

## XAFS による表面構造反応オペランド観察

### Operando Time and Spatially Resolved XAFS for Structural Kinetics and Spatial Mapping of Fuel Cell Catalysts

○岩澤 康裕<sup>1</sup>

Univ. of Electro-Communications<sup>1</sup>

E-mail: iwasawa@pc.uec.ac.jp

燃料電池の産業化は進んでいるが、燃料電池自動車の本格普及のためには、Pt 使用量の低減と燃料電池システムの低コスト化が必須で、Pt 触媒の活性の増大、溶出・失活の抑制、長寿命化などの問題を解決する革新的燃料電池の開発が望まれている。そのためには、電池作動時の触媒の構造・電子状態変化、電極触媒表面の化学反応機構、溶解・劣化機構、触媒種の分散・空間分布など、燃料電池の原理に遡った operando 解析が必要であると考えられている。しかし、実燃料電池系は、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不均一混合分散系であるため、多くの分析方法がほとんど適用できない。実用燃料電池ナノ粒子触媒の発電下での元素選択的な構造反応解析には、XAFS (X 線吸収微細構造) が唯一で強力な手法である。

XAFS 法による触媒研究は 1970 年代、Lytle, Via, Sinfelt (米国) によって担持金属ナノ粒子の構造に関する先駆的研究が行われたが、担体表面に分散した活性触媒の分子レベル構造を初めて明らかにしたのは我が国である (黒田, 岩澤ら: 1982 年につくばの KEK-PF において初めて放射光が出て本格運用が始まったその年に、岩澤らにより、わが国で最初の XAFS 研究論文が報告された)。また、朝倉, 岩澤らは、1985 年、世界に先駆けて触媒反応過程の *in-situ* 構造測定に成功した。その後、国内外で XAFS を用いた触媒研究が爆発的に増加し、多くのグループにより多様な触媒へと展開され、現在、担持触媒の研究に XAFS は無くてはならない構造解析法となっている。2003 年には、松下により提唱されたが誰も測定解析に成功しなかった DXAFS 法を、野村, 岩澤らが時間分解 XAFS 法として確立し、2007 年にはリアルタイム XAFS 計測へと発展させた。2003 年、Weckhuysen らは岩澤らの *in-situ* XAFS 法を広げ諸種の解析法と組合わせた operando XAFS を提唱した。さらに、2007 年、唯, 岩澤らは新しい QXAFS 法を提案し、それを用いて実運転下での燃料電池触媒の *in-situ(operando)* XAFS 測定に成功した。2011 年、唯, 岩澤らは、一粒の触媒ナノ粒子の XAFS 測定に成功し、空間分解 XAFS 法を実現させた。2013 年、唯, 宇留賀, 星野らは、新しい 3 次元ラミノグラフィ XAFS 法を開発し、燃料電池触媒層の非破壊 3 次元 XAFS イメージングを可能とした。また、2014 年、唯, 宇留賀, 辻, 岩澤らは、走査型顕微 XAFS 法を開発し、触媒一粒子内の酸化状態マッピング (唯ら) および燃料電池劣化過程の触媒層の 2 次元マッピング (岩澤ら) に成功した。現在、新ビームライン BL36XU では、時間分解 XAFS、空間分解 XAFS に加えて、AP-HAXPES、XRD/XAFS、XCT-XAFS 法などの相補的な手法の開発も行っており、より多角的な精度の高い情報を得られるようにしている。

本講演では、NEDO プログラム推進のため SPring-8 の BL36XU に新たに建設した、燃料電池計測用 XAFS ビームライン「先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン」の紹介とそれを用いた燃料電池触媒の *in situ* XAFS、時間分解 XAFS および空間分解 XAFS の最近の解析・評価例を報告する。

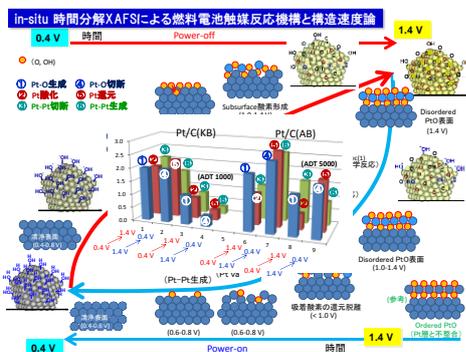


図 1 燃料電池触媒の反応機構と各素過程の速度定数

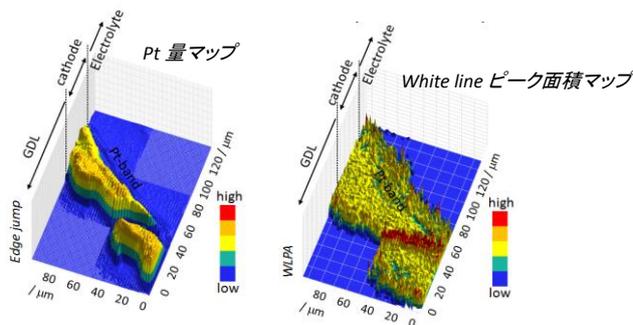


図 2 燃料電池カソード触媒層の 2 次元 Pt 酸化状態マッピング