

固体高分子形燃料電池に対する 2D/3D 顕微 XAFS イメージング計測

関澤央輝¹, 宇留賀朋哉^{1,2}, 唯美津木³, 岩澤康裕¹

¹電通大燃料電池セ, ²JASRI/SPRING-8, ³名大物質国際セ

SPRING-8 BL36XU は、NEDO 固体高分子形燃料電池 (PEFC) プロジェクトの一環として、PEFC 専用ビームラインとして建設された。BL36XU には、高い時間・空間分解能をもつ XAFS 法を中心とする放射光計測システム群が設置され、発電下 PEFC の電極触媒の反応過程および劣化過程をリアルタイムで非破壊その場観察し、それらのメカニズムを解明することを目指している[1]。PEFC セルは、燃料極、固体高分子膜、空気極を貼り合せて一体化した膜/電極接合体 (MEA)、ガス拡散層、流路板等が存在する多層複合体で、ガス・水分が混在する。発電下の PEFC 内部では電気化学反応が空間的に不均一に起こるため、反応・劣化のメカニズムの解明には PEFC 内部の電極触媒の存在量分布・化学状態分布およびそれらの挙動を明らかにすることが必要である。そこで、BL36XU では、測定対象・条件に対応した 2 次元/3 次元顕微 XAFS イメージング計測システム群を構築した。

希薄濃度触媒担持試料に対しては、KB ミラー集光した 100 nm ビームを利用した高速 2 次元走査型顕微 XAFS イメージング計測システムを構築している。XAFS と TEM/STEM-EDS 電子顕微鏡による同視野イメージング計測の実現を目的として、飽和水蒸気を含む大気圧 N₂ 下で TEM/STEM-EDS 測定が可能な SiN メンブレン試料セルの開発を行った。本複合計測により、現状の XAFS 空間分解能 (~100 nm) では観察できない燃料電池電極触媒ナノ粒子 (2~6 nm) の存在状態や構造を TEM/STEM-EDS で補完計測することが可能となった。これを用い、大気圧飽和水蒸気下で、劣化した MEA 切片のカソード Pt/C 触媒層に対する、ex-situ Pt ナノ粒子分布・酸化状態 XAFS イメージングと STEM/EDS の同視野イメージング測定に成功した[2]。カソード触媒層内には、数百 nm の微小な間隙 (ナノホール) 内に Pt²⁺ イオンが存在する領域、金属状 Pt ナノ粒子が存在する領域が観察され、これらに対する STEM/EDS 計測より、ナノホール領域のアイオノマー/Pt 存在比に依存しカーボン担体から Pt が酸化溶出あるいは Pt ナノ粒子が脱落することが分った。

また、発電下 PEFC の in-situ 3 次元顕微 XAFS イメージングを目的として、±80° の角度範囲で 2 次元透過 X 線像の計測が可能な CT 用 PEFC セルを開発し、in-situ 3 次元角度制限投影型 CT-XAFS 計測システムを構築した[3]。角度制限データに対しては補正法を開発し、3 次元再構成時計算時のアーティファクトの低減を図った。空間分解能は 1 μm 程度である。

現在、更なる 3 次元空間分解能の向上 (50-100 nm) を目指して、結像光学素子による拡大光学系を用いた in-situ 3 次元結像型 CT-XAFS 計測法の開発を進めている。

[1] O. Sekizawa, *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **430**, (2013) 12020.

[2] S. Takao, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, (2015) 2121-2126.

[3] 関澤, 松井ら, 日本化学会第 95 春季年会, 2H2-13, 2H2-14.