

# 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。

BL36XUでは、2016年度は39課題を実施し、順調に運用を行っている。以下に、2016年度に実施した主な計測システムの開発と利用成果について報告する。

### 2. 新規計測システムの開発・高度化

#### 2-1 *in-situ* 高分解能 XANES 計測システムの開発

燃料電池性能を左右する電極触媒活性は、触媒表面上に吸着する化学種に大きく依存する。このため、表面化学吸着種の解明は、燃料電池電極触媒開発において重要な情報となる。本研究開発では、燃料電池駆動下でPt触媒粒子表面の化学吸着種の直接的な観察を行うことを目的として、*in-situ* 高分解能 XANES 計測システムを構築した。図1に本計測システムの配置を示す。実燃料電池セルから発せられた蛍光X線は8台の湾曲球面アナライザ結晶（Ge 660）により分光され、2次元X線ピクセル検出器により検出される。本計測システムにより、燃料電池の最も一般的な電気化学性能評価法であるサイクリックボルタンメトリー計測を行いながら高分解能 XANES 測定を行うことにより、触媒粒子上の化学吸着種のセル負荷電位依存性を観察することに成功した。

#### 2-2 完全大気圧 HAXPES 計測システムの開発

近年、準大気圧硬X線光電子分光装置の開発により、

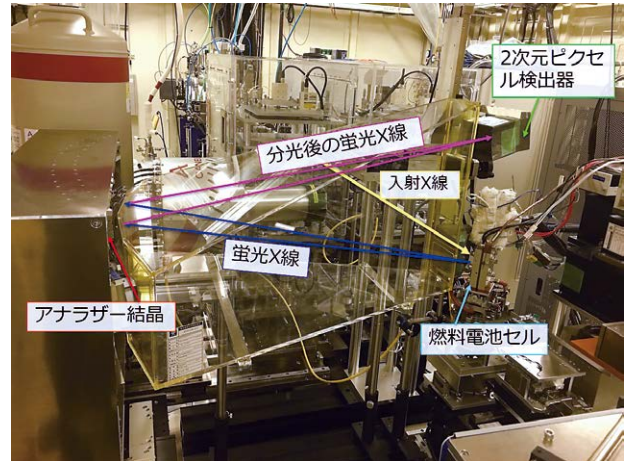


図1 高分解能 XANES 計測システム概観。

ガス雰囲気下の試料に対する硬X線光電子分光測定法が確立されているが、従来報告されている測定ガス圧は最大で15,000 Pa（約0.15気圧）程度であった。BL36XUでは、準大気圧硬X線光電子分光装置の分光器への光電子の取り込み口（アパーチャー）と試料との距離をできる限り短くすることにより光電子の移動距離を短くすると共に、アパーチャーの開口径を小さくする改良を行った。数十 $\mu\text{m}$ の小径のアパーチャーを精密に製作するには高度な加工技術が必要である。本研究開発では、分子科学研究所の機器センターと協力し、まずチタンを円錐形に加工し、その先端に集束イオンビーム加工により30  $\mu\text{m}$ の穴をあけることにより、分光器の先端に取り付けるフロントコーンを作製した。これに併せ、アパーチャーの直径よりも小さくX線を集光し、試料の位置を精密に制御するシステムを整備することにより、完全大気圧下（約100,000 Pa）での光電子分光測定に世界で初めて成功した<sup>[1]</sup>。本装置を用いて、触媒反応や燃料電池の電極反応など固体とガスの反応を大気圧下で直接観察することが可能となり、様々な分野に広く利用されていくことが期待できる。

### 3. 利用成果

#### 3-1 *in-situ* XAFS/XRD 同時時間分解計測による電極触媒の過渡応答過程反応素過程の解明<sup>[2]</sup>

BL36XUで開発された*in-situ* 時間分解 XAFS/XRD 同時計測システム（時間分解能：60 ms）を用いて、燃料電池電極触媒Pt/Cの過渡応答過程（0.4  $V_{\text{RHE}} \rightarrow 1.4 V_{\text{RHE}} \rightarrow 0.4 V_{\text{RHE}}$ ）の反応素過程の解明に成功した。本計測シス

テムにより、XANESデータからwhite line高さ、EXAFSデータからPt-Pt結合およびPt-O結合の配位数、XRDデータからPt粒子のコア結晶子粒径に対する電位過渡応答に対する時間変化が得られた。これらのデータ群から、過渡応答過程では8つの反応素過程があることが分かり、それらの速度定数が決定された。

### 3-2 アノードガス交換に伴う触媒劣化過程の解明<sup>[3]</sup>

PEFCの起動・停止を想定したアノード極への供給ガス切り替えサイクルがPt/Cカソード電極触媒に及ぼす影響について、100 ms時間分解XAFS計測を用いた検討を行った。PEFC印加電位を0.4 V<sub>RHE</sub> → 1.0 V<sub>RHE</sub>あるいは1.0 V<sub>RHE</sub> → 0.4 V<sub>RHE</sub>へ瞬時に切り替えた際のXAFSスペクトルを解析すると、アノードガス切り替え回数の増加に伴い、電位変化前後のPt価数、Pt-O結合、Pt-Pt結合のそれぞれの変化量および変化速度定数が減少していくことが分った。この結果から、アノードガス交換に伴う触媒劣化によってPt/Cカソード電極触媒の状態は、(1)元の状態のまま、(2)炭素担体が腐食したために担体からPt粒子が剥がれ落ちた状態、(3)それらの中間の状態、の3つに分類されることが示唆された。

### 3-3 *in-situ* 投影型CT-XAFS計測による触媒劣化過程の可視化<sup>[4]</sup>

劣化過程におけるPEFC電極膜内のPt/Cカソード触媒の3次元化学状態イメージングを行うことを目的として、*in-situ*角度制限投影型CT-XAFS計測を行った。PEFCに対して、0.6 V<sub>RHE</sub> - 1.0 V<sub>RHE</sub>矩形電位印加による劣化加速試験を20000サイクルまで実施し、劣化前と各劣化段階における電極膜内の同一観察領域に対するPt L<sub>III</sub>端CT-XAFS計測を、セル電位：1V負荷下で行った。加速劣化試験の進行に伴い、Pt/Cカソード触媒が電解質膜へ溶出し、Ptの価数変化を伴いながら凝集・劣化していく様子を3次元イメージングすることに初めて成功した。

### 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の運転は、NEDOプロジェクト「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」から支援を受けている。

### 参考文献

- [1] Y. Takagi, Y. Iwasawa, T. Yokoyama, *et al.*: *Appl. Phys. Express*, **10** (2017) 076603-076606.
- [2] O. Sekizawa, Y. Iwasawa, *et al.*: *ACS Sus. Chem. & Engineering*, **5.5** (2017) 3631-3636.
- [3] K. Higashi, Y. Iwasawa, *et al.*: *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 22164-22177.
- [4] H. Matsui, T. Uruga, M. Tada, *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** (2017) 9371-9375.

電気通信大学

岩澤 康裕、関澤 央輝  
坂田 智裕、東 晃太郎

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