

X線によるマルチスケール構造解析

—燃料電池の構造解析を例に—

表 和彦*, 岩田 知之*, 武田 佳彦*

1. はじめに

X線は物質を構成する原子間距離と同じオーダーの極めて短い波長を持つ電磁波であり、その波長スケールの構造を観測することが可能である。また物質との相互作用が比較的に弱いので、高い透過力を持つ。これらの特性を利用することで、単結晶の構造解析により、無機結晶内の電子密度分布⁽¹⁾をオングストローム以下の精度で精密に決めることや巨大タンパク質の立体構造⁽²⁾を決定することができる。また、小角散乱⁽³⁾や超小角散乱⁽⁴⁾により、原子や分子の集合体が形成する数nmから数百nmにおよぶ高次構造の大きさや形態を測定することが可能である。さらに、近年の高分解能X線検出器の進歩により、サブミクロン分解能で物質内部の微細構造を観察できるX線顕微鏡が実用化し、利用可能となってきた⁽⁵⁾。つまり、X線による散乱法と顕微鏡法を組み合わせることによって、オングストロームスケール (10^{-10} m) の結晶構造から、それが集積して巨視的スケール (10^{-2} m) で機能する電池などに対する透視観察まで、8桁にもおよぶ大きさの異なるレベルの構造に対し、途切れのない非破壊構造解析の可能性が開けてきた。

本稿では、そのような評価・解析の例として、広い空間スケールでの構造や反応が制御され、機能を発揮している固体高分子形燃料電池を取り上げる。その構造模式図を図1に示す⁽⁶⁾。燃料電池の素過程は、大きさ数nmの粒径を持つ触媒金属 (Ptなど) が担い、アノードにおいて水素から電子を奪う。電子を失ったプロトン (水素イオン: H^+) は高分子電解質膜を移動し、カソードに達する。そのプロトンが、空気極側から供給された酸素と、電極から外部を通じて流れてきた電子と触媒上で反応し、そこで最終的に水が生成される。この反応により、電池外部に対して、アノードからカソードへの電子の流れが発生し、後者が正極の電池として機能する。燃料電池におけるこのような反応

を促進するためには、両極にある触媒粒子が、水素や酸素と自由に接触できるような空間が必要であるとともに、アノードで発生した電子が効率的に外部電極に取り出され、また外部からカソード反応に供給されなければならない。そのために通常、電気伝導性のあるカーボンの担体上に触媒ナノ粒子を分散させるが、酸素や水素の流れを確保するために、担体は数十nmオーダーの多数の空孔を持つ構造となっている。また、触媒層に挟まれた高分子電解質膜は、プロトンを実効的にアノード側からカソード側へ輸送する役割を担い、その効率が電池性能に対し直接的に影響する。電解質膜中には水分子が多く含まれ、それによって形成されるプロトン伝達するナノメートルスケールの水によるネットワーク構造がプロトン輸送に極めて重要である⁽⁷⁾。また、この膜には、酸素などの気体が直接アノードに達しないよう遮蔽する機能も必要である。一方、触媒層の外側には、ガス拡散層 (GDL) が配置され、水素や酸素の触媒層への供給や反応で発生した水を排出する役割を担っている。この部分の材料には、主に太さが数ミクロンの繊維で編まれたカーボンペーパーやカーボンクロスが使われている。原料の気体や生成物である液水の流れを効率的にすることが、ここでのミクロンスケールの構造に求められる点であ

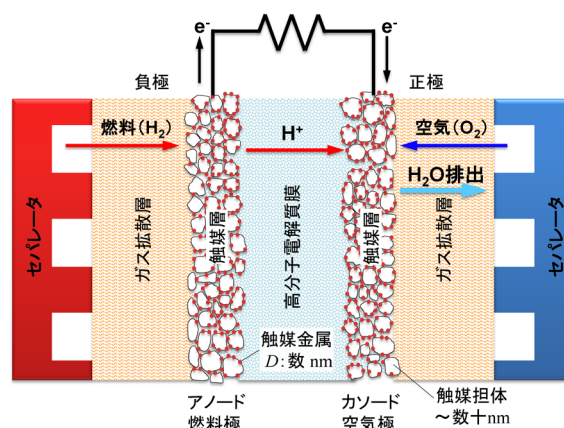


図1. 固体高分子形燃料電池の基本構造。

*株式会社リガク X線研究所

る。さらに、各電池間を分離するセパレータに存在するリブによって区切られたチャンネルを通して、水素と空気の供給および生成水の排出が行われる。ただし、この一つの電池で発生する電圧は1V以下であり、セパレータを挟んで図1の基本構造を数百枚積層（直列接続）することにより、実用的な電圧を発生している。

以上見てきたように、燃料電池は、直径数ナノメートルの触媒上での反応が基礎となり、その反応を支える物質の流れを効率的に行うために、触媒担体の数十から数百ナノメートルオーダーの構造、同様にナノメートルスケールでプロトン輸送を担う高分子電解質膜の構造、マイクロメートルオーダーの構造を持つガス拡散層、ミリメートルオーダーのチャンネル構造などが形成されている。本稿では、このような非常に広い空間スケール（マルチスケール）の構造を評価する上で、X線がどのような情報を提供できるかについて解説する。ただし、X線によってマルチスケールの構造評価が可能だといっても、X線で全てのことが分かるという意味ではない。例えば、触媒粒子の詳しい評価には透過型電子顕微鏡（TEM）の利用は不可欠である。また触媒担体の空隙評価には、ガス吸着法なども広く用いられている。したがって、ここで例として取り上げた燃料電池の構造も、X線だけでなく、これらの手法とお互いの長所を活かしながら総合的に解析していくことが必要である。次節以降では、最も小さな原子レベルから、順次大きなスケールへと、X線によって構造解析された例を紹介する。

2. X線回折・散乱によるナノスケール構造解析

2.1. 触媒微粒子の構造

固体高分子形燃料電池は、100℃以下の低温動作が可能で、起動時間が短く、また広い電流密度領域での発電が可能な特徴を持ち、家庭用燃料電池としての普及や自動車への実用化研究が進んでいる。このとき、低温での電極反応を促進するため、Pt系の高価な触媒が用いられている。そこで、できるだけ少ない量の触媒でも、高い効率で電極反応を促進するため、触媒粒子を直径数nmまで微細化することにより、できるだけ比表面積を増やす工夫がなされている。また、特にカソード側では、電解質膜を透過してきたプロトン、電極を通じて流れてきた電子、および酸素分子という3つが寄与する反応が必要なため、アノード側に比べて反応速度が遅く、全体の律速となっている。それに加えて酸素が反応に関与することから、触媒金属の劣化が問題となっている。以上のような問題に対し、Todaらは、純粋なPtと比較して、PtとFe, Ni, Coなどの合金触媒に注目し、その諸特性を詳細に検討することにより、それぞれ特有な組成において触媒活性が大

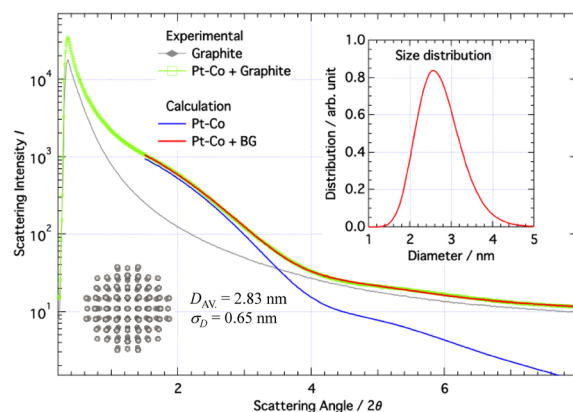


図2. 燃料電池Pt-Co触媒微粒子小角散乱パターンとそこから得られたナノ粒子の粒径分布。

きく向上することを示した⁽⁸⁾。また、実際に燃料電池が動作している状況での触媒構造の変化も非常に重要な点である。これに関しては、放射光におけるX線吸収分光法（XAFS）による研究が数多くなされ、触媒粒子の溶出劣化等の機構解明⁽⁹⁾などが行われている。

ここでは、具体的な測定例として、実験室で測定可能な金属微粒子のX線回折や小角散乱によって、どのような構造情報が得られるかについて紹介する。図2は、カーボン担体に担持されたPt-Co合金触媒微粒子の小角散乱パターンを示す。図の灰色で示すデータは、カーボン担体のみの散乱で、散乱角1°以下の領域で非常に強い散乱を与えている。これは、カーボン担体の構造が数十nm程度の大きさを基礎として構成されていることを示している。一方、金属触媒を担持した試料（緑色で示した）では散乱角1°から4°の領域で強い散乱が見られる。このデータに対し、カーボン担体による散乱をバックグラウンド（BG）として触媒からの散乱強度に加え、全散乱強度に関して実験データと比較、触媒粒子の平均径と分散を最適化した結果の計算データを赤線で示した。計算値が、実験データを良く再現していることが分かる。この解析によって得られた平均直径は2.83 nm、分散は0.65 nmであり、極めて微細で、粒径の揃った触媒が合成されていることが確認された。このように、X線小角散乱により、わずか数nmの微粒子の大きさを容易に測定可能である。

次に、触媒粒子の結晶状態を調べるため、同じ試料について、広角のX線回折測定を行った。試料は粉末用試料ホルダーに詰め、Bragg-Brentanoの集束法によって測定した。その測定結果を図3の青線で示す。ここで得られたピーク位置から、触媒粒子Pt-Co合金が、 $Pm\bar{3}m$ の対称性を持つCoPt₃規則配列構造をとっていることが推定された。さらに、微粒子の平均粒径を小角散乱で得られた2.83 nmとし、内部が理想的な結晶構造だと仮定してシミュレーションしたX線回折

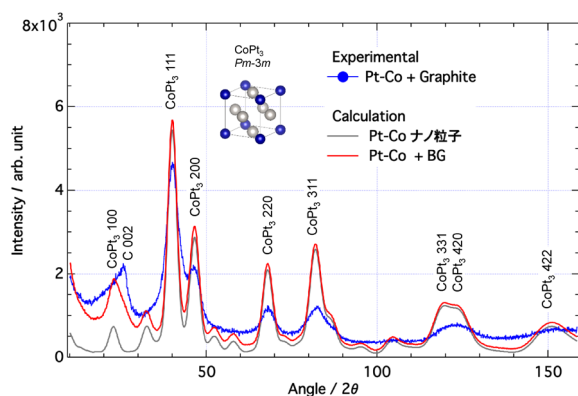


図3. 燃料電池Pt-Co触媒微粒子高角散乱パターンと小角散乱で得られた粒径を持つ微粒子からの散乱強度比較。

パターンの計算結果を、同じ図中の灰色線で示した。また、その結果にカーボン担体からのブロードなBGを加えた回折パターンを赤線で示した。CoPt₃規則配列構造を仮定することにより、実験データにおけるほぼ全てのピーク位置が再現されていることが分かる。一方、計算パターンは、実験データに比べてシャープなピークを与えている。この原因を考えるために、散乱パターンをもう少し詳しく見てみると、最も強いCoPt₃ 111反射に関しては、実験データの方がやや広い半価幅を持つとはいえ、それほど極端な差はない。それに対し、高角領域では、その差が非常に大きく、ピークがブロードになっていることが分かる。高角領域の回折ピークほど結晶性の乱れに敏感であることを考慮すると、触媒ナノ粒子が、理想的な結晶構造と比較して、乱れをともなった構造をとっていることが示唆される。特に微粒子においては、表面に接する原子の数が多数を占め、そこでの構造の歪みが起因していることも考えられる。したがって、微粒子内の結晶構造を明らかにするためには、これらの効果を考慮した、粒子内の原子配列についてのさらに詳しい検討が必要である。それによって、図4に示す小角から広角までの全角度領域において、実験データを説明する構造を明らかにすることが可能となると考えられる。

2.2. 小角散乱による高分子電解質膜の構造評価

高分子電解質膜は吸水性が高く、そこに形成される水のネットワークを伝わってプロトンが輸送されると考えられており、燃料電池動作時におけるプロトン輸送機構を理解するうえで、電解質膜を実際の使用条件である、加湿・高温状態で評価することは重要である。X線小角散乱は、このようなプロトン伝導チャンネルを形成するナノスケール構造の解析に有効な方法であり、また試料環境を変化させる「その場」測定にも適している。そこで、Mochizukiらは、この方法により、電解質膜の湿度変化（含水量変化）にともなう構造変化を詳しく解析した⁽¹⁰⁾。彼らは、電解質膜材料として有力な候補である、フッ素系（ナフィオンな

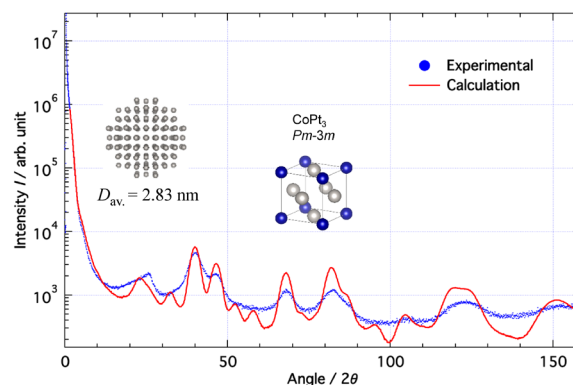


図4. 燃料電池Pt-Co触媒微粒子の小角から広角領域における散乱パターンの実験と計算の比較。小角散乱で得られた粒径の粒子が、内部で理想的な結晶状態をとっているものと仮定して、計算を行った。

ど）および炭化水素系（スルホン化ブロックコポリマーなど）電解質膜を4種類取り上げ、それらを燃料電池の発電時に想定される80°Cに保ち、湿度を変化させながらX線小角散乱測定を行い、図5に示すデータを得た。この図で示した4つのパターンは、それぞれ、上段が（a）Nafionおよび（b）Aquion、下段が炭化水素系の（c）SPE-bl-1および（d）SPK-bl-1のものである。まずフッ素系電解質膜の場合、図5(a), (b)に見られる散乱パターンにおける高角度側のピークが、イオンクラスターの層間に対応することが知られており、これをionomerピークと呼ぶ。そのピークが、湿度の上昇にともない、強度が増加するとともに低角側に移動している。これは、湿度が上昇すると、層間距離が大きくなるとともに、相分離が促進されることを示している。つまり、吸湿にともない、水分子が優先的にイオンクラスターに組み込まれ、イオンチャンネルが大きくなるものと考えられる。これは、湿度の上昇にともなう、プロトン伝導度が徐々に増加するデータとも整合する。一方、炭化水素系電解質膜では、図5(c), (d)の点線矢印で示されるように、吸湿にともなう、一旦ionomerピーク強度が減少し、さらに90%以上の湿度条件になると、再びionomerピーク強度が増加し始める。このことから、イオンクラスターが、湿度の上昇で一旦ランダム化し、さらに湿度が上昇すると、再びイオンクラスターが形成されると考えられる。またこのとき、プロトン伝導度も急激に増大する。以上のように、X線小角散乱「その場」測定により、電解質膜の種類によって、吸湿による構造変化が大きく異なることが明らかとなった。したがって、燃料電池の使用条件も、このような電解質膜の性質に合わせて最適化する必要がある。

X線小角散乱法は、以上述べた例以外でも、触媒担体構造の解析にも有効であると考えられる。例えば、現在主に使われているのはカーボン担体であるが、こ

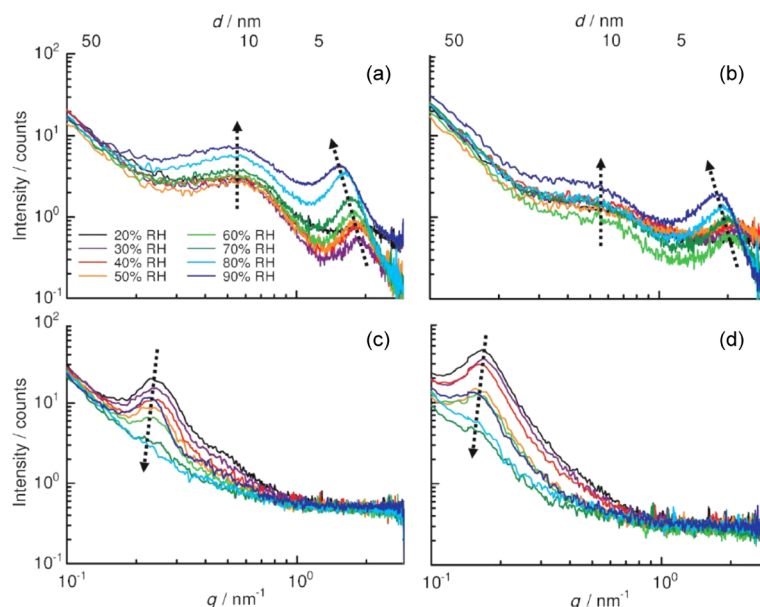


図5. 各種高分子電解質膜について、実使用環境に近い80°Cの温度に保ち、湿度を変化させた場合のX線小角散乱パターンの変化⁽⁹⁾、それぞれ (a) Nafion, (b) Aquivion, (c) SPE-bl-1, および (d) SPK-bl-1. 横軸は、散乱ベクトル q (nm^{-1}) とともに、対応する層間距離 d (nm) で示した.

れは、特に燃料電池の運転／停止時の高い電圧駆動領域において、カソード近傍の水分子と反応して CO_2 を発生し、担体自体が消耗していくことが問題になっている。したがって、燃料電池の長寿命化のためには、新たな触媒担体の開発も重要な課題であり、 TiO_2 などの金属酸化物をはじめとする多くの材料候補が研究されている。例えば、Senooらは、Nbをドーピングした SnO_x ($x=2-\delta$) が担体として有効であり、また、そのときのネットワーク構造が触媒性能と電気伝導性の両方を高めるための重要な点であることを指摘している⁽¹¹⁾。そのような数nmから数百nmスケールにわたる構造を解析する上では、小角散乱や結晶アナライザーを用いた超小角散乱⁽¹²⁾が有効だと期待される。しかしながら、現状では、このような複雑な系の構造を理解するための解析方法は不十分であり、その開発が課題となっている。

3. X線顕微鏡による評価

3.1. 燃料電池積層構造の観察

2節では、原子レベルの構造から数十ナノメートルスケールの構造解析に対する、X線の散乱を用いた方法の有効性を述べてきた。本節では、X線の物質透過性を活かした、ミクロンからミリメートルスケールにおけるX線顕微鏡による内部構造観察の例を紹介する⁽¹³⁾。図6に燃料電池をComputed Tomography (CT) 測定した断層画像を示す。図1に模式的に示した構造が観察されている。ただし、ここではCT測定の都合で、セパレータのない、膜電極接合体 (MEA) 試料を用いている。まず、CT断層像においては、白く表されている領域ほど密度が高く、逆に黒い領域は密度

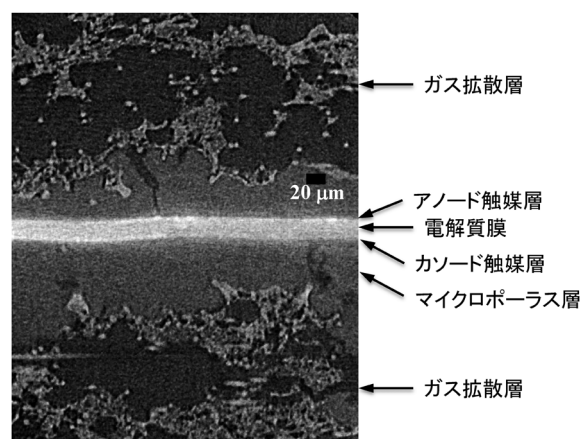


図6. 燃料電池膜電極接合体 (MEA) のCT断層画像.

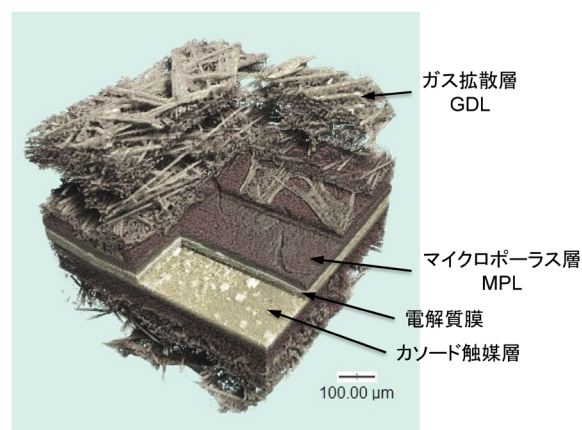


図7. CT測定による燃料電池MEA構造の3次元表示.

が低いことを表している点に注意しておく。この試料においては、ガス拡散 (GDL) と触媒層の間にマイクロポーラス層 (MPL) が付加されている。MPLは

通常、細孔径が数nmの炭素粒子によって作られており、電池反応によって生成される水を、触媒層付近で凝集させることなく、スムーズにGDLに拡散させる役割を担い、それによって高い電流領域まで電池性能(電圧)を維持できるものと考えられている。

燃料電池の構造をさらに詳しく見るため、CT測定により得られた像を3次元的に見た例を図7に示す。それぞれの層の重なりが明瞭に分かる。特に、GDLとMPLの重なりや、カソード触媒層に含まれる、本来直径数nmであるべきPt触媒粒子が凝集している様子が確認される。さらに図8に、同じCT画像から得られた、図6に対して直交する断面で切り出した、い

くつかの断層像を示す。図8(a)では、GDL内のカーボン繊維が見られる。この層では繊維の占める量は少なく、空孔が大部分を占めていることが分かる。次に、図8(b)から(c)にかけては、徐々にカーボン繊維のGDLとMPLが混合した領域からMPLに移り変わって行く様子を示している。また、MPL内に所々クラックが見られる。最後に図8(d)で示す触媒層が、全体的に平均して白くなっているのは、ナノサイズのPt粒子が分散し、密度が高くなっているためである。また、図7でも見られたPt粒子の凝集が、触媒層内で分布している様子も分かる。以上見てきたように、燃料電池は、セパレータに挟まれたMEAが複雑な多層構

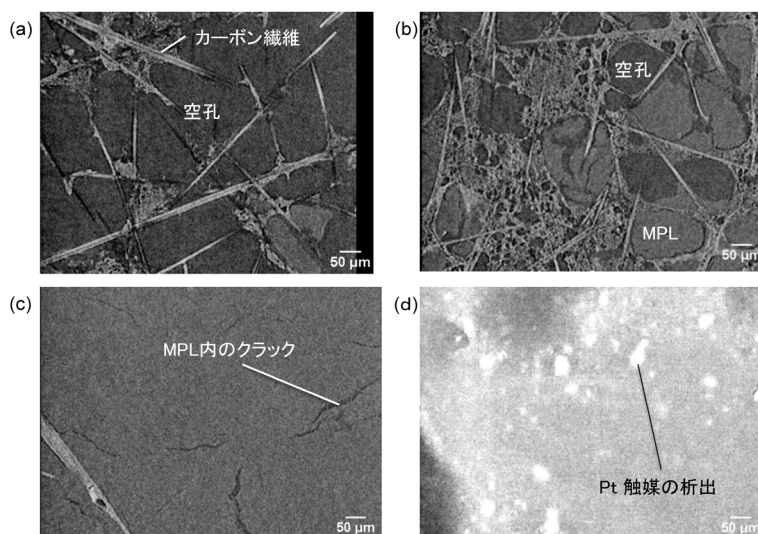


図8. CT測定による燃料電池MEAの各断層像, (a) GDL, (b) GDL/MPL 共存域, (c) MPL, (d) 触媒層.

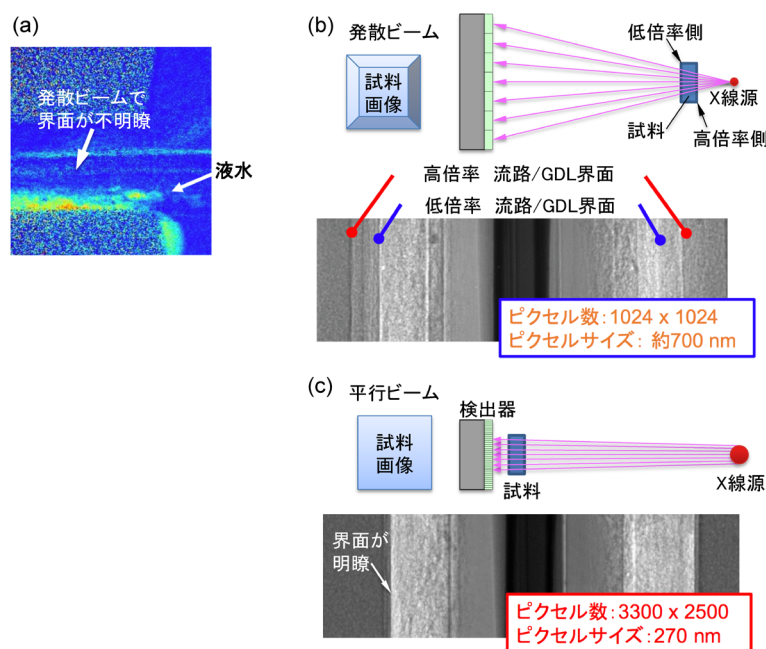


図9. 発電時における液水の挙動と発散ビームと平行ビームX線顕微鏡法により得られる画像の差. (a) セル間の液水分布(発散ビームによる測定), (b) 発散ビーム法の幾何学的配置とそれによるセルの透過像, (c) 平行ビーム法の幾何学的配置とそれによるセルの透過像.

造を持っており、それぞれが、燃料ガスの供給や反応によって生成した水の排出、供給されてきた水素ガスの分解によるプロトンと電子の生成、プロトンの拡散、カソード触媒層における酸素、プロトンおよび電子の反応などを担っている。これらの構造一つ一つが、燃料電池の性能を左右する重要な要素となっており、X線CTによる非破壊構造観察は、それらについての有効な情報を提供するものと考えられる。

3.2. 燃料電池反応のその場計測

東京工業大学平井教授らのグループは、燃料電池の反応における水の重要性に注目し、「その場」計測による液水の輸送解析を行っている⁽¹⁴⁾。彼らは、そのためにMRIやAFMなどを用いた測定を行ってきたが、実際に稼働している燃料電池内の液水の挙動を、さらに高分解能なマイクロメートルスケールで計測する目的で、高分解能X線顕微鏡による観測を進めてきている。例えば、図5に示したMPLを加えることにより、高い電流領域まで電池性能が維持される原因を検証するため、MPL層を含む燃料電池における液水の流れを、実際に発電している燃料電池において可視化する実験を行った。その結果、MPLの存在により、触媒層界面に液水が凝集することを防ぎ、スムーズにGDLへの流れを形成していることを確認した⁽¹⁵⁾。このような測定は、燃料電池の構造と動作の関係を解明していくうえで、極めて重要なものと考えられる。しかしながら今までの実験は、マイクロフォーカスX線管を用いた拡大投影法によるもので、燃料電池の厚さのあるセルにおいては、図9に示すようにX線源に近い側と遠い側での倍率差が顕著となり、高倍率側と低倍率側で画像の位置ずれが生じ、各層間の界面を正確に決められない問題点があった。それに対し、リガクのnano3DXで開発した平行ビーム法^{(5),(13)}を用いれば、各界面の位置を明確に決定し、それぞれの場所における液水の挙動を正確に計測することが可能になる。現在リガクは、平井教授らがNEDO[†]プロジェクトとして進めている、平行ビームX線顕微鏡法による液水のマイクロメートルスケールの挙動計測、に協力させていただいている。X線によるその場透過観察により、実際の発電中に起こっている現象を可視化することができる。それによって燃料電池内での反応や液水の挙動に関する理解が深まり、燃料電池開発に有効な、多くの知見を与えるものと期待される。

4. おわりに

本稿では、X線の回折や散乱を用いて、結晶構造や微粒子の大きさ、さらに複雑な数十nmスケールの構造解析が可能で、燃料電池を構成する触媒微粒子や高

分子電解質膜の構造解析に有効である点を示した。また、近年発展してきたX線顕微CTは、1ミクロンを切る分解能が達成され、燃料電池のように複雑な内部構造を非破壊で3次的に観測できるようになってきた。さらに、その場観測技術を組み合わせれば、燃料電池の発電にともなって生成する液水の挙動を、マイクロなスケールで追跡できることを示した。今後は、回折・散乱と顕微鏡による解析結果を有機的に結びつけ、広い空間スケールにおよぶ構造と機能に対する理解を一層深めるための方法を、さらに開発・発展させていきたい。

謝 辞

本稿を執筆するにあたり、貴重な試料をご提供いただいただけでなく、燃料電池の構造や動作原理に関して多くのことを学ばせていただいた、東京工業大学工学院 平井秀一郎教授、山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター 柿沼克良教授に深く感謝致します。

参考文献

- (1) 高田昌樹, 西堀英治, 坂田 誠: 放射光, **13** (2000), 230–238.
- (2) 宮野雅司: 日本結晶学会誌, **42** (2000), 322–329.
- (3) 雨宮慶幸, 篠原佑也: 放射光, **19** (2006), 338–348.
- (4) M. Agamalian, G. D. Wignall and R. Triolo: *J. Appl. Cryst.*, **30** (1997), 345–352.
- (5) リガクジャーナル, **43** (2012), No. 2, 28–30.
- (6) 本間琢也: 燃料電池入門講座, 電波新聞社 (2005), ISBN4-888554-796-2.
- (7) 産業技術総合研究所: きちんとわかる燃料電池, 産総研ブックス (2011), ISBN978-4-89173-130-4.
- (8) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe: *J. of The Electrochemical Society*, **146** (1999), 3750–3756.
- (9) N. Ishiguro, T. Saida, T. Uruga, S. Nagamatsu, O. Sekizawa, K. Nitta, T. Yamamoto, S. Ohkoshi, Y. Iwasawa, T. Yokoyama and M. Tada: *ACS Catalysis*, **2** (2012), 1319–1330.
- (10) T. Mochizuki, K. Kakinuma, M. Uchida, S. Deki, M. Watanabe and K. Miyatake: *ChemSusChem*, **7** (2014), 729–733.
- (11) Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki and M. Watanabe: *RSC Advances*, **4** (2014), 32180–32188.
- (12) 刑部 剛: リガクジャーナル, **47** (2016), No. 2, 7–11.
- (13) 武田佳彦: リガクジャーナル, **44** (2013), No. 1, 16–20.
- (14) 津島将司, 平井秀一郎: *BUNSEKI KAGAKU*, **59** (2010), 1–11.
- (15) P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima and S. Hirai: *J. Power Source*, **230** (2013), 38–43.

[†] 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構