

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：12612  
研究種目：若手研究(B)  
研究期間：2015～2016  
課題番号：15K17807  
研究課題名(和文) 固体高分子形燃料電池の起動停止過程その場 3次元空間観察による触媒劣化機構の解明  
  
研究課題名(英文) Elucidation of catalytic deterioration mechanism under start up and shut down process of polymer electrolyte fuel cell by in-situ three-dimensional space observation  
  
研究代表者  
東 晃太郎 (Higashi, Kotaro)  
  
電気通信大学・燃料電池イノベーション研究センター・特任助教  
  
研究者番号：70721249  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池において、燃料電池の起動・停止動作によるカソード電極触媒の劣化が喫緊の課題の一つとなっている。その触媒劣化は空間全体に斑を持って広がっているが、詳細な原因と劣化機構は明らかになっていない。  
本研究では、新たに開発したXCT-XAFS(X線コンピュータ断層撮影X線吸収微細構造)法を用いることで、起動・停止動作による触媒劣化を3次元空間でin-situ(オペランド)解析し、劣化時の触媒状態の変化を解明した。

研究成果の概要(英文)：The degradation of the cathode electrode catalyst by the start up and shut down process is one of pressing problems in polymer electrolyte fuel cell. The catalyst degradation is spread in the whole space with patches. However the cause and mechanism of this degradation don't become clear in detail. In this research, the catalyst degradation depends on the start up and shut down process was analyzed under the in-situ (operand) three dimensional space, use XCT-XAFS (X-ray computerized tomograph X-ray absorption fine structure).

研究分野：物理化学

キーワード：固体高分子形燃料電池 X線吸収微細構造 CT その場観察

## 1. 研究開始当初の背景

近年、固体高分子形燃料電池(PEFC)はクリーンかつ高効率な次世代エネルギー源として多くの研究開発が行われ、我が国では世界に先駆けて家庭定置用 PEFC が実用化されたが、自動車用 PEFC の実用化・本格普及には解決すべき深刻な問題が依然残されている。PEFC カソード電極での酸素還元反応に用いられる触媒は、炭素担体上に担持された Pt ナノ粒子(Pt/C)が一般的に使用されているが、耐久性の高い Pt でさえ、電池の起動・停止動作を繰り返すと、Pt の溶出・シンタリング、あるいは炭素担体の腐食がおき、燃料電池性能の低下を引き起こしてしまう。これまでの研究で、PEFC の起動・停止動作によるカソード触媒劣化について、以下のことが明らかになっている。

(1) PEFC 起動・停止動作に対応するアノード供給ガスの交換過程において、カソード Pt ナノ触媒粒子の Pt valence(酸化状態)はガス導入口付近でのみ変化することが明らかになった。

(2) アノードガス交換を繰り返すことによって、Pt 酸化還元反応の反応量がガス導入口付近で特に速く減少していくことが明らかになった。

(3) アノードガス交換実験終了後の試料の透過型電子顕微鏡(TEM)観察から、カソード触媒層に炭素担体の腐食による数  $\mu\text{m}$  オーダーの大きさの亀裂がカソードガス導入口付近のみで多数観測される空間不均一性が観察された。

(4) アノードガス交換によるカソード Pt/C 触媒の Pt ナノ粒子の粒径は変化しておらず、Pt シンタリングがカソード触媒劣化の原因でないことが示唆された。

以上のように、PEFC 起動・停止動作に対応するアノードガス交換によるカソード電極触媒劣化は、PEFC 内の位置によって劣化の進行具合に差がある。しかしこれらの結果は、X 線を当てる位置を約  $1\text{ cm}$  ずつ変えることによって得られた位置依存性に関してのみで、また、ビームのあたる数百  $\mu\text{m}$  四方を透過した部分の平均情報でしかない。TEM によって得られた結果も、反応終了後取り出した試料の破壊検査であり、カソード触媒層において時々刻々と空間的にどのように劣化が進行するか、その要因と機構は依然不明のままである。

## 2. 研究の目的

本研究では、新たに開発した XCT-XAFS(X 線コンピュータ断面撮影-X 線吸収微細構造)法を用いることで、PEFC 起動・停止動作に対応するアノードガス交換によるカソード電極触媒劣化を、数百  $\mu\text{m}$  オーダーの 3 次元

空間内でその場(in-situ/operando)解析を行い、劣化の進行状況を捉えることで、詳細な劣化要因とメカニズムを解明することを目的としている。

## 3. 研究の方法

測定に用いた試料は、ナフィオンに対してカソード極側に Pt/C 触媒を、アノード極側に Ru/C 触媒を  $9.9\text{ cm}^2$  の領域に  $0.6\text{ mg/cm}^2$  塗布した膜/電極接合体(MEA)を使用した。試料の初期処理(aging)を行った後、一般的な PEFC 動作環境であるセル温度  $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $93\%$  の下、アノードに供給するガスを空気から水素へ、その後空気へと 30 秒毎に切り替える動作を 100 サイクル行う毎に電気化学測定、透過 XAFS 測定および XCT-XAFS 測定を行った。透過 XAFS 測定および XCT-XAFS 測定は Pt  $L_{III}$  吸収端について行い、透過 XAFS 測定はアノード極は水素、カソード極は窒素流通下で  $0.4\text{ V} \rightarrow 1.0\text{ V} \rightarrow 0.4\text{ V}$  と 40 秒毎に変化させ、その間の Pt 状態の変化を測定した。XCT-XAFS 測定については、ひとつのエネルギーにつき入射 X 線に対するセルの角度を  $-80^\circ$  から  $80^\circ$  まで 16 秒で回転させる動作を計 69 エネルギー点について行った。XCT-XAFS 測定中はアノード極は水素、カソード極は窒素を流した状態で保持し、 $0.4\text{ V}$  印加中の状態を測定した。

## 4. 研究成果

図 1 に初期処理後およびアノードガス交換 100 サイクル毎に測定した電気化学測定(サイクリックボルタンメトリーおよび I-V 特性)の測定結果を示す。アノードガス交換を繰り返し行っていくことで、PEFC の性能が低下していることがわかる。

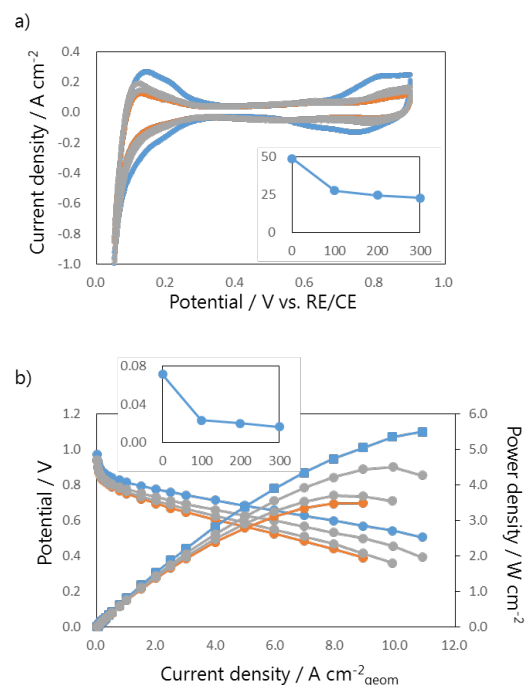


図 1. a)サイクリックボルタンメトリーおよび電気化学活性比表面積と b) I-V 特性および質量活性のアノードガス交換 100 サイクル毎の変化

図 2 に初期処理後の MEA に対して、XCT-XAFS 測定を行う前後と XCT-XAFS 測定を行った後に測定位置を横に 1 cm ずらして測定したときの透過 XAFS 測定結果を示す。a) の 0.66 mm の Al アブソーバを挿入したときの結果からは XCT-XAFS 測定によって 0.4 V から 1.0 V へ印加電圧を変化させたときの Pt 酸化状態の変化量が少なくなっていることがわかる。これは XCT-XAFS 測定中に照射 X 線によって MEA がダメージを受けたためと考えられる。各種劣化過程を XCT-XAFS 測定を用いて解析するには、XCT-XAFS 測定中に照射 X 線によって触媒状態が変化してしまうと、目的とする劣化に加えて照射 X 線による劣化が重なり、正確な解析を行うことが出来ない。そのため、照射 X 線の強度をさげることで照射 X 線によるダメージを軽減することが必要となる。図 2. b) に示す通り、Al アブソーバの厚みを 1.0 mm に増やし、照射 X 線の強度を下げることで、XCT-XAFS 測定による Pt 状態の変化はほぼ見られなくなり、照射 X 線による影響をなくすことが出来た。これにより、XCT-XAFS 測定によってアノードガス交換による触媒劣化のみを観察することが可能になった。

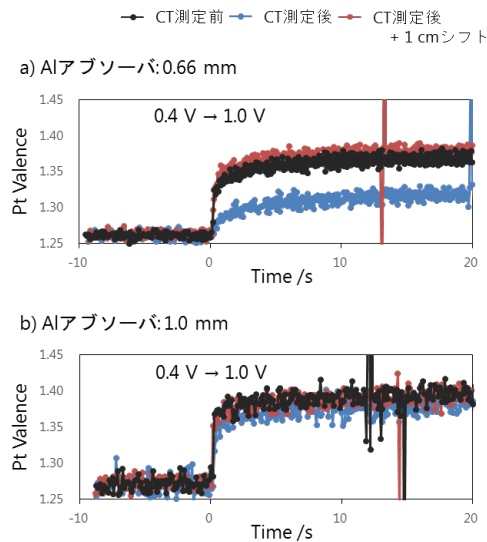


図 2. a)0.66 mm および b)1.0 mm の Al アブソーバを挿入したときの 0.4 V -> 1.0 V 印加電圧変化時の透過 XAFS 測定による Pt 酸化状態の変化

図 3 に初期処理後およびアノードガス交換 300 サイクル後について XCT-XAFS 測定を行った結果を示す。表示領域はガス拡散層側カソード触媒層最表面の厚み 0.3 μm 分、縦横 666 μm × 666 μm である。両方の結果から大きさ約 50 μm ほどの大きな塊がまったく同じ箇所に見られるが、これは触媒塗布時の斑によ

るものと思われる。それ以外の箇所では Pt 量の増減に合わせて Pt 価数の変化が見られる。図 4 に特徴的な点において、カソード触媒層最表面からナフィオン方向に約 15 μm、縦横約 15 μm 分の領域について積算し、領域内の Pt 量と平均 Pt 価数をアノードガス交換 100 サイクル毎に算出した結果を示す。図 4. a) に示すように、初期に Pt 量が多い部分では、アノードガス交換サイクルを進めるにしたがって、Pt 量の増加および Pt 価数の減少が見られる。一方で図 4. b) のように、初期に Pt 量が少ない箇所では、最初から Pt 価数が高く、アノードガス交換サイクルを進めるにしたがって Pt 量の減少が起きるが、Pt 価数の顕著な変化はみられないことがわかった。

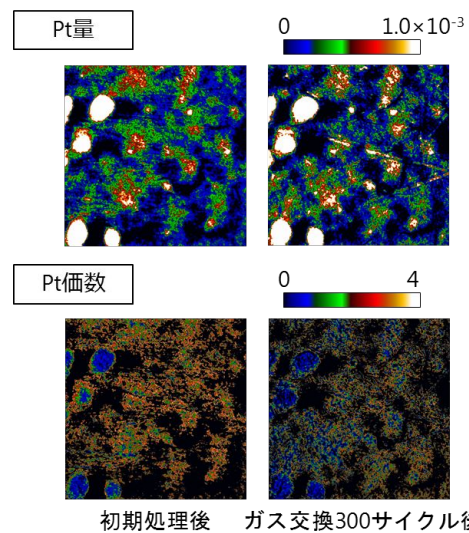
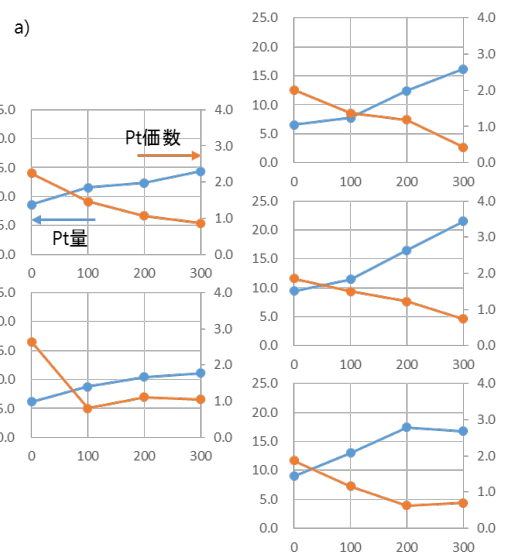


図 3. 初期処理後およびアノードガス交換 300 サイクル後におけるカソード触媒層最表面の Pt 量、Pt 価数分布



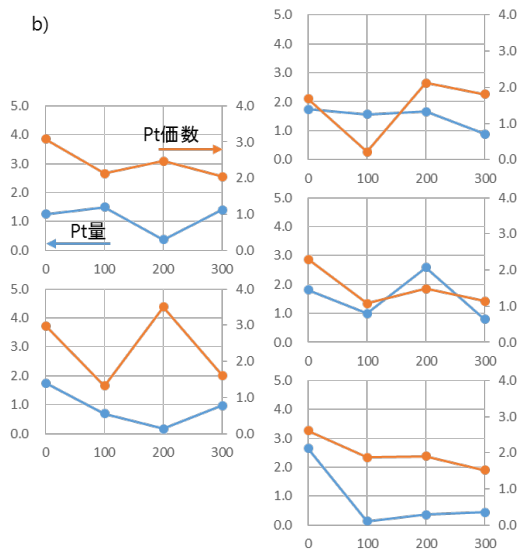


図 4. アノードガス交換サイクルに対するカソード触媒層中 15  $\mu\text{m}$  立方の領域における Pt 量と平均 Pt 価数の変化

より詳細にアノードガス交換による Pt 量と Pt 価数との間の関係の変化を調べるため、それぞれの箇所について、初期状態の Pt 量に対する初期状態からアノードガス交換 300 サイクル行った後の Pt 価数の変化量を調べた。図 5 にその結果を示す。初期に Pt 量が極端に多い箇所では Pt 価数が減少しており、また初期 Pt 量が極端に低い領域では Pt 価数の増加が見られる。これは Pt 量の少ないところで Pt の溶出が起これ、Pt 量の多いところで Pt の析出が起きているためであると考えられる。しかし、アノードガス交換サイクル終了後の試料の TEM 測定からは Pt ナノ粒子の粒径はほとんど変化が無く、この Pt の溶出・析出の過程は全体の Pt ナノ粒子の中のわずかであると考えられる。それ以外の大きく還元が起きている領域は、この溶出・析出の過程ではなく、炭素担体の腐食によって炭素担体から離脱し、完全なメタル状態になった Pt ナノ粒子ではないかと考えられる。

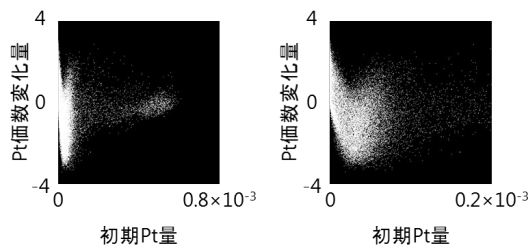


図 5. 初期 Pt 量とアノードガス交換 300 サイクル後の Pt 価数変化量

本研究では、PEFC の起動・停止動作に対応するアノードガス交換によって引き起こるカソード電極触媒劣化を XCT-XAFS 測定を用いて 3 次元空間その場解析を行った。その結果、アノードガス交換による Pt/C カソード

触媒劣化は、Pt の溶出・析出過程と炭素担体腐食による Pt ナノ粒子の脱離の二つの劣化過程が、MEA の初期状態の Pt 量に依存して起こるということがわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. Hirosuke Matsui, Nozomu Ishiguro, Tomoya Uruga, Oki Sekizawa, Kotaro Higashi, and Mizuki Tada, “Operando 3D Visualization of Migration and Degradation of Pt Cathode Catalyst in a Polymer Electrolyte Fuel Cell”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, Accepted, 査読有。
2. Oki Sekizawa, Tomoya Uruga, Kotaro Higashi, Takuma Kaneko, Yusuke Yoshida, Tomohiro Sakata, and Yasuhiro Iwasawa. “Simultaneous Operando Time-Resolved XAFS-XRD Measurements of a Pt/C Cathode Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell under Transient Potential Operations”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, 5 (5), pp 3631–3636, 査読有。

〔学会発表〕(計 1 件)

1. Kotaro Higashi, Gabor Samjeske, Shinobu Takao, Shin-ishi Nagamatsu, Kensaku Nagasawa, Oki Sekizawa, Takuma Kaneko, Tomoya Uruga, Yasuhiro Iwasawa, “In-situ time-resolved XAFS study on the degradation of Pt/C and Pt<sub>3</sub>Co/C cathode catalysts in polymer electrolyte fuel cell by feed gas exchange cycles”, *Pacificchem 2015*, (December 16 2015 Hawaii (USA)).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

東 晃太郎 (HIGASHI, Kotaro)

電気通信大学・燃料電池イノベーション研究センター・特任助教

研究者番号：70721249

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

様 式 C - 1 9、F - 1 9 - 1、Z - 1 9、C K - 1 9 ( 共 通 )

(4)研究協力者

なし