

# BL36XU

## 先端触媒構造反応リアルタイム計測

### 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（Polymer Electrolyte Fuel Cell; 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、2017年度は31課題を実施し、順調に運用を行っている。以下に、2017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* RIXS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、表面化学吸着種や化学種吸着による電子状態の解明は、燃料電池電極触媒高性能化のための開発において重要な情報となる。2016年度に、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、燃料電池発電条件下でセル電位に依存した高エネルギー分解蛍光収量XANES（High Energy Resolution Fluorescence Detected (HERFD)-XANES）スペクトルの変化を計測するシステムを開発し、燃料電池の最も一般的な電気化学性能評価法であるCV（サイクリックボルタンメトリー）計測とHERFD-XANESの同時計測に成功した<sup>[1]</sup>。2017年度は、燃料電池駆動下でPt触媒粒子表面への化学種吸着による電子状態変化の観察を行うことを目的として、*in-situ* RIXS（共鳴非弾性X線散乱）計測システムを構築した。実燃料電池セルか

らの非弾性散乱X線を8台の球面湾曲アナライザー結晶（Si 933面、R=820 mm）により分光し、2次元X線ピクセル検出器により検出を行う。本計測システムにより、CV測定とRIXS測定の同時測定に成功した。

### 3. 利用成果

#### 3-1 *in-situ*時間分解XAFS計測によるPt/CおよびPt<sub>3</sub>Co/C電極触媒の酸素雰囲気下での過渡応答反応素過程の解明<sup>[2]</sup>

本研究では、*in-situ*時間分解XAFS計測システム（時間分解能: 20 ms）を用い、発電条件下における燃料電池のPt/CおよびPt<sub>3</sub>Co/Cカソード触媒の酸化反応メカニズムと構造速度論の解明に成功した。これまで、燃料電池電極触媒の電極電位過渡応答反応については、カソードに加湿N<sub>2</sub>を流した状態で測定されてきた。本研究では、100% N<sub>2</sub>と10% O<sub>2</sub>（90% N<sub>2</sub>）のカソードガス切り替えと電位操作を同期し、より実用環境下に近い状態で2つのPt触媒の酸化反応の速度定数の相違を調べた。XAFSデータから得られたwhite line高さ、Pt-Pt結合、Pt-O結合の配位数等の構造パラメーターの電位過渡応答に対する時間変化から、高活性・高耐久なPt<sub>3</sub>Co/Cでは、粒子表面層の酸化において、Ptの局所構造の変化量が低下するだけでなく、速度定数もPt/Cに比べて大きく低下し、酸化が抑制されていることがわかった。

#### 3-2 ラウエ型湾曲結晶を用いたPt-Au触媒のPt L<sub>III</sub>端EXAFS解析<sup>[3]</sup>

PEFCの高活性カソード触媒としてAuをコア、Ptを

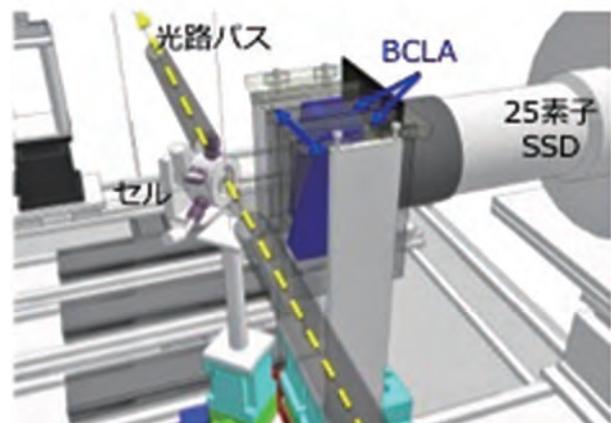


図1 BCLAを用いた蛍光分光XAFS計測システム概念図

シェルとしたPt-Auナノ粒子触媒が期待されている。本触媒粒子の電気化学反応メカニズムの解明には、PtおよびAuのXAFS解析が有効であるが、Pt  $L_{III}$ 端 (11.564 keV) と Au  $L_{III}$ 端 (11.919 keV) が近接しているため、広いエネルギー範囲でPt  $L_{III}$ 端 XAFS計測を行うことが困難であった。本研究では、湾曲ラウエ結晶アナライザー (Bent Crystal Laue Analyzer; BCLA) と25素子Ge検出器を用いた蛍光分光XAFS法 (図1) により、Pt  $L_{\alpha}$  蛍光X線を選択的に抽出し、Pt-Auナノ触媒粒子のPt  $L_{III}$ 端 XAFSスペクトルの計測に成功した。

### 3-3 大気圧HAXPESを用いた燃料電池電極膜内の電気的ポテンシャル測定<sup>[4]</sup>

PEFCの更なる高性能化のためには、高機能電極触媒開発だけでなく、電極反応の重要な要因である電気的ポテンシャル分布を解明する必要がある。一般に、電気化学特性の計測にはサイクリックボルタンメトリー法や電気化学インピーダンス分光法などが用いられているが、これらの手法ではミクロスコピックな電気的ポテンシャル分布を観測するのは困難である。本研究では、BL36XUで開発した雰囲気制御型硬X線光電子分光装置 (Near-Ambient-Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy; NAP-HAXPES) を用い、燃料電位の電極電位に依存したカソード近傍の各構成物質の光電子ピークのシフトより、検出電極を用いずに電極内の各要素の電位を測定することに初めて成功した。これにより、燃料電池内の電気二重層電圧の正負極間電圧依存性等を観測することができた。

### 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] 岩澤康裕、関澤央輝、宇留賀朋哉 他, 2016年度Spring-8・SACLA年報, 161.
- [2] S. Ozawa, M. Tada, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 122 (2018) 14511.
- [3] Y. Wakisaka, Y. Iwasawa, K. Asakura, *et al.*, *Catalysis*, 8 (2018) 204.
- [4] L. Yu, Y. Takagi, T. Yokoyama, *et al.*, *Phys. Chem.*

*Phys*, 19 (2017) 30798.

電気通信大学

岩澤 康裕、坂田 智裕、東 晃太郎

電気通信大学、JASRI

宇留賀 朋哉、関澤 央輝

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