

# BL36XU 先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン

## 1. 概要

BL36XUは、電気通信大学が中心となり、分子科学研究所、名古屋大学が参画し、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発」プロジェクトの研究開発テーマ「時空間分解X線吸収微細構造（XAFS）等による触媒構造反応解析」から支援を受け建設したビームラインである。BL36XUは、燃料電池の中で、特に固体高分子形燃料電池（PEFC）をターゲットとしており、高い時間・空間分解能をもつ専用XAFSビームラインと計測機器群を駆使して、電池発動作下における電極触媒のナノ構造変化、化学反応状態および劣化過程をリアルタイムでその場観察し、それらのメカニズムを時間軸と空間軸で解明することにより、燃料電池電極触媒の高性能化および高耐久性を実現するために必要な基盤情報を提供することを目的としている<sup>[1-4]</sup>。

BL36XUは、2013年1月からユーザー利用を開始した。2014年度は21課題を実施し、順調に運用を行っている。以下に、2014年度に実施した主な計測システムの開発と状況について報告する。

## 2. 新規計測システムの開発・高度化

### 2-1 XAFS/STEM-EDS同視野計測システム

燃料電池電極触媒膜に対する2次元走査型ナノXAFS

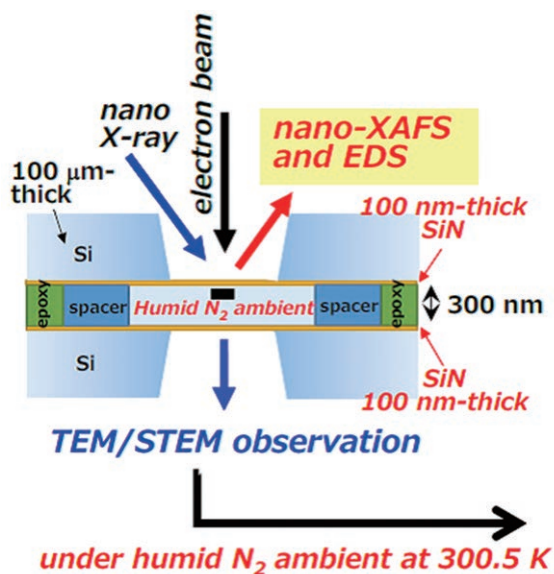


図1 XAFS/STEM-EDS同視野計測用SiNメンブレン試料セル断面図<sup>[5]</sup>。

とTEM/STEM-EDS電子顕微鏡による同視野イメージング計測の実現を目的として、飽和水蒸気を含む大気圧N<sub>2</sub>下でTEM/STEM-EDS測定が可能なSiNメンブレン試料セルの開発を行った(図1)<sup>[5]</sup>。本複合計測により、現状のXAFS空間分解能(～100 nm)では観察できない燃料電池電極触媒ナノ粒子(2～4 nm)の存在状態や構造をTEM/STEM-EDSで補完計測することが可能となる。本試料セルを用い、燃料電池発電下と同じ大気圧飽和水蒸気下で劣化した膜/電極接合体(Membrane Electrode Assembly, MEA)のカソードPt/C触媒層に対するex-situナノイメージングXAFS/STEM-EDS同視野測定に成功した(図2)<sup>[5]</sup>。カソード触媒層内には、数百nmの微小な間隙(ナノホール)内にPt<sup>2+</sup>イオンが存在する領域1、金属状態のPtナノ粒子が存在する領域2、劣化が見られずナノホールが存在しない領域3が観察される。これらに対するSTEM-EDS計測より、ナノホール領域のアイオノマー/Pt存在比に依存し、Ptが酸化溶出、あるいはPtナノ粒子がカーボン担体表面から脱落することが分かった。

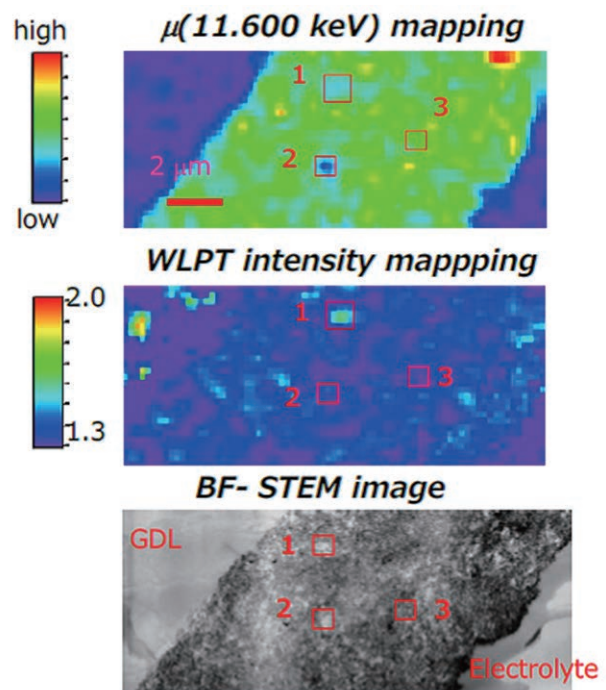


図2 MEA切片Pt/C触媒層の2次元像<sup>[5]</sup>。Pt L3端吸収ジャンプ量分布(上図)、while lineピーク強度分布(中図)、STEM像(下図)。

2-2 in-situ CT XAFS計測システム

発電下の燃料電池セルに対するin-situ 3次元顕微XAFSイメージング計測を目的として、これまで、燃料電池のような板形状試料に適用できる3次元イメージング法であるラミノグラフィ法を用いたin-situ ラミノグラフィ XAFS計測システムの開発を進めてきた<sup>[4]</sup>。しかしながら、ラミノグラフィ法では、試料膜面を鉛直方向から30°程度傾けた回転軸の周りに回転しながら各エネルギーで透過X線イメージを計測するため、試料セルの設計に制約が生ずる。特に、X線の透過窓の開口をすり鉢状に形成することによる試料セル内MEAの高温保持や、試料セル支持台によるX線の吸収・散乱の低減等が計測時に課題となった。そこで、2014年度は、これに加えて、in-situ 3次元CT-XAFS計測システムの開発を行った。

CT法は、燃料電池セル計測に適用する場合、計測角度：180°をカバーできない不完全計測となる短所を有するが、時間分解XAFS法等の他の計測手法で使用する燃料電池標準セル（JARIセル）に近い構造のセル設計が可能のため、計測条件の設定や、得られたデータの比較考察をより適切に行うことができるなどの優位点が多い。そこで、JARI標準セルベースの新型セルを用いたin-situ 角度制限投影型CT計測システム（計測角度範囲：±80°）を開発した（図3）。角度制限CT計測法では、3次元再構成像にアーティファクトが生ずるため、補正法を開発し、アーティファクトの大幅な低減を図った。これにより、高温発電状態にある燃料電池セル内のMEAに対する3次元イメージングXAFS計測を行うことに成功した。図4に発電条件下におけるMEAの3次元再構成像を示す。空

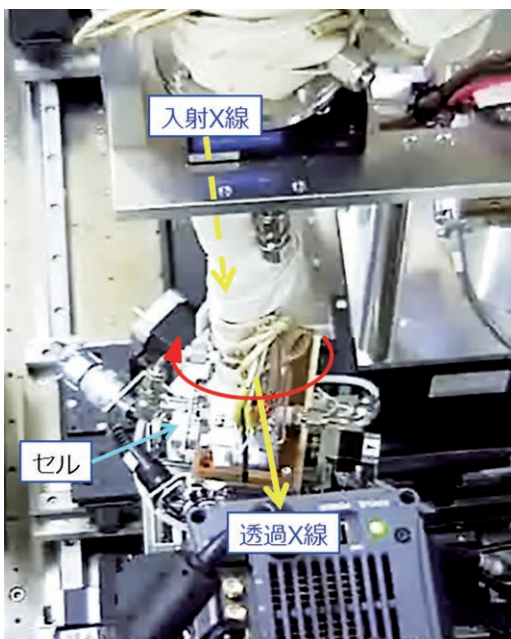


図3 in-situ 3次元角度制限投影型CT-XAFS計測システム概観。

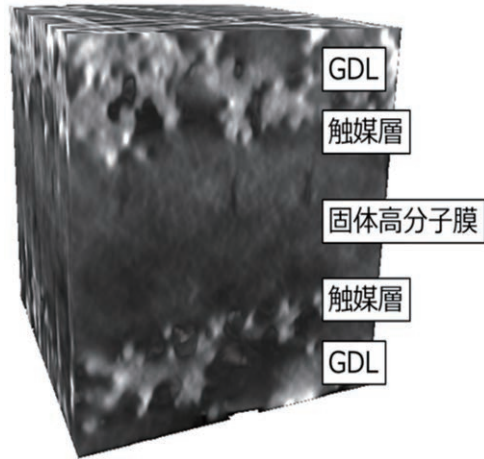


図4 燃料電池内MEAのin-situ CT 3次元再構成像。

間分解能は、1 μm程度である。

謝辞

BL36XUの維持管理、運営および高度化に当たっては、JASRI、理化学研究所の多くの方々より、多大な協力・支援を頂いている。深く謝意を表したい。BL36XUの建設・運転は、NEDO開発機構「固体高分子形燃料電池実用化推進技術/基盤技術開発/MEA材料の構造・反応・物質移動解析開発/時空間分解X線吸収微細構造（XAFS）等による触媒構造反応解析」プロジェクトから支援を受けている。

参考文献

- [1] 宇留賀朋哉, 唯美津木, 岩澤康裕: SPring-8利用者情報, **16** (2011) 81.
- [2] 宇留賀朋哉, 関澤央輝, 唯美津木, 横山利彦, 岩澤康裕: SPring-8利用者情報, **18** (2013) 17.
- [3] O. Sekizawa, et al.: *J. Phys.: Conf. Ser.* 430 (2013) 012019.
- [4] 宇留賀朋哉, 関澤央輝, 高木康多, 唯美津木, 横山利彦, 岩澤康裕: SPring-8・SACLA年報2013年度, (2014) 153.
- [5] S.Takao, et al.: *J. Phys. Chem. Lett.*, **6** (2015) 2121-2126.

電気通信大学

岩澤 康裕、関澤 央輝

電気通信大学、JASRI

宇留賀 朋哉

名古屋大学、自然科学研究機構 分子科学研究所

唯 美津木

自然科学研究機構 分子科学研究所

横山 利彦、高木 康多