

令和元年5月13日現在

機関番号：82659

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04528

研究課題名(和文) 固体高分子形燃料電池に用いる電極触媒のオペランドTEM観察による劣化機構解明

研究課題名(英文) Analysis of the degradation mechanism of the electrocatalyst for a polymer electrolyte fuel cell by operando TEM observation

研究代表者

清水 貴弘 (Shimizu, Takahiro)

一般財団法人日本自動車研究所・電動モビリティ研究部・研究員

研究者番号：90409657

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体高分子形燃料電池(PEFC)の発電状態を透過電子顕微鏡(TEM)内に構築し、膜電極接合体(MEA)の電気化学測定と電極触媒層のTEM観察を同時に行う技術を開発した。また、試料反応装置を用いてPEFCの実際の作動条件に近い温度・湿度・ガス圧力でMEAの電位サイクル試験を実施し、Ex situ TEM法により触媒層の構造変化解析を行う技術を開発した。これによって、PEFCが作動中の電極触媒の構造変化を可視化し、詳細な劣化メカニズムを明らかにすることが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により、これまで不可能であった固体高分子形燃料電池が作動中の電極触媒の構造変化を可視化し、詳細な劣化メカニズムを解析することが可能となった。すなわち、発電に必要なガス雰囲気制御と同時に試料の電位測定・制御を行う要素技術が提示されたことで、電気化学反応が進行している状態の電極触媒の構造変化を追跡することが可能となった。これによって、将来的には劣化メカニズムに関する詳細な知見が得られ、電極触媒の高耐久化や低コスト化につながると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this research, a transmission electron microscope (TEM) sample holder was developed that enables dual gas-injection and voltage-current measurements to a membrane electrode assembly (MEA) of a polymer electrolyte fuel cell (PEFC). TEM observation and electrochemical measurements of the MEA were also carried out with the sample holder. As for the electrochemical measurements, cyclic voltammetry and durability tests were performed by potential cycling to the MEA under temperature, humidity and gas pressure close to an actual operating condition of the PEFC using the holder and a desktop reaction chamber. Structure of the catalyst layer of the MEA before and after the measurements above was analyzed by ex situ TEM method, which made it possible to visualize the morphological change of the electrocatalyst during operation, and to reveal its degradation mechanism in detail.

研究分野：構造・機能材料、電気化学

キーワード：電極触媒 固体高分子形燃料電池 構造変化 透過電子顕微鏡 オペランド Ex situ TEM

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会を推進するため、走行中に二酸化炭素を排出しない燃料電池自動車 (FCV) に関する研究開発が行われている。FCV に搭載される固体高分子形燃料電池 (PEFC) では、水素酸化や酸素還元といった電極反応に白金 (Pt) などの貴金属電極触媒を多用しており、埋蔵量の制約や価格高騰の影響から長期的には電極触媒の総量確保が困難になると予想される。2014 年に市販が開始された FCV は、2025 年頃からの自立的な普及拡大を目指すと言われており、電極触媒の低コスト化や高耐久化が大きな課題となっている。そのため、課題解決に向けて、電極触媒の詳細な劣化解析が急務である。

研究代表者らは、これまで PEFC の耐久性評価として、燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) から提案された試験プロトコルに基づき、PEFC 単セルを用いた起動停止試験や負荷応答試験を行ってきた。その結果、FCV 向けの研究で一般的に使用される Pt ナノ粒子が高比表面積のカーボン担体に担持された電極触媒 (Pt/C) では、起動停止試験によりカーボン担体が酸化消失する構造変化、負荷応答試験により Pt ナノ粒子が凝集・粒成長する構造変化による劣化を確認してきた。しかし、これらの試験では、耐久試験前後の PEFC 単セルを解体し、電極から部分的に採取した触媒を透過電子顕微鏡 (TEM) により観察していたため、Pt/C の同一部位の構造変化を比較することは不可能であり、詳細な劣化メカニズムを解析することができなかった。

そこで、研究代表者および研究協力者の研究グループでは、PEFC の実使用環境を構築し、電極触媒の同一部位を動的に観察すれば構造変化過程を解明できることに着目し、「その場 (*in situ*) TEM 観察技術」を開発した。この技術は、TEM 試料室内の観察試料近傍のガス雰囲気と試料温度を制御しながら TEM 観察を行うものである。観察試料として Pt/C を用い、PEFC の発電性能に大きく影響を及ぼすカソード (正極) の加湿空気雰囲気において、カーボン担体および Pt ナノ粒子の構造変化過程を動画として観察することに世界ではじめて成功した。それによって、加湿空気雰囲気 (空気を室温 ~40 程度で相対湿度 99% 以上に加湿) かつ試料温度 100 ~ 300 (加速試験条件) では、カーボン担体上を Pt ナノ粒子がアメーバのように変形しながら活発に動き回ることにより凝集・粒成長する、また、Pt ナノ粒子表面に付着した空気中の水分に由来する物質がカーボン担体の酸化を加速する劣化メカニズムなど、従来の観察技術ではわからなかった数々の貴重な情報が得られた。

その一方で、PEFC が実際に作動する状態、すなわち、膜電極接合体 (MEA) そのものを観察試料として、MEA を構成する電極触媒・アイオノマー・電解質膜の微細構造変化と電圧等の電気化学的な特性変化の関係を明らかにする要素技術の開発が課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、上述の研究背景から、ガス雰囲気や温度を制御した状態で電極触媒を観察する「その場 TEM 観察技術」を発展させ、MEA を用いて実使用環境と同様に PEFC を発電させた状態で電極触媒を観察する「オペランド TEM 観察技術」を開発する。それによって、これまで不可能だった燃料電池作動中の電極触媒の構造変化を可視化し、詳細な劣化メカニズムを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

TEM 観察試料は日本自動車研究所 (JARI) 製の MEA とした。電極触媒には Pt/C を用い、Pt 担持量はアノード (負極)・カソードともに 0.3 mg/cm^2 とした。アイオノマーには Nafion 分散溶液、電解質膜には Nafion 117 を用いた。TEM は日立 H-7650 (100 kV) を用いた。

4. 研究成果

(1) オペランド TEM 観察技術の開発

TEM 試料室内で MEA を用いて発電する環境を構築するため、PEFC で使用する 2 種類の反応ガスを同時に導入する機能、MEA の電圧測定・電圧印加を行う機能を有する試料ホルダ (MEA-TEM ホルダ、図 1) を製作した。MEA-TEM ホルダには、先端部に観察試料を固定し、所定の電極にガスを供給する噴射ノズルを設けた。それによって、試験研究で一般的に使用される 1~5 cm 角の MEA から長さ 2~3 mm の短冊状あるいはくさび状に切り出した MEA 小片を TEM 観察位置付近に固定できる構造とした。また、発電に使用する水素・酸素ガスを MEA 小片のアノード・カソードにそれぞれ供給できる構造とした。

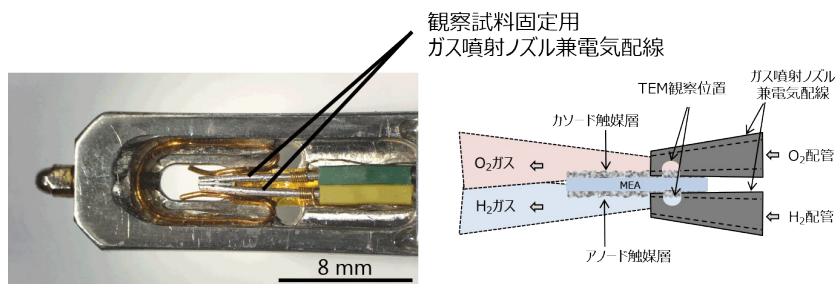


図 1 MEA-TEM ホルダの外観および観察試料固定方法 (論文)

この MEA-TEM ホルダを用いて、MEA の電気化学測定と同時に電極触媒層の構造変化を動画として TEM 観察することを試みた。MEA 小片に反応ガスとして水素および空気を供給した結果、図 2 に示すように、反応ガス導入後の電圧の立ち上がりが確認され、最大 0.8 V 程度の電圧発生とその後の電圧低下が確認された。この過程において、電圧測定と TEM 観察を同時に実施し、水素酸化が進行する電気化学反応のオペランド TEM 観察の一例として、特徴的な電圧におけるアノード触媒層の構造を TEM 観察動画からキャプチャした画像を図 2 の①～③に示す。

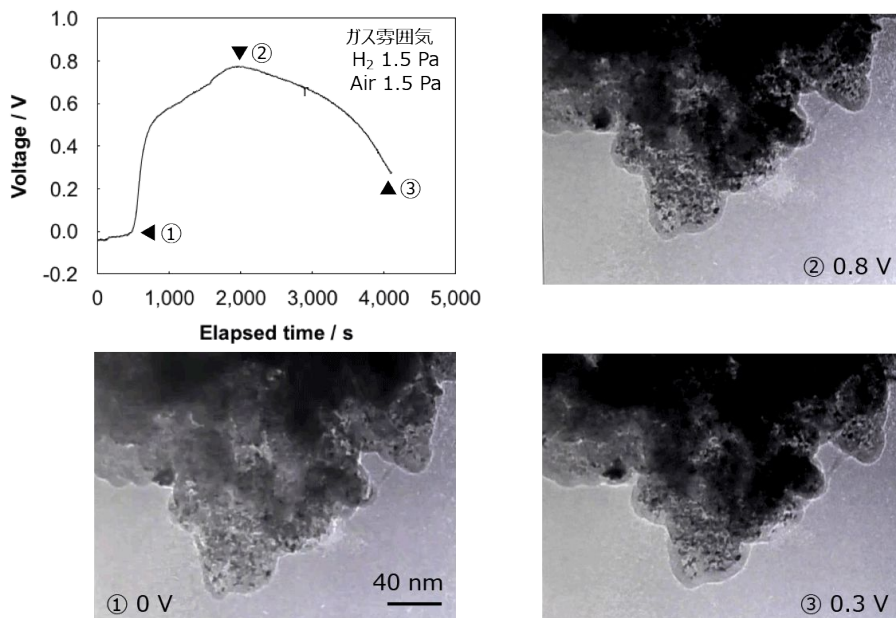


図 2 TEM 試料室内における MEA の開回路電圧推移とアノード触媒層の同時 TEM 観察例

得られた成果は、TEM 内への 2 種類のガス導入により PEFC を機能させながら電気化学測定と電極触媒層の構造変化解析を両立する世界ではじめて開発された技術である。本研究で開発した「オペランド TEM 観察技術」は、従来のその場 (*in situ*) TEM 観察では実現できなかった MEA の電圧測定と同時に電極触媒の構造変化をリアルタイムで解析する手法として、MEA の劣化メカニズム解析に有効に活用できる可能性が示唆された。

一方、オペランド TEM 観察の結果、電位サイクル試験前後の電極触媒の構造変化が想定よりも小さいことが明らかとなった。この理由として、通常の単セルにおいて MEA が置かれる状態が加湿ガス雰囲気、常圧～加圧条件であるのに対し、本手法では乾燥ガス雰囲気、真空条件であることから、反応場の環境の違いに起因することが考えられた。そのため、以降の実験では、反応ガスの圧力や湿度を実際の発電 / 耐久試験条件に近づけることが課題となった。

そこで、これまでに開発した *Ex situ* TEM 観察技術 (観察試料の前処理や反応をより実際に近い環境で実施し、その前後の TEM 観察を高真空で実施する手法) の特長を生かし、反応ガスを大気圧、加湿条件とし、試料の電気化学測定と反応前後の同一視野の TEM 観察を行うことで、電極触媒の構造変化を解析する計画に変更した。

(2) *Ex situ* TEM 法による MEA 触媒層の構造変化解析

電気化学測定

MEA-TEM ホルダを使用して反応ガスを大気圧、加湿条件とし、PEFC 作動温度付近において電気化学測定を行う手法について検討した。図 1 に示したように、MEA-TEM ホルダは 2 種類のガスを MEA のアノード・カソードに供給することが可能である。TEM 試料室内等の真空雰囲気では、導入したガスはノズルから噴射されると同時に真空ポンプで引かれるため、触媒層近傍ではアノード・カソードにそれぞれのガスが別々に供給されると考えられる。しかし、試料反応装置を用いる等の大気圧下では、ガスが MEA 近傍で滞留し、混合する恐れがある。この場合、電気化学測定に 2 種類の反応ガスを使用すると混成電位の影響を受け、電位制御の際に不具合が生じる可能性がある。

PEFC を用いた電気化学測定では、アノードを水素、カソードを窒素等のガス雰囲気として、

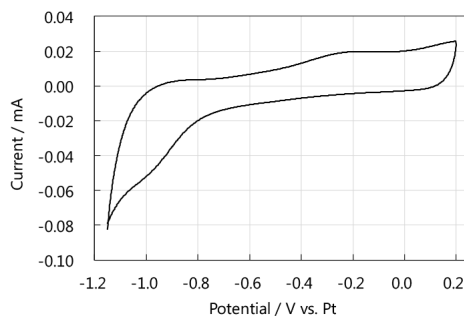


図 3 CV 測定結果

試料温度 : 92 、ガス露点 : 77 、

掃引速度 : 10 mV/s、

電位掃引範囲 : -1.15-0.2 V vs. Pt

アノードを参照電極（可逆水素電極，RHE）とすることが多い。しかし、上述の理由から、本研究では2種類のガスを大気圧下で使うことができないため、アノード・カソードをともに窒素雰囲気としてアノード側を擬似参照電極（Pt 電極）として使用した。カソードの CV 測定結果を図3に示す。図3のボルタモグラムでは、JARI 標準セル等の単セルを用いた場合にカソード Pt で見られる水素脱離および酸化物還元起因する電流ピークは明確には見られなかった。一方、低電位側の還元電流を水素吸着波と見なして算出した Pt の電気化学的有効表面積（ECA）は $59 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、単セルで測定した値とほぼ同等の値となった。以後、加湿窒素雰囲気での CV 測定により、ECA を算出することとした。

電極触媒の構造変化

上記検討により、MEA-TEM ホルダに取り付けた観察試料を用いて、実際の作動条件に近い温度・湿度・ガス圧力で電気化学測定を行うことが可能と判断して、一例として、負荷応答を模擬する電位サイクル試験を実施した。

MEA のコンディショニング(初期特性の安定化)後に試料温度 $91\sim 92^\circ\text{C}$ 、ガス露点 78°C 、 1 atm において、FCCJ プロトコルに近い電位範囲 ($-0.6\sim -0.2 \text{ V vs. Pt}$ の上限・下限電位で3秒ずつ保持)を矩形波で1,000サイクルの負荷応答模擬試験を実施すると、試験後には ECA が 88%まで減少したことを確認した。このときのカソード側電極触媒の構造変化を図4に示す。図4では、矢印部分の Pt 粒子が試験後には凝集・粒成長していることが確認できた。このことから、Pt ナノ粒子の粗大化等、単セルで実施した試験と同様の MEA 触媒層の劣化現象を電気化学測定と TEM 観察から解析可能であると考えられる。

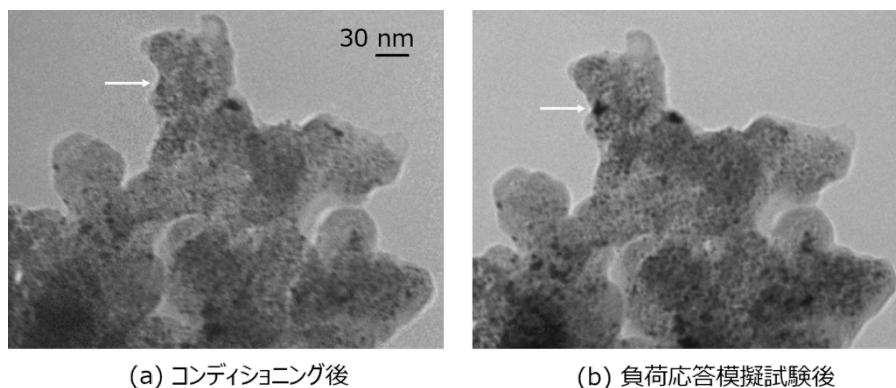


図4 負荷応答模擬電位サイクル試験前後の電極触媒の構造変化

本研究では、同一試料・同一視野の TEM 観察を実現したことから、触媒層のうち、劣化が進行しやすい部位を特定可能であることが示唆される。

MEA 超薄切片の TEM 観察

MEA 小片に対して負荷応答を模擬する電位サイクル試験を1,000サイクルまで実施したところ、Pt 粒子の凝集・粒成長は認められたが、カーボン担体には目立った変化は確認されなかった。一方、電気化学測定により Pt 表面積が初期の 80%まで低下した 30,000 サイクルまで負荷応答を模擬する電位サイクル試験を継続した後に作製した MEA 超薄切片を TEM 観察した結果、Pt 粒子の凝集に加え、カソード触媒層に多数の空隙が確認された(図5)。これは電位サイクル試験により触媒担体の腐食も進行し、構造が変化したものと考えられた。

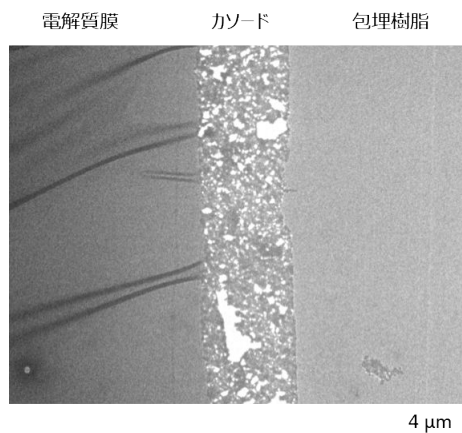


図5 負荷応答模擬電位サイクル試験後の電極触媒層

(4)まとめと今後の課題

本研究により、カーボン担体の劣化、Pt ナノ粒子の粗大化等、単セルで実施した試験と同様のMEA 触媒層の劣化現象をMEA 小片の電気化学測定と同一試料・同一視野TEM 観察ならびにMEA 超薄切片のTEM 観察から解析可能であることが示された。

今後はMEA 触媒層の詳細な劣化メカニズムを解析するため、構造変化を把握できる高分解能でアノード・カソード全体の同時観察を可能とする試料作製法およびMEA-TEM ホルダへの固定法を検討することが必要である。また、CV 測定において、単セルの場合に通常観察されるPt 上の水素脱離波とPt 酸化物還元波が見られなかった理由について引き続き検討することが必要と考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Takeo Kamino, Toshie Yaguchi, Takahiro Shimizu, Development and Application of a Sample Holder for In Situ Gaseous TEM Studies of Membrane Electrode Assemblies for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Microscopy and Microanalysis*, **23**(5), 945-950 (2017). doi:10.1017/S143192761701248X (査読有)

〔学会発表〕(計7件)

清水貴弘, 矢口紀恵, 上野武夫, 固体高分子形燃料電池電極触媒層の In situ および Ex situ TEM 解析, 2018年電気化学秋季大会, 2018年

上野武夫, 清水貴弘, ナノ材料解析における in situ-ex situ TEM 技術の相補的応用, 日本顕微鏡学会 第74回学術講演会, 2018年

清水貴弘, 矢口紀恵, 上野武夫, 固体高分子形燃料電池用電極触媒のオペランドTEM 観察, 日本顕微鏡学会「様々なイメージング技術研究部会」第5回研究会, 2017年

上野武夫, 矢口紀恵, 清水貴弘, オペランド TEM 解析ホルダの機能とその有効活用, 日本顕微鏡学会 第73回学術講演会, 2017年

清水貴弘, 矢口紀恵, 上野武夫, オペランド TEM 観察によるPEFC 触媒層評価法開発に向けた取り組み, 電気化学会第84回大会, 2017年

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 上野 武夫

ローマ字氏名: (KAMINO, Takeo)

研究協力者氏名: 矢口 紀恵

ローマ字氏名: (YAGUCHI, Toshie)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。