

記者会見・プレス発表

平成 26 年 10 月 21 日
国立大学法人 電気通信大学

記者発表タイトル

世界オンリーワン・世界最高性能の燃料電池解析ビームラインを用いて 固体高分子形燃料電池触媒のナノ空間分布解析に成功

国立大学法人 電気通信大学 燃料電池イノベーション研究センター（センター長：岩澤康裕特任教授）は、自動車用燃料電池触媒の白金 (Pt) 化学種の 2 次元マッピングに初めて成功し、公益財団法人高輝度光科学研究センターと連名で記者発表しました。Pt ナノ粒子が特定の空間部位で Pt²⁺イオン（4 配位構造）に酸化・溶出されることをイメージング（画像可視化）した世界初の研究成果です。

発表学術誌 ドイツ化学会誌 *Angewandte Chemie International Edition*
(*Angew. Chem. Int. Ed.*) DOI: 10.1002/anie.201408845.

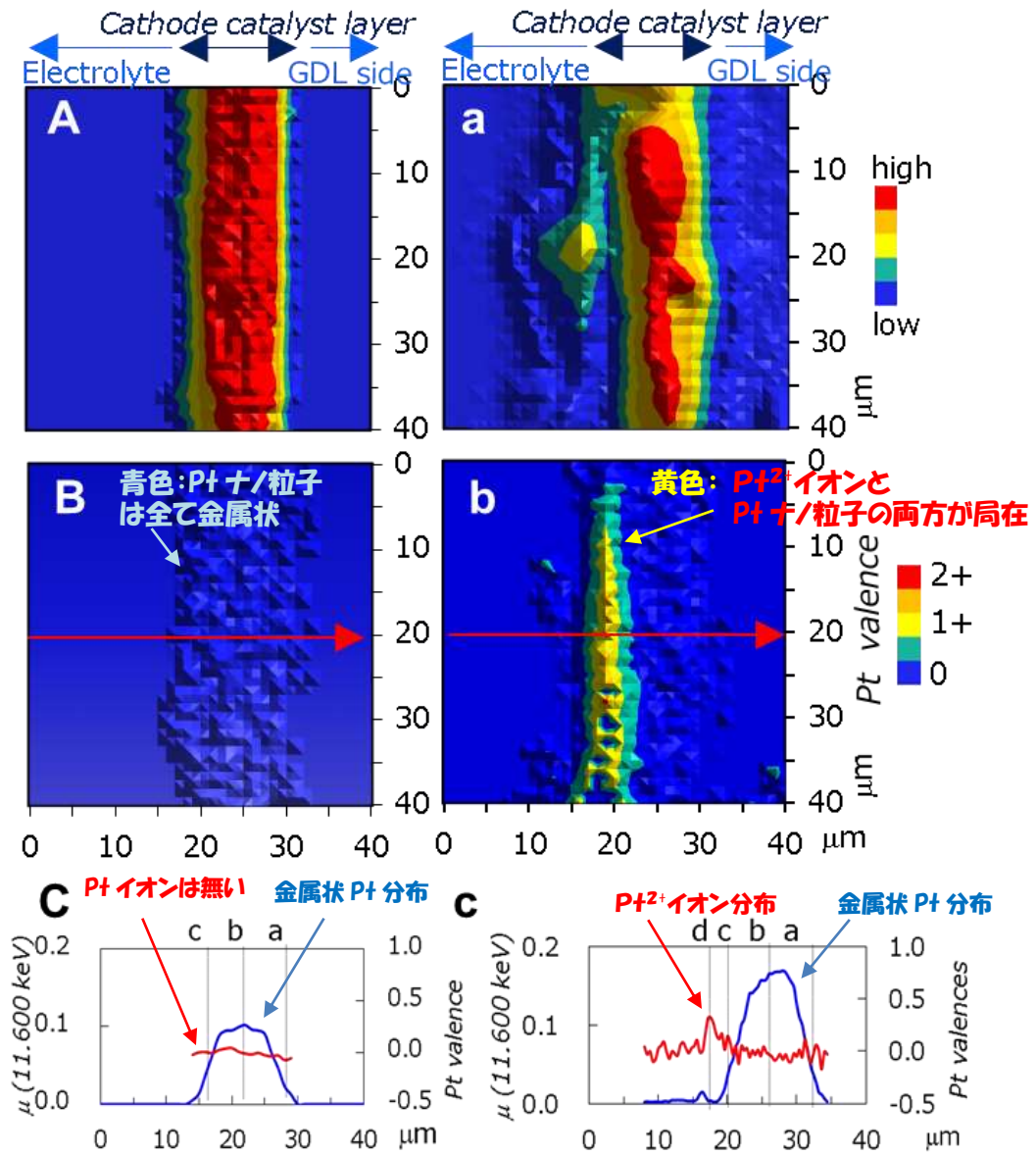
概要

電気通信大学/NEDOが大型放射光施設 SPring-8 に建設した（2012 年 12 月に竣工式）世界オンリーワン・世界最高性能の燃料電池計測用の X 線吸収微細構造 (XAFS) ビームライン BL36XU を用いて、開発整備した 2 次元走査型 XAFS 法により、自動車用固体高分子形燃料電池カソード触媒の白金 (Pt) 化学種の 2 次元マッピングに初めて成功しました。

Pt ナノ粒子が触媒層の特定の空間部位（下記説明参照）で Pt²⁺イオン（4 配位構造）に酸化・溶出して劣化していくことを、世界で初めてイメージング（画像可視化）した研究成果です。

電極触媒の劣化を抑え耐久性を大幅向上することは、今後 2025—2030 年の燃料電池自動車の本格普及にとって最大の問題の一つであるため、劣化の原因とメカニズムの解明が強く求められてきています。極めて困難なナノ XAFS 計測を実現した本研究成果により、高活性で高耐久性を持つ次世代燃料電池触媒開発が大きく加速されることが期待されます。

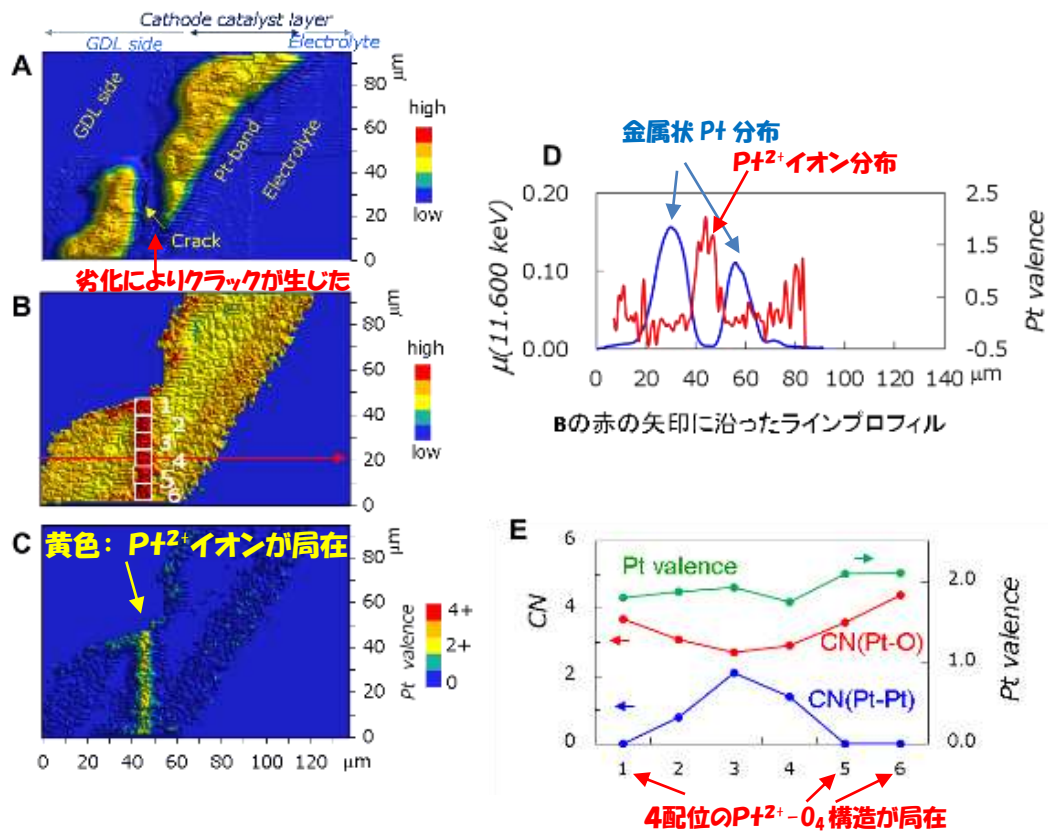
成果1



成果1. 燃料電池カソード触媒層のPt分布と酸化状態分布のマッピング。

- A:劣化前のPtマッピング
- B:劣化前のPt価数マッピング (どこも金属状Pt)
- C:Bの矢印に沿ったラインプロファイル (Pt量 (青) とPt価数 (赤))
- a:劣化後のPtマッピング (不均一状)
- b:劣化後のPt価数マッピング (黄色の部分にPtイオン局在)
- c: bの矢印に沿ったラインプロファイル (Pt量 (青) とPt価数 (赤))

成果2



成果2. 燃料電池カソード触媒層のクラック領域の Pt 分布と酸化状態分布のマッピング。

- A:劣化後の Pt マッピング
- B:劣化後の XANES スペクトルのホワイトラインピーク強度マッピング
- C:Pt 価数マッピング (黄色の部分に Pt^{2+} イオンが溶出)
- D:B の矢印に沿ったラインプロファイル (Pt 量 (青) と Pt 価数 (赤))
- E:B のクラック領域の各番号の部位の XAFS 解析から求めた Pt 価数、Pt-O 配位数 (CN)、Pt-Pt 配位数 (CN)

詳細説明

- ① 固体高分子形燃料電池 (PEFC) はゼロエミッション可能なクリーンエネルギー発電装置としてわが国の持続社会発展に期待されている。PEFC は低温で高電流密度が得られ、エネルギー変換効率が高いという利点を併せ持つ。わが国は 2009 年に世界に先駆けて定置用燃料電池の市場投入 (エネファーム) に成功し、2015 年には燃料電池自動車の市場投入が予定されている。
- ② その実用化はまだ初期段階であり、2025-2030 年の本格普及のためには、燃料電池カソード触媒のさらなる活性向上、業務車両向けに長期耐久性の

大幅改善、および格段の低コスト化が不可欠である。これらの課題解決には、PEFCの活性因子、酸素還元反応(ORR)機構、および失活因子と劣化メカニズムを明らかにする必要があった。

- ③ しかし、実燃料電池系では、電極、高分子電解質膜、水分、アイオノマー、炭素担体、Pt ナノ粒子、反応ガスなどからなる不均一混合分散系であるため、測定条件に制限のある電子顕微鏡、走査プローブ顕微鏡、振動分光法、レーザー分光法などの各種計測法は使用が困難であり、そのため、上記課題については依然として明らかでない部分が多かった。
- ④ 放射光 X 線を用いる XAFS 法はウェット・不均一・複雑多相系の PEFC においても触媒自身を直接観察できる強力な手法である。発表者らは 1982 年以来、XAFS を用いた触媒研究で世界を先導してきている。燃料電池触媒の表面化学反応・劣化過程の解明には、燃料電池作動下（発電時）における様々な時系列反応を 100 マイクロ秒から秒オーダーの時間分解能で追跡すること、触媒層内の触媒 Pt 粒子の酸化状態変化や凝集・溶出などがどのような場所・界面で起こるのかを 100 ナノメートル (nm) から数マイクロメートル (μm) の空間分解能で解析することが必要となる。
- ⑤ しかしながら、既存の XAFS ビームラインは、ビーム光学系や技術的な制約等から、上記性能で時間空間分解測定を行うことはできず、複雑混合系である燃料電池触媒系の計測のために特化した新規ビームラインの建設が望まれていた。
- ⑥ そのため、電気通信大学は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が進めている固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/ MEA 材料の構造・反応・物質移動解析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明」プロジェクト (代表 ; 岩澤康裕 燃料電池イノベーション研究センター長・特任教授 期間 H22 年度-H26 年度) の一環として、大型放射光施設 SPring-8 に、PEFC の時空間分解 XAFS 測定に最適化した世界オンリーワン・世界最高性能の新ビームライン「先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン」を建設し (2012 年 12 月に竣工式) 、2013 年 1 月から本格運用に入った。
- ⑦ 今回、新ビームライン BL36XU に開発設置した空間分解ナノ XAFS 計測システムを用いて世界最高の空間分解能で燃料電池電極触媒膜中の Pt 化学種の 2 次元マッピングと溶出化学種の特定に成功した。
- ⑧ 測定には亀裂のほとんどない MEA とマイクロメートルサイズの亀裂を含む MEA の 2 種類の MEA を使用した。これらの MEA について、電気化学的に活性な表面積 (ECSA) が 25% 減少するまで耐久試験を行った。各試験後の MEA を空気に曝すことなく N_2 雰囲気下でスライスし、我々が設計製作した XAFS セルにセットした。
- ⑨ 走査型ナノ XAFS マッピング測定においては、570 nm x 540 nm または 228

nm x 225 nm のビームサイズを使用した。このビームサイズは MEA 内のマイクロサイズの亀裂や MEA のスタッキング構造に比べて十分に小さい。ナノビームを走査し、カソード触媒層の $45 \mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$ 或いは $125 \mu\text{m} \times 95 \mu\text{m}$ の領域の走査型ナノ XAFS マッピングに成功した。

- ⑩ 走査型ナノ XAFS 測定から得られた X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルの Pt L_{III} 端のエッジジャンプ (Pt 量に対応) マッピングとホワイトラインピーク面積 (Pt 酸化状態に対応) マッピングのナノ計測に成功した。耐久試験前の MEA においてはカソード触媒層中の Pt が金属状で均一に分布しているのに対し、耐久試験後の劣化 MEA においては、Pt 量の分布が不均一になり、電解質領域に Pt バンドが見られ、触媒層端から約 3 nm 領域に存在する Pt が酸化され、電解質膜に向けて移動し、Pt バンドとの間に酸化された Pt が一番多く存在している様子が捉えられた。
- ⑪ マイクロクラック領域では、マイクロクラックに接しているカソード触媒層の約 $1-2 \mu\text{m}$ 領域の Pt ナノ粒子が酸化されマイクロクラックに移動し、4 配位 $\text{Pt}^{2+}-\text{O}_4$ 構造を持つモノマー種として存在することが初めてマッピングされた。
- ⑫ 以上の結果は、酸化 Pt 種空間分布と溶出 Pt 化学種構造を初めて提示した重要な成果である。
- ⑬ 本研究結果は、カソード触媒の劣化過程において、Pt ナノ粒子の酸化と溶解が生じる環境場所 (空間サイト) を画像可視化することに成功したもので、PEFC 電極触媒の劣化機構解明と劣化抑制の解決に貢献し、今後の燃料電池車本格普及のための次世代燃料電池電極触媒の開発に弾みがつき、サイエンスベースの新たな開発設計指針を提供するものである。

以上