

「燃料電池触媒のナノXAFS/TEM2次元同視野イメージングに成功」

燃料電池触媒の作用はウエット状態下でダイナミックに起こるため、燃料電池作動下(“泳いでいる生きた魚”)を評価・解析することが重要であって、従来のように干乾しになった“魚の干物”を分析しても燃料電池電極触媒作用の本当のことは分からない。

- 1 日 時:** 平成27年6月10日(水曜日)16:00~17:00
報道解禁日: 平成27年6月11日(木曜日)00:00(日本時間)
- 2 発表場所:** 電気通信大学 本館5階会議室1 東京都調布市調布ヶ丘1-5-1
- 3 発表者(概要説明・質疑応答対応):**
岩澤 康裕(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・特任教授)
- 4 発表雑誌:** アメリカ化学会誌 Journal of Physical Chemistry Letters (IF: 7.458)
- 5 問い合わせ先**
(研究内容) 電気通信大学 燃料電池イノベーション研究センター長・特任教授 岩澤 康裕
Tel: 042-443-5921 E-mail: iwasawa@pc.uec.ac.jp
(報道関係) 電気通信大学 総務課広報係 [担当: 平野、岡村]
Tel: 042-443-5019 E-mail: kouhou-k@office.uec.ac.jp

NEDO委託事業

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/
時空間分解X線吸収微細構造(XAFS)計測技術の開発と燃料電池触媒構造反応解析

研究成果の概要

1. 「世界オンリーワン・世界最高性能」燃料電池解析用に電通大/NEDOが建設した大型放射光施設SPring-8のXAFS(X線吸収微細構造)新ビームラインBL36XU(2012年12月26日竣工式、2013年1月から運用開始)に開発整備した2次元走査型顕微XAFS(ナノXAFS)システムと、走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用い、独自に設計したメンブレンXAFS/STEM同視野測定セルを使って、固体高分子形燃料電池触媒劣化の化学状態/物理状態の2次元同視野イメージングに初めて成功した。
2. 2014年12月にトヨタ自動車から燃料電池車MIRAIが市場投入されたが、2025年以降の燃料電池自動車の本格普及にとって燃料電池電極触媒の耐久性の大幅向上が緊急の最大の問題の一つであるため、触媒機能劣化の原因とメカニズムの解明が強く求められている。
3. そのため、劣化した燃料電池電極触媒を解析する必要がある。しかし、燃料電池触媒の作用はウエット状態でダイナミックに起こるため、燃料電池作動下(“泳いでいる生きた魚”)の触媒を評価・解析することが重要であって、従来のように干乾しになった“魚の干物”を分析しても本当のことは分からない。
4. 走査型透過電子顕微鏡(STEM)では個々のPtナノ粒子と元素の分布を決定することができる(物理状態イメージング)。しかし、通常のSTEM像測定は高真空下(“魚の干物”)で行われ、燃料電池試料が変形・収縮してしまう。また、STEMではPtイオンを観察したりPtナノ粒子の化学状態を計測できない。
5. ナノXAFSでは100 nm/200 nm領域の平均としてPtイオンやPtナノ粒子の酸化状態と配位構造を解析することが可能である。
6. 従って、ナノXAFSとSTEMを燃料電池発電下と同じ飽和水蒸気下で同一試料・同視野で観察できれば、他の方法では得られない燃料電池電極触媒の劣化情報を得ることができる強力な解析ツールとなる。
7. 我々は、メンブレンXAFS/STEM同視野測定セルを設計製作し、燃料電池カソードPt/C触媒が劣化した時に形成されるPt/C触媒層のナノホール領域のナノXAFSとSTEM-EDS(EDS:エネルギー分散型X線分析)を同一試料・同視野で2次元イメージングすることに初めて成功した。
8. 発電下の燃料電池電極触媒はウエットな環境で複雑なため直接観察する手段に乏しく、劣化の因子やメカニズムは依然不明で、耐久性の向上について、これまで主に経験を頼りに議論・対応が図られてきたが、開発したナノXAFS-STEM/EDS同視野イメージング法は、燃料電池触媒の劣化機構解明と失活を抑え耐久性を向上させる因子を明らかにして、今後の燃料電池車本格普及のための次世代燃料電池触媒設計の理解と開発を加速するものと期待される。

アプローチのポイント

ウエット燃料電池触媒の作用はダイナミックであるため、**燃料電池作動下** (“泳いでいる生きた魚”)を**評価・解析**することが**重要**であって、取り出し干乾しになった“魚の干物”を分析しても本当のことは分からない。

ウエット・不均質・不均一空間分布・多相・界面など複雑環境の燃料電池触媒に対し、活性金属(Pt等)の局所構造解析及び電子状態解析をin situ下、原子レベルで行える**唯一の手法はX線吸収微細構造(XAFS)法**である。

XAFS測定には、高輝度光源として放射光が必要である。しかし、**既存のビームライン**では、ビーム光学系の制約、放射光測定技術から、時間分解能、空間分解能、及び深さ分解能を同時に**満足することは出来ない**。

SPring-8に世界最先端の燃料電池触媒XAFS新ビームラインを建設し、燃料電池触媒の構造、表面反応と劣化過程を時間軸と空間軸で解明

独自に設計したメンブレンXAFS/STEM同視野測定セルを使って、固体高分子形燃料電池触媒劣化の化学状態/物理状態の2次元同視野イメージングに初めて成功した。

XAFS利用研究の動向：これまでXAFSによる触媒研究を先導

■ 高感度な計測

- 多量の混在元素を含む試料から目的元素の存在比、構造情報を抽出
 - 触媒、微量ドーパ材料物質、薄膜デバイス、生体物質、地球環境物質など
 - 燃料電池モデル触媒の背面入射蛍光XAFS高感度分析(朝倉、岩澤ら、PCCP, 2014)

■ 時間分解リアルタイム計測(従来は反応の平均観察)

- 反応状態のin-situ分析(岩澤ら、*Z. Phys. Chem. N.F.* 1985)
 - 触媒反応、電池電極動作、焼却灰生成、デバイス機能発現
 - 燃料電池動作過程(岩澤ら、*J. Phys. Chem. C* 2013)
- 反応速度論の研究(岩澤ら、*Angew. Chem. Int. Ed.* 2003)
 - 触媒表面反応過程、固液界面の酸化反応、ナノ粒子の成長過程
 - 燃料電池電極触媒反応(唯、岩澤ら、*Angew. Chem. Int. Ed.* 2007; *ACS Catal.* 2012)

■ 空間分解計測(従来は反応の平均観察)

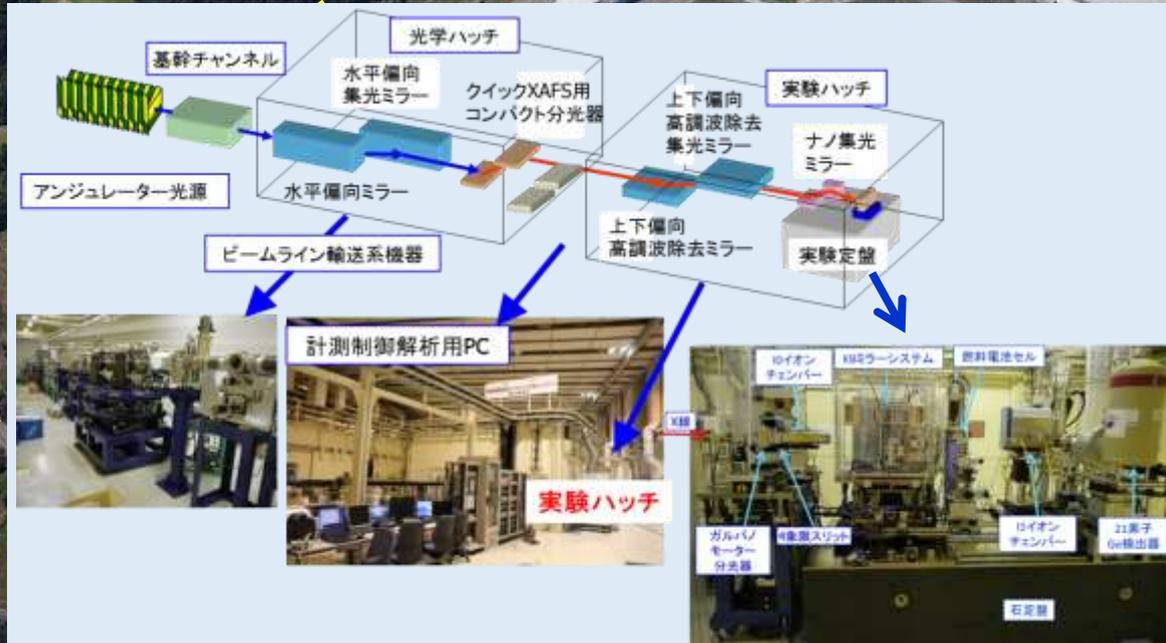
- デバイス反応、電池電極反応など
- 表面・界面の構造・化学状態とその変化
- 触媒1粒子の反応状態(唯、宇留賀、岩澤ら、*Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011)
- 燃料電池電極触媒層の非破壊3次元イメージング(唯ら、*Angew. Chem. Int. Ed.* 2012)
- 燃料電池電極触媒の化学状態(酸化状態)の空間マッピング(岩澤ら、*Angew. Chem. Int. Ed.* 2014)
- ⇒ ■ 燃料電池電極触媒の化学状態・物理状態の同視野空間イメージング(岩澤ら、2015)

SPring-8キャンパスと建設したBL36XU新ビームライン



大型放射光施設
SPring-8

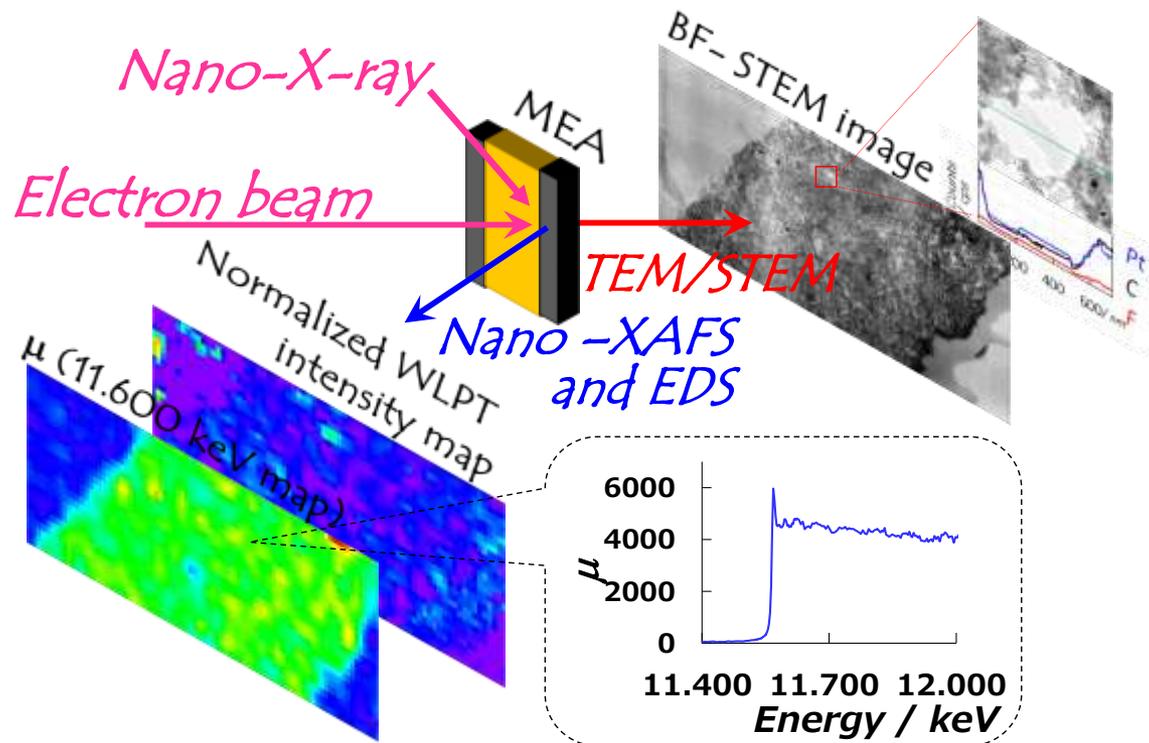
BL36XU
新ビームライン



面積141ヘクタール＝
東京ドームの約30倍

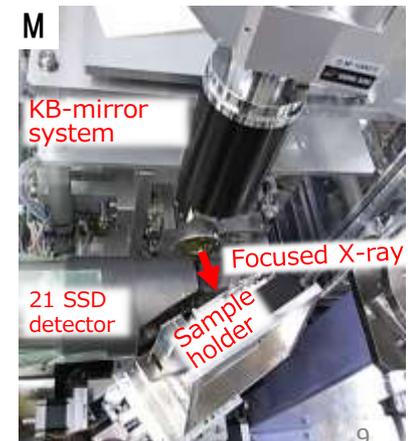
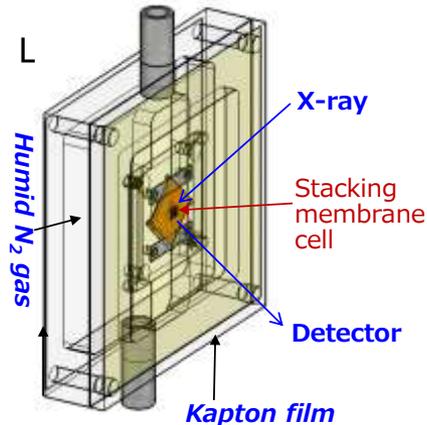
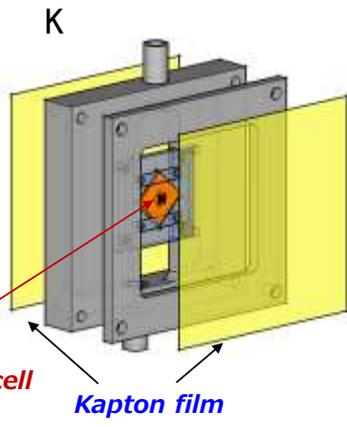
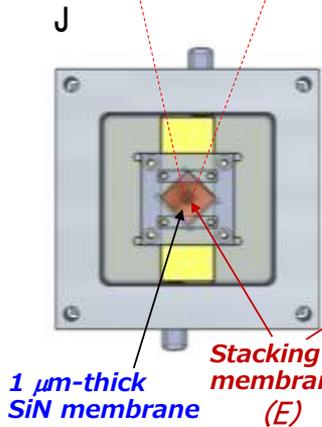
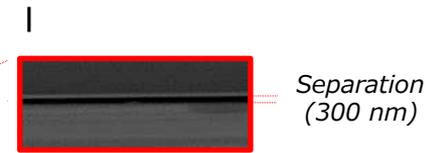
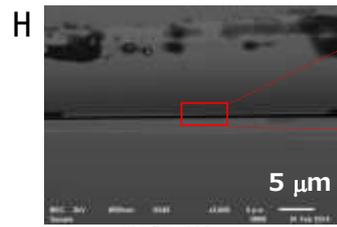
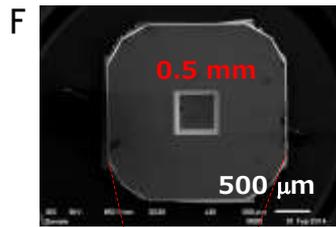
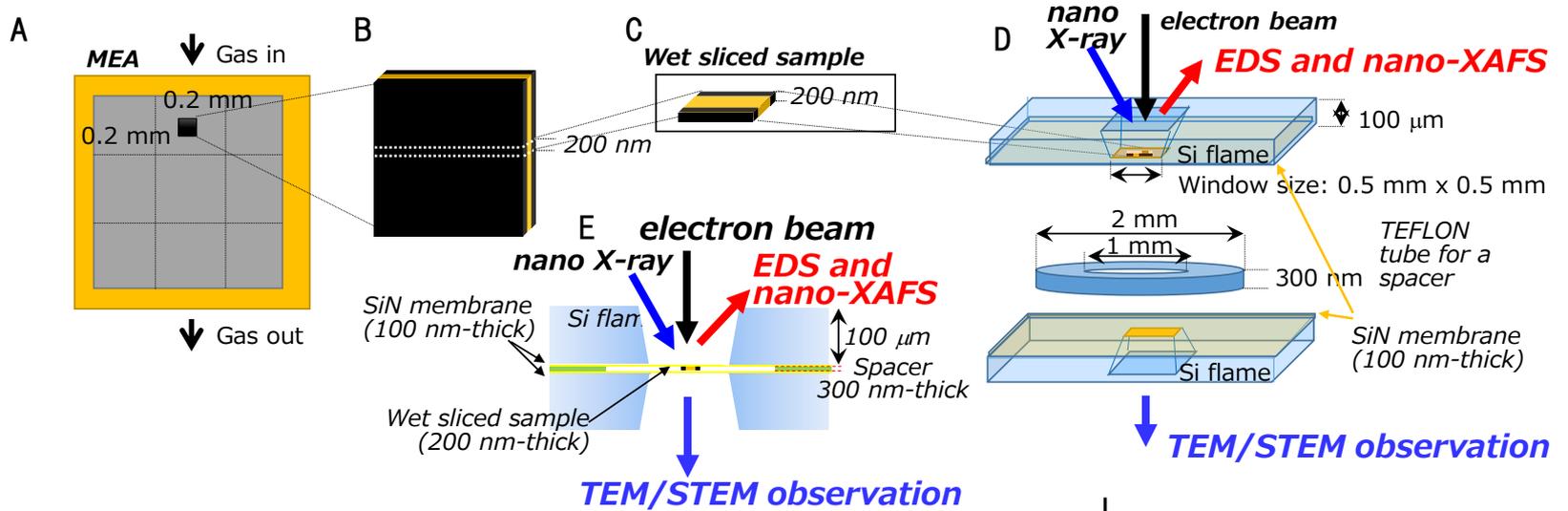
SPring-8の放射光の波長と明るさ(輝度)は、従来のX線装置から得られる光の明るさに比べ、偏向電磁石放射光で100万倍、アンジュレータ放射光では100億倍

建設した新ビームラインBL36XU概要と設計製作した装置類



ナノXAFS—STEM/EDS同視野イメージング法の概略

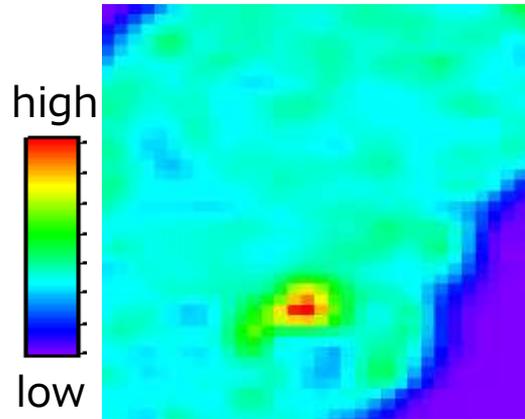
成果1 設計開発した同視野計測メンブレンセル



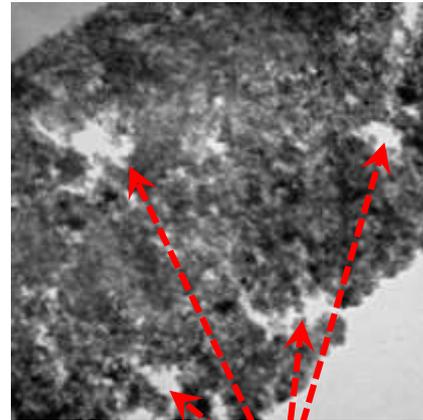
成果2

(”干物”状態の測定)

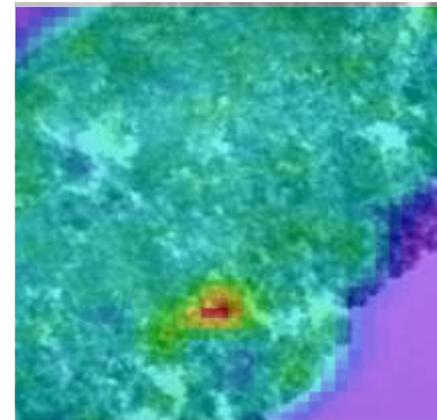
Edge jump map
(Pt content map)



BF-STEM image



Their super-position



In-situ下（水蒸気飽和・常圧）で測定する必要がある。

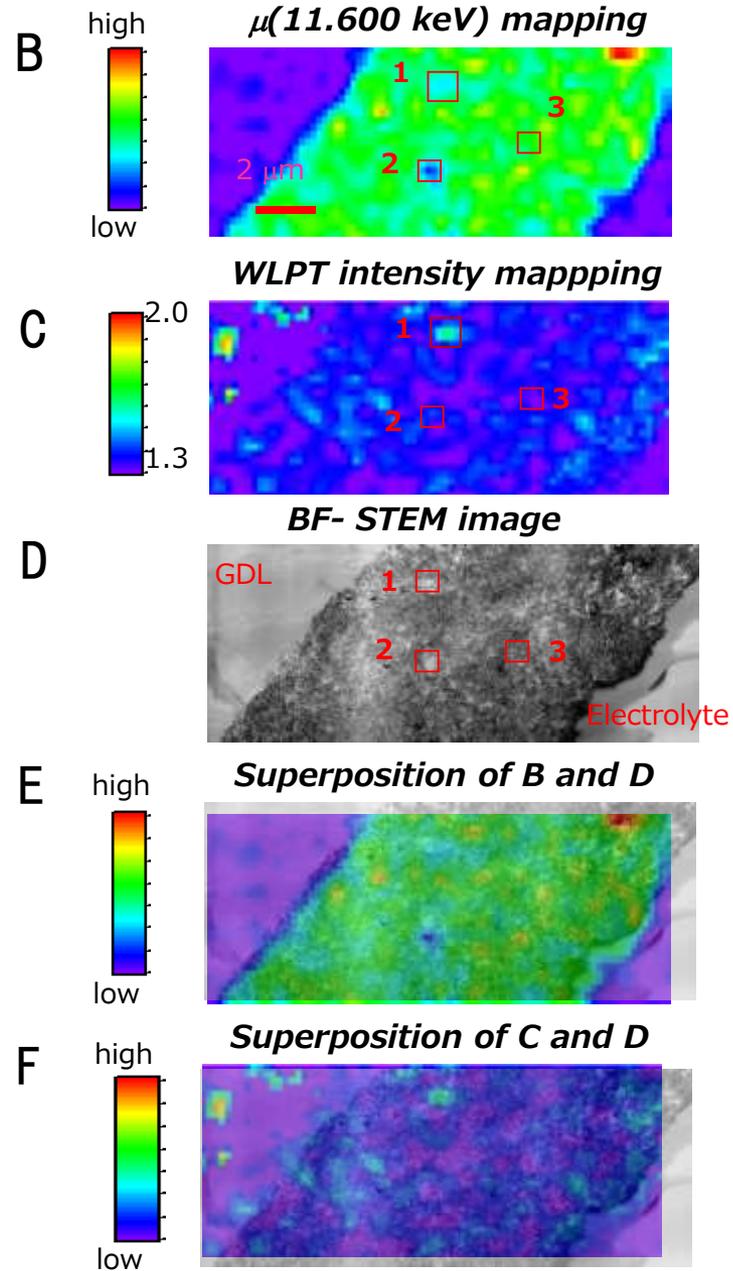
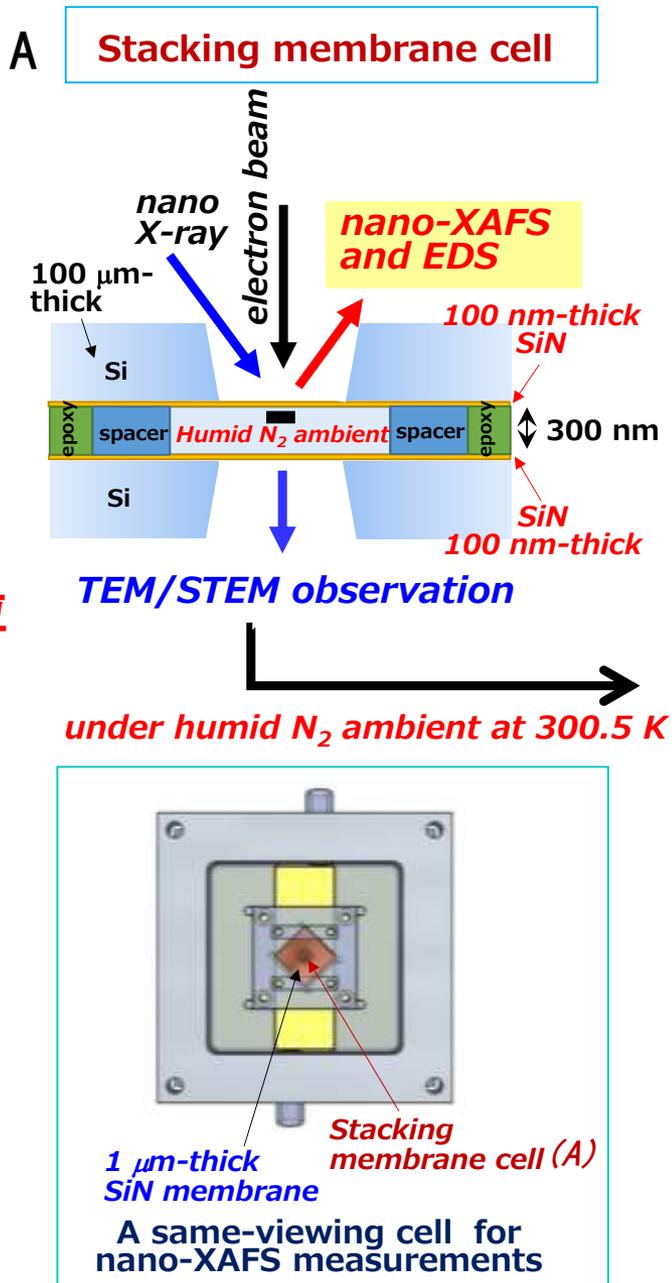
乾燥による収縮等により触媒層が破壊された箇所が観測された

成果2. ナノXAFS(a)、STEM(b)、およびそれらの重ね合わせ。

従来の高真空下で測定されるSTEM像(”干物”状態の測定)は試料の乾燥・脱水等による変形・収縮を起こし、ナノXAFS試料とは異なったものとなっていることが分る。

成果3

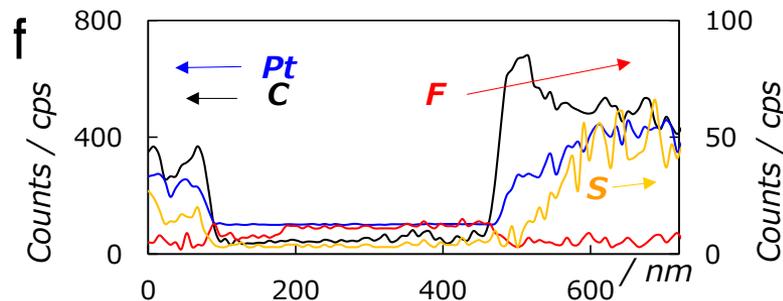
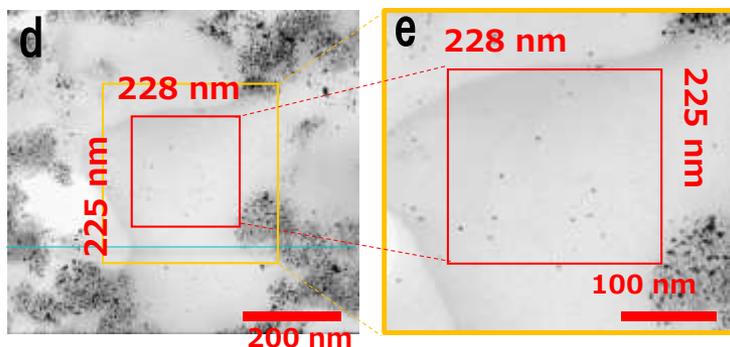
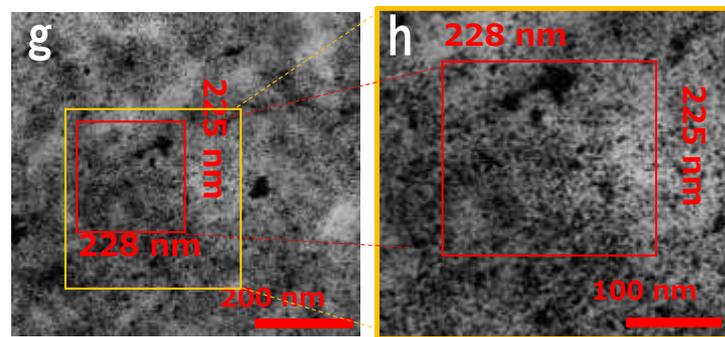
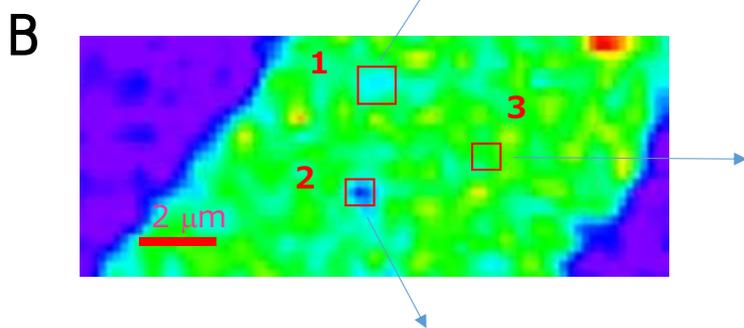
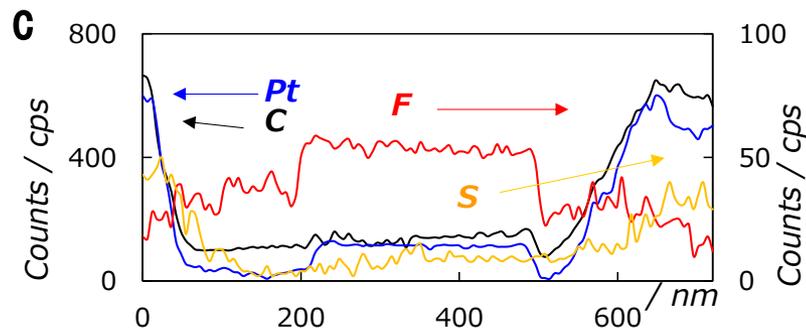
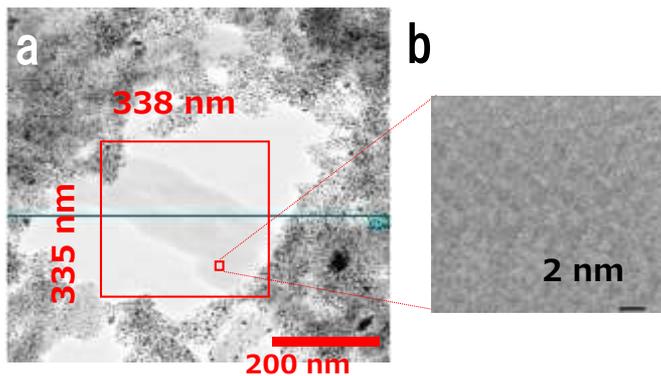
大気圧飽和水蒸気下の
MEA内のPtナノ粒子のナノXAFS
-STEMの同視野マッピング
(世界初)



成果3. 劣化したカソードPt/C触媒層のナノXAFS-STEM/EDS同視野測定に成功。領域1: Pt²⁺イオンが存在するナノホール。領域2: 金属状Ptナノ粒子が存在するナノホール。領域3: 劣化が見られずナノホールが無い領域。

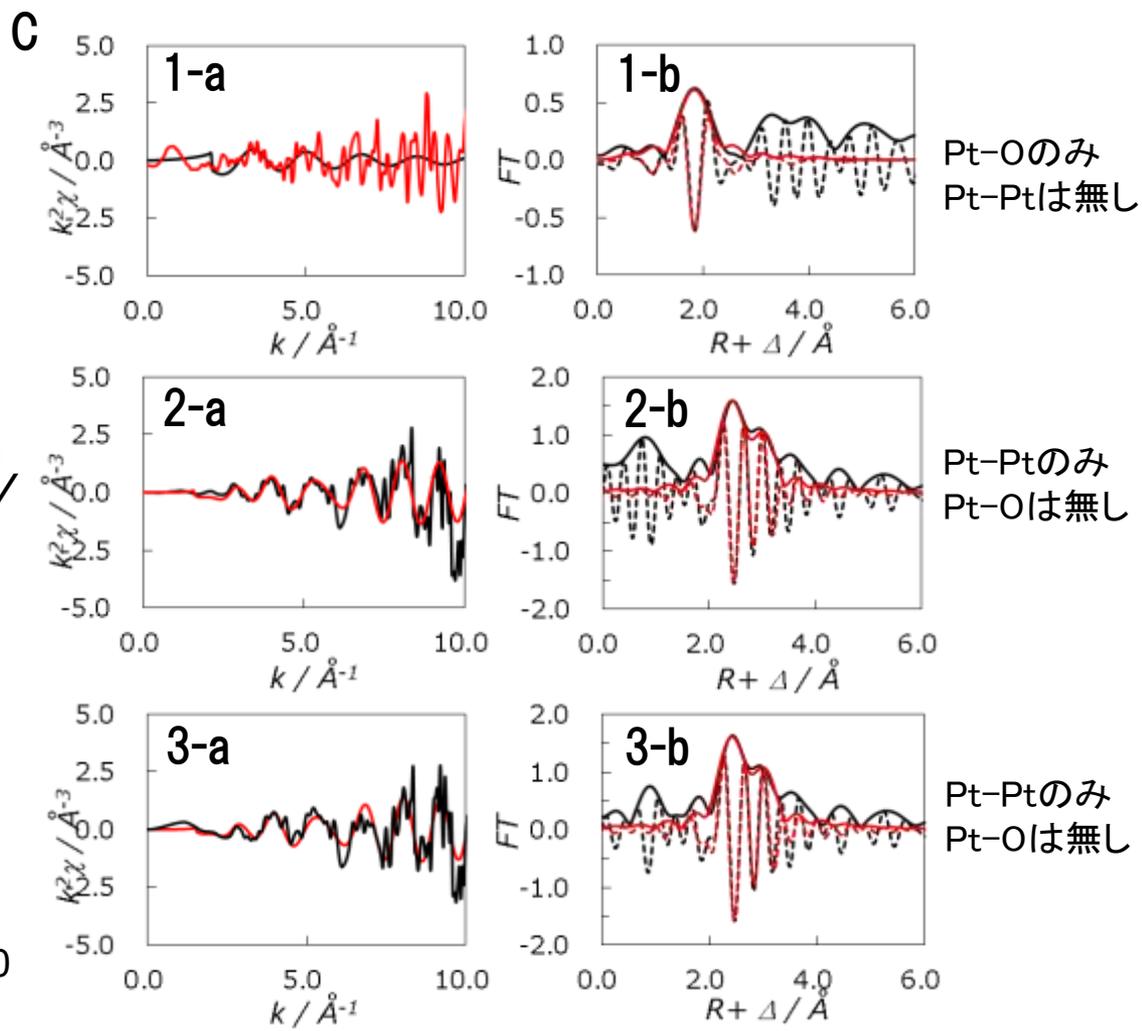
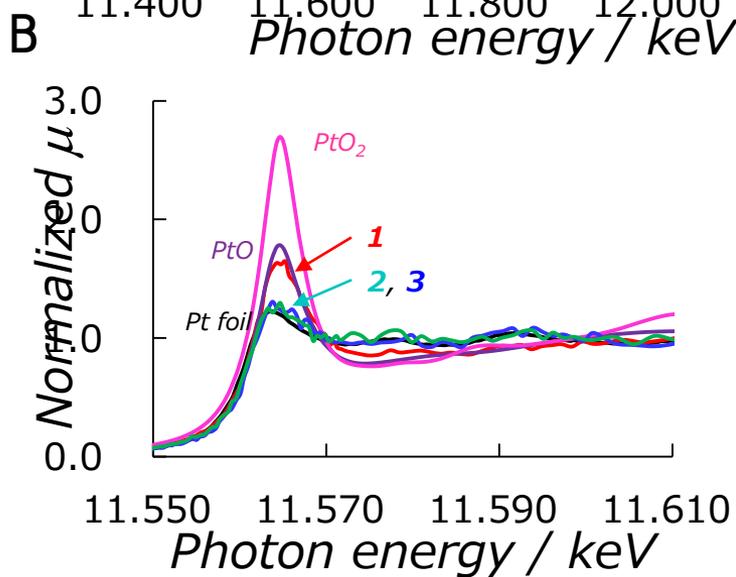
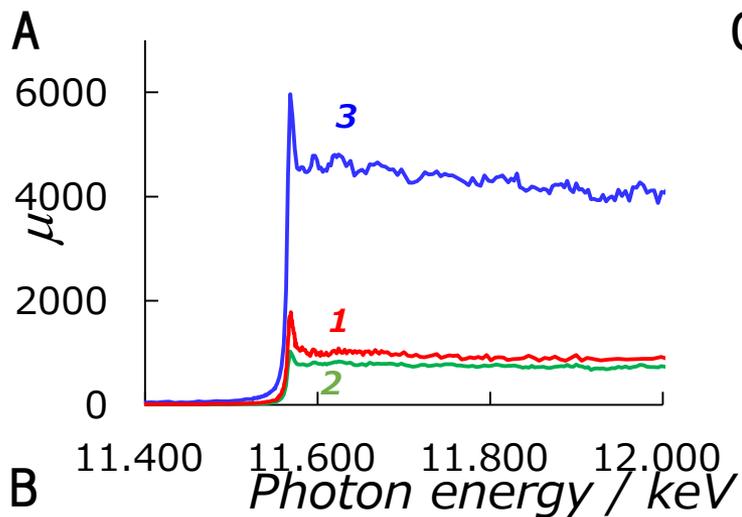
成果 4

大気圧飽和
水蒸気下の
MEA内のPtナ
ノ粒子のナノX
AFS/STEM-
EDSの同視野
マッピング
(世界初)



成果4 ナノXAFS測定領域1-3のEDS分析。
Ptが溶出するかどうかはナノホール領域のアイオノマー/Pt比に依存することが分った。
EDS: エネルギー分散型X線分析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

成果5 ナノXAFSスペクトルと解析



成果5 ナノXAFS解析に成功; A: XAFSスペクトル. B: XANESスペクトル. C: EXAFSカーブフィッティング解析.

研究成果の結論

1. 固体高分子形燃料電池電極触媒の耐久性の大幅向上は、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いた。そのためには触媒自身を直接観察する必要があるが、それは極めて難しい問題であったのに対して、本研究成果は、空間に分布する触媒自身を燃料電池発電下と同じ大気圧飽和水蒸気下（“泳んでいる生きた魚”）で直接観察できるナノXAFS—STEM/EDS同視野計測法を開発した。
2. メンブレンXAFS—STEM測定セルを設計製作し、燃料電池カソードPt/C触媒層のナノホール領域のナノXAFSとSTEM—EDSを、発電下と同じ大気圧飽和水蒸気存在下（“泳んでいる生きた魚”）、同一試料・同視野で2次元イメージングすることに初めて成功した。
3. アノードガス交換の繰返し（起動・停止の繰返し）劣化によりカーボン担体からPtがPt²⁺イオンとして酸化溶出する領域とPt金属ナノ粒子としてカーボンから脱離してしまう領域が存在することを初めて示した。
4. Pt²⁺イオンとして溶出するかPt金属状で脱離するかはPt/アイオノマー比により決まることを見出した。例えば、前者は0.02、後者は0.12。劣化していない領域は1.02。
5. 発電下の燃料電池電極触媒はウエットな環境で複雑なため劣化の因子やメカニズムを直接観察する手段に乏しく、特に耐久性の向上について、これまで主に経験を頼りに議論・対応が図られてきたが、開発したナノXAFS—STEM/EDS同視野イメージング法は、燃料電池触媒の劣化機構解明と劣化抑制の解決に繋がる情報を提供し、2015年以後の燃料電池車本格普及のための次世代燃料電池触媒設計の理解を深め開発を加速するものと期待される。