

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）プロジェクトの研究開発テーマ「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」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、特に自動車や家庭定置用に用いられる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・空間分解能をもつ燃料電池計測専用XAFSビームラインと計測機器群を駆使して、燃料電池発電動作下における電極触媒のナノ構造・電子状態変化、化学反応過程及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及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^[1-5]。

BL36XUでは、2015年度は20課題を実施し、順調に運用を行っている。以下に、2015年度に実施した主な計測システムの開発と利用成果^[6, 7]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 in-situ時間分解XAFS/XRD同時計測システム

XAFS計測と並行して、同一観察領域に対して触媒ナノ粒子の結晶構造の変化に関する情報を得ることを目的として、in-situ時間分解XAFS/XRD同時計測システムの開発を行い、時間分解能：60 msのXAFS/XRD同時計測を実現した。分光器角度を40 ms（20 ms × 2）で1往復動作しクイックXAFSを2スペクトル計測した後、分光器結晶角度を固定した状態で20 ms間XRD計測する制御を繰り返す。図1に燃料電池セル及び検出器の配置を示す。XAFS計測には電極間隔：3 mmの高速イオンチェンバー、XRD計測にはPILATUS 300K-W（DECTRIS社製）を使用し、回折角20～55°の範囲を計測できる。XAFS計測からは触媒金属の酸化度や結合配位数などの局所構造について、XRD計測からは格子定数や結晶粒径などの情報が得られる。特に、電位依存ナノ粒子成長、ナノ粒子表面酸化過程、コアシェルbimetal / biphaseナノ粒子など、XAFSあるいはXRDの単独計測からでは結論を得にくい燃料電池触媒系に対して、両者からの情報

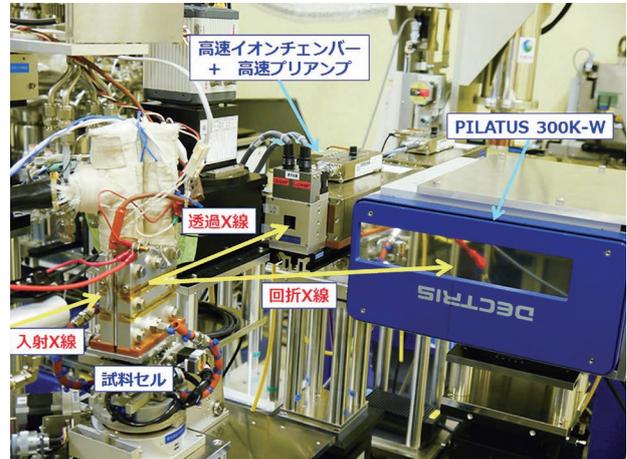


図1 in-situ時間分解XAFS/XRD同時計測システム概観。

を相補的に解析することにより、触媒粒子の構造変化に対し、より確度の高いモデル構築が可能になった。

2-2 in-situ結像型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XAFSイメージング計測を目的として、これまで、in-situラミノグラフィXAFS計測システム、in-situ角度制限投影型CT-XAFS計測システムを開発し利用してきた^[4, 5]。しかしながら、投影型CT法は、観察視野は数百 μm と広いが、空間分解能は1 μm 程度に留まっており、Pt触媒層の反応・劣化過程やPtバンドの生成過程をイメージングするには不十分であった。そこで、フレネルゾーンプレート（FZP）を結像素子に用いたin-situ結像型CT-XAFS計測システムを開発し、高空間分解能3次元イメージングXAFS計測を実現した（図2）。X線テストパターンチャートの2次元結像計測により、最小幅：50 nmのパターンが識別可能であることを確認した。このシステムを用いて、発電下のPEFCに対するin-situ結像型CT-XAFS計測を開始した。

2-3 in-situ走査型蛍光CT-XAFS計測システム

MEA（Membrane Electrode Assembly、膜/電極接合体）内に分布する微量な不純物元素や触媒粒子からの初期溶出金属種などは、低濃度でX線吸収量が小さいため、透過X線像を利用する投影型CT法や結像型CT法により計測することが難しい。そこで、希薄元素に対して高い感度をもつin-situ走査型蛍光CT-XAFS計測システ

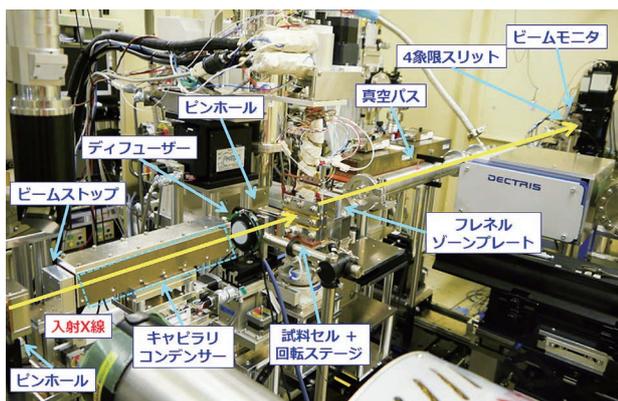


図2 in-situ 3次元結像型CT-XAFS計測システム概観。

ムを開発した(図3)。X線を100 nmに集光可能なKBミラーを用い2次元走査型顕微蛍光イメージング計測を各投影角に対して計測して3次元再構成を行う。計測角度範囲は従来の角度制限CTと同様に $\pm 80^\circ$ である。このシステムを用いて、触媒金属の溶出過程、粒子劣化凝集、吸着不純物の可視化などを目的とした計測を開始した。

2-4 ガス交換に伴う触媒劣化過程^[6]と表面修飾による高活性因子^[7]

PEFCの起動・停止を想定したアノード・カソードのガス切り替えサイクルが電極触媒に及ぼす影響についてBL36XUでの100 ms時間分解XAFS計測を用いた検討を行った。アノードガス切り替え回数の増加に伴い、クラック等に脱落したPtナノ粒子が確認され、Pt valence、Pt-O結合、Pt-Pt結合の変化速度定数が減少することが分かった。また、Pt₃Co/C表面をナノSnO₂粒子で修飾すると活性と耐久性の増大が見られ、BL36XUでのin-situ 蛍光XAFS状態分析により、Ptシェル・Pt₃Coコア構造が形成され、ナノSnO₂存在による電子的効果とstrain効果安定化により優れた触媒特性が出現することが見出された。

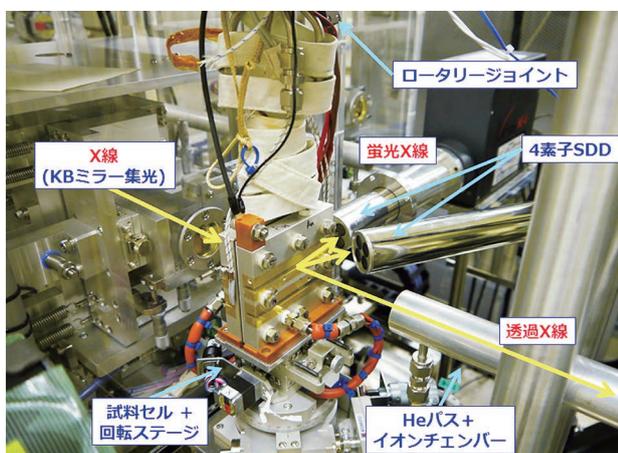


図3 in-situ 3次元走査型蛍光CT-XAFS計測システム概観。

謝辞

BL36XUの維持管理、運営及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の運転は、NEDO開発機構「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発 / 普及拡大化基盤技術開発 / 触媒・電解質・MEA内部現象の高度に連成した解析、セル評価 / サブテーマ「MEA劣化機構解明」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) 81-84.
- [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) 14-17.
- [3] O. Sekizawa, *et al.*: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **712** (2016) 012142.
- [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] 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2014年度, (2015) 158.
- [6] G. Samjeské, *et al.*: *ChemElectroChem*, **2** (2015) 1595-1606.
- [7] K. Nagasawa, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 12856-12864.

電気通信大学

岩澤 康裕、関澤 央輝、坂田 智裕
電気通信大学、JASRI

宇留賀 朋哉

名古屋大学、理化学研究所

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