

# Accounts of Materials & Surface Research

## Three-dimensional XAFS Imaging of Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode Catalysts in Membrane Electrode Assembly

Yuanyuan Tan, Hirosuke Matsui, Nozomu Ishiguro, and Mizuki Tada\*

Research Center for Materials Science & Department of Chemistry, Graduate School of Science,  
Nagoya University

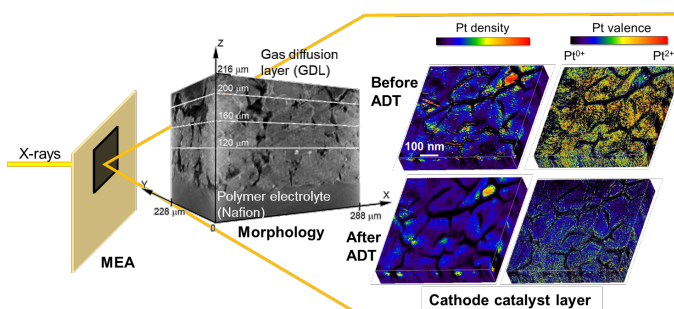
Furo Chikusa, Nagoya, Aichi 464-8602, Japan

RIKEN SPring-8 Center

Koto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

mtada@chem.nagoya-u.ac.jp

Polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is a promising clean energy source, but the degradation of cathode catalyst in PEFC is still a serious issue for the application of PEFC. We visualized the cathode catalyst degradations in membrane electrode assemblies (MEAs) of PEFC by XAFS imaging techniques. Dissolution and aggregation of Pt cathode catalysts were clearly observed before and after accelerated degradation test (ADT), suggesting the detail degradation process in MEAs.



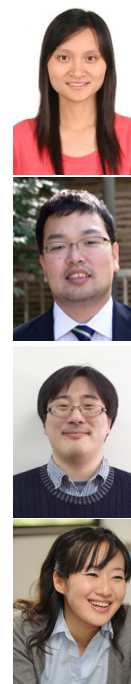
**Keyword:** XAFS, X-ray imaging, PEFC, Pt catalyst, catalyst degradation

**Dr. Yuanyuan Tan** is a research fellow at RCMS, Nagoya University. She received her B.Sc. and Ph.D. from University of Science and Technology Beijing in 2009 and 2016. Her current research interest is *operando* XAFS and imaging of PEFC catalysts.

**Dr. Hirosuke Matsui** is an assistant professor at Graduate School of Science, Nagoya Univ. He received his Bachelor degree in 2009 from Tottori University and Ph.D. from Nara Institute of Science and Technology in 2014. His research interest is *operando* XAFS analysis of PEFC and oxide catalysts.

**Dr. Nozomu Ishiguro** is a research fellow at the RIKEN SPring-8 Center. He received his Ph.D. from the University of Tokyo in 2013. His research interests are the developments of synchrotron X-ray imaging techniques and *operando* characterization of solid catalysts by time-/space-resolved XAFS.

**Prof. Dr. Mizuki Tada** is currently the Professor of Chemistry at Department of Chemistry, Research Center for Materials Science, Nagoya University. She received her Ph.D. (2005) from the University of Tokyo. She worked as an assistant and associate professor in the University of Tokyo and moved to the Institute for Molecular Science in 2008. Since 2014, she also works as a team leader of RIKEN project. Her research interests are the design of metal-complex catalysts and *operando* imaging of heterogeneous catalysts.



# 膜電極接合体中の固体高分子形燃料電池電極膜触媒の 3次元 XAFS イメージング

TAN Yuanyuan, 松井 公佑, 石黒 志, 唯 美津木

名古屋大学物質科学国際研究センター／大学院理学系研究科物質理学専攻(化学系)

理化学研究所放射光科学総合研究センター

## 1. はじめに

デバイスなどの固体材料内部では、構成する様々な元素種の3次元的な分布や状態、応答性の違いが、固体材料の特性と深く結びついている。材料を破壊することなく、内部に含まれる構成元素の空間分布や化学状態の違いを、願わくば材料が機能しているその場で捉え、明らかにすることは、固体材料の機能性の起源を探るだけでなく、固体材料が抱える数々の問題解決につながる構造情報を与えてくれる。

例えば、低環境負荷でクリーンな発電システムとして実用化が進められている固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC) では、高分子膜の両面にそれぞれアノード電極触媒、カソード電極触媒を塗布した膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly; MEA) が用いられる。アノードでは、燃料となる水素が電極触媒によってプロトンと電子へと変換され、生成したプロトンはアノードとカソードをつなぐ高分子膜を通してカソード極に到達する。カソードでは、プロトンと供給された酸素が外部回路を通った電子と反応して水に変換される酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction; ORR) が進行する。この ORR の進行には触媒が不可欠であり、白金等の金属微粒子が電極触媒として用いられている。

PEFC の運転条件や長時間の運転によっては、カソード極の電極触媒粒子が徐々に溶け出し、触媒層内や高分子電解質膜内部に再析出してしまふ触媒劣化が起こる。定置用に加えて、自動車等の移動型電源への PEFC の利用も進められている中、MEA 中におけるカソード触媒の溶出・劣化の問題は、実用化における大きな課題となっている。このカソード触媒の劣化を抑制すべく、様々な触媒や MEA が調製されてい

るものの、カソード触媒劣化の問題の根本的な解決には至っておらず、カソード触媒の劣化抑制は依然として難しい。

このカソード触媒の溶出は、白金微粒子表面の酸化還元のみならず、金属種の空間的な移動を伴い、溶出・凝集の過程で、MEA 内部の触媒金属元素の空間分布が変化する。同時に、MEA 内部の各点におけるカソード触媒種の状態 (酸化状態や配位構造) も変化する。これらの空間情報は、電極触媒の劣化現象を理解する上で極めて直接的な情報を与えるが、PEFC の単セル内部 (Fig. 1A) は、アノード及びカソード触媒層と電解質膜からなる MEA に加えて、集電板、セパレータ、ガス拡散層 (Gas Diffusion Layer; GDL) などが積み重なった階層構造になっており、その中に反応ガスである水素や空気、水が大量に存在している。これらの様々な物質が共存し、時々刻々変化する PEFC セルの内部において、カソード触媒の溶出・劣化過程を直接捉え、その詳細を明らかにするには、様々な工夫が必要である。

我々は、PEFC の発電条件で、PEFC 内部の触媒の酸化状態、局所構造を計測・解析できる X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure; XAFS) 法を用いて、PEFC セルの発電条件におけるカソード電極触媒の局所構造を明らかにしてきた [1-4]。また、ラミノグラフィー (Computed Laminography; CL) やトモグラフィー (Computed Tomography; CT) などの 3次元イメージング計測法と XAFS 分光法を合わせたイメージング XAFS 計測法を駆使して、MEA 内部における電極触媒の空間分布や化学状態の違いを明らかにしている [5-7]。本稿では、これらの 3次元イメージング XAFS 法による PEFC の MEA 3次元イメージングを取り上げ、PEFC の加速劣

化試験 (Accelerated Degradation Test; ADT) に伴う MEA 内部の Pt 触媒の劣化の可視化研究について紹介する。

### 2. 3次元イメージング XAFS 計測

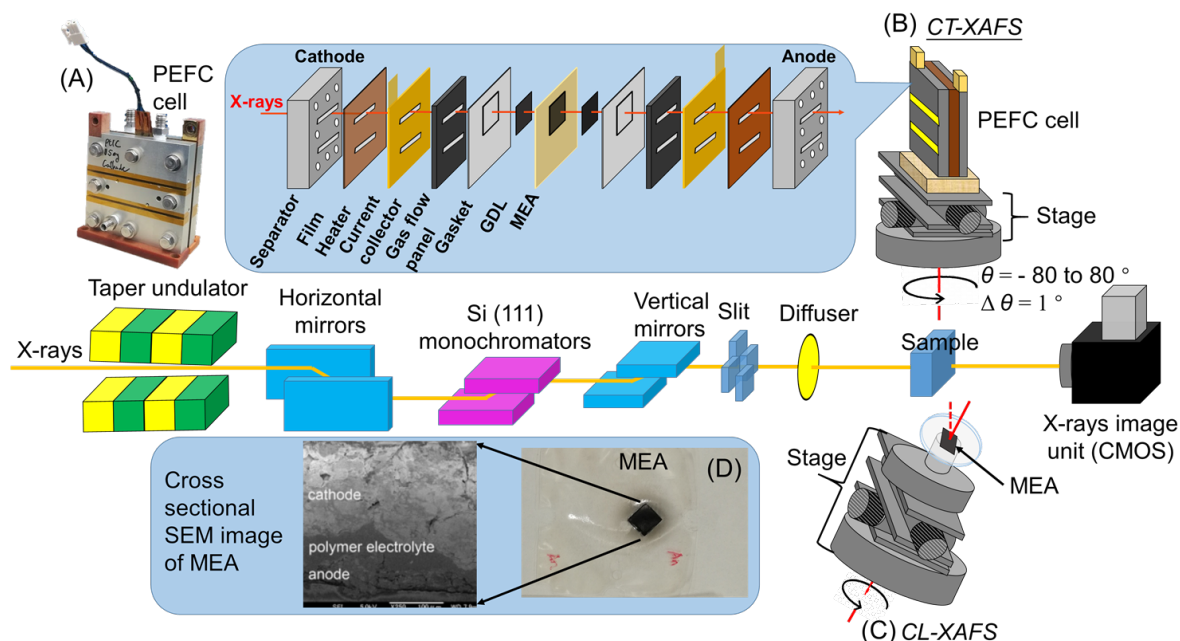
近年、X 線をプローブとした画像化技術の進歩が著しく、トモグラフィーやタイコグラフィー、X 線顕微鏡など様々なイメージング技術が実現されている。その一つである CT は、試料を回転させて各回転角での投影像を撮像し、得られた透過投影像をコンピュータ上で再構成することによって、試料の 3 次元形状を得る手法である。X 線や電子線などをプローブとした計測手法に展開されており、それぞれのプローブの特徴を生かした 3 次元イメージングが行われている。

特に、硬 X 線を用いた CT は、硬 X 線の高い透過力を利用して、ガスや軽元素などの共存下でも試料の透過像を撮像することができることから、PEFC セルの発電条件における 3 次元イメージング測定が可能な手法の一つである。Fig. 1B に X 線 CT のセットアップ概略を示した。測定試料をと入射 X 線のなす角  $\theta$  を変化させて、

試料に X 線を照射し、試料を透過した X 線を 2 次元カメラで撮像する。各回転角  $\theta$  における試料透過像を得て、これらをコンピュータ上で再構成演算することにより、試料の 3 次元イメージを得る。

XAFS 分光法は、測定対象元素の吸収端近傍の X 線吸収スペクトルから、対象元素の価数や局所構造などの情報を得る手法であり、担持触媒のような長期的な周期的構造をもたない試料の局所構造解析に汎用されている。XAFS スペクトル測定のための各 X 線エネルギーにおいて、CT 像を撮像し解析すれば、XAFS 分光から得られるパラメータ (例えば、各元素の量、酸化状態、局所構造など) を利用した 3 次元イメージングを行うことが可能である。

MEA のような 2 次元的な試料 (膜など) の場合、Fig. 1B の CT 測定の配置では、 $\theta = 90^\circ$  において X 線の入射方向が膜の断面方向と重なってしまい、この角度における透過像は撮像できない (実際には膜の大きさに由来する有限値になる)。このような場合は、一部の回転角の撮像が欠損した角度制限 CT や、入射角に対して試料を傾けた状態で試料回転を行う CL (Fig. 1C)



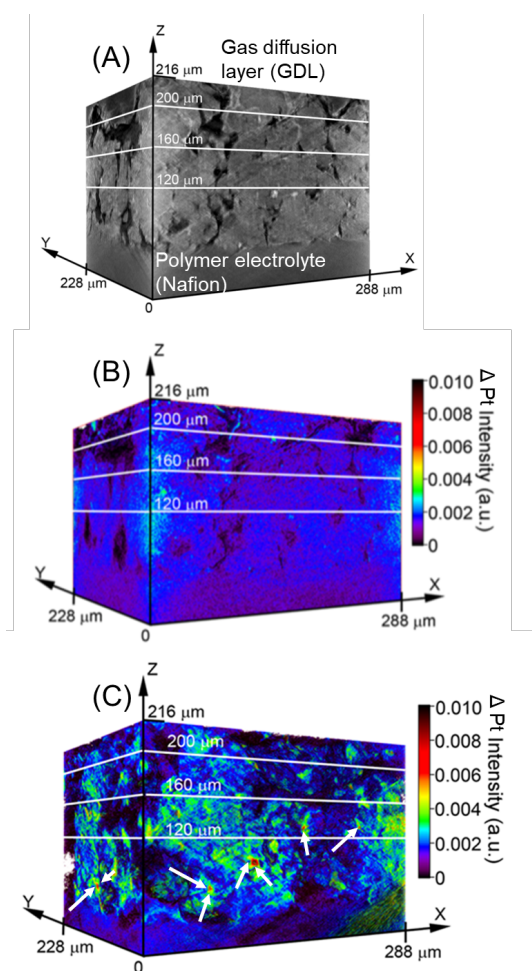
**Figure 1.** (A) A picture of a PEFC cell for CT-XAFS measurements. The setups of *operando* CT-XAFS (B) and *ex situ* CL-XAFS (C). (D) A picture and a cross sectional SEM image of an MEA.



を用いることができる。いずれも、再構成によって得られる3次元像の空間分解能が低下するものの、MEAの3次元イメージングは可能である。

### 3. *Ex situ* X線ラミノグラフィー-XAFS (CL-XAFS) 法を用いたPEFC MEA内のPt触媒の3次元分布可視化

PEFC MEA内部のPt触媒の分布の可視化のために、2012年 *ex situ* CL-XAFS法を用いたPt触媒の3次元分布の可視化を試みた[5]。Pt/Cをカソード触媒としたMEAを用い、ほとんど発電を行っていない新品のMEAとADT(一



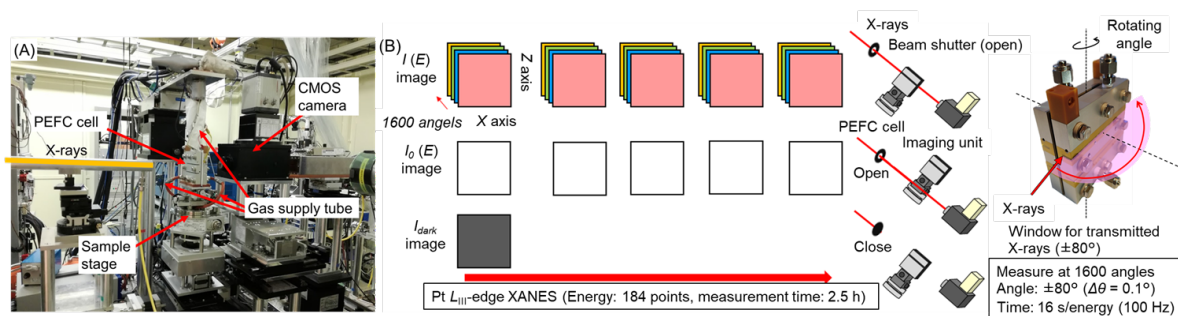
**Figure 2.** *Ex situ* 3D images of the cathode catalyst layer in an MEA with a Pt/C cathode catalyst. (A) Morphology image before ADT, (B) Pt  $L_{III}$ -edge jump images (Pt distribution images) before and (C) after ADT [5].

定の電圧ステップを繰り返すことで、PEFC内部で起こる触媒劣化の速度を加速させ、実験室レベルで触媒劣化の状態を作り出す評価試験)を行って十分にカソード触媒を劣化させたMEAに対して、Pt  $L_{III}$ 端のCL-XAFSを測定した。ADTは、0.6 Vと1.3 Vの電圧ステップ法を採用し、ステップ幅を30 sとして200サイクルの電圧ステップを実施した。

大型放射光施設SPring-8のBL47XUビームラインにおいて、Si(111)モノクロメーターで単色化したX線を、スペックルを除外するための紙製ディフューザーを透過後に、MEAに照射し、MEAを透過後のX線をLSO結晶で可視光変換し、CCDカメラで撮像した。MEAはセルから出し、アクリル製のサンプルホルダーに載せ、CL測定のための回転を行った。CL再構成後の全視野と空間分解能は、それぞれ $400 \times 400 \mu\text{m}$ 、 $1.5 \mu\text{m}$  (MEA面内方向)、 $5 \mu\text{m}$  (MEA深さ方向)であった。

Fig. 2に再構成によって得られたCL-XAFS 3次元像を示す。Pt  $L_{III}$ 端吸収端前のエネルギーにおけるCL像から、試料の形状(モルフォロジー)に由来する3次元像を得た(Fig. 2A)。MEA断面のSEM像と類似した試料形状が再構成できており、CLによってMEAの3次元イメージングが可能であることを示している。

Pt  $L_{III}$ 端のエッジジャンプ量は、Pt量に比例していることから、Pt  $L_{III}$ 端のエッジジャンプ強度を3次的にマップすれば、MEA内部のPt触媒の空間分布を可視化することができる。ADT前後におけるPt触媒の3次元分布を表示したものがFig. 2Bである。ADT前の初期状態では、Ptの平均粒子径は3.5 nmであり、カソード触媒層内部に分散して存在している様子が見られた。一方、ADTを行った後は、電子顕微鏡像の解析から見積もったPtの平均粒子径は5.4 nmに増加しており、CL-XAFSによるイメージ像では、カソード触媒層内部で担体であるカーボンが腐食して、大きなクラックが形成され、同時にPtも流出している様子が観察された。またカソード触媒層に残ったPt触媒も内部で凝集している様子が確認された。CL-XAFSの空間分解能から判断して、画像化された凝集は複数のPt粒子



**Figure 3.** (A) A picture of *operando* CT-XAFS measurements of a PEFC cell at the BL36XU station at SPring-8, (B) a schematic of CT-XAFS measurements.

が寄り集まって形成されているものと考えられる。

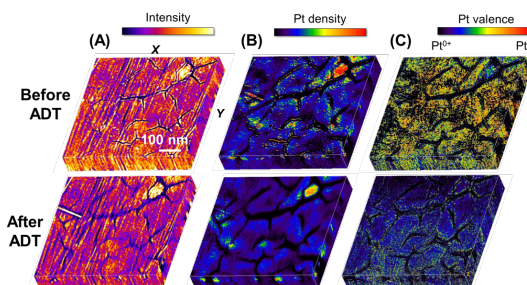
これらの CL-XAFS 像は、発電や ADT 後に MEA 試料を PEFC セルから取り出して、*ex situ* で測定を行ったものである。*In situ*(その場) CL-XAFS 計測に対応できる PEFC セルも作成し、PEFC の発電条件での CL-XAFS 測定も検討した。MEA 内の各部材の形状は明瞭に再構成でき、GDL やカソード触媒層のモルフォロジーは可視化できたが、再構成計算の際のアーティファクトの影響で、Pt 量の分布 (Pt  $L_{III}$  端エッジジャンプ量) は明瞭なイメージを得ることができなかった。

#### 4. *Operando* X 線トモグラフィー-XAFS (CT-XAFS) 法を用いた PEFC MEA 内の Pt 触媒の 3 次元分布・酸化状態のその場可視化

これらの背景を踏まえ、角度制限型の CT-XAFS を利用して、PEFC 発電条件下における MEA 中のカソード触媒の劣化過程の可視化を検討した。Fig. 3A に SPring-8 BL36XU ビームラインにおける PEFC の CT-XAFS 計測の様子と測定法の概略図を示す。各回転角  $\theta$  に対して、入射光強度  $I_0(E)$  と試料を透過させた透過像  $I(E)$  を撮像し、 $\pm 80^\circ$  の回転角  $\theta$  を  $0.1^\circ$  毎に変化させて、1600 角度 ( $\theta$ ) に対して  $I(E)$  を得た。これを Pt  $L_{III}$  端 XANES に相当するエネルギー範囲の 184 エネルギーにおいて、測定を繰り返すことで、一連の CT-XAFS データを得た (Fig. 3B)。

CT-XAFS 計測で得られる撮像データは膨大である。Pt  $L_{III}$  端 XAFS から得られる情報として、Pt 量 (Pt  $L_{III}$  端エッジジャンプの大きさに比例)、Pt 酸化数 (Pt  $L_{III}$  端 XANES のホワイトライン強

度と相関)、Pt-Pt や Pt-O の結合配位数や結合長 (Pt  $L_{III}$  端 EXAFS のカーブフィッティング解析から得られるパラメータ) などがあるが、いずれも、XANES や EXAFS のフィッティング解析が必要になる。得られた透過像を測定エネルギー毎に再構成すれば、3 次元実空間における吸収係数データが得られる。この各ボクセルにおけるデータをエネルギー軸に沿ってつなぎ合わせれば、各ボクセルの XAFS スペクトルになるが、その後ボクセルごとの膨大な量の XAFS スペクトルを個別にフィッティング解析する作業が必要になり、解析効率が大変悪い。一方、再構成前の 2 次元透過像の段階で XAFS スペクトルをフィッティング解析し、得られたフィッティングパラメータを再構成計算すれば、再構成計算のコストも大幅に低減でき、より簡便に画像化したいパラメータの 3 次元像を得ることができる。このような計算方法で XANES スペクトルのフィッティング再構成計算を行い、MEA 中の Pt 量とその酸化状態の 3 次元再構成像を得た (Fig. 4)。



**Figure 4.** *Operando* 3D maps of the cathode catalyst layer of an MEA with a Pt/C cathode catalyst before and after ADT. (A) Morphology maps, (B) Pt distribution maps, and (C) Pt valence state maps [6].

Fig. 4A にあるように、カソード触媒層内には初期の段階からカーボン担体のクラックが存在する。ADT(この MEA では、0.6–1.0 V の電圧サイクルを 20000 サイクル実施)後は、クラックのサイズが広がり、触媒層自体の劣化が進んでいることが確認できる。両者のクラックの位置は同じであり、一連の *operando* CT-XAFS 計測で、MEA 内の同視野を観察できていることがわかる。

ADT に伴って、カソード触媒層内の Pt 触媒の分布の変化も観察された (Fig. 4B)。ADT 前は、一部のドメインで Pt の凝集が見られるものの、全体的に Pt が分散して存在している様子が見られ、Pt 分布像では細かいスポットが観察された。ADT 後は、全体的にコントラストがぼやけており、Pt 触媒の凝集が進行していることが伺える。この 3 次元像の空間分解能から、画像化されているのは個々の Pt 粒子ではなく、それらが触媒層内に分布している様子である。

特に顕著であったのは、クラックの近傍の変化であった。ADT 後は、触媒層内部のクラックの周辺では、Pt 触媒のコントラストが殆ど観察されなかった。一方、深さ方向のプロファイルを描いてみると、カソード触媒層から電解質膜であるナフィオン層の方向に Pt 触媒が溶出している様子が観察された。これらのことから、ADT によって、カソード側の Pt 触媒の溶出、移動が進むが、特に触媒層のクラックの近傍で溶出が進みやすく、溶け出た Pt 種は徐々にナフィオン層側に移動することがわかる。

更に、Pt の酸化数も ADT 前後で大きく変化している様子が観察された (Fig. 4C)。1.0 V の電圧をかけて *operando* 測定した結果では、ADT 前は Pt の酸化が明確にみられるが、ADT 後に同電圧、同条件で測定した結果では、Pt 酸化数のコントラストが大きく低下し、全体的に酸化が抑制されていることがわかる。ADT による Pt 触媒の溶出、凝集によって、粒子径の増大が引き起こされ、表面に存在する Pt の比率が減少したことが、価数応答の低下につながっているのではないかと考えられる。

最近、我々は Pt/C よりも耐久性が優れているといわれている Pt<sub>3</sub>Co/C をカソード触媒として用いた MEA についても、CT と XANES 測定を組

み合わせた 3 次元イメージングを行った[7]。Pt L<sub>III</sub> 端と Co K 端の両方の XAFS データを測定することにより、Pt の分布や価数に加えて、Co の分布も可視化することに成功した。Pt/C と異なる劣化様式が見られており、MEA 中の様々な触媒劣化の可視化に本手法が有効であると考えている。

## 5. まとめと展望

本稿では、3 次元イメージング計測法と XAFS 分光法を組み合わせた可視化方法を用いた PEFC MEA の 3 次元構造解析の実例について紹介した。PEFC に限らず、多くの触媒系は、実際の作動条件での構造解析が触媒活性や劣化などの現象を理解する上で極めて重要である。硬 X 線の高い透過力を利用した XAFS 分光は、その場計測に大変適しており、触媒を破壊することなくその構造を明らかにできる有用な手法である。PEFC のようなデバイス内部では、個々の触媒粒子の局所構造だけでなく、より広い視野での不均質性や構造の変化の可視化も必要であり、CT-XAFS は様々なデバイス材料への展開も期待できるであろう。

## 6. 謝辞

本稿で紹介した研究の共同研究者である電気通信大学燃料電池イノベーション研究センターの宇留賀朋哉特任教授、関澤央輝特任助教(現 JASRI 研究員)、坂田智裕特任助教、東晃太郎特任助教、分子科学研究所横山利彦教授、才田隆広博士(現名城大助教)、JASRI SPring-8 上杉健太郎博士、星野正人博士にこの場を借りて感謝申し上げます。また、本稿の研究の一部は NEDO、科研費基盤研究 B(26288005) の支援を受けて行われました。感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) N. Ishiguro, S. Kityakam, O. Sekizawa, T. Uruga, T. Sasabe, K. Nagasawa, T. Yokoyama, M. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 15874–15883.
- 2) N. Ishiguro, S. Kityakam, O. Sekizawa, T.

- Uruga, H. Matsui, M Taguchi, K. Nagasawa, T. Yokoyama, M. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 19642-19651.
- 3) N. Ishiguro, M. Tada, *Catal. Lett.*, **2018**, *148*, 1597-1609.
  - 4) S. Ozawa, H. Matsui, N. Ishiguro, Y. Tan, N. Maejima, M. Taguchi, T. Uruga, O. Sekizawa, T. Sakata, K. Nagasawa, K. Higashi, M. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 14511-14517.
  - 5) T. Saida, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Hoshino, K. Uesugi, T. Uruga, S. Ohkoshi, T. Yokoyama, M. Tada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10311-10314.
  - 6) H. Matsui, N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Higashi, N. Maejima, M. Tada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 9371- 9375.
  - 7) To be submitted.