

# 雰囲気制御したSEM/STEMその場観察による 燃料電池用電極触媒の耐久性評価

林 灯

Hayashi Akari

水素エネルギー社会のコア技術として注目される燃料電池において、その性能を最も左右する重要な要素材料が電極触媒である。Ptナノ粒子がカーボン上に高分散された材料から成り、高電位下ではカーボンが酸化劣化することが知られている。その触媒の耐久性評価法として、雰囲気制御したSEM/STEMその場観察手法を紹介する。本

手法では、空気を導入することで酸化雰囲気をつくり、触媒劣化課程のその場観察を行った。SEM/STEMの同時観察により、劣化メカニズムの一つとして、カーボン酸化に由来するPt粒子の埋没を見出した。このような劣化過程の直接観察は、高耐久性材料を今後設計していくうえで重要な解析技術となる。

## 1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、水素エネルギー社会を担うコア技術として注目されている。2009年に開始された定置用としての市販に加え、2014年12月からは、燃料電池自動車としての市販も開始されている。しかし、燃料電池の本格的普及には性能や耐久性およびコストの飛躍的向上が求められる。燃料電池の構成材料の中でも、電池性能を最も左右する重要な要素が電極触媒であり、通常Ptナノ粒子がカーボン担体に担持された材料が用いられる。また、燃料電池の劣化に関しても、起動停止動作やアイドリング時に起こるPt触媒の劣化が主要因であることが知られている。特に起動時には、カソード電位は最高1.5 V程度まで上昇し、カーボン担体が腐食(酸化)される<sup>1)</sup>。それに伴い、Pt-カーボン担体間の相互作用が低下し、Pt触媒の粒子成長や担体からの脱落・溶解などが起こり、電極触媒が劣化する。このことからカソード側の触媒について、触媒・担体・触媒-担体相互作用を見直し、耐腐食性の新規材料を提案することで、燃料電池の耐久性を向上する研究が近年進められている。われわれのグループでは、カーボン担体に熱処理を加えることで、グラファイト表面を形成し、そのグラファイト化度を制御することで、電極触媒の耐久性の向上に成功している<sup>2)</sup>。

電極触媒の性能評価方法としては、ハーフセルというカ

ソード側だけを評価する方法と膜電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) を作製して燃料電池セルとして評価する方法が挙げられる。どちらの場合でも、その耐久性評価においては、燃料電池実用化推進協議会が提案する電位サイクルプロトコル<sup>1), 3)</sup>に基づいて行われるのが一般的である。例えば、自動車の起動停止動作を模擬した電位サイクルプロトコルでは、1.0~1.5 V間のサイクルを1サイクル2秒で繰り返す。6万サイクル繰り返すことで、約20年の耐久性を評価することができる。一般的な大学の研究室内でも行える、有用な評価方法である。しかし、一方では、1万サイクルごとの劣化などを詳細に評価していくと、6万サイクル終了までに1サンプル当たり2~3日有することになるほか、劣化メカニズムの解明につながるサイクル途中のナノ構造変化についての検討などは困難である。

そこで、今回、株式会社日立ハイテクノロジーズの松本氏らの協力により、空気雰囲気下で電極触媒試料を加熱するという加速劣化試験方法を用いて、In-situ SEM/STEM (Scanning Electron Microscope/Scanning Transmission Electron Microscope) で同時観察し、30分という短時間で電極触媒の耐久性を評価する新たな方法<sup>4)</sup>を試みた。

## 2. 実験条件

本研究では、In-situ TEM (Transmission Electron Micro-

scope) 用に開発された空気供給システムとSEM機能を搭載したTEM/STEMを用いて、空気雰囲気下におけるカーボン上のPtナノ粒子の挙動について、その場観察を行った。試料加熱温度200°Cで観察試料近傍に空気を導入しながら、30分間、In-situ SEM/STEM同時観察を行った。観察試料は、市販のVulcan XC-72を用いて、Ptアセチルアセトナート前駆体とした方法<sup>3)</sup>で作成したPt/VCを用いた。また比較として、Vulcan XC-72を1,600°Cで熱処理することで、表面をグラファイト化したあと、同様の方法でPtを担持したPt/GVC1600を用いた。Ptの担持量は両サンプルとも約20%のものを利用した。ここで、両サンプルは、上述した電位サイクルプロトコルに基づいて評価済みで、グラファイト化表面を持つPt/GVC1600において、耐久性が向上することをすでに報告している<sup>2)</sup>。また、Ex-situ SEM/STEM観察において、この2サンプル以外に、市販のKetjenblack<sup>※)</sup> EC600JDに、同様にPtを担持したPt/KB触媒を用いた。Pt/KBは、電位サイクル試験で最も低い耐久性を示したサンプルとして、Pt/VCやPt/GVC1600と比較するために評価した。

### 3. In-situ SEM/STEM観察

図1に、Pt/VCとPt/GVC1600の空気導入1分、15分および30分後のSEM写真を示している。同図(a)に示すように、初期のPt/VCでは、カーボン担体表面上に約2 nm

のPt粒子が均一に分散しているのが分かる。空気導入後、カーボン担体上でのPt粒子の動きとそれに伴う凝集・粗大化はほとんど見られず、同図(b)に示した15分後のSEM写真からも分かるように、カーボン担体内部へのPt粒子の侵入過程が動的に観察された。その後、カーボン担体形状は保持されているが、反応時間の進行に伴って表面構造はポーラス状に変化し、30分後には、同図(c)に示すように、ほとんどのPt粒子が担体内部へ埋没することが分かった。図2(a)に示すSEM/STEM同時観察画像を見ると、初期では両方の画像でほぼ同様のPt粒子が確認できていることから、Pt粒子はカーボン担体の表面にのみ存在することが示唆されている。一方、30分後[同図(b)参照]では、SEMとSTEM画像において大きな違いが見られ、STEM画像のみでは明らかでなかった触媒の劣化が、SEMと同時観察することで、粒子成長よりも埋没という現象が主要因で、活性サイトの減少によって起こることが分かった。

GVC1600においても同様に、空気導入初期[図1(d)参照]には、Pt/VCに比べ分散性は若干悪いものの、2~3 nm程度の粒子がカーボン担体上に担持されていることが確認できた。一方、空気を導入するにつれて、同図(e)に示すように、Pt/GVC1600では、Pt/VCではほとんど見られなかったカーボン担体表面でのPt粒子の移動に伴う、粒子の凝集・粗大化が見られた。この時点で、Pt粒子が担体内部へ侵入していく様子は観察されなかった。その後、反応時間が経過するにつれ、Pt粒子の担体内部への

※) Ketjenblackは、Akzo Nobel Chemicals B.V.の登録商標である。

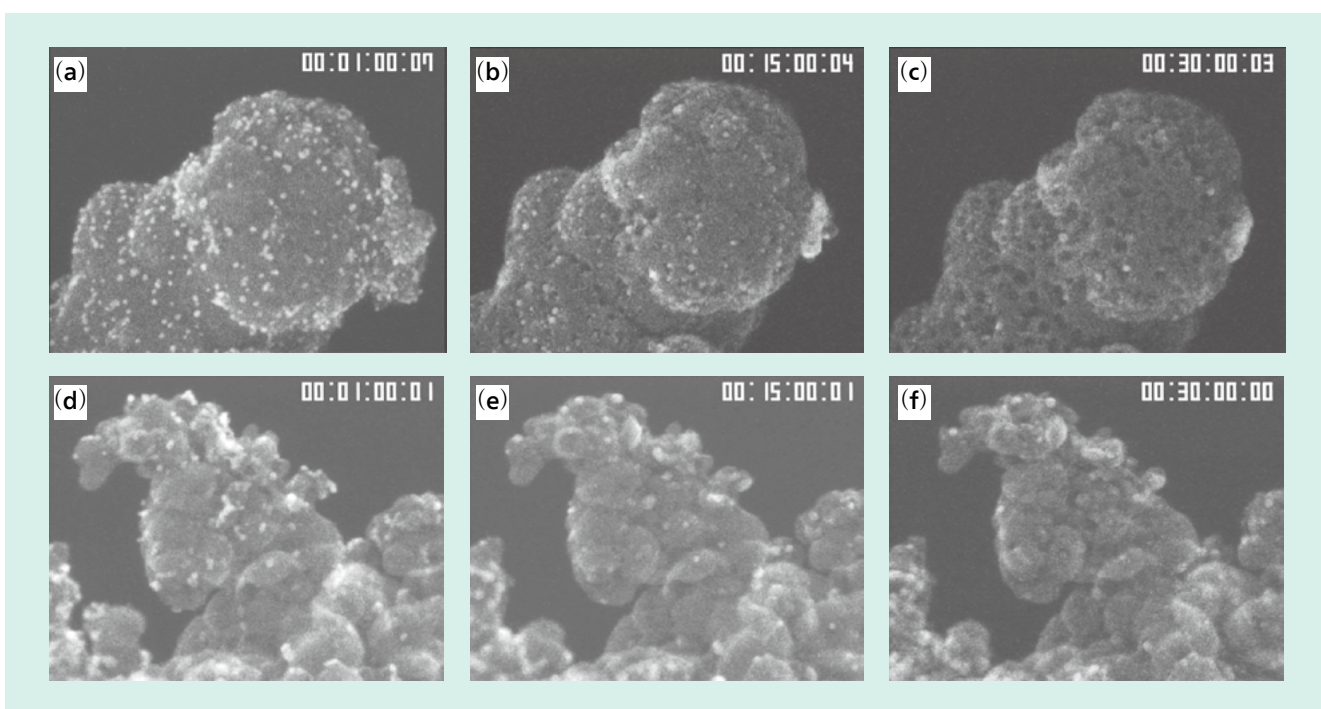
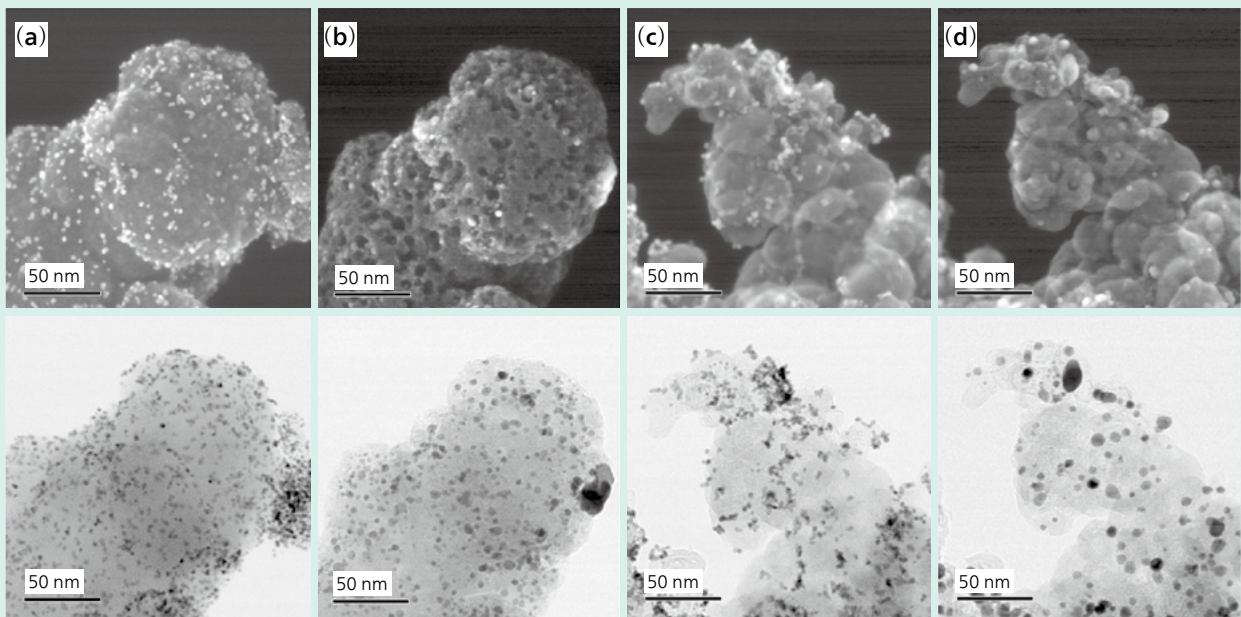


図1 In-situ SEM (Scanning Electron Microscope) 観察

空気導入 (a) 1分, (b) 15分, (c) 30分後のPt/VC, および (d) 1分, (e) 15分, (f) 30分後のPt/GVC1600の様子を示す。



**図2 | In-situ SEM/STEM同時観察**

(a) 1分, (b) 30分後のPt/VC, および (c) 1分, (d) 30分後のPt/GVC1600の様子を示す。

埋没が若干見られるが、30分後のSEM画像[同図(f)参照]からも分かるように、Ptの埋没が大きく抑制されることが分かった。図2(c)と(d)に示すように、初期および30分後において、SEMとSTEM同時観察画像に、Ptの分散状態の大きな違いが見られないことから、Pt粒子の担体内部への埋没が大きく抑制されたことが示唆される。

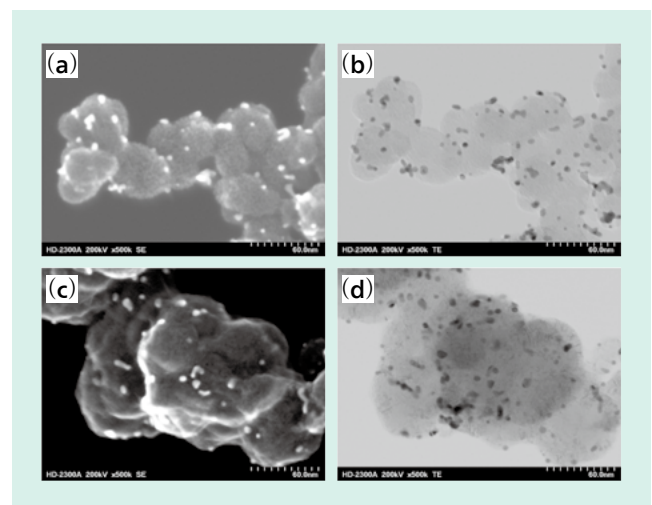
本研究では、Ptの劣化機構として考えられてきた凝集、溶解、脱離に加え、Pt粒子がカーボン担体表面を腐食しながら担体内部に埋没することで、Pt活性表面が大きく減少し、触媒機能の劣化につながっているという新しいメカニズムを見いだすことができた<sup>4)</sup>。また、前述にあるように、カーボンの表面をグラファイト化することで、カーボン腐食を抑制し、耐久性を向上できることを、電位サイクルプロトコルに基づく耐久性評価にてこれまでに明らかにしてきたが、今回用いた手法でも、同様に耐久性の向上を確認できた。

#### 4. Ex-situ SEM/STEM観察<sup>6)</sup>

ここで、Pt粒子の埋没という新しい劣化メカニズムが、実際のPEFCで起こる劣化メカニズムと一致するかという点が、PEFCの研究を行ううえで重要である。そこで、電位サイクルプロトコルにより劣化させたPt/VCとPt/GVC1600のEx-situ SEM/STEM同時観察を行った。Pt/VCの結果を図3(a)と(b)に、Pt/GVC1600の結果を同図(c)と(d)に示している。どちらのサンプルにおいても、SEMとSTEM画像におけるPt分散性の違いは見られず、

Ptの埋没という現象は確認できなかった。

そこで、電位サイクル試験で最も耐久性が低かったPt/KBにおいても、電位サイクル試験後のサンプルのEx-situ SEM/STEM同時観察を行った。図4(a)と(b)に示すように、STEM画像で見られたPt粒子がSEM画像では見られず、またSEM画像より担体の表面に空いた穴の存在が確認できた。つまり、カーボン表面の腐食により、穴が開き、Pt粒子が埋没したことが考えられる。念のため、電位サイクル試験前のPt/KBのSEM/STEM画像も比較したところ、KBが中空構造を持つため、STEM画像で見られるほど多くのPt粒子はSEM画像では見られなかったが、



**図3 | Pt/VCとPt/GVC1600のEx-situ SEM/STEM同時観察**

電位サイクル(6万サイクル)劣化試験後のPt/VCの(a) SEM, (b) STEM写真、およびPt/GVC1600の(c) SEM, (d) STEM写真を示す。

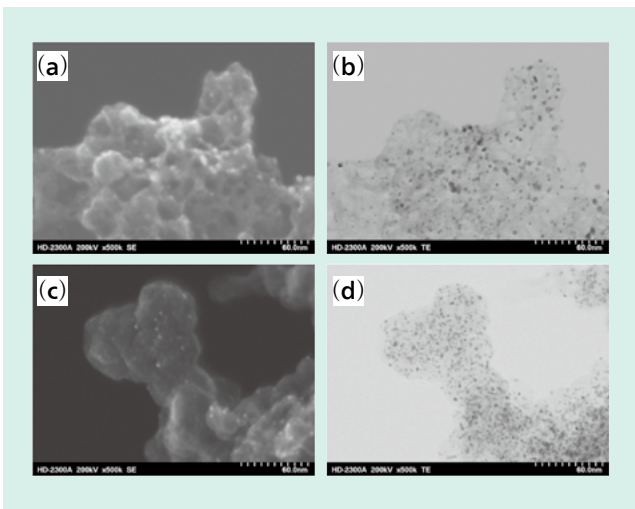


図4 | Pt/KBのEx-situ SEM/STEM同時観察

電位サイクル(6万サイクル)劣化試験後の(a)SEM, (b)STEM写真, および試験前の(c)SEM, (d)STEM写真を示す。

カーボン表面に開いた穴の存在は確認できなかった。このことから、電位サイクルをかけることでカーボンが腐食され、穴が生成し、Pt粒子がカーボンの中に埋没することが1つの劣化メカニズムであることが分かった。

つまり、空気雰囲気下で電極触媒試料を加熱するという加速劣化試験方法は、電位サイクル試験よりも、より激しい加速劣化条件ではあるが、同様のメカニズムで劣化が起きていることが確認できた。

## 5. おわりに

今回導入した、空気雰囲気下で電極触媒試料を加熱するという加速劣化試験方法を用いて、In-situ SEM/STEMで同時観察をするという手法で、電極触媒の耐久性を短時間で評価できることを確認した。その評価結果は、これまでの電位サイクル試験の結果の傾向と一致した。この手法は、燃料電池研究において、非常に重要な解析手法になると考える。今後、電極触媒のみにとどまらず、イオノマーを含んだ触媒層の観察にも取り組み、燃料電池の研究を促進していきたいと思う。

## 参考文献

- 1) A. Ohma, et al.: Membrane and Catalyst Performance Targets for Automotive Fuel Cells by FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG, ECS Transactions, 41, 775-784 (2011)
- 2) X. Zhao, et al.: Evaluation of change in nanostructure through the heat treatment of carbon materials and their durability for the start/stop operation of polymer electrolyte fuel cells, Electrochimica Acta, 97, 33-41 (2013)
- 3) 燃料電池実用化推進協議会：固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案(2011)
- 4) H. Matsumoto, et al.: Simultaneous in situ SEM and STEM analysis of gas/catalyst reaction in a cold field-emission environmental TEM, Microscopy and Analysis, 13 (2013)
- 5) A. Hayashi, et al.: Preparation of Pt/mesoporous carbon (MC) electrode catalyst and its reactivity toward oxygen reduction, Electrochimica Acta, 53, 21, 6117-6125 (2008)
- 6) X. Zhao, et al.: Development of Durable Electrocatalysts for PEFC through Graphitization of Carbon Support Surface, ECS Transactions, 53, 12, 23-29 (2013)

## 執筆者紹介



林 灯

九州大学 水素エネルギー国際研究センター 教授  
Ph.D. in Chemistry