3。化石燃料のように、窒素酸化物(NOx)などの有害物質を排出しないため、環境にやさしい次世代エネルギーとして注目されています。現在では、家庭用燃料電池(エネファーム)が普及しつつあり、また、燃料電池車の開発も、世界中でさかんにおこなわれています。

「ところで、燃料となる水素は

この記事は、首都大学東京 大学院都市環境科学研究科の宍戸哲也教授にインタビューして構成しました。

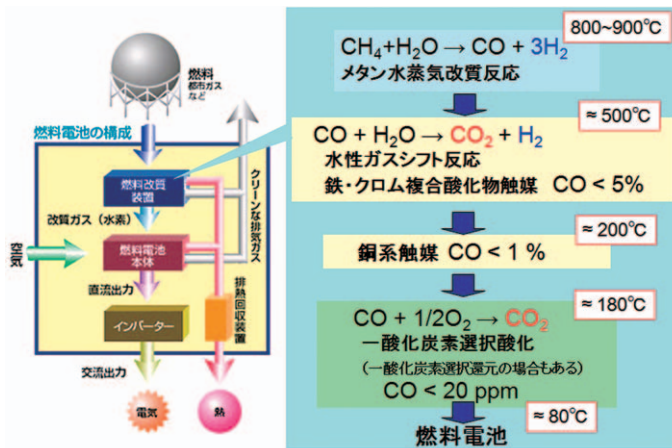


図1. 燃料電池に使う水素の製造プロセス。水素は燃料改質装置で作られる。まずメタン水蒸気改質反応によって水素と一酸化炭素の混合ガスが生成する。一酸化炭素を二酸化炭素に変えたり（水性ガスシフト反応や一酸化炭素選択酸化）、銅触媒に吸着させたりして、最終的にはガス中の一酸化炭素濃度を20ppm未満にしてから水素を燃料電池本体に供給する。

どこから得るのでしょ。家庭用燃料電池を動かすためには、1分間あたり約10Lの水素が必要になります。これは相当な量です。『水素燃料電池は水しか生成しないから環境にやさしい』というのはよく知られていますが、水素をどうやって得ているかはあまり意識されていません」と宍戸さんはいいます。

燃料電池に使う水素は、天然ガスに含まれるメタン（ CH_4 ）やプロパン（ C_3H_8 ）から水蒸気改質反応という反応によって作り出されます（図1）。つまり、化石燃料を使って水素をついているのです。「燃料電池は、化石燃料を使用する発電よりもエネルギー効率*4が高いことが長所として宣伝されていますが、水素をつくる過程でエネルギー効率が悪ければ意味がありません」と宍戸さん。また、コスト面については、「現在、家庭用燃料電池は200万円くらいで売られていますが、その大部分が水素をつくる燃料改質装置の価格です。この価格が下がれば、全体の価格も下げることができます」といいます。

触媒の構造を見る

メタンの水蒸気改質反応では、

水素のほかに一酸化炭素（CO）が生成します。COは燃料電池に悪影響を及ぼし、電池性能を低下させるため、COの浄化処理をおこなったうえで、水素を燃料電池に供給します（図1参照）。これらの一連の反応は、異なる温度でそれぞれおこなわれ、約900℃から約80℃までの大きな温度差があります。しかも、家庭用燃料電池では、電気を使わない夜間はオフになり朝オンになります。毎日オン・オフを繰り返すわけですから、水素をそのつどつくらなくてははいけません。

毎日のオン・オフによって温度などの条件が激しく変動するので、水素をつくり出す触媒にとっては、とても過酷な環境です。これに耐え得る触媒、つまり、水素を高速でつくり出す能力（活性）と丈夫さ（安定性）の両方を備えた触媒が必要なのです。

宍戸さんは、高い活性と安定性を備えた水素製造用触媒の開発を目指して研究をおこなってきました。一般的に、メタンの水蒸気改質反応は、ニッケルをはじめとする金属粒子が触媒に使われます。金属のサイズを小さくすると活性は向上しますが、その反面、安定性が低下してしまいます*5。つまり、小さな金属粒子をいかに安定に保持するかが重要な課題になるのです。

宍戸さんは、ハイドロタルサイトと呼ばれる層状化合物の一種を利用することで、小さいニッケル粒子を安定に保持することに成功しました。しかし、実際の動作環境と同程度の厳しい条件（約900℃での水蒸気下）で繰り返し反応をおこなうと、このハイドロタルサイトとニッケル粒子による触媒は活性を失ってしまいました。触媒の活性が失われたということは、触媒の構造が壊れて変化してしまったということです。

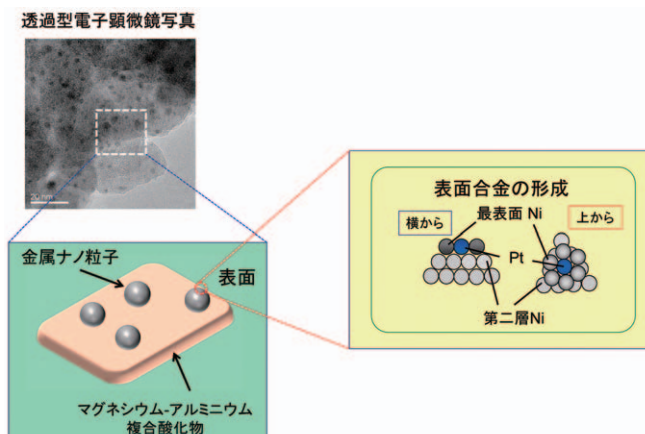


図2. 左上の写真の黒い点が金属のナノ粒子、つまり触媒である。金属ナノ粒子はマグネシウム-アルミニウム複合酸化物（ハイドロタルサイトを焼成したもの）の上に分散している（左下の図）。SPring-8のBL01B1を使った解析により、白金（Pt）はニッケル（Ni）金属粒子の表面に存在し、Niに囲まれていることがわかった（右図）。

ところが、ここにわずか0.1重量%(ニッケル原子1000個に対して白金原子が1個以下)というごく少量の白金を加えると、厳しい条件で繰り返し反応をおこなっても活性はほとんど低下しないことがわかりました。つまり、ごく少量の白金を加えることで、繰り返し反応をおこなった後でも、触媒の構造が変化しにくくなったのです。つまり触媒の安定性が向上したわけです。

なぜ白金を加えると安定性が向上するのでしょうか。それを

説明するために、宍戸さんは、SPring-8のBL01B1を使って測定をおこないました。「添加した白金はごく少量なので、通常の方法ではその構造を明らかにすることは困難ですが、SPring-8の光は非常に明るいので、濃度が低いものを分析するのに非常に力を発揮してくれます」(宍戸さん)。

測定の結果、添加した白金は、独立して白金粒子を形成しているわけではなく、ニッケル粒子の表面で合金を形成していることがわかりました(図2)。この

形態をとることで、触媒の構造は変化しにくくなり、安定性が高まったというわけです。触媒の安定性が高まると、触媒の寿命が延びるため、製品の耐用年数も延びます。また、白金は高価ですが、使用量はごくわずかなため、コスト面での負担を抑えることもできます。

今回の発見は、活性と安定性を備えた触媒を設計する際の重要な指針になります。触媒化学の発展とともに、燃料電池のさらなる進化が期待されます。

用語解説

*1 カプロラクタム

ナイロン的一种であるナイロン6の原料。カプロラクタムを高圧で加熱することにより、約200個のカプロラクタムが重合して1つのナイロン6ができる。

*2 グリーンケミストリー

日本では、環境に優しいことに加え、持続成長可能であるという意味も含めたグリーンサステイナブルケミストリー (Green Sustainable Chemistry : GSC) という用語も使われる。

*3 水素燃料電池の発電のしくみ

簡単にいうと「水の電気分解」の逆をおこなう。水の電気分解では、水に電気エネルギーを与えることで、陽極から酸素、陰極から水素が発生するが、逆に陽極と陰極にそれぞれ酸素と水素を供給し、電気を得るシステムが水素燃料電池である。

*4 エネルギー効率

燃料のもつ化学エネルギーのうち、どれだけ電気エネルギーに変換できるかを示す割合。例えば、火力発電の場合、化学エネルギー→熱エネルギー→運動エネルギー→電気エネルギーという段階があり、変換するたびにエネルギーをいくらか損失してしまう。一方、燃料電池の場合は、水素の製造過程を除けば、水素のもつ化学エネルギーから直接電気エネルギーを得るため、エネルギー効率が非常に高い。

*5 金属触媒の活性と安定性の関係

反応は金属の表面で進む。一定量の金属を使う場合、粒子のサイズが小さいほど多くの粒子ができ、表面積が広がる。すると反応する場所が増えるため、触媒活性は上がる。しかし一方、自然界の性質として、粒子はできるだけ寄り集まって大きな粒子をつくり、表面積を下げる傾向があるため、粒子が小さくなると安定性は低下する。

column コラム 原子・分子から現象が見えてくる感動

高校の頃から物理が好きだったという宍戸さん。「例えば、高校の化学では、 $PV=nRT$ (理想気体の状態方程式)を習いますが、物理のやり方で、分子1個1個の運動を突き詰めていくと、最後にこの式にたどりつくのです。化学で対象とする分子1個1個は直接は見えないけど、僕らがそれを想像して数式にあてはめて解析すると、結局現象として見える式に合う。これに感動しました。ものごとはちゃんと細かく見ていけば、いずれはわかるということだと思えます」。そうして出会ったのがSPring-8が得意とするX線吸収分光という解析法です。これは今回の実験でも使った手法で、原子1個1個の結びつきがわかります。「今の分野に進んだのは、触媒への興味ももちろんありましたが、X線吸収分光を使って原子の配列を明らかにしたかったからというのがいちばん大きな理由かもしれません」。



取材・文：サイテック・コミュニケーションズ 秦 千里

次号研究成果・トピックス予告

花はどう進化してきたか ～クレイン教授の国際生物学賞受賞研究とSPring-8～ (仮題)

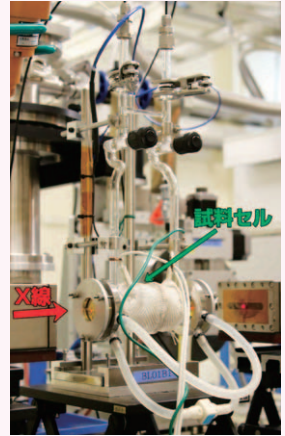
S P r i n g - 8 の 利 用 を

ご 検 討 中 の 皆 様 へ

この実験が行われたBL01B1は、硬X線領域のX線吸収分光法（XAFS法）を用いる実験を専門に行うビームラインで、Caより原子番号の大きな元素に対する計測ができます。XAFSスペクトルの解析により、測定対象元素の化学状態や局所構造に関する情報が得られます。BL01B1にはガス供給除害装置やガス反作用高温試料セル（最高温度：800℃程度）が整備されており、分光器を高速にエネルギー掃引するクイックXAFS法を用いて、化学反応下の触媒などの試料に対して雰囲気ガス・温度制御下でin-situ時間分解XAFS計測ができます。最小時間分解能は10秒程度です。利用者が持ち込む試料反応容器や試料周辺装置についての対応も検討可能です。また、希薄濃度試料（下限：ppm程度）や薄膜試料（下限：0.1nm厚さ程度）の計測もできます。ぜひ利用をご検討ください。SPring-8の利用事例や相談窓口については、下記のページをご覧ください。

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

X線吸収分光法（XAFS法）について



In situ XAFS計測における装置

お 知 ら せ

SPring-8/SACLAコンファレンス2014～進化する光が拓く科学技術～

■2014年12月1日（月） ■参加費 無料

■JPタワーホール&カンファレンス（東京都千代田区丸の内二丁目7番2号JPタワー・KITTE 4階）

プログラム：（セッション1）SPring-8光源の先端活用の進展

（セッション2）人材育成プログラム：萌芽的研究アワード授賞式・受賞講演

（セッション3）次期放射光光源によって拓かれる科学

（セッション4）SACLAが拓く新しい科学

詳細はこちら→<http://www.spring8.or.jp/ja/science/meetings/2014/141201/>

2015年度上期のSPring-8およびSACLAの共用ビームライン利用研究課題を募集します。

募集・締切は以下のとおりです。詳細は下記URLをご覧ください。

○SACLA：募集要項公開10月上旬、募集締切11月中旬

<http://sacla.xfel.jp/?p=190>

○SPring-8：募集要項公開11月上旬、募集締切12月中旬（課題種により異なる）

http://www.spring8.or.jp/ja/users/proposals/call_for/

S P r i n g - 8 を 支 える 技 術

第10回：HAXPES装置のユーザーインターフェイス

SPring-8では市販の分析装置ではできない高度な実験ができることが魅力ですが、カスタムメイドの実験装置を使うため、専用の測定ソフトウェアが元々なかったり、あっても余り使い勝手の良いものでなかったりします。そのため、装置を使いやすくするには、実験を熟知しているビームライン職員が、自前で測定ソフトウェアを開発する必要があります。たとえるなら、素人では運転が難しいレーシングカーを、性能をそのままに、オートマ車のように誰でも簡単に運転しやすく改良する、という感じでしょうか。例として私達が開発したBL46XUの硬X線光電子分光（HAXPES）と呼ばれる実験用のソフトウェアを図に示します。HAXPESはSPring-8の高輝度な硬X線を用いたX線光電子分光測定技術で、実験室系の装置では不可能な薄膜界面等の材料内部の観測が可能な高度な実験技術です。開発したソフトウェアはこのような特殊な装置でも、試料の位置合わせをカメラ画像上で直観的にできたり、たくさんの試料の自動測定ができたりと、誰にでも簡単に操作できる使い勝手の良さを実現している点が自慢です。ソフトウェアを含む測定システムの改良は日々続けていますが、「また使いやすくなりましたね！」とのユーザーの方々からの言葉が頂けると大変嬉しく、私たちの励みになっています。（産業利用推進室）



図 BL46XU HAXPES装置の測定ソフトウェア

S P r i n g - 8 F l a s h

第12回ひょうごSPring-8賞

ひょうごSPring-8賞は、産業界の放射光の利活用を積極的に推進してきた兵庫県からSPring-8を利用した産業への応用、社会への発展に寄与する研究成果をあげられた方に贈られるものです。

受賞者：田中 裕久 ダイハツ工業株式会社 開発部 エグゼクティブテクニカルエキスパート
受賞テーマ：「新規液体燃料電池自動車の開発」

水素ガスを燃料とし、水素イオンを移動させるタイプの従来型燃料電池を普及させるためには、高価な白金触媒の低コスト化と燃料の水素ガスを保持する高圧ボンベの小型化を、推し進める必要があります。

ダイハツ工業では、このような従来型の燃料電池ではなく、触媒としての白金や燃料用高圧ガスボンベを必要としない新規液体燃料電池の開発に注力してきました。白金を使わない電池触媒・電解質膜などの各要素技術の開発にはSPring-8を用いた研究成果が活かされ、実用化の可能性を示すまでとなりました。

また、2013年の東京モーターショーでは、この新しい燃料電池を搭載した『FC凸DECK（エフシーデコデッキ）』が出展され、SPring-8構内を走行する映像が紹介されました。（普及啓発課）



東京モーターショー2013に出展、SPring-8構内で実車走行を実施した『FC凸DECK』

第30回国際生物学賞

SPring-8の利用者である米国イェール大学のピーター・クレイン教授が第30回国際生物学賞の受賞者に選ばれました。

国際生物学賞は、昭和天皇の御在位60年と長年にわたる生物学の御研究を記念するとともに、本賞の発展に寄与されている今上天皇の長年にわたる魚類分類学（ハゼ類）の御研究を併せて記念し、生物学の奨励を目的とした賞です。

クレイン教授は、植物の系統、進化史研究において、古生物学からの情報と現生植物からの情報を統合して解析するという、世界に先駆けた研究で植物の系統解析研究をリードするとともに、植物多様性の理解増進等への貢献についても高く評価されています。日本学術振興会の国際生物学賞委員会が決定し、9月1日に発表されました。授賞式は12月1日に行われる予定です。

