

実験課題番号：2006A0161

実験課題名：白金吸収端近傍での屈折コントラスト法による燃料電池内部の水及び触媒の  
その場観察

実験責任者所属機関及び氏名：キヤノン株式会社 先端融合研究所 向出 大平

使用ビームライン：BL20B2

#### 背景および目的

燃料電池は高発電効率かつ窒素酸化物などの有害物質排出のない環境にやさしい新エネルギー源として注目され研究開発が行われている。各種燃料電池の中で固体高分子型燃料電池はサイズが小さく反応温度が低温なために家庭用電源として実用化が進められている。固体高分子型燃料電池開発での大きな問題点の一つとして水素と酸素が反応した後に生成する水が液体として燃料電池内に凝集してしまうフラッディング現象がある。このように凝集してしまった水は触媒の触媒能を低下させ電池性能を低下させてしまう。このようなことから燃料電池内の水挙動に関するメカニズムの解明は非常に重要な課題の一つである。

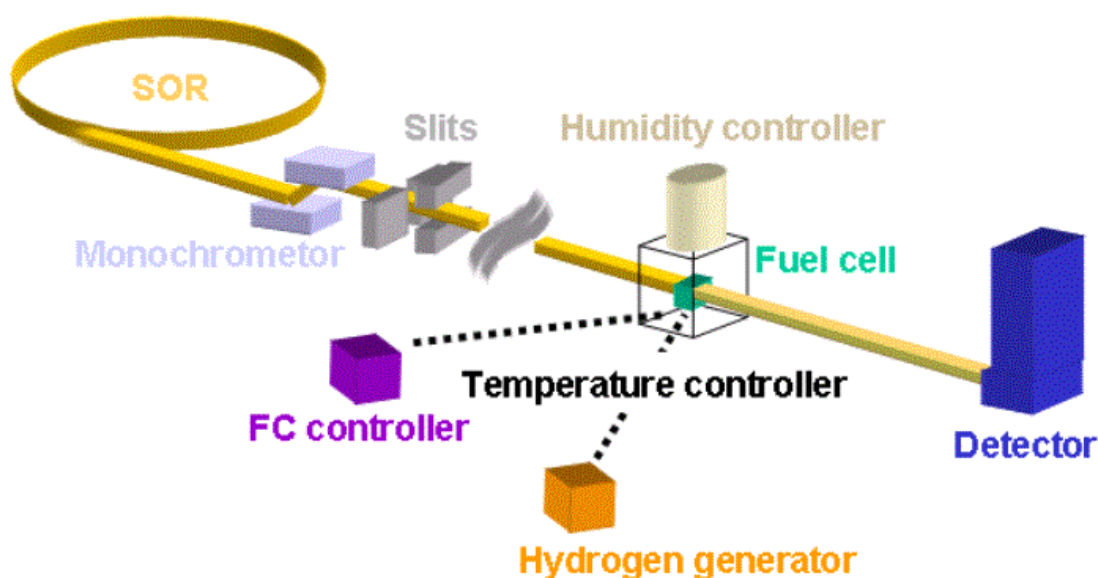
我々は2004B(2004B0911-RI-np)で、SPring-8での測定に最適化した燃料電池についてX線屈折コントラスト法によって駆動中の燃料電池内の電解質膜からカソード側およびアノード側のガス拡散層に染み出す水、ガス拡散層から放出された水蒸気の再凝集による水滴の可視化に成功した。またこれらの発生した水が燃料電池の劣化に伴い急速に気化することを確認した。この結果から2005A(2005A0271-NI-p)では、実際に開発を進めているタイプの燃料電池でこれら水挙動の可視化が可能になり、2005B(2005B0903)では湿度、温度といった外的な条件をコントロールした実験でこれら条件と水の挙動、そして電気的な特性の変化の相関を確認することができた。

燃料電池開発において燃料電池内で発生する水の挙動を把握するのと同様に重要な要因の一つは触媒の活性特性及びその劣化である。実際に燃料電池の構成が同じで触媒だけを変えた場合でも、電気的な特性は大きく変わることが知られている。特に駆動劣化に関しては、触媒だけではなく水の挙動との組み合わせた作用が大きく影響していることが考えられている。しかしながらこれらの現象を直接検出した例はなく、燃料電池開発において大きな問題となっている。つまり駆動中の燃料電池内の水挙動に対する触媒の状態変化を把握する分析技術開発が極めて重要である。

そこで今回は、触媒の局所構造が燃料電池の駆動によってどのように変化していくかということについて、その状況を水のイメージと同時に可視化する方法を開発することを目的とし検討を行った。

## 実験

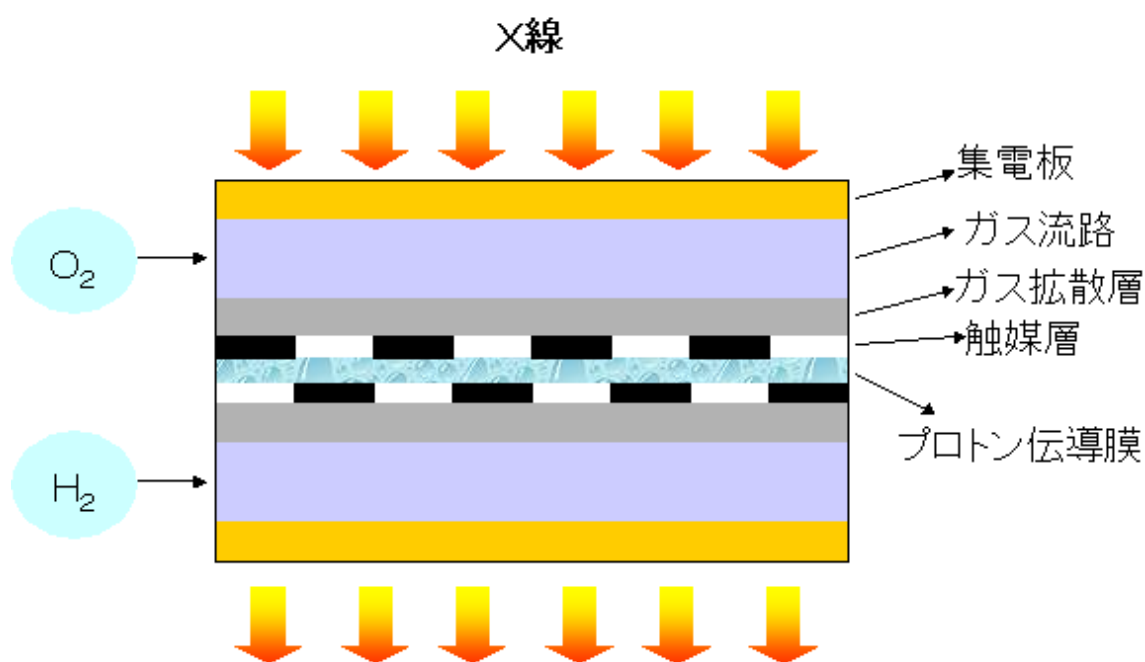
実験は BL20B2 にて行った。触媒の局所構造変化のイメージングを行うため、燃料電池駆動中に触媒として用いている白金の L 吸収端近傍で入射 X 線のエネルギーを固定もしくは変化させながら、その透過像を測定をした。つまり白金触媒部の X 線透過率変化から触媒の状態変化を 2 次元のイメージ情報として得ようと考えた。測定は BL20B2 で屈折コントラスト法として一般的に行われている実験配置で行った。実験配置の模式図を図 1 に示す。ベンディングマグネットからの X 線を <311> のモノクロメータによって単色化する。ビームサイズの成形は T1、T2 スリットで行い、およそ検出器の視野サイズに成形した。高調波のカットはモノクロメータのデチューンで行った。



【図 1】実験配置模式図

試料は 6 軸 (X, Y, Z, 回転 × 3) の試料固定用のステージ上に用意した固定用治具を用いて固定し、試料を透過した X 線は蛍光板と CCD カメラを組み合わせた 2 次元検出器により検出した。検出器は 1 画素が約  $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$  に相当し、ピクセルサイズは  $4000 \times 2624$  である。試料から検出器までの距離は約 40cm に設定した。今回測定した燃料電池の構成を図 2 に示す。図に示すように今回はアノード及びカソード触媒の変化を同時に観察するために白金触媒層をプロトン伝導

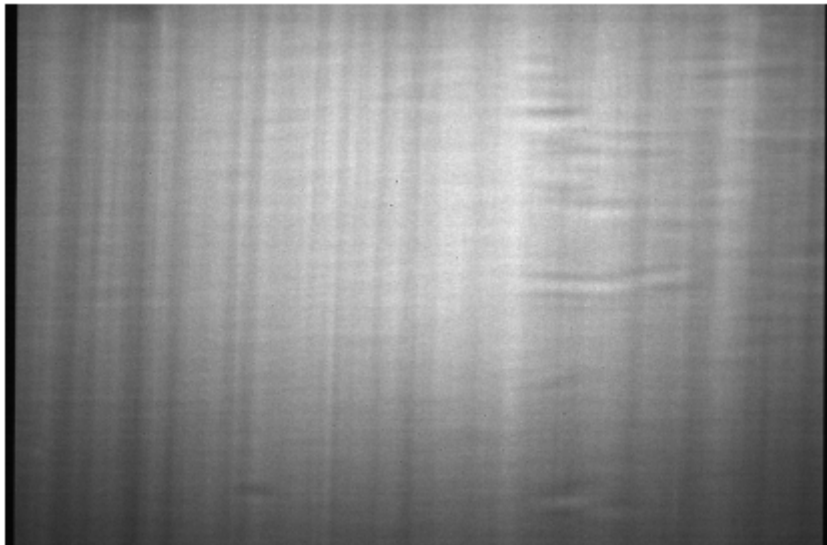
膜に縞構造を有した構造で形成した。燃料電池の駆動はアノード側に水素ガスを導入し酸素は空気中のものを取り込むことによって行う。測定は電池の駆動前の状態及び、定電圧駆動させながら入射 X 線エネルギーを 11.5 ~ 11.6keV の間を 1eV 間隔でスキャンした。それぞれのエネルギーにおいて露光時間 1 ~ 4 秒で像を測定した。電池以外の試料として、視野内のエネルギー校正用として厚さ 5  $\mu\text{m}$  の白金箔、標準試料としてプロトン伝導膜上に白金、酸化白金を縞状に形成したものについても同様の測定を行った。 $I_0$  は試料がない状態でエネルギーをスキャンをしたダイレクトビームのデータを上流でのイオンチェンバーの値を用いて補正し、計算に用いた。



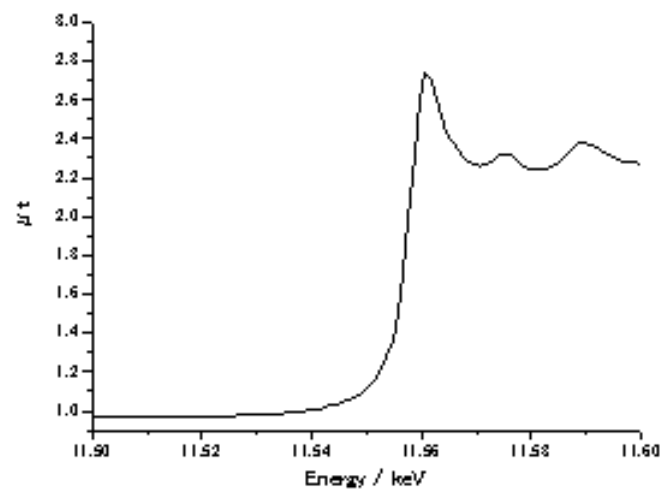
【図 2】燃料電池断面模式図

## 結果

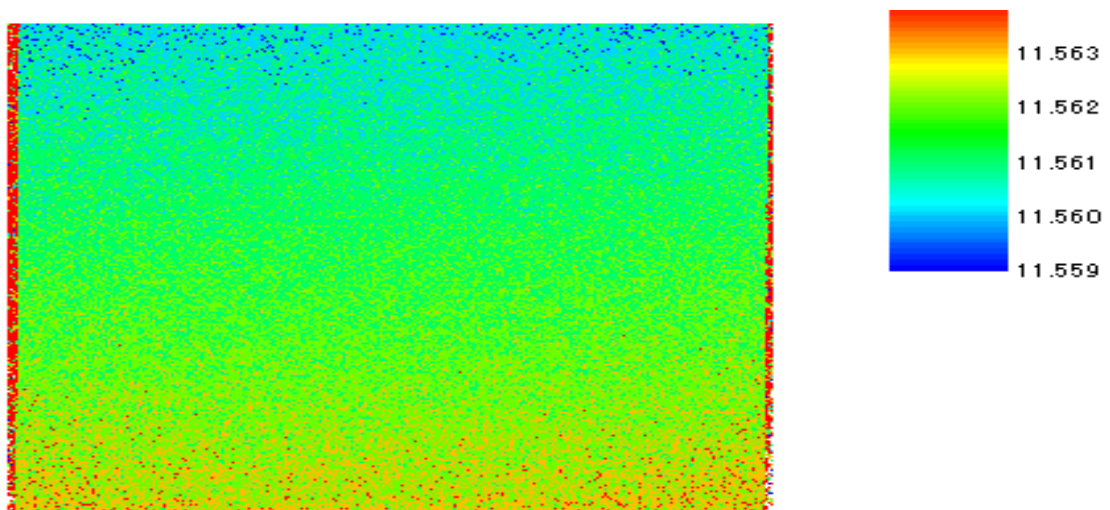
図 3 に 11.5keV で測定した白金箔のイメージを示す。このような像を 11.5 ~ 11.6keV でそれぞれ測定し、バックグラウンドなどの補正を行った後に各エネルギーでの白金領域の透過強度を積算し、このデータとダイレクトビームのデータからスペクトルに変換したものを図 4 に示す。このスペクトルは白金の L 吸収端での XANES スペクトルである。更に検出像の各ピクセルにおいて XANES スペクトルを計算し、White Line のピークトップエネルギー値を抽出し画像化したものを図 5 に示す。この図からわかるように、試料への入射 X 線は縦方向にエネルギー分布があり、その分布幅はおよそ 3eV であることがわかった。またこれらのエネルギー分布は測定試料のデータ解析のエネルギー補正データとして用いた。



【図3】白金箔（24mm×15mm）の透過像（11.5keVで測定）

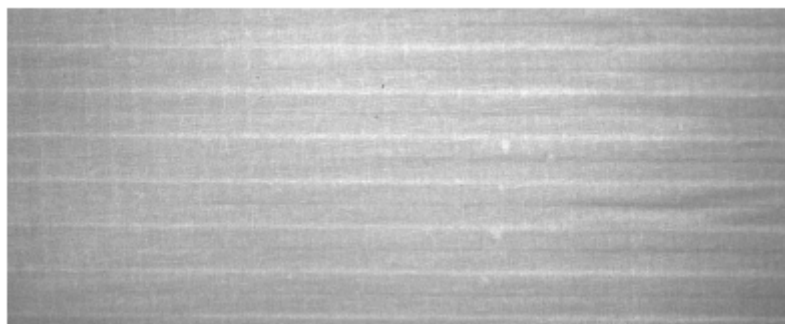


【図4】図3の白金部分から得たPt-LのXANESスペクトル

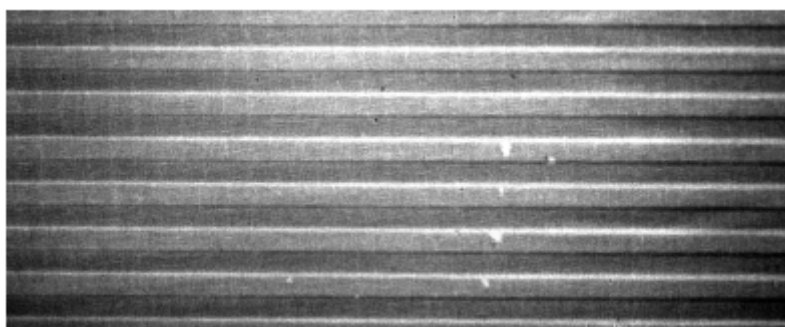


【図5】White line ピークトップエネルギー値の分布

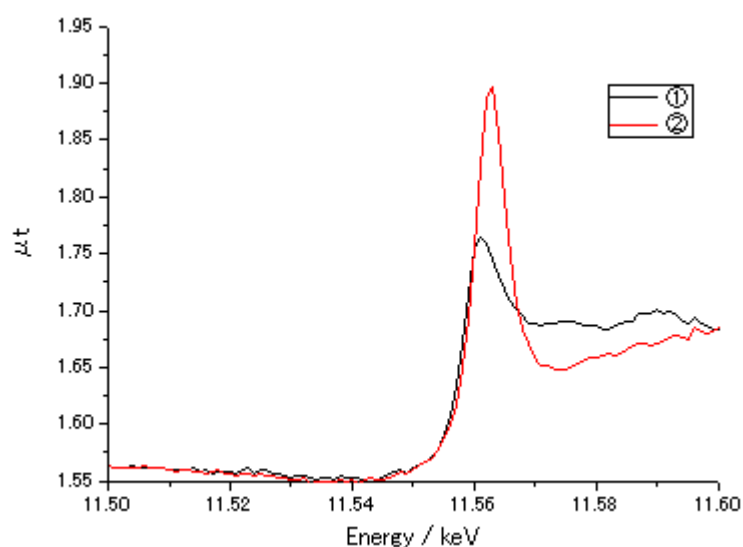
測定例の一つとして、プロトン伝導膜上に 500  $\mu\text{m}$  ピッチのストライプ状に形成した、白金、酸化白金の構造体のデータを示す。図 6 に 11.5keV での測定イメージを示す。11.5keV での吸収像は吸収端エネルギーから十分離れているため試料の局所構造依存性が無視できる。そのため、白金、酸化白金の部分でのコントラスト差がない像として観察される。しかしながら White Line のピークトップエネルギーで測定されたイメージは白金、酸化白金の局所構造の差がコントラストの差として十分に確認することが出来る(図 7)。白金、酸化白金各領域で抽出した XANES スペクトルを図 8 に示す。更にこの状態で水素によって酸化白金を還元し白金化した時の像を図 9 に示す。図からわかるように酸化白金の白金化がスペクトル的に十分確認できることを確認した。



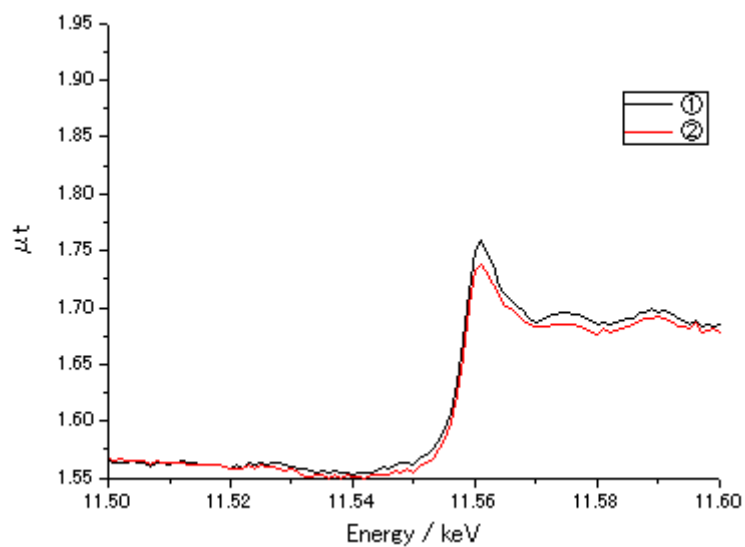
【図 6】 11.5keV での測定イメージ



【図 7】 White Line のピークトップエネルギーでの測定イメージ



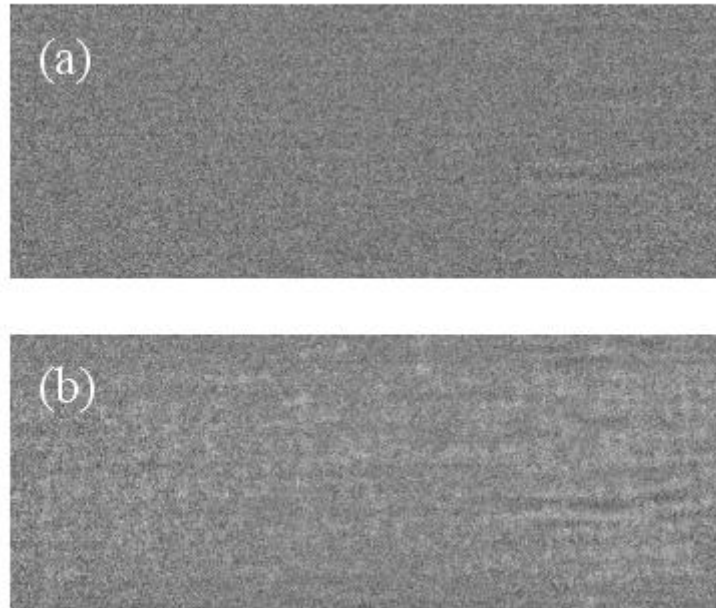
【図 8】標準試料の XANES スペクトル（①：白金、②：酸化白金）



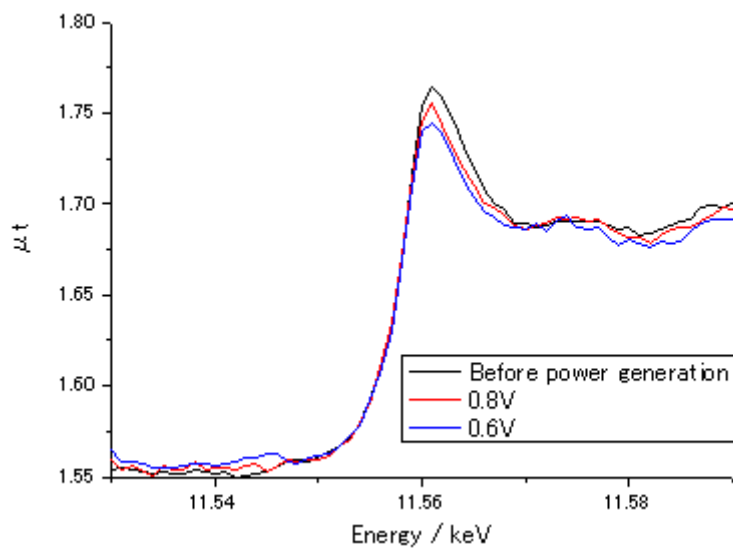
【図 9】標準試料の XANES スペクトル（水素還元後）

燃料電池のその場観察で得たデータにおける水量解析は、局所構造変化の影響を受けない吸収端エネルギーから十分に離れたエネルギー領域のデータからピクセルごとに発生水の情報を抽出し、その情報を局所構造変化の影響を受けるエネルギー領域に外挿することによって行った。また生データからこの水量変化をバックグラウンドとして処理し XANES スペクトルを抽出した。図 10 に駆動による水分分布像を示す。図 10 ( a ) は駆動前の水が発生していない状態の像であり、図 10 ( b ) はその後駆動させて、幾つかの定電圧駆動条件駆動後に 0.6V で駆動している状態での水分分布を示している。図からもわかるように

駆動による水の分布を明確にすることが出来た。図 1 1 にカソード触媒の一部から抽出した各駆動条件下での XANES スペクトルを示す。図からもわかるように駆動電圧を低くしていくと White Line 強度の低下を確認することが出来た。この変化は触媒の D バンドにおける空孔状態の変化を反映していると考えられる。現在、解析ソフトウェアの改良を含めてより詳細な情報を得るために解析を続けている。



【図 1 0】 駆動前 ( a ) と 0.6V 駆動中 ( b ) の水分布像



【図 1 1】 各駆動条件におけるカソード触媒の XANES スペクトル

## まとめ

今回、白金吸収端エネルギー近傍での X 線イメージングにより駆動中燃料電池における水分分布の可視化および触媒の局所構造変化の検出を確認することが出来た。今回の測定を通していくつかの改善点も明らかになり、今後より改善した状態で、様々な条件での燃料電池の測定に移行していきたいと考えている。