

# 固体高分子形燃料電池における電極接合体内部における白金触媒の分布・化学状態の観察

才田隆広

分子科学研究所 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺字西郷中38

唯 美津木

分子科学研究所 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺字西郷中38

## 要旨

固体高分子形燃料電池の電極触媒が発電時にどのような化学的な状態であるかを明らかにするために時間分解 XAFS 法および空間分解 (2次元もしくは3次元) XAFS 法を行った。その解析結果から得られた知見について概説する。In-situ 時間分解 XAFS 法では、Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒と Pt/C 触媒での酸化還元能に着目し、電極触媒の表面酸化層の形成・還元速度を見積もった。その結果、Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒が Pt/C 触媒よりも高耐久性を示す要因の1つを見出した。In-situ 2次元空間分解 XAFS 法では、燃料電池内における Pt/C 触媒の酸化数の空間的分布を観察し、反応ガス流路の溝と土手部分では触媒粒子の酸化数が異なる事、および反応ガス流入口および排出口付近でも触媒粒子の酸化数が異なる事を見出した。3次元空間分解 XAFS 法では、膜電極接合体を構成する触媒層の劣化を3次元的に観察し、任意の箇所における XANES スペクトルを得る事に成功した。これらの手法を効果的に用いることで、これまでブラックボックスであった燃料電池発電時における電極触媒の様子を明らかにできる可能性がある。

## 1. はじめに

近年、持続可能な社会への構築にむけて、低環境負荷な発電システムおよび蓄電システムが注目を集めている。その中でも固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC) は、作動温度が100°C以下と比較的低温であるため小型化や軽量化が可能であり、システム起動に必要な時間が短いことから移動用電源や家庭用発電機として応用が期待されている。実際に、PEMFCは、2009年から家庭用発電機として市販化されており、2015年に燃料電池自動車を開国内市場に導入すると2011年1月13日に自動車3社を含む民間13社による共同声明が出された。このような現状に触れると燃料電池は、既に科学的にも技術的にも飽和している発電デバイスのように感じられる。確かに、標準品と呼ばれる電極触媒や固体高分子膜などが存在し、既に市販化が成されているため大量生産が可能である事も事実である。しかしながら、PEMFCが一般消費者の手に届くまでには、解決しなければならない課題が山積しており、そこには科学的に興味深い現象が隠れている。本稿では、PEMFCの最も重要な構成部品である膜電極接合体 (Membrane Electrodes Assembly; MEA) 中の白金触媒に着目し、放射光を使用することで新たに見えてきた現象について取り上げる。

## 2. 固体高分子形燃料電池 (PEMFC)

固体高分子形燃料電池 (PEMFC) は、単セルと呼ばれる最も単純な構造においても外側からエンドプレート、絶縁体、集電体、セパレータ、ガス拡散層、触媒層、固体高分子膜と多くの構成部品から構成される (Fig. 1)。発電時には、アノード側に燃料として水素を供給し酸化反応によりプロトンと電子を得て、カソード側に酸化剤として空気 (酸素) を供給し還元反応により水を生成する。この際の反応式を下記に示す。

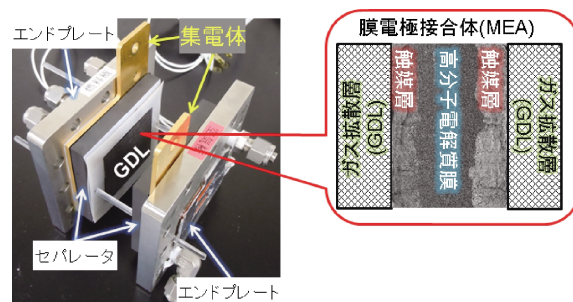
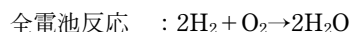
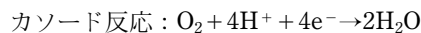
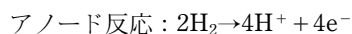


Fig. 1 (Color online) The main constructional elements of the single cell of PEMFC.

上記の反応式が示すように一般に反応場として、反応ガスの拡散経路、プロトンおよび電子の伝導経路を有する三相界面が挙げられ、反応ガスが到達できない場合およびプロトン導電性や電子伝導性が極めて低い場合には、電極反応が生じない。したがって、PEMFCの発電性能は、触媒層内に存在する三相界面の量に依存する。MEA内でのプロトン伝導性は、高分子膜の含水率に依存しており、PEMFC作動時には湿潤状態を保つ為に反応ガスは、加湿された状態で供給される。しかしながら、カソードでは電極触媒周辺で水分量が過剰になると、電極触媒表面に反応ガスが供給されないフラッドイングと呼ばれる状態に陥ることがある。また、両電極上での反応が触媒反応であるため三相界面の量に関わらず、電極触媒自身の触媒能も発電性能に大きく影響を与える。長時間の発電を行うと徐々に発電性能が低下し、触媒粒子を試験後に観察すると粒径が試験前と比べて増大していることが報告されている<sup>1,2)</sup>。つまり PEMFC の発電特性には、反応ガスや生成水などの物質拡散、プロトン伝導度および電子伝導度だけでなく電極触媒の状態が大きく関連している。これら4つの要因は、基本的に電気化学測定から得られた結果および発電後に単セルを分解し観察した結果から総合的に判断されている。しかしながら、一般的に単セルを用いた電気化学測定では、電極全体の情報を示し、特別な集電方法を用いない限りは、局所的な情報を得る事が出来ない。

### 3. 発電時における単セル内で起こる化学的現象の解明

近年、発電時における単セル内の状況を正確に理解する為に PEMFC の可視化に関する研究が報告されている<sup>3-6)</sup>。可視化の方法として、生成水の挙動に対しては X線や中性子線<sup>3,4)</sup>、カソードでの酸素分圧変化に対しては酸素感応性色素<sup>5)</sup>、電解質膜内の水分分布に対しては磁気共鳴イメージング<sup>6)</sup>が報告されている。これらの報告は、発電時における単セル内での現象を捉えているため、PEMFCを理解するうえで非常に重要な知見である。しかしながら、現状では発電時における単セル内での電極触媒の状態に関する情報は、依然として電気化学測定に頼らざるを得ない。そこで我々は、電極触媒の状態を明らかにするために燃料電池作動条件下においても測定が可能である XAFS 法に着目し、2006年に単セルを用いてカソード触媒である白金担持炭素 (Pt/C) の in-situ XAFS 測定を行い、印加電圧を変化させた際の Pt/C 触媒中の Pt ナノ粒子の構造変化を明らかにしている<sup>7)</sup>。この結果から放射光を利用した XAFS 法は、単セル内部の Pt 系触媒の局所配位構造や酸化数などを in-situ で測定する事が可能であるため、発電時における Pt 系触媒の状態を理解するための非常に強力な測定手法の1つである事を示した。現在、我々は in-situ XAFS 法を更に PEMFC に適用させ、

PEMFC における新たな知見を得る事を目指している。具体的には、Pt 系触媒の酸化還元挙動を in-situ 時間分解 XAFS 法、発電時における 2 次元的な Pt 触媒の酸化還元挙動を in-situ 空間分解顕微 XAFS 法、触媒層の劣化挙動を明らかにするために X 線ラミノグラフィ法をそれぞれ適用し、単セル内部で起こる現象について検討を行っている。本稿では、上記 3 つの XAFS 手法について、各測定手法および得られた結果について述べる。

### 4. 本稿で頻繁に使われる PEMFC に関する用語

燃料電池に馴染みの少ない方には、イメージの掴み難い用語が少なからず本稿には存在する事が予想されるため、各測定手法の紹介に入る前に、使用頻度の高い用語を纏める。

- ✓電極触媒：アノード反応やカソード反応に必要な触媒。本稿ではアノード触媒として Pd/C を使用し、カソード触媒として Pt/C や Pt<sub>3</sub>Co/C を使用している。但し、カソード触媒の XAFS 測定を行う際にアノード側からの妨害を避けるためにアノード触媒として Pd/C を使用している。通常は、Pt/C や PtRu/C がアノード触媒として利用されている。
- ✓触媒層：電極触媒がランダムに積み重なって形成されている。
- ✓高分子電解質膜：プロトンをアノード極からカソード極に伝達するための絶縁性のプロトン交換膜であり、本稿では全て市販品の Nafion NR212膜を使用している。
- ✓膜電極接合体 (Membrane Electrodes Assembly; MEA)：高分子電解質膜を挟み込むように触媒層が接合されている。燃料電池の電極反応に直接関与する重要な構成部材。
- ✓ガス拡散層 (Gas Diffusion Layer; GDL)：触媒層に直接しており、触媒層への反応ガスの供給経路および触媒層からの生成水の排水経路、触媒層からセパレータへの電子伝導経路として機能する。一般にカーボンクロスやカーボンペーパーが用いられる。
- ✓ガス流路：セパレータの内側 (GDLと接する面) に加湿した反応ガスを流通させる為に掘られた溝。本稿では、この溝部分を channel, 土手 (畝) 部分を rib と表記している。
- ✓電流密度：燃料電池発電時に取り出す電流を電極幾何面積で規格化した値。負荷の大きさを表す単位として扱っている。

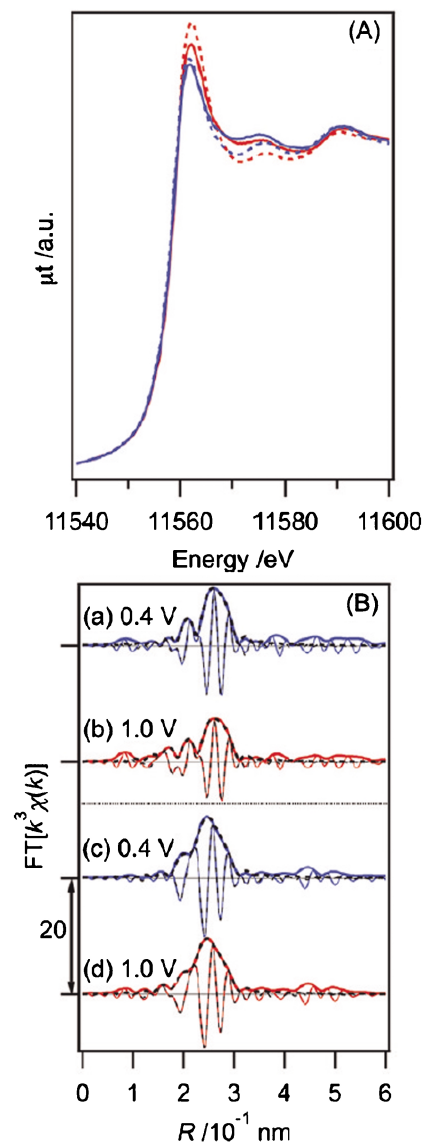
### 5. 時間分解 XAFS 法 (実働条件下における触媒評価)<sup>8)</sup>

燃料として水素を酸化剤として空気 (酸素) を供給した場合、酸素還元反応が遅いためカソード過電圧の方がア

ノード過電圧よりも大きい<sup>9)</sup>。また、カソード電圧は、負荷が無い場合には1.0 V 付近と高く、負荷を与えた場合には、0.6 V 程度にまで下がる。このカソード電圧の上昇と下降の繰り返しにより触媒粒子の溶解、凝集、担体からの脱落などが起こり、電池性能が低下していく。このため反応過電圧の低下および触媒劣化の抑制の観点から、カソード触媒反応および触媒劣化機構の解明が望まれている。我々は、100 ms の連続時間分解 XAFS 測定が可能である SPring-8 BL40XU を利用し、単セル中におけるカソード触媒粒子の局所構造変化を観察することで、カソード極での触媒反応および劣化機構の解明に繋がると考え実施した。測定対象として市販の Pt/C 触媒と Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒を採用し、in-situ 時間分解 XAFS 測定により得た結果から、触媒粒子の見掛け速度定数を見積もる事を目的とした。また、in-situ 測定時の PEMFC の作動条件は、電極触媒が有する酸化還元能を評価する為にカソードに窒素を流通させ、還元状態と酸化状態に対応する0.4 V と1.0 V の電圧ステップを採用した。また、ステップ幅は、電流が完全に落ち着く90 s とした。実際の PEMFC とは異なりカソードに窒素を流通させた理由として、電極触媒自身の安定性を評価する為に強制的に酸化還元を行い、その酸化還元速度から電極触媒の安定性を見積もる事を先ず優先させたのである。一般的な Pt/C 触媒 (TEC10E50E, TKK Co. Ltd.)、だけでなく Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒 (TEC36E52E, TKK Co. Ltd.) も用いたのは、Co の添加により Pt 粒子の耐久性が向上する事が知られているからである<sup>10)</sup>。また、Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒の Pt<sub>3</sub>Co 粒子の構造解析に関する報告が多数あり<sup>11)</sup>、触媒の素性が既知である事も比較触媒として採用した理由の1つである。

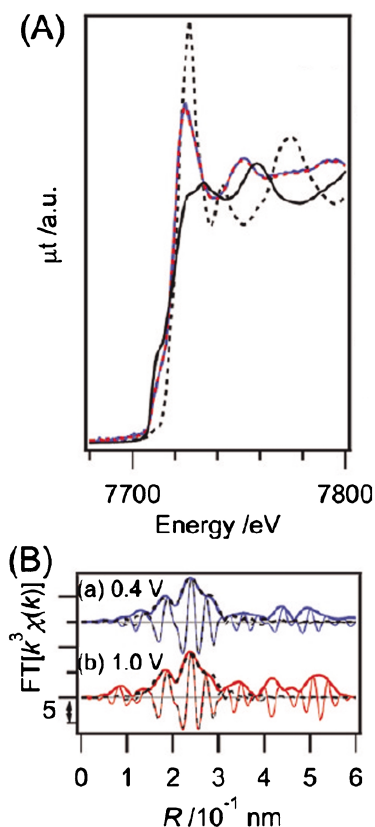
In-situ 時間分解 XAFS 測定には、単セルの中心部分に X 線が透過するようにエンドプレートおよび集電体に穴をあけ、セパレータを X 線が透過可能な厚さとなるまで削った単セルを使用した。また、in-situ 時間分解測定は、流路の channel の部分にて行った。第2金属種である Co の変化も透過法にて観察を行うため、カソード触媒量は、通常よりも多い 6 mg cm<sup>-2</sup> の MEA を使用した。通常より非常に多い触媒担持量であるため、観察される電極触媒の反応には、物質拡散と電子拡散に関する抵抗成分が含まれる。しかしながら、基本的に触媒粒子上で起こる触媒反応自体が変化せずに、物質拡散抵抗や電子拡散抵抗などにより、緩やかに構造変化が観察されると予想できる。その結果として、構造が変遷する過程を判別し易くなる事を考慮すると、通常の6倍以上となる高担持量の触媒層を用いた測定が、現状では利点に繋がると判断した。

基本的な構造情報を得る為に SPring-8 BL01B1 にて Pt/C 触媒および Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒の電圧ステップに対する構造変化について調査した。0.4 V → 1.0 V → 0.4 V の電圧ステップを行いながら、Pt L<sub>III</sub> 端周辺のエネルギーにて in-situ XAFS 測定を行うと Pt 粒子および Pt<sub>3</sub>Co 粒子は、0.4



**Fig. 2** (Color online) In situ Pt-L<sub>III</sub> edge XAFS spectra at 0.4 and 1.0 V for the Pt/C and Pt<sub>3</sub>Co/C MEAs (60 s × 3 scan). (A) Pt L<sub>III</sub>-edge XANES spectra: blue dashed line, Pt/C at 0.4 V; red dashed line, Pt/C at 1.0 V; blue solid line, Pt<sub>3</sub>Co/C at 0.4 V; and red solid line, Pt<sub>3</sub>Co/C at 1.0 V. (B) their Fourier transforms (Pt/C:  $k=30\text{--}140\text{ nm}^{-1}$ , Pt<sub>3</sub>Co/C:  $k=30\text{--}130\text{ nm}^{-1}$ ): solid line, experimental data; and dashed line, fitted data. (a) Pt/C at 0.4 V, (b) Pt/C at 1.0 V, (c) Pt<sub>3</sub>Co/C at 0.4 V, and (d) Pt<sub>3</sub>Co/C at 1.0 V.

V では還元しており、1.0 V では酸化している事が示唆された。加えて0.4 V → 1.0 V では Pt-Pt 結合の開裂と同時に Pt-O 結合が形成し、1.0 V → 0.4 V では Pt-O 結合の開裂と同時に Pt-Pt 結合の再形成が行われている事を EXAFS 解析から見出した (Fig. 2)。この電圧ステップ時の Co に関する構造変化を観察する為に、Co K 端周辺での in-situ XAFS 測定も併せて行った (Fig. 3)。Co K 端 XANES スペクトルから Co 原子は、Co<sup>0</sup> よりも酸化数が高く CoO よりも酸化数が低い事が読み取れる。また、Pt



**Fig. 3** (Color online) In situ Co *K*-edge XAFS at 0.4 and 1.0 V for the Pt<sub>3</sub>Co/C catalyst (60 s×4 scan). (A) Co *K*-edge XANES spectra: black solid line, Co foil; black dashed line, CoO; blue solid line, Pt<sub>3</sub>Co/C at 0.4 V; and red dashed line, Pt<sub>3</sub>Co/C at 1.0 V. (B) their Fourier transforms at  $k=30\text{--}120\text{ nm}^{-1}$ : solid line, experimental data; dashed line, fitted data; (a) Pt<sub>3</sub>Co/C at 0.4 V and (b) Pt<sub>3</sub>Co/C at 1.0 V.

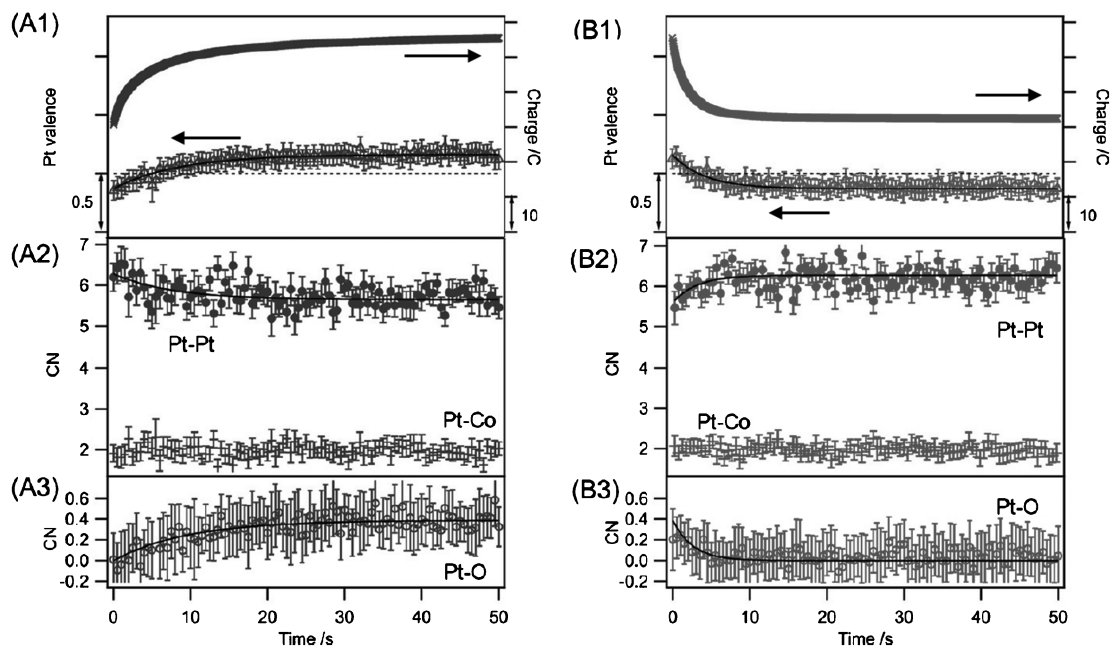
$L_{III}$  端とは異なり、電圧を変化させても XANES スペクトルに変化が観察されなかった。EXAFS 解析からも、Pt-Co 結合および Co-Co 結合が、電圧変化に依存しないことが示された。既に Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒の Pt<sub>3</sub>Co 粒子は、粒子表面に Pt リッチ層を有する Pt<sub>3</sub>Co 合金コア/Pt シェル構造である事が報告されており<sup>11)</sup>、実際に in-situ 測定後の Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒の STEM-EDS 測定を行うと Pt<sub>3</sub>Co 粒子が Pt リッチな表面層を有している事も確認された。したがって、上記の結果は、Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒が、Pt<sub>3</sub>Co 合金コア/Pt シェル構造を有していることに起因すると結論付けた。

Pt<sub>3</sub>Co 粒子では Pt シェル層の最表面にて酸化還元反応が生じていると予想されるため、Pt  $L_{III}$  端のエネルギーに絞って、in-situ 時間分解 XAFS 測定を行った。また、XAFS 測定時間を電圧ステップ前 10 s かつ電圧ステップ後 50 s の計 60 s とし、時間分解能を 100 ms もしくは 500 ms として in-situ 時間分解 XAFS 測定を実施した。In-situ 時間分解 XAFS 測定により得られた結果を Fig. 4 に示す。電圧を 0.4 V から 1.0 V に変化させると、ホワイトライン高さは、電荷変化と同様に時間に対して指数関数的な

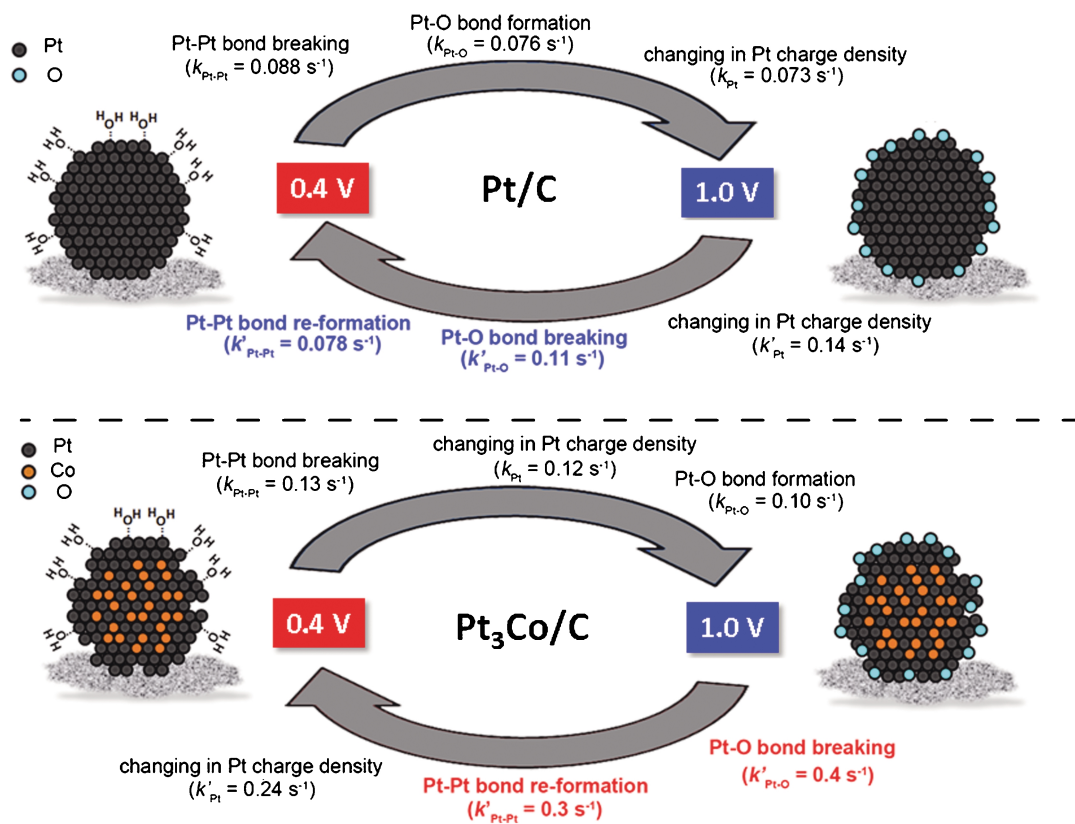
弧を描いて増加している。変化量が少ないが Pt-O 配位数も同様の傾向を示している。また、Pt-Pt 配位数は、変化量が僅かであるが電荷量の増加に伴い減少する傾向にある。対して、Pt-Co 結合の配位数は、殆ど変化せずに一定であった。次に電圧を 1.0 V から 0.4 V に変化させると、電荷、ホワイトライン高さおよび Pt-O 配位数は、減少し、Pt-Pt 配位数が増加した。基本的には 0.4 V→1.0 V→0.4 V の電圧ステップでは、可逆的に酸化還元反応が起こっていると考えられる。Fig. 4 に示す各曲線を exponential 曲線にてフッティングを行い構造的変化に関する見掛け上の速度定数を見積ると、ダウンステップ時 (1.0 V→0.4 V) の方が、速度定数が大きい事を見出した。さらに、これらの値は、Pt-Pt 結合の解離/形成および Pt-O 結合の形成/解離の全ての過程において Pt/C 触媒よりも速い (Fig. 5)。つまり、Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒は、Pt/C 触媒よりも酸化還元に対する反応応答性が速い事を意味している。言い換えると、発電時に触媒劣化の要因となりうる酸化物層が触媒粒子表面に形成されても Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒では電池電圧の低下とともに還元され易い。対して Pt/C 触媒では、表面酸化物層が電圧低下時においても還元されず不可逆な酸化物層を形成する可能性が高い<sup>12)</sup>。この表面酸化層を還元する反応速度の違いが、Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒と Pt/C 触媒の触媒耐久性の違いとして表れていると考えられる。In-situ 時間分解 XAFS 法を用いて Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒と Pt/C 触媒の本質的な酸化還元能を評価した。得られた結果から、Pt<sub>3</sub>Co/C 触媒と Pt/C 触媒の耐久性が異なる要因の 1 つを明らかにした。

前述のとおり (第 2 項を参照)、多くの構成部材から成り立っている PEFMC では、単セル内部での反応ガスや生成水を直接観察することが難しい。しかしながら、反応ガスや生成水の挙動が電池性能に影響を及ぼすため、発電時においてセル内部で生じている物質拡散挙動に対する様々な可視化技術の開発が進んでいる<sup>3-5)</sup>。具体的な観察手法として、発電時における単セル内部の酸素分圧分布は、酸素感応性色素を流路に吹き付ける事により観察し、生成水の挙動は X-ray computed tomography 法により観察されている事が多い。その結果として、高負荷状態では、ガス流入口付近の酸素分圧に比べ排出口付近の酸素分圧が低い事が観察されており、また、rib 部分にて生成した水が channel 壁面に吹き出し、より大きな水滴を形成する事も観察されている。これらの方法により発電時におけるセル内部での物質拡散挙動が明らかにされてきているが、未だに電極触媒に関する直接的な空間情報を含んでいない。そこで、発電時における Pt/C 触媒の Pt 粒子の酸化状態分布を可視化する事を目的とし、SPring-8 BL39XU にてマイクロビームを走査させる事で得たマッピング図の画像解析を行った。

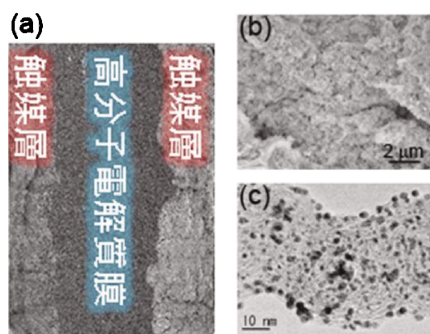
ガス流路出入り口付近に X 線が透過するようにエンド



**Fig. 4** Time profiles of (1) electric charge and Pt valence on an equivalent scale, (2) CNs of Pt-Pt and Pt-Co bonds and (3) CN of Pt-O bonds for the voltage-cycling processes on  $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ . (A)  $0.4\text{ V} \rightarrow 1.0\text{ V}$  and (B)  $1.0\text{ V} \rightarrow 0.4\text{ V}$ .  $k = 30\text{--}130\text{ nm}^{-1}$ ;  $R = 0.10\text{--}0.31\text{ nm}$ .  $\times$ : electrical charge in the cell,  $\Delta$ : Pt valence,  $\bullet$ : Pt-Pt,  $+$ : Pt-Co, and  $\circ$ : Pt-O. Dashed lines in (A1) and (B1) correspond to be the valence state of Pt foil. The intervals on the right and left axes in (1) were scaled to be identical (in coulombs).



**Fig. 5** (Color online) Proposed structural kinetics of the surface events on the  $\text{Pt}/\text{C}$  and  $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$  cathode catalysts for the voltage cycling processes at 353 K. Each voltage-cycling process can be regarded to be reversible.

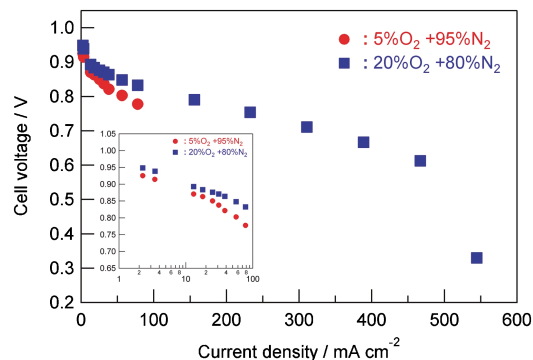


**Fig. 6** (Color online) SEM images of membrane electrode assembly (a) and the morphology of catalyst layer (b). TEM image of electrocatalyst (c).

プレートおよび集電体に穴をあけ、セパレータをX線が透過可能な厚さとなるまで削った空間分解用単セルを使用した。セパレータのガス流路として、幅が1 mm、深さが1 mmのサーペンタイン型を用いた。測定対象として、電極面積が $5 \times 5 \text{ cm}^2$ であり、触媒量塗布量が $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ のMEAを採用した。また、カソード触媒として50 wt% Pt/C (TEC10E50E, TKK Co. Ltd.), アノード触媒として50 wt% Pd/C (TECPd(ONLY)E50E, TKK Co. Ltd.)を使用した。2次元マッピングには、SPring-8 BL39XUにて供給されるナノ集光ビームを $1.8 \mu\text{m}$  (h)  $\times$   $0.4 \mu\text{m}$  (v)までデフォーカスして使用した。走査範囲を $500 \mu\text{m}$  (h)  $\times$   $250 \mu\text{m}$  (v)とし、ステージの送り幅を $2.5 \mu\text{m}$  (h)  $\times$   $2.5 \mu\text{m}$  (v)とした。

**Fig. 6**に示すMEAの断面を撮影したSEM像から、触媒層には反応ガスや生成水の拡散時に利用される数 $\mu\text{m}$ サイズのクラックの存在が確認できる。このクラックが、触媒層内における物質拡散の大動脈として機能するのであれば、クラック周辺でのPt/C触媒の挙動と離れた場所での挙動が異なる可能性が考えられる。したがって今回は、 $1 \mu\text{m}$ 程度のマイクロビームを使用し、単セル内における $\mu\text{m}$ オーダーの構造不均一性に着目した。

2次元空間分解顕微XAFS測定では、Pt/C触媒における2次元的な酸化状態の変化を観察する事を目的としたため、得られたマッピング画像をPt粒子の分布と酸化状態分布に変更する必要がある。理想的にはPt  $L_{III}$  端のXANESスペクトルを求めるに十分なエネルギー点数にて測定を行うべきだが、全てのエネルギーにてマッピング画像を得るには相応の時間が必要である。一方で、測定時間が長期化すると電極触媒の劣化が進行し、測定開始時と終了時で触媒層の状態が大きく異なる可能性がある。このため、マッピングに必要な時間、走査範囲および単セルの発電状況を考慮し、I吸収端前 (11.527 keV), IIピークトップ (11.570 keV) およびIII等吸収点 (11.600 keV) の3点にて測定を行った。Pt/C触媒の分布は、等吸収点と吸収端前の強度の差分値 (III-I) から見積もり、酸化状



**Fig. 7** (Color online) I-V curve under various oxygen partial-pressure conditions. Circle (red): 5% O<sub>2</sub> + 95% N<sub>2</sub>, Square (blue): 20% O<sub>2</sub> + 80% N<sub>2</sub>.

態は、ピークトップと吸収端前の強度の差分値を等吸収点と吸収端前の強度の差分値で割った値 ((II-I)/(III-I))とした。簡易的な方法にてPt/C触媒の分布と酸化状態を見積もっているため、得られた値自体を議論することが出来ない。このため、運転状況に対するPt/C触媒の分布と酸化状態の挙動についてのみ議論を行った。

Pt/C触媒の酸化数変化と酸素分圧の変化を観察するために、供給するカソードガスとして5% O<sub>2</sub> + 95% N<sub>2</sub>および20% O<sub>2</sub> + 80% N<sub>2</sub>の2種類の反応ガスを使用した。この時の発電特性 (I-V 曲線) を**Fig. 7**に示す。I-V曲線から $10 \text{ mA cm}^{-2}$ 以下の低電流密度領域では、酸素濃度による影響が少なく、 $10 \text{ mA cm}^{-2}$ 以上で徐々に酸素濃度の違いが観察された。反応ガス中の酸素濃度が5%かつ $80 \text{ mA cm}^{-2}$ 以上の運転条件下では、酸素不足となり安定に発電が行えなかった。そこで、マッピングを行う際に単セルに与える負荷の大きさを①  $0 \text{ mA cm}^{-2} = \text{OCV}$ , ②  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , ③  $80 \text{ mA cm}^{-2}$ の3種類とした。In-situ測定条件としては、①→②→③の順番で単セルに負荷をかけ、各負荷においてIからIIIのエネルギーにてマッピングを行った。

まず、発電を行わずに流路出入り口付近でマッピングを行った結果を**Fig. 8**に示す。吸収端前の画像では、ribとchannelが、吸収係数の違いにより明確に判別できる。channel部分に水平方向に伸びる直線が観察され、この直線が何に起因するか不明である。しかし、channel部分でしか観察されないことから、現段階ではchannelに存在した水滴をX線ビームがスイープしている跡でないと考えており、ノイズの1つとして扱っている。視野内でのPt/C触媒量に着目すると、MEAの位置に依らず、多少の量的分布が存在する事が示された。しかしながら、透過法にて測定している事、量的分布が存在する箇所の強度比が小さい事およびPt/C触媒がランダムに積層され触媒層を形成している事を考慮するとMEAにおけるPt/C触媒の面内分布は、ほぼ一定であると考えられる。また、この時のPt/C触媒の酸化数の2次元空間分布図からクラック

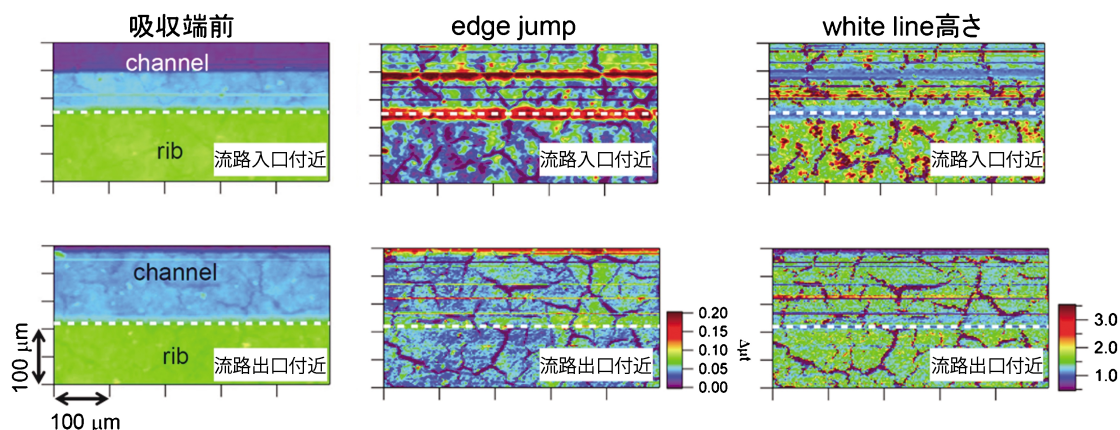


Fig. 8 (Color online) Mapping images at before edge (11.527 keV), edge jump ( $\mu t$  at 11.600 keV -  $\mu t$  at 11.527 keV) and white line height [ $(\mu t$  at 11.570 keV -  $\mu t$  at 11.527 keV) / ( $\mu t$  at 11.600 keV -  $\mu t$  at 11.527 keV)] under N<sub>2</sub> flow conditions.

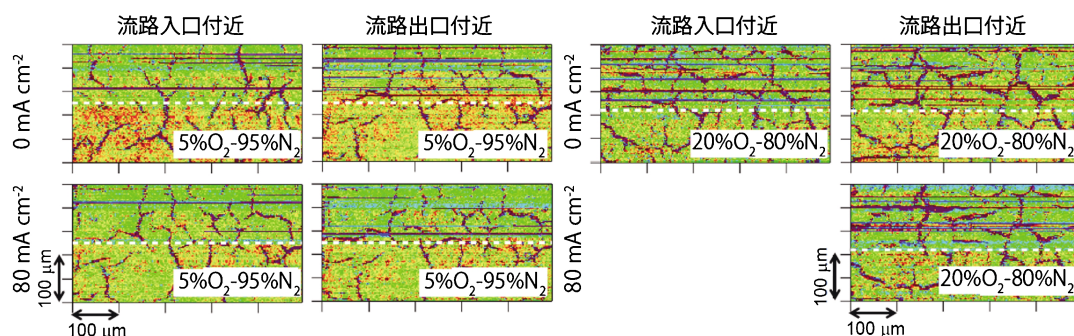


Fig. 9 (Color online) Mapping images of white line height [ $(\mu t$  at 11.570 keV -  $\mu t$  at 11.527 keV) / ( $\mu t$  at 11.600 keV -  $\mu t$  at 11.527 keV)] at near inlet and outlet under various load and oxygen partial-pressure conditions.

周辺で高い酸化状態を示す箇所が観察された。

次にカソード側に酸素を流した PEMFC 実働条件下での Pt/C 触媒量の変化を Fig. 9 に示す。Pt/C 触媒量の酸素分圧や負荷変化に対する挙動は、測定箇所に依存せず、ガス流入口付近と排出口付近ではほぼ同一であり、顕著な変化が観察されなかった。しかしながら、僅かに強度が変化している箇所も観察されたが、数  $\mu m^2$  の面積で Pt/C 触媒量が大きく変化する場合は、該部分から大量の Pt 粒子が溶出もしくは移動しなければいけないが、本測定時には加速劣化試験を行っていないため、大量の Pt 粒子のみが溶解・移動する事は考え難い。本章では、Pt/C 触媒量を簡易的に吸収端前後で得られた強度の差分値として求めているため、バックグラウンド（触媒層内の水分量）の変化を受け易い。酸素分圧と負荷を変化させるとカソードでの電極反応数も変化し、電極反応に伴う生成水の量も変化する。現段階では、この Pt/C 触媒の量的な変化でなく、バックグラウンドの増減により Pt/C 触媒量が変化したように観察されたと推測している。

実働条件下での Pt 粒子の酸化状態変化は、Pt/C 触媒量の挙動とは異なり、測定位置および酸素分圧や負荷から明

らかに影響を受けている (Fig. 9)。ガス流路入口付近では、rib 部分の Pt 粒子の酸化数は、channel 部分よりも高い傾向にある。また、rib 部分と channel 部分での酸化数の違いは、負荷の増加に伴い差が小さくなる傾向にある。対してガス流路排出口付近では、rib 部分と channel 部分の分布に顕著な差が観察されなかった。流路内での酸素濃度分布により、ガス流路の入口付近では Pt/C 触媒に接触する酸素分子数が多くなり、排出口付近では Pt/C 触媒に接触する酸素分子数が少くなると予想される。この違いが流路入口付近と排出口付近の酸化数に反映されていると推測される。また、負荷を掛ける事によって rib 部分と channel 部分での酸化数が平均化されている。これは、負荷を掛けた状態では、カソード電圧が 0.8 V-0.7 V の範囲まで低下し、カソード触媒層全体で OCV の時よりも Pt 粒子が還元方向に変化していると考えられる。OCV 時における rib 部分と channel 部分での酸化数の違いには、反応ガスの流通経路が大きく影響を与えていると思われる。しかしながら、反応ガスはガス流路に沿った流れだけでなく GDL 内での伏流の存在も無視できない<sup>13)</sup>。正確な議論を行うには、酸素分圧だけでなくガス流速や加湿状態、ガス

圧など種々の条件を変えて更なる検討が必要である。

我々の実験から PEMFC 作動条件下では、反応ガスの流入口付近と排出口付近における Pt/C 触媒の 2 次元的酸化数の分布挙動が異なること、rib 部分と channel 部分を比較すると rib 部分の方が酸化状態の高い Pt 粒子が多い事を見出した。つまり、本稿の測定条件においては、流路入口付近の rib 部分に存在する Pt/C 触媒が、最も酸化数の変化が大きい事が示唆される。

## 7. ラミノグラフィー XAFS 法 (非破壊 3 次元空間分解法)<sup>14)</sup>

PEMFC の実用化に向けて電池性能の向上と同程度に重要な検討課題として耐久性の向上が挙げられる<sup>1,15)</sup>。このため、PEMFC の劣化要因を探り、高い耐久性を有する電極触媒などの設計指針を得る研究が盛んに行われている<sup>15)</sup>。PEMFC 内では、全ての構成部材が劣化していき、その結果として電池性能の低下を引き起こす。なかでも発電性能に大きく関わる電極触媒層の劣化は、性能低下と直結するため強い関心を持たれている。電極触媒の劣化として、Pt 粒子の溶解や再析出、シンタリングなどによる粒子サイズの増加および触媒担体である炭素の腐食の 2 種類が挙げられている。この劣化した電極触媒の状態は、SEM や TEM により観察されている。一般に耐久性を評価するために加速劣化条件にて作動試験を行い、その後燃料電池セルを分解し電子顕微鏡を用いて Pt 粒子や炭素担体の形状を初期状態と比較している。この方法では、測定サンプルが単セル内の何処に存在していたかを同定するのは非常に難しい。また、MEA を樹脂に包埋し、マイクロームで切る事により、MEA の断面を観察する事が可能であるが、樹脂での包埋やマイクロームでの裁断など時間と技術が必要である。つまり、加速劣化試験中における触媒層内の Pt/C 触媒の変化を深さ方向も含む 3 次元的に観察することは、ほとんど不可能である。一方で、空間分解 XAFS でも触れたが、単セル内の水の挙動を観察する為に、PEMFC に対しても X-ray Computed Tomography (XCT) 法が確立されている。XCT は、測定対象物を 3 次元的に描写する事が可能で、in-situ 条件下での測定が実際に行われている<sup>3)</sup>。しかしながら、XCT 法は、薄くて平面的な広がりを持つ測定対象を苦手とするため MEA を測定する場合には専用のセルを必要とする。XCT 測定用のセルは、通常の単セルと比較して形状が大きく異なる<sup>3)</sup>。このため、MEA の大きさやガス流路などに制限を受ける。対して、XCT 法と同じく X 線を用いた顕微手法の 1 つに X-ray Computed Laminography (XCL) 法がある。XCL は、XCT とは異なり回転角が 90°ではなく傾けられており、XCT が不得手な薄くて平面的な広がりを持つサンプルの 3 次元像を得るのに適している。PEMFC の単セルおよび MEA は、厚みよりも平面的な広がりを持つ

構造であるため、XCL での測定に適していると考えられる。また、理論上では MEA や単セルを傾けて測定するだけで良いため不要なサンプル加工や大幅な単セルの形状変更を必要としない。本章では、燃料電池の研究に対する XCL 法の可能性について紹介する。また、XCT 測定時に入射エネルギーを変化させ、空間分解能を有する XAFS 法として用いている報告がなされている<sup>16)</sup>。そこで XCL 法においても触媒層内における Pt/C 触媒の酸化状態を求めるために Pt  $L_{III}$  端付近のエネルギーにて測定を行い XCL 法と XAFS 法を組み合わせた XCL-XAFS 法としての可能性についても検討を行った。

まず、XCL 法の可能性を計るために、in-situ 測定ではなく、ex-situ 測定から検討を行った。測定サンプルとして、殆ど発電を行っていない新品の MEA (fresh-MEA) と加速劣化試験を行った MEA (degraded-MEA) を用意した。また、XAFS スペクトルも含めて触媒層内に存在する Pt 粒子の状態を確実に捉えるためにカソード触媒量を  $6 \text{ mg cm}^{-2}$  とし、アノード触媒層からの影響を排除するために Pd/C をアノード触媒として用いた。加速劣化試験条件は、0.6 V と 1.3 V の電圧ステップ法を採用し、ステップ幅が 30 s とし 200 サイクル行った。また、加速劣化試験時は、アノード水素、カソードに空気を流通させた。Fresh-MEA と degraded MEA は、アクリル製のサンプルホルダーに搭載できる大きさにカットし、XCL 測定を行った。

XCL 測定は、SPring-8 BL47XU にて行った。その際の光学系セットアップの概略図を Fig. 10 に示す。Si(111)のモノクロメーターで単色化された X 線は、スペックルを除外するための紙製ディフューザーを通過後に、スリットで整形され MEA に到達する。MEA を透過した透過光は、LSO ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$ ) 結晶にて可視化され、その透過像を CCD カメラにて撮影を行った。有効ピクセルサイズが  $0.4 \mu\text{m}/\text{pixel}$ 、視野が  $400 \mu\text{m}(\text{h}) \times 262 \mu\text{m}(\text{v})$  の CCD カメラを使用した。再構成後の最終的な視野は、 $400 \mu\text{m}(\text{h}) \times 400 \mu\text{m}(\text{v})$  であり、2 次元分解能が  $1.5 \mu\text{m}$ 、深さ分解能が約  $5 \mu\text{m}$  であった。Pt/C 触媒の触媒層内での分布は、空間分解 XAFS 法でも用いた等吸収点での強度と吸収端前における強度の差分値から算出した。また、再構成画像におけるピクセル当たりの強度を入射エネルギー毎に並べる事で Pt  $L_{III}$  端 XANES スペクトルを得た。

吸収端前のエネルギーにて XCL 測定を行った場合には触媒層の形状が示される。Fresh MEA も degraded MEA ともに MEA 断面の SEM 像と一致した (Fig. 11-1, 11-2)。Fresh MEA および degraded MEA における触媒層内の Pt/C 触媒の分布を Fig. 11-1 に示す。Fresh MEA では、触媒層全体の色強度がほぼ同じである。このため、Pt/C 触媒は、ほぼ均一に触媒層内に分布している事が示された。ここで 3 次元像の角の部分が明るく表示されているが、これは表示 (再構成) 領域の隅に当たるため強度が正しく



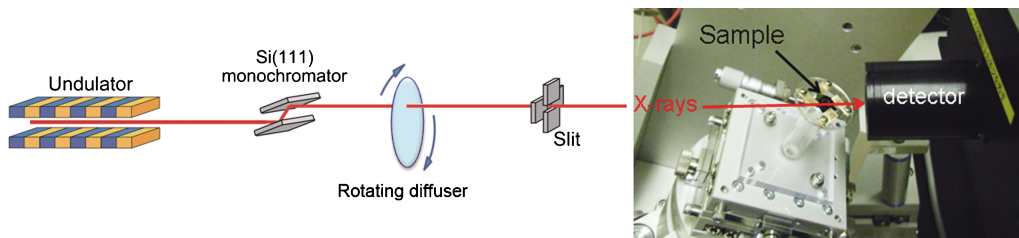


Fig. 10 (Color online) XCL-XAFS setup at BL47XU of SPring-8.

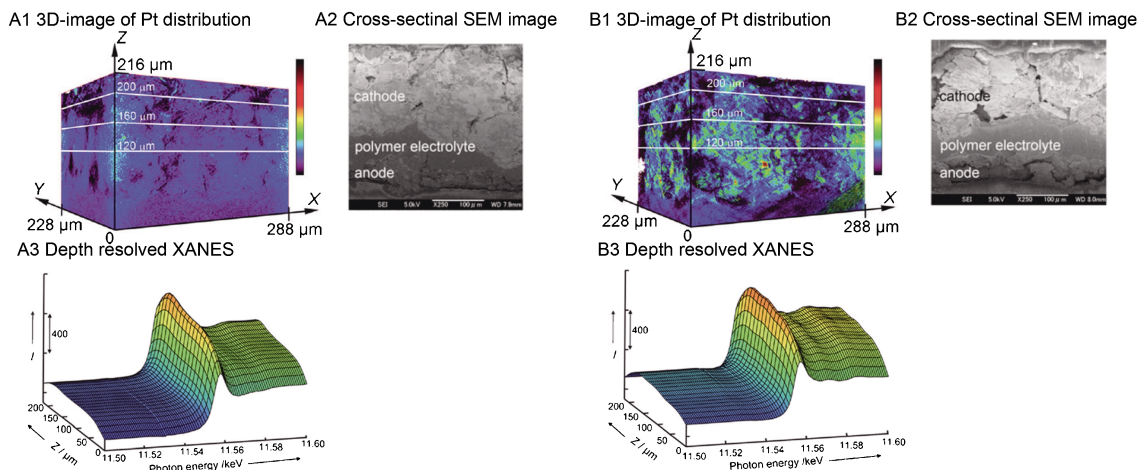


Fig. 11 (Color online) Position of Pt catalyst in catalyst layer, cross-sectional SEM image and series of depth-resolved XANES spectra. (A1) three-dimensional image of fresh MEA, (A2) cross-sectional SEM image of fresh MEA, (A3) depth-resolved XANES spectra of fresh MEA, (B1) three-dimensional image of degraded MEA, (B2) cross-sectional SEM image of degraded MEA, (A3) depth-resolved XANES spectra of degraded MEA.

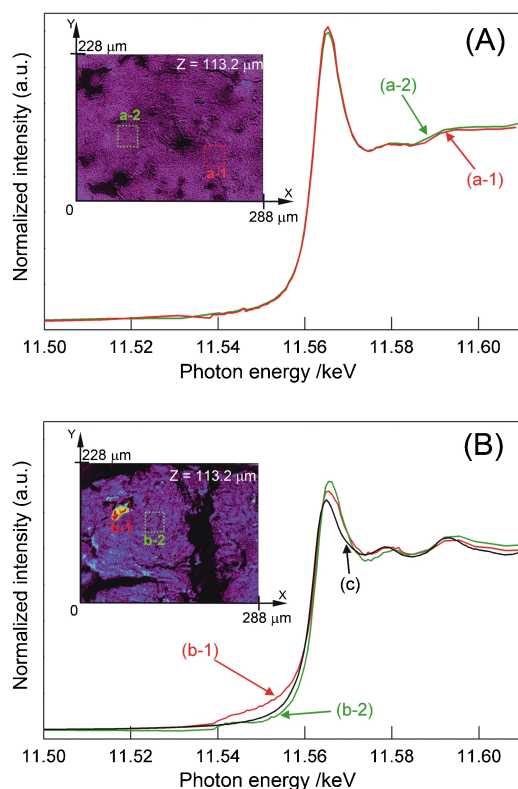
得られていないことに起因する。また、触媒層内に見える暗い部分は、SEM 像も考慮すると、物質拡散を担うクラックである事を示唆している。対して、degraded MEA では、明らかに強度の強い場所と弱い場所が観察され、Pt/C 触媒が凝集箇所を形成している事が示された。また、SEM 像も考慮すると、Pt 粒子の存在しない大きな空間は、炭素担体の腐食により担体ごと崩れて形成されたと考えられる。

得られた 3 次元像を元に pixel 毎の強度を抽出することにより得た XANES スペクトルを Fig. 11-3 に示す。Fresh MEA では、高分子膜/触媒層界面から触媒層の表面に近づくにつれて強度が増加している。一方で、degraded MEA では、触媒層内 ( $Z > 50 \mu\text{m}$ ) にて強度が深さ方向に対して波打っている。また、XANES スペクトルの正当性を評価する為に、SPring-8 BL01B1 にて透過法により測定した XANES スペクトルと XCL より求めた 3 次元像 ( $288 \mu\text{m} \times 228 \mu\text{m} \times 216 \mu\text{m}$ ) 全体のスペクトルを比較した。それぞれの方法にて得られたスペクトルを fresh MEA と degraded MEA で比較するとホワイトラインの高さなど Pt 粒子の酸化状態に関する変化挙動 (傾向) が一致した。このため、XANES スペクトルの変化および TEM 観察の結果から示唆される Pt 粒子の劣化挙動につ

いて議論する。

Degraded MEA にて Pt/C 触媒の大きく凝集している箇所 (Fig. 12, b-1) と Pt/C 触媒が分散している箇所 (Fig. 12, b-2) の XANES スペクトルを示す。凝集箇所では、ホワイトラインの高さが分散箇所よりも低い。加速劣化試験後では Pt 粒子の粒径が  $3.5 \pm 0.9 \text{ nm}$  から  $5.4 \pm 2.1 \text{ nm}$  まで増加している事を TEM 観察より得た。つまり凝集箇所では、分散箇所よりも Pt 粒径が大きい可能性が考えられる。しかしながら、XCL 像で確認されるような数十  $\mu\text{m}$  サイズの粒子は、TEM 観察では確認されなかった。このため、XCL にて確認される凝集箇所は、1 粒子ではなく Pt 粒子が寄り集まり、粒子同士が数珠繋ぎに結合することにより形成されていると推測している。一方で、fresh MEA では、スペクトルを算出する場所を変えても XANES スペクトルは、ほぼ一致していた。

本章で紹介した MEA や加速劣化条件では、PEMFC の触媒層の劣化現象は、Pt 粒子の溶解および凝集による粒径の増大と炭素担体の腐食による数十  $\mu\text{m}$  の Pt 粒子団の形成である可能性が高い事を見出した。XCL 法と XAFS 法を組み合わせた XCL-XAFS 法では、触媒層内の Pt 粒子の位置を見積もる事だけでなく Pt 粒子の酸化状態や局所構造を求める事が可能となる。また、電子顕微鏡による



**Fig. 12** (Color online) Spatially resolved XCL-XANES spectra at a depth  $Z$  of 113.2 nm for the catalyst layers in (A) fresh and (B) degraded MEA. Vertical axis (intensity) was normalized by Pt  $L_{III}$  edge jump. Cross-sectional images represent Pt quantity observed by XCL. (a1), (a2), (b1), and (b2) ( $\Delta X=27.6 \mu\text{m}$  and  $\Delta Y=32.4 \mu\text{m}$ ) in the cross-sectional images represent measured areas of the corresponding XCL-XANES spectra. (c) XANES spectrum of Pt foil.

観察では、MEA をセルから取り出し加工する必要があるため、同一箇所における劣化挙動を観察することが困難である。対して、XCL-XAFS 法では、in-situ 測定が可能な単セルを開発することにより、同じ MEA の同じ場所を発電や劣化させながら観察する事が可能となる。このため、XCL-XAFS 法は、今後、触媒層の劣化機構の解明に大きく貢献すると期待される。

## 8. おわりに

上記に in-situ 時間分解 XAFS 法、in-situ 空間分解 XAFS 法および XCL-XAFS 法の測定手法と得られた結果について述べてきた。一見するとこれらの測定手法があれば、全てが理解できる万能かつ最強のツールの様に感じられる。しかし、そのような認識は、大きな誤解である。当然であるが、これらの手法には得手不得手がある。以下に上記の測定を用いて燃料電池の研究を行う際の注意点を述べさせて頂きたい。

In-situ 時間分解 XAFS 法では、Pt 系触媒の価数変化が観察され見掛けの反応速度を見積もる事ができるが、触媒

層が薄くなると得られるスペクトルの強度が落ち S/N 比が悪くなる。スペクトルの強度を得る為に集光や同じ場所での測定回数を増やす事が対処法として考えられるが、これは X 線照射部分の水の蒸発を誘発し三相界面の崩壊を引き起こす。三相界面が維持できなくなると電極触媒として機能しなくなるために時間分解測定を行っても何の変化も観察されない。さらに触媒層の薄膜化により価数の変化速度が厚い触媒層よりも速い事を確認している。これは、電極触媒上での酸素還元反応に着目し、触媒での反応経路を本質的に迫ろうとした際に更に速い速度での測定が必要である事を示唆している。

In-situ 空間分解 XAFS 法では、現段階においては、空間分解能が触媒粒子より十分に大きく、より高分解能での測定には試料側にも様々な工夫が必要である。現状のビームサイズを考慮すると CCD カメラを用いた透過法での観察でも十分な分解能が得られるが、通常のセパレータの素材では、多数のスペックルが観察され何を観察しているか判別できない像が得られる。したがって、セパレータの材質、MEA と CCD カメラの距離を考慮した単セルを設計する必要がある。顕微 XAFS 法では、走査時間を考慮すると変化が速い反応については、不向きであり、十分な検討が必要であろう。

XCL-XAFS 法では、1 サンプルのデータ容量が非常に大きい事、解析に非常に時間が掛かる事が現状における問題点の 1 つである。測定条件にも依るが、入射エネルギーを変えて XAFS スペクトルを得ようとする単純に 1 TB を超えるデータ容量となる。画像解析には解析用 PC のスペックが大きく影響し、高性能なワークステーションが必須である。また、in-situ 測定可能なセルを開発しても空間分解 XAFS 同様に早い反応に適応させる事は、現時点は難しい。

基本となる種々の電気化学測定、電子顕微鏡による観察、X 線回折、細孔径分布など XAFS 測定以外のデータを抑えた上での XAFS データの議論が大事であり、総合的な解釈が重要である。紹介させて頂いた XAFS 法は、in-situ で測定が可能であるため、PEMFC に対する研究を大幅に加速させる可能性を秘めており、これまでブラックボックス化していた発電時の触媒粒子の状態を把握し、その時間変化を追跡できる手法であると言える。また、今後、更なる発展が望まれる。

## 謝辞

本研究を実施するに当たり共同研究者の SPring-8 宇留賀朋哉博士、鈴木基寛博士、水牧仁一郎博士、河村直己博士、上杉健太郎博士、星野真人博士、新田清文博士に感謝いたします。また、電気通信大学関澤央輝助教、長澤兼作助教、永松伸一助教、分子科学研究所石黒志氏、徳島大学山本孝准教授にも感謝いたします。また、本研究は、経済産業省新エネルギー産業技術総合開発機構 (NEDO) にお

ける固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発の「基盤技術開発 MEA 材料の構造・反応・物質移動解析」の委託により実施した。

### 参考文献

- 1) R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima and N. Iwashita: Chem. Rev. **107**, 3904 (2007).
- 2) P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharria, S. Kocha and H. A. Gasteiger: J. Electrochem. Soc. **152**, A2256 (2005).
- 3) a) P. K. Sinha, P. P. Mukherjee and C.-Y. Wang: J. Mater. Chem. **17**, 3089 (2007); b) T. Mukaide, S. Mogi, J. Yamamoto, A. Morita, S. Koji, K. Takada, K. Uesugi, K. Kajiwara and T. Noma: J. Synchrotron Rad. **15**, 329 (2008); c) S.-J. Lee, S.-G. Kim, G.-G. Park and C.-S. Kim: Int. J. Hydrogen Energy **35**, 1054 (2010); d) I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, H. Riesemeier, J. Goebbels, R. Kuhn, P. Krüger and J. Banhart: Fuel Cells **10**, 26 (2010); e) T. Sasabe, P. Deevanhxay, S. Tsushima and S. Hirai: Electrochem. Commun. **13**, 638 (2011); f) R. Flückiger, F. Marone, M. Stambanoni, A. Wokaun and F. N. Büchi: Electrochim. Acta **56**, 2254 (2011); g) Ph. Krüger, H. Markötter, J. Haußmann, M. Klages, T. Arlt, J. Banhart, Ch. Hartnig, I. Manke and J. Scholt: J. Power Sources **196**, 5250 (2011); h) T. Sasebe, S. Tsushima and S. Hirai: Int. J. Hydrogen Energy **35**, 11119 (2010).
- 4) H. Iwase, S. Koizumi, H. Iikura, M. Matsubayashi, D. Yamaguchi, Y. Maekawa and T. Hashimoto: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **605**, 95 (2009).
- 5) J. Inukai, K. Miyatake, K. Takada, M. Watanabe, T. Hyakutake, H. Nishide, Y. Nagumo, M. Watanabe, M. Aoki and H. Takano: Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 2792 (2008).
- 6) a) Z. Wu, C.-S. Wu, P. P.-J. Chu and S. Ding: Magn. Reson. Imaging **27**, 871 (2009); b) S. Tushima and S. Hrai: Fuel cell **5**, 506 (2009).
- 7) M. Tada, S. Murata, T. Asakoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura and Y. Iwasawa: Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 4310 (2007).
- 8) N. Ishiguro, T. Saida, T. Uruga, S. Nagamatsu, O. Sekizawa, K. Nitta, T. Yamamoto, S. Ohkoshi, Y. Iwasawa, T. Yokoyama and M. Tada: ACS Catal. **2**, 1319 (2012).
- 9) M. Arita: FUEL CELLS **2**, 10 (2002).
- 10) W. Vielstich, H. Yokokawa and H. A. Gasteiger: Handbook of Fuel cells, vol 6 (John Wiley & Sons Ltd., 2009) 868.
- 11) a) S. Chen, H. A. Gasteiger, K. Hayakawa, T. Tada and Y. Shao-Horn: J. Electrochem. Soc. **157**, A82 (2010); b) S. Chen, W. Sheng, N. Yabuchi, P. J. Ferreira, L. F. Allard and Y. Shao-Horn: J. Phys. Chem. C **113**, 1109 (2009); c) F.-J. Lai, W.-N. Su, L. S. Sarma, D.-G. Liu, C.-A. Hsieh, J.-F. Lee and B.-J. Hwang: Chem.-Eur. J. **16**, 4602 (2010); d) H. T. Doung, M. A. Rigsby, W.-P. Zhou and A. Wieckowski: J. Phys. Chem. C **111**, 13460 (2007).
- 12) a) L. D. Burke and D. T. Burkley: D. T. J. Electroanal. Chem. **366**, 239 (1994); b) F. A. De Bruijn, V. A. T. Dam and G. J. M. Janssen: Fuel Cells **8**, 3 (2008).
- 13) a) H. S. Chu, C. Yeh and F. Chen: J. Power Sources **123**, 1 (2003); b) U. Pasaogullari and C. Y. Wang: J. Electrochem. Soc. **151**, A399 (2004); c) X. Zhu, P. C. Sui and N. Djilali: J. Power Sources **172**, 287 (2007).
- 14) T. Saida, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Hoshino, K. Uesugi, T. Uruga, S. Ohkoshi, T. Yokoyama and M. Tada: Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 10311 (2012).
- 15) W. Vielstich, H. Yokokawa and H. A. Gasteiger: Handbook of Fuel cells, vol 5, vol 6 (John Wiley & Sons Ltd., 2009).
- 16) a) F. Meirer, J. Cabana, Y. Liu, A. Mehta, J. C. Andrews and P. Pianetta: J. Synchrotron Rad. **18**, 773 (2011); b) J. Nelson, S. Misra, Y. Yang, A. Jackson, Y. Liu, H. Wang, H. Dai, J. C. Andrews, Y. Cui and M. F. Toney: J. Am. Chem. Soc. **134**, 6337 (2012).

### 著者紹介



#### 才田隆広

自然科学研究機構 分子科学研究所 物質  
分子科学研究領域 博士研究員

E-mail: taksai@ims.ac.jp

専門：電気化学，無機化学

#### 【略歴】

2011年信州大学大学院総合工学系研究科  
物質創成科学専攻博士課程修了，2011年4  
月より現職。



#### 唯 美津木

自然科学研究機構 分子科学研究所 物質  
分子科学研究領域 准教授

総合研究大学院大学物理科学研究科構造分  
子科学専攻 准教授

E-mail: mtada@ims.ac.jp

専門：物理化学，無機化学

#### 【略歴】

2004年東京大学大学院理学系研究科化学  
専攻博士課程中退，同年9月より同助手，  
同助教，准教授を経て，2008年10月より  
現職。

# Investigation of the chemical state and the situation of platinum based electrocatalyst in polymer electrolyte membrane fuel cells

**Takahiro SAIDA** Institute for Molecular Science,  
38 Nishigo-naka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan

**Mizuki TADA** Institute for Molecular Science,  
38 Nishigo-naka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan

**Abstract** The information obtained from time-resolved and space-resolved XAFS methods were reviewed using these experimental results in order to understand the chemical state and the situation of electrocatalyst under the fuel-cell operation conditions. In case of in-situ time-resolved XAFS method, the redox ability of surface oxide layer on Pt/C and Pt<sub>3</sub>Co/C was estimated. As results, one of the reasons that Pt<sub>3</sub>Co/C has higher durability than Pt/C was suggested. The spatial distribution of Pt/C in the fuel cell under the operation conditions was depicted by in-situ space-resolved XAFS method. The oxidation state of catalyst particles depended on position of gas flow channel, and it differed between channel and rib. Three-dimensional space-resolved XAFS method revealed three-dimensional image of catalyst layer in membrane electrode assembly. These in-situ XAFS methods help to clearly understand the black-box which is the chemical state and/or the situation of electrocatalyst under the operation condition of fuel cell.