

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 26 日現在

機関番号：82659

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510136

研究課題名(和文) 実使用環境下における燃料電池電極触媒劣化過程のその場観察

研究課題名(英文) In situ TEM observation of the degradation process of fuel cell electrocatalyst under real operating conditions

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・FC・EV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) 4,600,000円、(間接経費) 1,380,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池用電極触媒の劣化メカニズムを解明するため、環境制御型透過電子顕微鏡を用いて白金担持カーボン(Pt/C)のその場観察を行った。本研究により、発電状態のカソードを模擬した加湿空気雰囲気では、Pt粒子とカーボン担体の界面からカーボン担体の腐食が進む劣化メカニズムをはじめて明らかにした。また、実際の触媒層と同様に電解質被覆したPt/Cのその場観察から、電解質にはPt粒子およびカーボン担体の構造変化を抑制する役割があることが示唆された。さらに、発電に使用する反応ガスによるPt/Cの構造変化を調査した。

研究成果の概要(英文)：The in situ TEM observation was performed to clarify the degradation mechanism of the Pt/C electrocatalyst. The observation revealed that the structural change of the Pt/C under humidified air condition, simulating the cathode environment, was attributed to the selective oxidation of carbon support at the interface between a Pt nano particle and carbon support. Also it was suggested that the ionomer provides a protection against the carbon corrosion and the movement of Pt particles, and retards the degradation of the Pt/C. In addition, the effect of reactant gases on the structural change of the Pt/C was investigated.

研究分野：新複合領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：その場観察 電極触媒 燃料電池 ナノ材料 電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化、化石燃料の枯渇などの環境・資源問題を解決するために、排出される CO₂ を削減することが求められており、クリーンエネルギーを使用する燃料電池自動車を普及させることはその解決策のひとつである。燃料電池の反応には白金などの貴金属電極触媒を多用せざるを得ないのが現状であり、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りつつある。したがって、耐久性を向上し、限られた量の電極触媒を有効に活用することが重要と考えられる。燃料電池を自動車に搭載することを想定し、運転を模擬した電位サイクル試験を行った場合、電極触媒の劣化が進み発電性能が低下することが報告されている。一般的に用いられている白金ナノ粒子を高比表面積のカーボン担体に担持した電極触媒の場合、活性が低下し、電極触媒が劣化したと判断された試料では、白金ナノ粒子の凝集および粒成長、担体からの脱落、カーボン担体の腐食が観察されている。

これまでの研究では、燃料電池用膜電極接合体 (MEA) から取り出した劣化後の試料を透過電子顕微鏡 (TEM) 観察などにより観察することが広く行われてきた。しかし、劣化後の試料を初期のものと比較することにとどまっておき、劣化が進行している材料を直接観察することはできなかった。そのため、電極触媒の劣化メカニズムの解明には至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、燃料電池用電極触媒の劣化メカニズムを解明するため、触媒を発電状態と同様の環境でその場観察することにより劣化途中で生じる構造変化の過程を明らかにすることを目的とした。

発電状態と同様の環境として、実セルにおいて発電性能への影響が大きい正極 (カソード) のガス雰囲気模擬した加湿空気を TEM の試料室内に導入して触媒単体での観察を実施した。また、MEA 中の構造変化を模擬した観察は、電解質付きの触媒を用いて行った。さらに、電極触媒の構造変化に与える空気以外の反応ガスの影響も観察を試みた。

3. 研究の方法

(1) 観察試料の準備

観察試料には市販 Pt/C 触媒 (TEC10E50E, TKK) を用いた。試料をエタノールまたは水で分散させ、ガス導入機構付き試料加熱ホルダのヒータ部分にブラシを用いて塗布した。

(2) TEM 観察

観察には環境制御型透過電子顕微鏡 (Hitachi H-9500, 加速電圧 300 kV) を用いた。試料雰囲気の制御はガス導入機構付き試料加熱ホルダを使用し、加湿ガス雰囲気での実験には本研究で開発した高湿度空気供給

システムを用いた。試料の加熱温度は 300°C、220°C、100°C とし、試料近傍のガス圧力は 0.6 Pa とした。観察した画像は AMT TV カメラシステムを使用して記録した。

4. 研究成果

(1) Pt/C の高温その場観察 (空気中の湿度の影響)

はじめに、Pt/C の初期構造の確認および観察条件の設定を目的として、室温 (図 1) および 300°C において高真空 (5×10^{-4} Pa) で TEM 観察を行った。直径 30 nm 程度の一次粒子から構成されるカーボン担体上に粒径 2 ~ 3 nm の Pt 粒子が高分散する Pt/C の初期構造が確認できる。

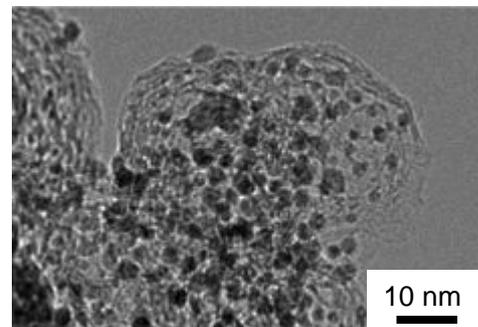


図 1 Pt/C の初期 TEM 像 (高真空、室温)

300°C において経時変化を観察した結果、5 分後にも初期と同様の構造が維持されていたため、電子線照射による Pt 粒子およびカーボン担体の構造変化は認められなかった。したがって、本研究の観察条件では試料に構造変化が見られた場合には、試料が置かれた環境中での反応に起因する変化であると考えられる。

次に、300°C における乾燥空気雰囲気での Pt/C の構造変化を図 2 に示す。

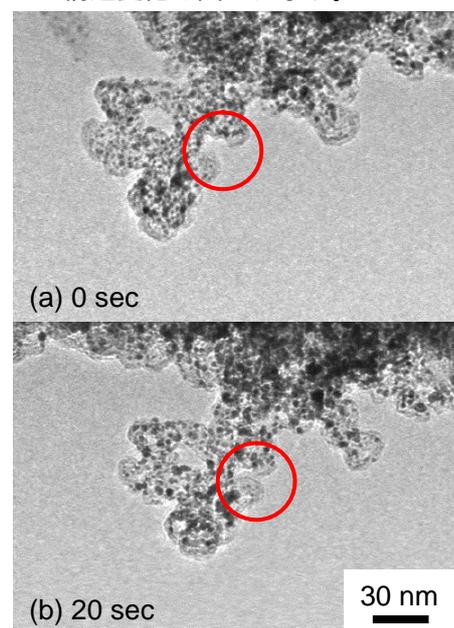


図 2 乾燥空気雰囲気における Pt/C の構造変化 (300°C)

赤丸内のカーボン担体に着目すると、カーボン担体の構造が大きく変化していることがわかる。また、観察中 Pt 粒子はカーボン担体上でほぼ静止しており、腐食によるカーボン担体の構造変化とともに Pt 粒子の位置が移動し、隣接する Pt 粒子に近づいていき、最終的には Pt 粒子が凝集することが確認された。

実際の燃料電池の発電条件では、カソードに加湿した空気を供給する。そこで本研究では高湿度空気供給システム(図3)を開発し、室温で相対湿度 99%に加湿した空気を TEM 試料室内に導入して観察を行った。

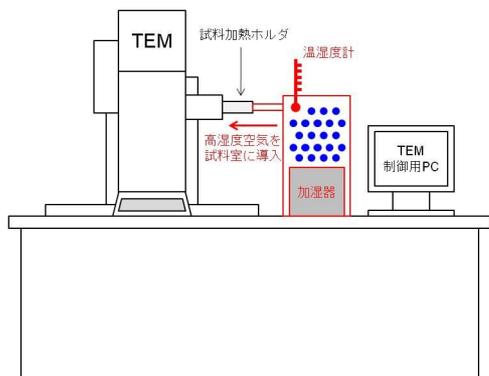


図3 高湿度空気供給システムの模式図

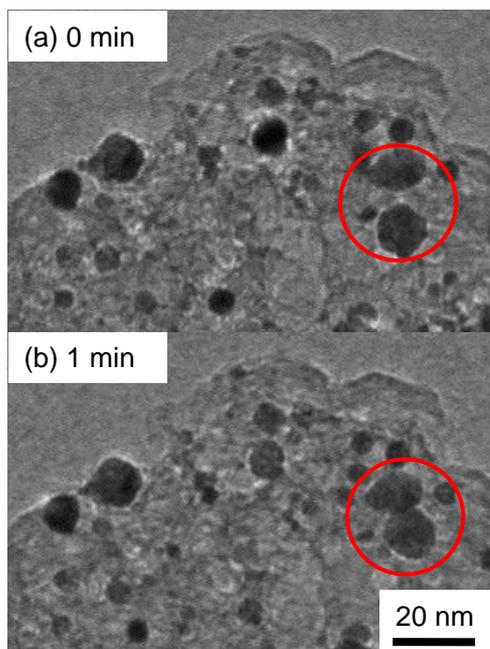


図4 加湿空気雰囲気における Pt/C の構造変化 (300°C)

加湿空気雰囲気では、図4の赤丸内のように Pt 粒子の活発な動きが観察され、凝集・粒成長が進行することがわかった。よって、空気の湿度によって Pt/C の劣化メカニズムが異なることが明らかとなった。

カーボン担体の腐食に先行して Pt 粒子の活発な動きが生じるメカニズムを考察するため、試料温度を燃料電池の作動温度に近い

100°C に加熱して高分解能でその場観察を行った。その結果、加湿空気中では Pt 粒子近傍のカーボン担体が選択的に腐食される様子が観察された(図5)。

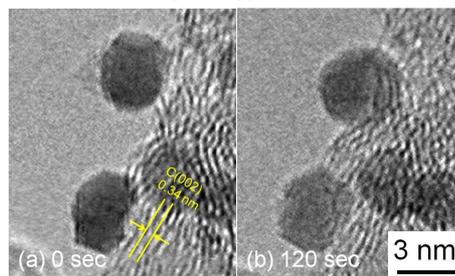


図5 加湿空気雰囲気における Pt/C の構造変化 (100°C、高分解能)

本研究ではじめて開発した、加湿した空気を環境 TEM の試料室に導入し試料の構造変化を動的に観察する技術により、Pt/C の劣化メカニズムとして、空気中の水分が酸化剤となり、Pt 粒子近傍の担体腐食に大きく影響することが示唆された。<雑誌論文、学会発表、図書>

(2) 電解質付き Pt/C の高温その場観察(空気中の湿度の影響)

実際の触媒層と同様に電解質被覆した Pt/C を観察試料とし、加湿または乾燥空気を TEM 試料室内に導入することでカソード触媒の実使用環境を模擬したガス雰囲気での観察を行った。加湿空気中でのその場観察では Pt 粒子の移動により凝集・粒成長が進行し、乾燥空気中ではカーボン担体の収縮が先行する構造変化が認められた。

電解質で被覆していない Pt/C を用いて同様の環境でその場観察した場合と比較して、電解質被覆した場合には構造変化が緩やかであることがわかった。また、電解質被覆した Pt/C では乾燥空気中で劣化が進み、担体が消失した後(図6)も Pt 粒子の移動や粒成長が起こりにくかった。

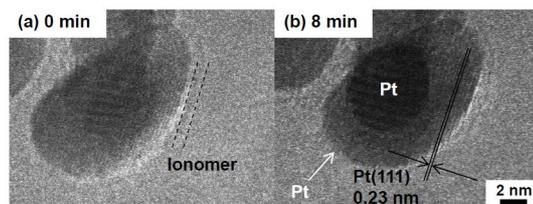


図6 乾燥空気中における電解質被覆した Pt/C の構造変化 (300°C)

このことから、電解質被覆の有無にかかわらず、Pt/C の劣化メカニズムとして空気中の水分が酸化剤となり、担体腐食に大きく影響すること、また、電解質被覆することで Pt/C の表面が保護され、構造変化が抑えられることが示唆された。<学会発表>

(3) 反応ガスの影響

発電時の負極（アノード）を模擬した水素雰囲気、カソードを模擬した、空気の主成分である窒素または酸素のそれぞれの雰囲気乾燥ガスを用いてその場観察を行い、反応ガスの種類の影響を調査した。図7に酸素雰囲気での観察結果を示す。

赤矢印で示す Pt 粒子はカーボン担体上で静止しているが、3分間でカーボン担体全体の収縮により粒子間隔が狭まっていることが確認された。

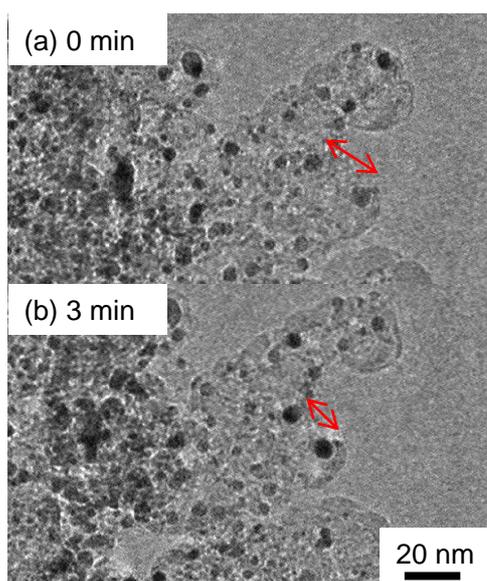


図7 酸素雰囲気における Pt/C の構造変化 (220°C)

他の反応ガスを用いた場合も含めて解析を行った結果、合計30分の反応中に、窒素雰囲気では予想通りに Pt 粒子およびカーボン担体の形状に変化が見られなかったのに対し、水素雰囲気 < 酸素雰囲気 の順にカーボン担体の腐食が見られ、Pt 粒子の粒成長・凝集が進行した。

以上の結果から、反応ガス雰囲気が構造変化に大きく寄与していることが示唆される。
<学会発表 >

(4) まとめと今後の課題

本研究では、燃料電池の発電環境を模擬したガス雰囲気で Pt/C のその場観察を実施した。その結果、加湿した空気を環境 TEM の試料室に導入し、試料の構造変化を動的に観察する技術を世界ではじめて開発し、各種反応ガス中での構造変化過程を観察することに成功した。電極触媒の劣化メカニズムとして、空気中の水分が酸化剤となり、Pt 粒子近傍のカーボン担体の腐食が進むことがわかったことから、自動車用燃料電池用の高耐久性電極触媒設計にこの知見が活用されることが期待される。今後の課題として、Pt/C の構造変化と実際のセル性能との相関を定量的に把握することが必要と考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

T. Shimizu, D. Imamura, T. Yaguchi, T. Kanemura, T. Kamino, Structural Change of the Pt/C Electrocatalyst in Humidified Air Observed by In situ TEM, ECS Transactions, 査読あり, 50(2), p.1439-1444 (2013). DOI: 10.1149/05002.1439ecst

T. Yaguchi, T. Kanemura, T. Shimizu, D. Imamura, A. Watabe, T. Kamino, Development of a technique for in situ high temperature TEM observation of catalysts in a highly moisturized air atmosphere, Journal of Electron Microscopy, 査読あり, 61(4), p.199-206 (2012). DOI: 10.1093/jmicro/dfs041

清水貴弘, 今村大地, 矢口紀恵, 金村崇, 上野武夫, 自動車用燃料電池の電極触媒その場観察技術の開発, JARI Research Journal, 査読なし, 2012-03-02, p.1-4 (2012).

〔学会発表〕(計18件)

清水貴弘, 今村大地, 矢口紀恵, 上野武夫, 固体高分子形燃料電池の反応ガス雰囲気における Pt/C のその場観察, 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会(招待講演), 2014年5月11日, 幕張メッセ国際会議場.

清水貴弘, 今村大地, 吉村昇, 矢口紀恵, 金村崇, 上野武夫, 固体高分子形燃料電池触媒層のその場観察, 日本顕微鏡学会第69回学術講演会, 2013年5月20日, ホテル阪急エキスポパーク.

清水貴弘, 今村大地, 吉村昇, 矢口紀恵, 金村崇, 上野武夫, 加湿・乾燥空気中における電解質被覆した Pt/C 触媒のその場観察, 電気化学会第80回大会, 2013年3月29日, 東北大学川内キャンパス. T. Shimizu, D. Imamura, N. Yoshimura, T. Yaguchi, T. Kanemura, T. Kamino, In situ Degradation Analysis of Nafion-coated Pt/C Electrocatalyst in Humidified Air, 2012 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2012年11月27日, Hynes Convention Center, Boston, USA.

清水貴弘, 今村大地, 矢口紀恵, 金村崇, 上野武夫, 加湿空気中における Pt/C 触媒劣化過程の高分解能その場観察, 電気化学会第79回大会, 2012年3月29日, アクトシティ浜松.

清水貴弘, 今村大地, 矢口紀恵, 金村崇, 上野武夫, 加湿空気中における Pt/C 触媒劣化過程のその場観察, 2011年電気化学秋季大会, 2011年9月10日, 朱

鷺メッセ・新潟コンベンションセンター・
〔図書〕(計1件)

清水貴弘, 今村大地, 上野武夫, 次世代
自動車技術とシェールガス革命(第4
章第4節第3項 車載向け燃料電池用
低コスト触媒の新規開発に向けた取り
組み)情報機構, 256ページ(p.145-151),
2014年.

6. 研究組織

(1)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・FC・EV
研究部・研究員
研究者番号: 90409657

(2)研究分担者

今村 大地 (IMAMURA, Daichi)
一般財団法人日本自動車研究所・FC・EV
研究部・主任研究員
研究者番号: 40426276

(3)連携研究者

なし