

「次世代燃料電池電極触媒開発の設計指針を提供できる世界オンリーワン・ *in situ* マルチ同時計測システムの開発に成功:多くの系への展開が期待」

燃料電池触媒の働きがウエット状態でダイナミックに起こるため、燃料電池作動下の触媒(“干物”や釣った魚”でなく“泳いでいる生きた魚”)を評価・解析することが必要であるにも関わらず、それを実現できるその場(オペランド)、時間軸、空間軸での3次元的な視点からマルチ同時計測・評価システム存在せず、その開発整備が待たれていた。

1 日 時: 平成29年7月5日(水曜日)14:00~15:00

報道解禁日: 平成29年7月5日(水曜日)18:00(日本時間)

2 発表場所: 電気通信大学 100周年キャンパス“UEC Port”
UECアライアンスセンター1階 100周年記念ホール

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)
共同研究者: 電気通信大学 燃料電池イノベーション研究センター

(関澤、坂田、東、Zhao、Samjeské、鷹尾、金子、吉田、郡司、山本(徳島大学:電通大客員准教授)、宇留賀(高輝度光科学研究センター(JASRI):電通大特任教授))

4 発表雑誌: ・アメリカ化学会 ACS Sustainable Chemistry & Engineering,
・ 同 ACS Catalysis (いずれも触媒分野の高インパクトファクター学術雑誌)
・未発表(今後発表予定)

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:金子、渡辺]

Tel: 042-443-5019 E-mail: kouhou-k@office.uec.ac.jp

NEDOプロジェクト

今回発表の計測システム開発は、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事業／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」の一環として行われた。

本プロジェクトでは、2025年以降の燃料電池車（FCV）の本格普及期に求められるFCV用燃料電池の要求値（コスト：スタック製造原価 1,000円/kW以下、スタック出力密度：4kW/L以上、耐久性：50,000時間以上、等）が設定されており、これらの達成に資する燃料電池の高度な解析・評価技術や、新しい材料設計指針の創出を目的とする。

今回開発した計測システムにより、電極触媒の反応や劣化メカニズムの高精度な観測が進展し、その中で見出された設計基盤因子が触媒開発にフィードバックされることで、FCV用燃料電池の高出力化・高耐久化の推進と、FCVの本格普及に向けた技術課題の解決や家庭用燃料電池（エネファーム）の更なる導入拡大に貢献していくことが期待される。

研究成果の概要

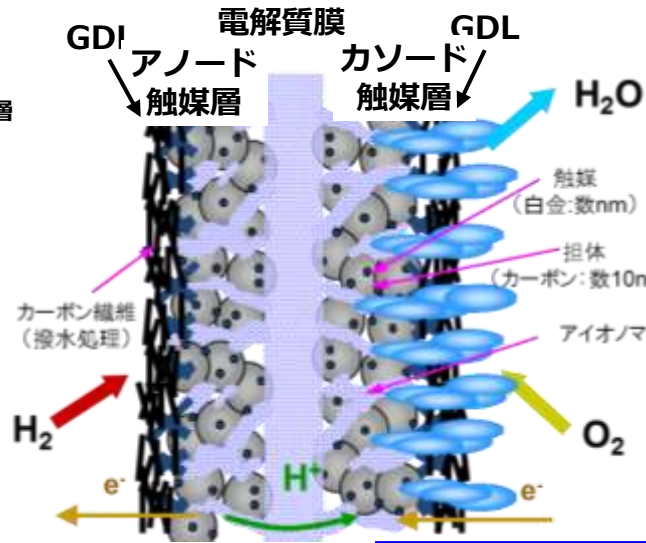
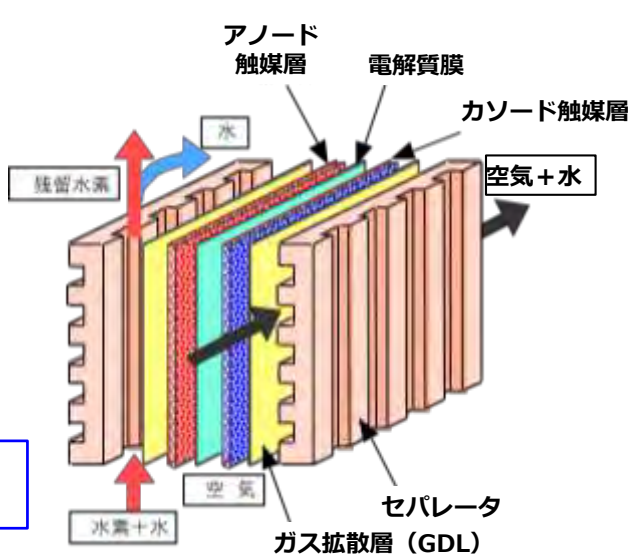
1. 将来の水素社会、超スマート地域社会のクリーンなエネルギー源と期待される燃料電池の電極触媒の作用は、いまだ“ブラックボックス”の状態であり、次世代燃料電池電極触媒の開発設計指針を得ることは依然として難しい。
2. それは、燃料電池触媒の働きがウエット状態下でダイナミックに起こるため、燃料電池作動下の触媒(“干物”や“釣った魚”でなく“泳いでいる生きた魚”)を評価・解析することが必要であるにも関わらず、それを実現できる計測・評価システムがほとんど存在せず、その開発整備が待たれていたためである。
3. 次世代燃料電池開発のための「世界オンリーワン・世界最高性能」解析用にNEDOプログラムにより電通大が建設した大型放射光施設SPring-8のビームラインBL36XUにおいて、BL36XUで開発してきた計測手法をさらに高度化(高性能化、効率化など)し、それらの手法を組合わせて同時計測できるシステムを設計開発し、同一試料の同一箇所に対して同時に複数の手法による計測ができる世界オンリーワンの *in situ* マルチ同時計測システムを実現することに成功した。
4. それにより、その場/オペランド、時間軸、空間軸での3次元的な視点から燃料電池内の電極触媒の構造・電子状態の“生きた”情報を捉えることができるようになった。
5. 開発整備したBL36XUビームラインを用いて、高活性・高耐久性を併せ持つ次世代燃料電池電極触媒の開発設計指針の基盤因子を具体化することに成功した。
6. 次世代燃料電池電極触媒のための開発設計指針を得るためには、最先端計測手法といえども、一つの解析手法では高活性・高耐久性を併せ持つ電極触媒の開発設計指針を明らかにすることは難しい。また、燃料電池内の電極触媒層は不均一で試料ごとに違いが見られることも多く、異なる時期に別々の手法により別々に計測している従来の解析では、その結果が試料の違いによるのか試料の場所による違いなのか装置の条件による差なのか判断が難しく、特に燃料電池試料の場合、不均質な固体触媒以上に、再現性も含めて信頼性高く精度よく解明することが難しく、明確な結論を得るに至らないことも多い。
7. 一方、高活性・高耐久性を併せ持つ電極触媒の開発はどのように進めればよいのか、設計開発指針は依然として明らかでなく、これまで主に経験を頼りに議論・対応が図られてきた。今回、開発した *in situ* マルチ同時計測システムにより、電位過渡応答過程における燃料電池電極触媒のダイナミックな構造変化を含む8つの素過程からなるメカニズムを詳細に明らかにすることに成功した。
8. また、BL36XUビームラインでの計測を基礎にして、高活性と高耐久性を併せ持つ新規の湾曲型正8面体PtNi_x/C電極触媒を用いて、次世代燃料電池電極触媒の開発設計指針の基盤因子を具体化することに成功した。
9. 世界オンリーワンの計測手法が開発整備されたBL36XUビームラインは、今後、多くの試料に展開可能である。他では得られない劣化機構解明と劣化抑制の解決に繋がる多角的情報を提供し、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作用の理解を助け、開発設計を大幅に加速すると期待される。

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の原理と特性



X線

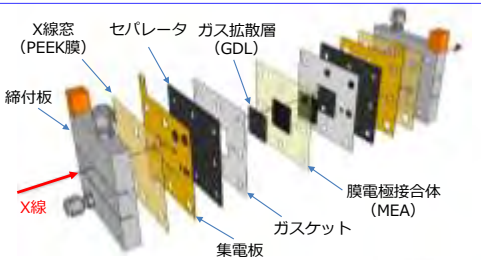
放射光計測用
JARI標準型燃料電池セル



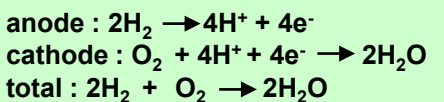
MEA (膜・電極接合体)

- 積層構造
- 空間的に不均一な反応系
- ウェット(水)・不均質・多相・界面など複雑環境

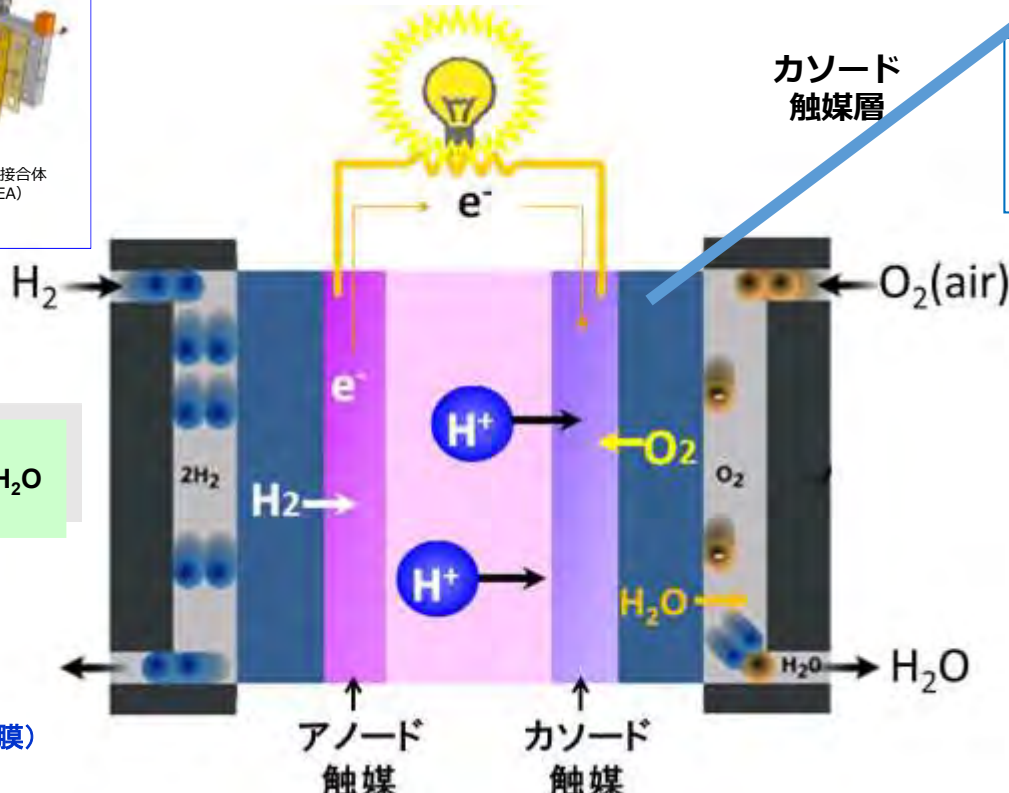
カソード触媒層



X線



- 特徴
- ・高出力密度
 - ・低温作動
 - ・形状の自由度(縦型、薄膜)

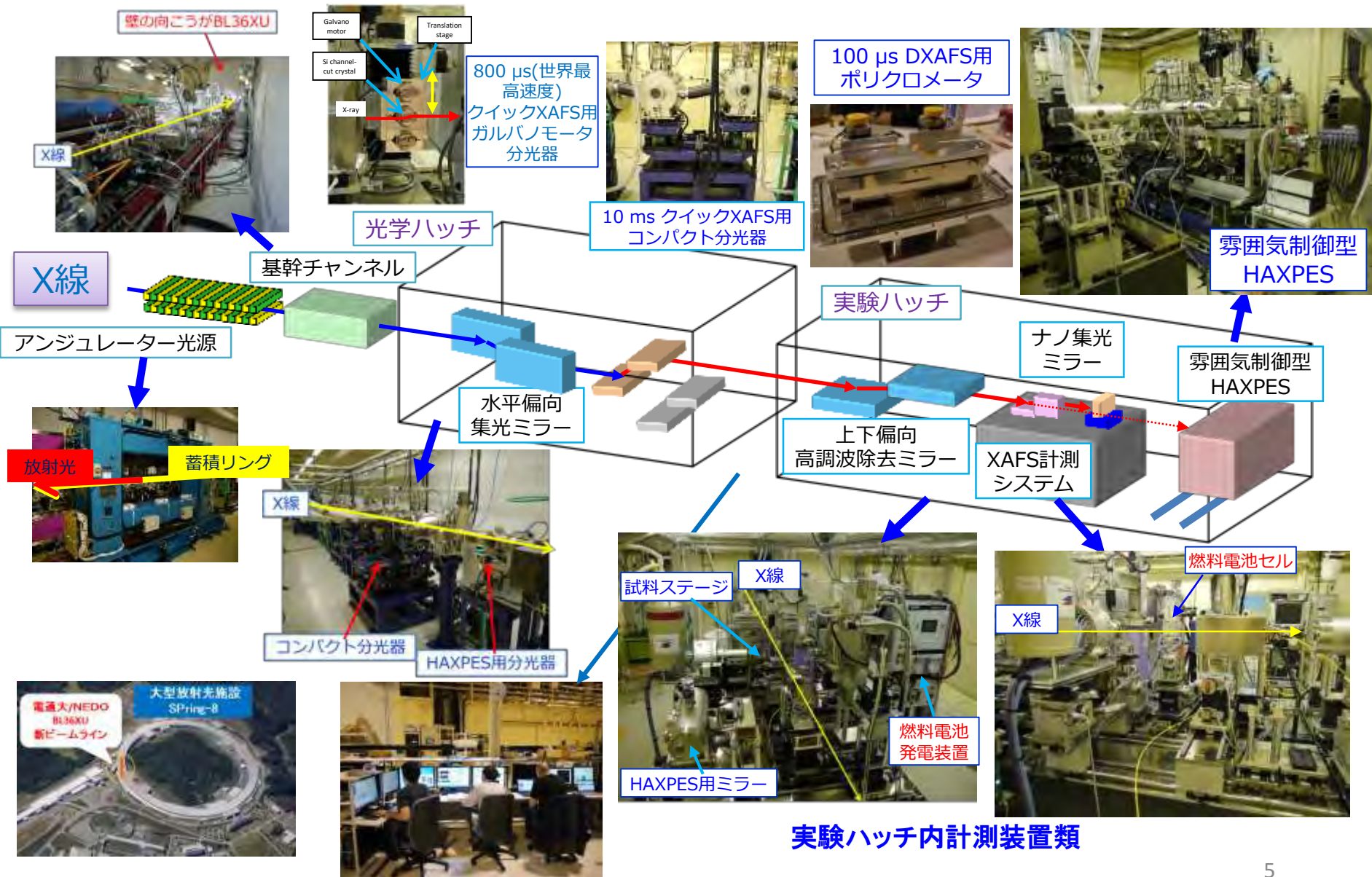


燃料電池電極反応:
 ウェット・不均質・不均一空間分布・多相・界面など複雑環境の固体高分子形燃料電池電極触媒の表面で起こる現象

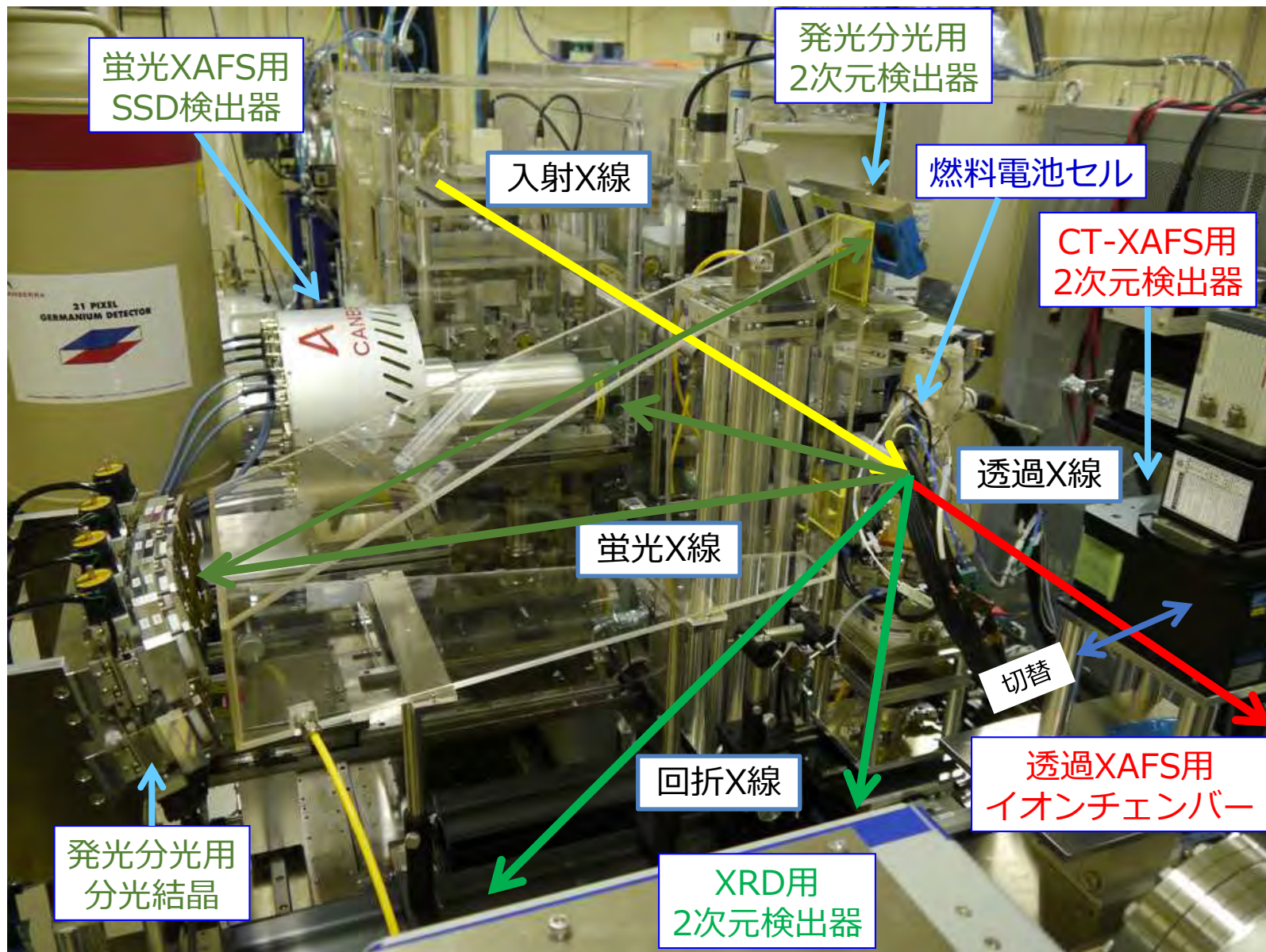
触媒表面観察・解析を困難にさせている

建設したビームラインBL36XUと各種計測システム群

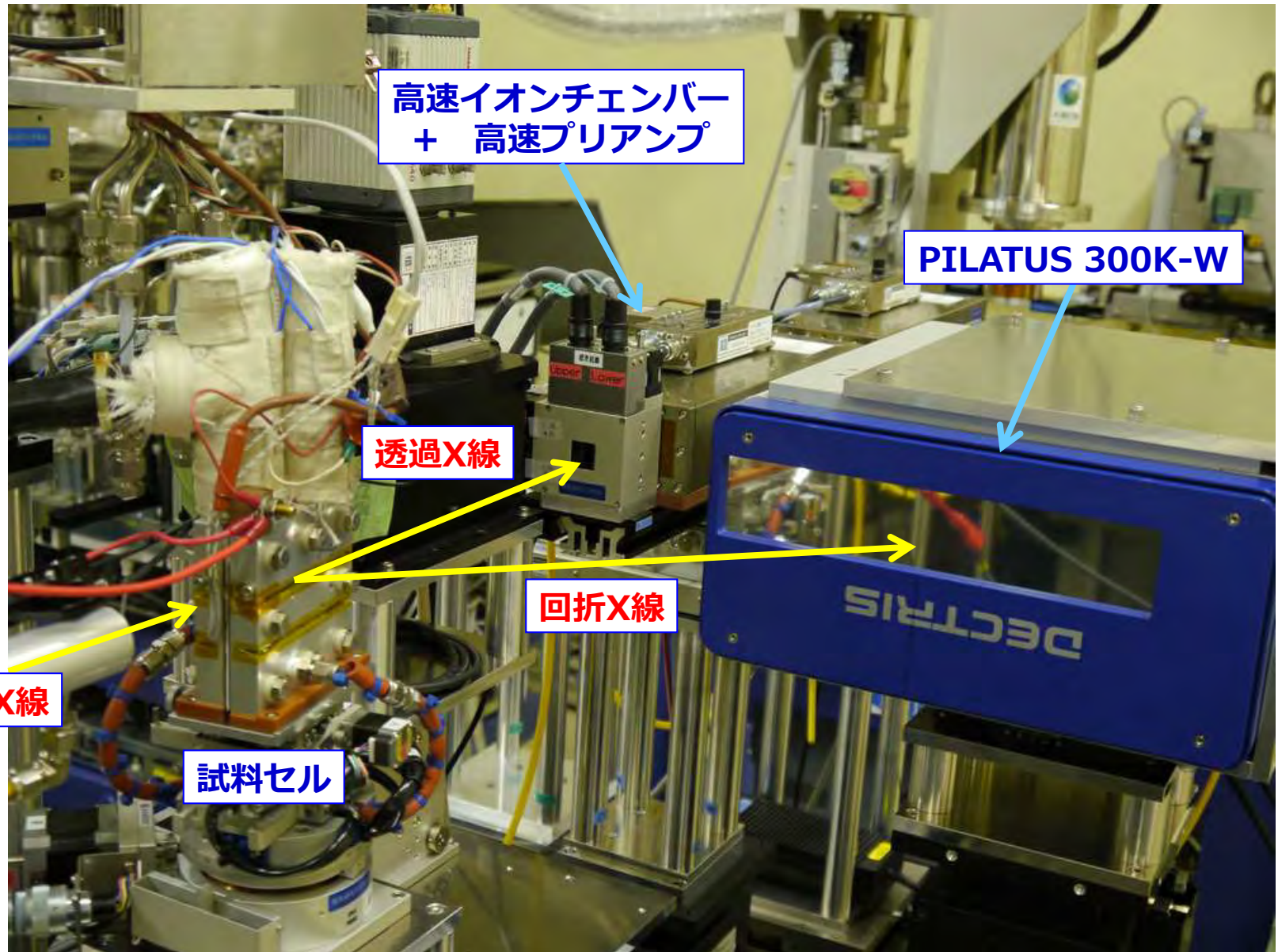
燃料電池解析用の世界オンリーワン・世界最高性能ビームライン



世界オンリーワン *in situ*マルチ同時計測システム



世界オンリーワンの*in situ*時間分解XAFS/XRD同時計測システム概観



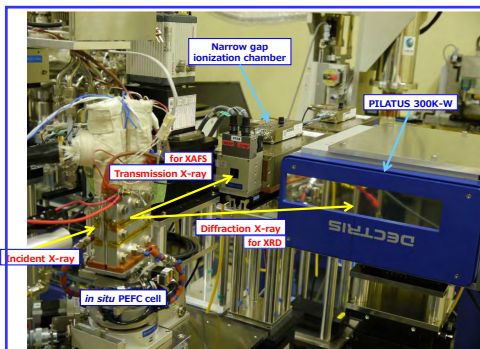
MEA Pt/Cカソード触媒のin situ時間分解XAFS-XRD同時計測 (60 ms時間分解)

(世界初)

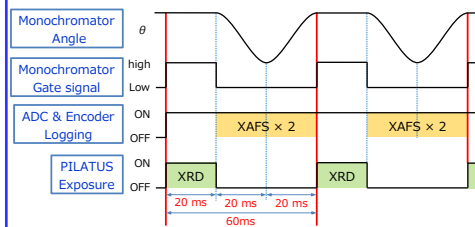
In-situ 時間分解QXAFS-XRD同時計測システムを用いた電位ジャンプ(0.4 V_{RHE} → 1.4 V_{RHE} → 0.4 V_{RHE})に対するMEA Pt/Cカソード触媒の過渡応答測定. H₂(anode)-N₂(cathode); Cell temp.: 353 K; Relative humidity: 93%. Time resolution: 60 ms.

ACS Sus. Chem. Eng. (2017)

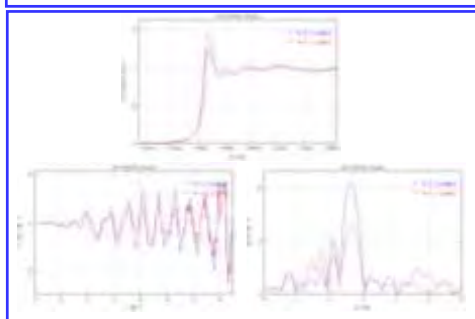
$$f(t) = y_0 + a_1 \exp(-k_1 t) + a_2 \exp(-k_2 t)$$



In-situ 時間分解QXAFS-XRD同時計測システム

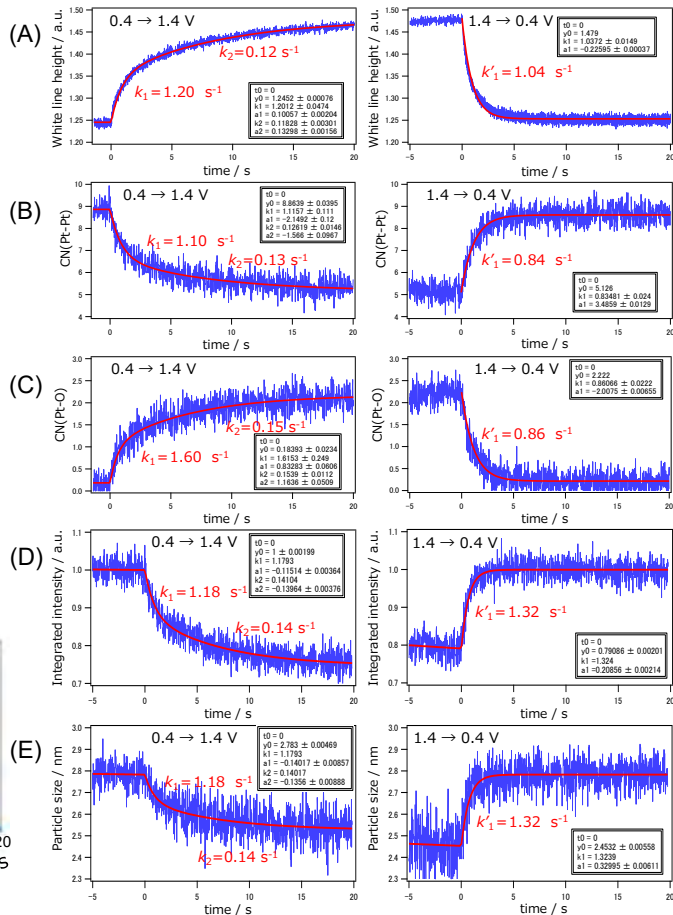
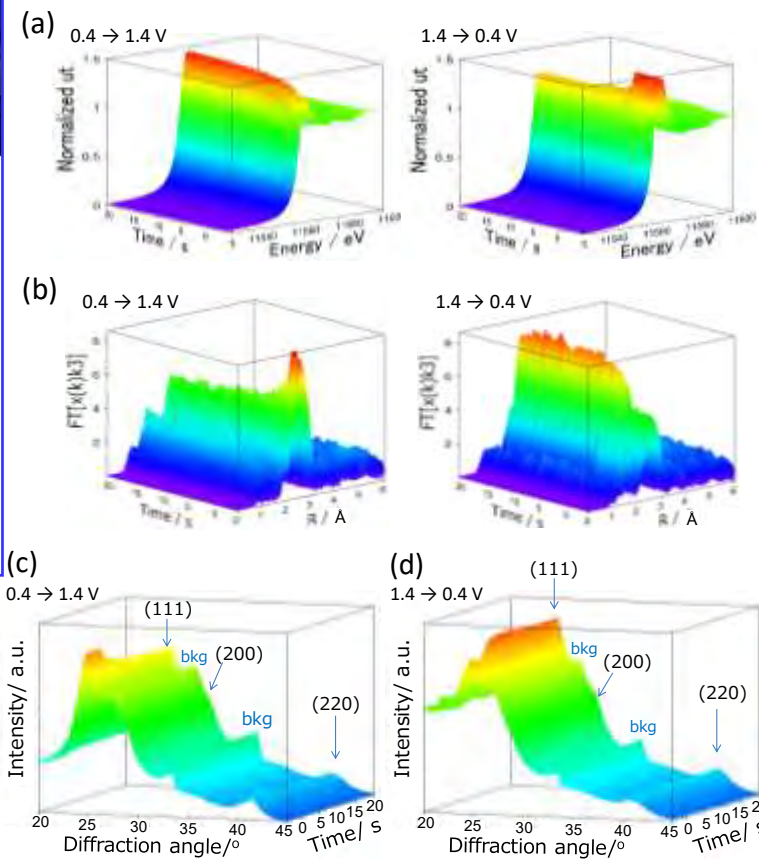


QXAFS-XRD同時計測のための高速分光器角度制御パターン



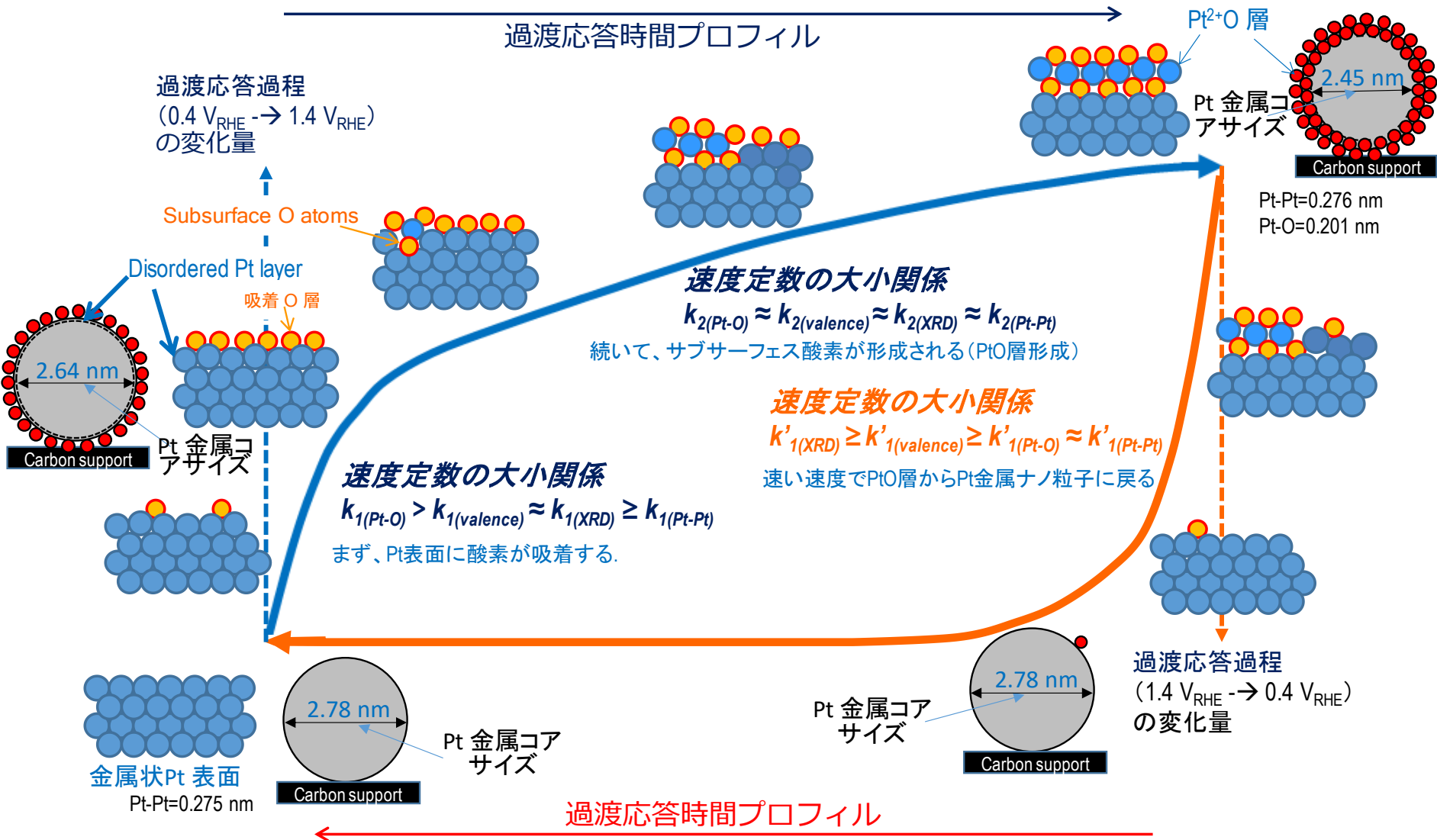
QXAFSスペクトルとフィッティング

Scherrer equation; $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$



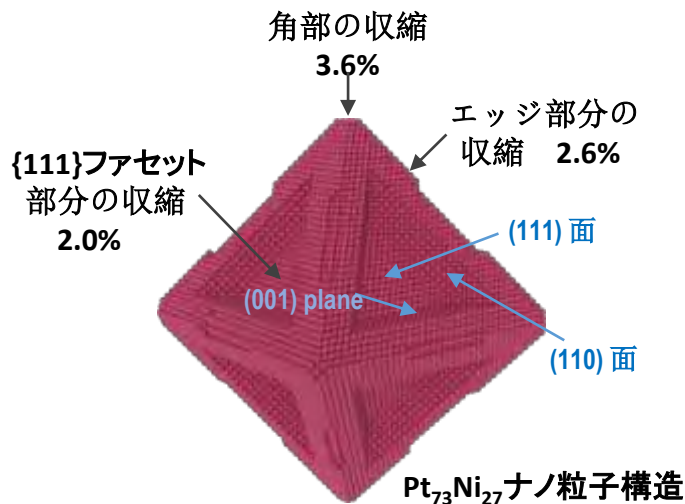
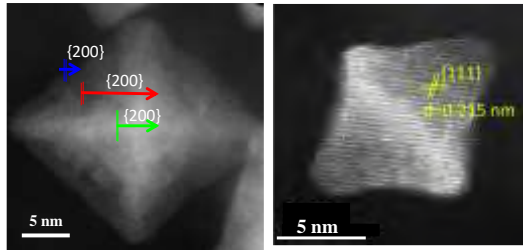
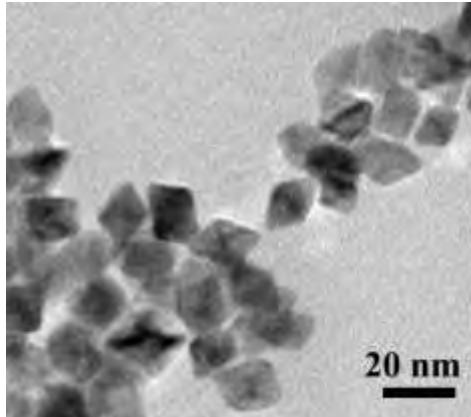
(a) XANES スペクトル, (b) QEXAFS フーリエ変換, (c, d) XRD. (c) and (d): 時間分解XRD. (A) Pt価数の過渡応答変化, (B) CN(Pt-Pt), (C) CN(Pt-O), (D) XRD (220) ピーク強度, and (E) Pt 粒子サイズ変化.

過渡応答時間プロフィール

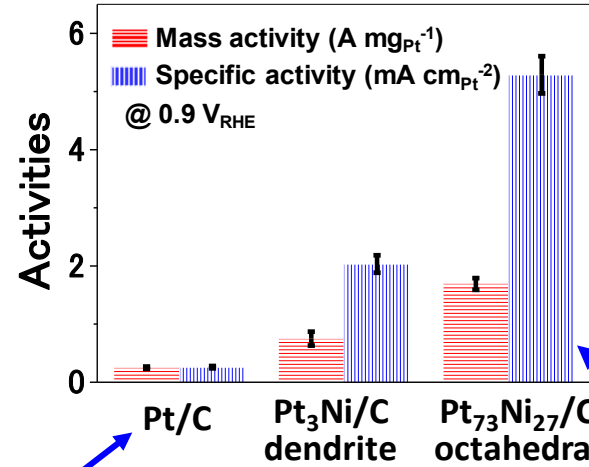


時間分解XAFS/XRD同時計測により燃料電池電極触媒Pt/Cの過渡応答過程 (0.4 V_{RHE} → 1.4 V_{RHE} → 0.4 V_{RHE}) の反応メカニズムが確定した。*k*: 速度定数。8つの反応素過程が明らかになった。それらの速度定数が全て決定された。

新規な湾曲型(111)面を持つ正8面体Pt₇₃Ni₂₇/C電極触媒の設計・合成および高活性・高耐久性基盤因子の具体化



高活性

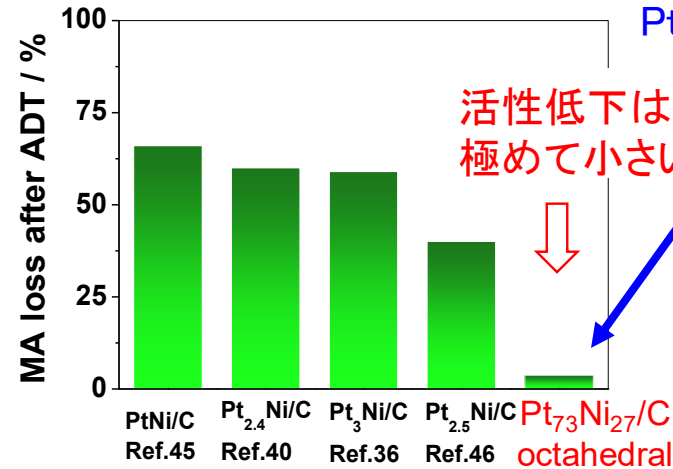


活性が極めて高い

市販の電極触媒

高耐久性

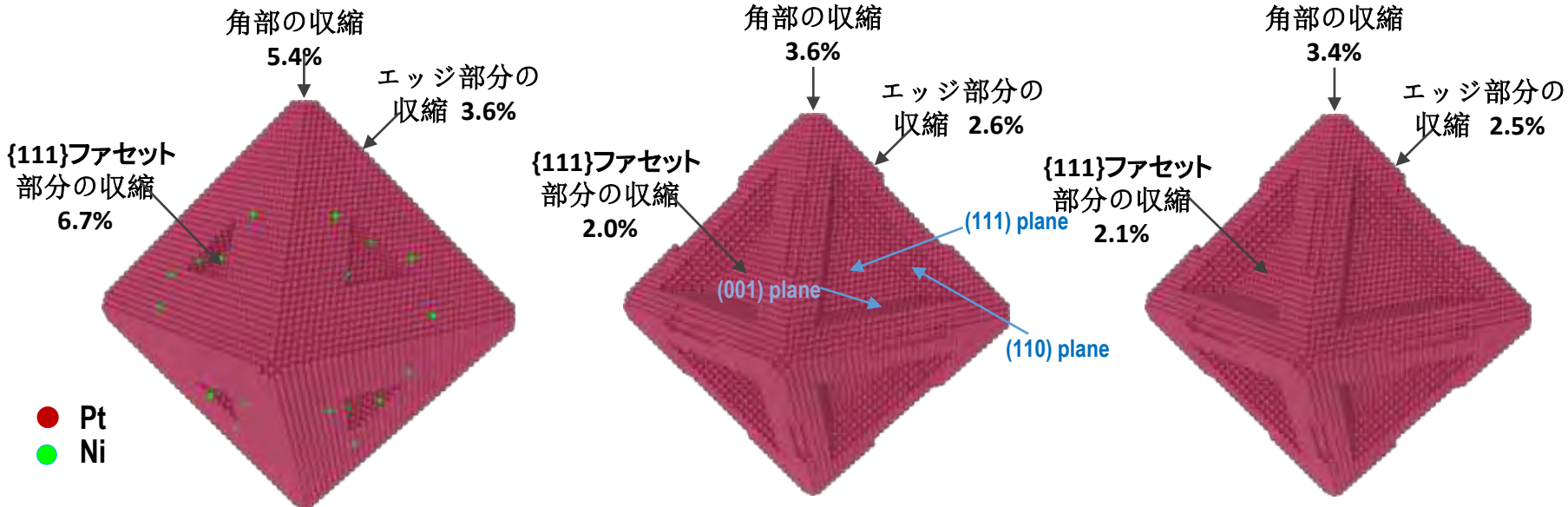
湾曲型正8面体 Pt₇₃Ni₂₇/C



活性低下は極めて小さい

既報の高活性電極触媒の活性劣化

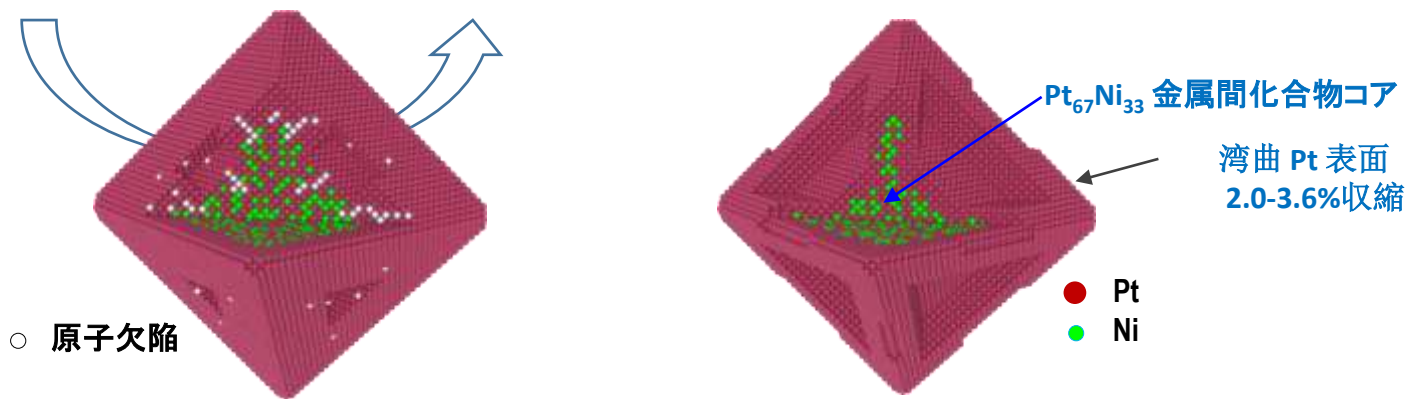
ストレス減少、粒子サイズ減少、シームレスなPtスキン層、凹湾曲面、高配位Pt、Pt/Ni金属間化合物コア



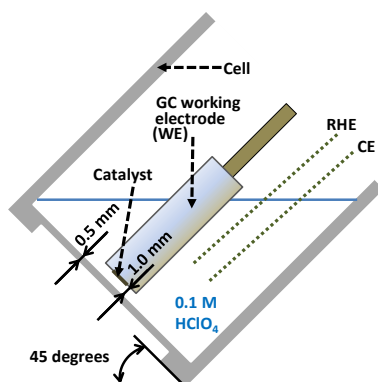
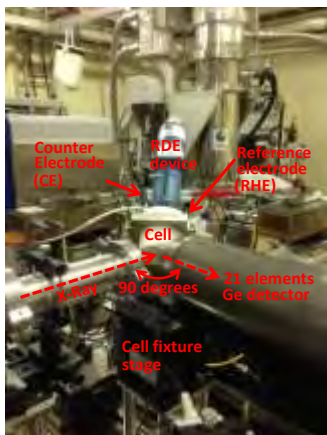
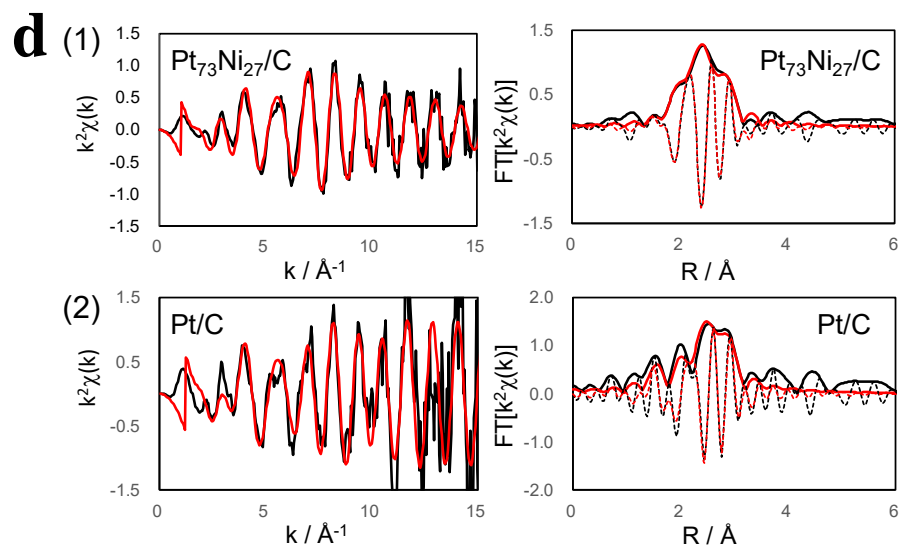
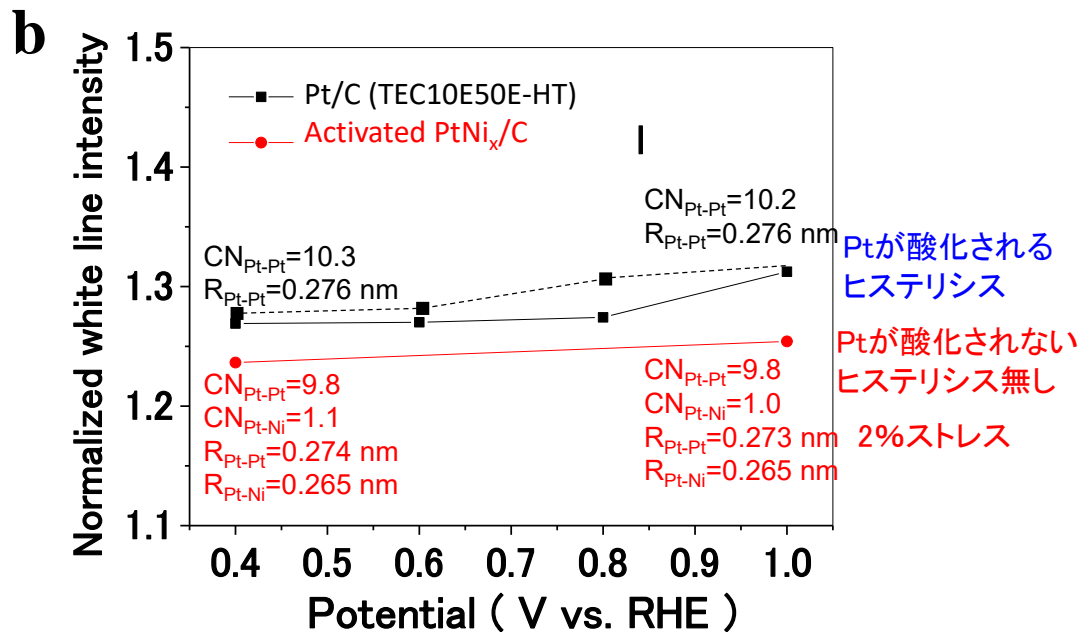
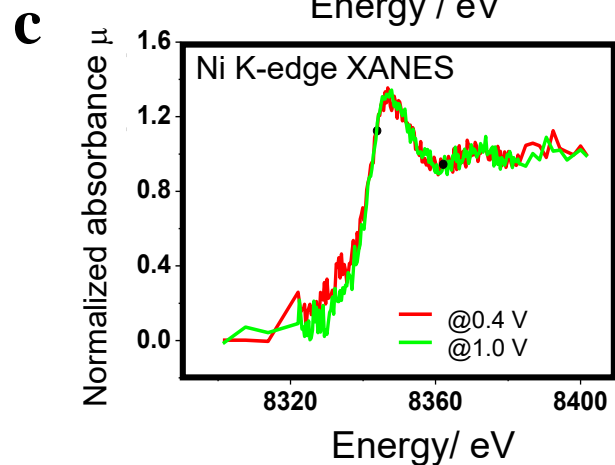
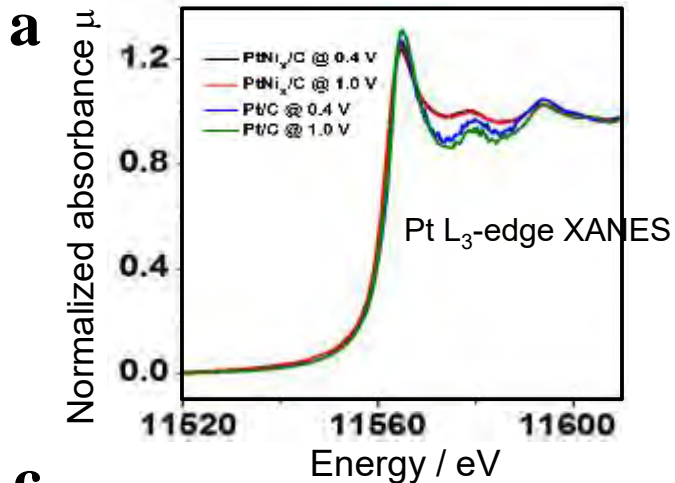
合成直後のPt₅₀Ni₅₀ 構造

活性な凹湾曲型正八面体 Pt₇₃Ni₂₇ 構造
(表面3Ptスキン層, 金属間化合物Pt₆₇Ni₃₃コア)

耐久性テスト(10000回)後
ナノ粒子構造はほとんど変化しない



触媒の活性化
(Niのリーチング, 表面Pt層のストレス減少, 高配位Pt, Pt₆₇Ni₃₃ 金属間化合物コア)



In situ XAFS計測システム

研究成果の結論

1. 世界オンリーワン・ *in situ* マルチ同時計測システムの開発に成功

- 世界オンリーワンの同時計測の組み合わせ
 - * 同時時間分解XAFS—XRD
 - 同時HR-XANES—XRD—2次元空間分解投影イメージ

同一試料・同一箇所での同時計測が実現したことにより、異なる試料や異なる場所、異なる時の計測に比べ、より高い精度で燃料電池触媒の解析が可能となった。

- 世界オンリーワンの同一試料同一箇所での同時系列 *in situ/operando* 計測ができる
世界オンリーワンのビームラインの開発整備
 - * 同一試料の同一箇所について、状態分析、時間分解分析、空間分解分析、結晶回折、発光分光など、 *in situ* マルチ同時系列計測が可能。

マルチ同時系列計測が実現したことにより、構造、電子状態、バルク結晶、2次元および3次元イメージング、吸着種などに関する多角的情報が得られ、1種類の情報だけでは分からない正確で詳細な燃料電池解析が可能となった。

2. 次世代燃料電池電極触媒開発の設計指針の基盤因子を具体化

- 世界オンリーワン時間分解XAFS—XRD同時計測による燃料電池Pt/C触媒の電位過渡応答過程の触媒作用メカニズムの可視化
 - * 電位が0.4 Vから1.4 Vに上昇すると1～2秒でPt表面に酸素が飽和吸着し、その後10秒程度かけて表面PtO層が形成される。この時、Pt金属コアサイズが12%縮まる。逆に、電位が1.4 Vから0.4 Vに下降すると1～2秒でほとんどのPtO層が還元されPtナノ粒子に戻り、元のサイズに拡大、触媒構造が回復する。

触媒作用は、Ptナノ粒子とその表面のダイナミックな構造変化を伴う8つの素過程により組み立てられている詳細が明らかになった。これにより、次世代燃料電池システムの設計開発のための触媒材料特性とシステム制御の時間スケールの基盤情報を提供できた。

- 新規湾曲型正八面体Pt₇₃Ni₂₇/C電極触媒を用いた次世代燃料電池触媒の高活性、高耐久の基盤因子の具体化
 - * 湾曲型正八面体Pt₇₃Ni₂₇/Cは、高活性と高耐久性を併せ持つ特徴を持つ。当該触媒の構造と特性をBL36XUビームラインXAFS等を用いて詳細に解析。

高活性と高耐久性を併せ持つ特性は、正八面体の8つの{111}ファセット面の凹湾曲形状、2～3.6%の格子圧縮歪み、高配位Pt、PtNi金属間化合物コア、PtとNiの対称的分布から生み出されていることが明らかになった。これにより、高活性、高耐久性を併せ持つ次世代燃料電池触媒の開発設計指針の基盤因子を具体化することができた。