

燃料電池触媒の2次元同視野イメージング



岩澤 康裕

Iwasawa Yasuhiro

(電気通信大学 燃料電池イノベーション
研究センター センター長・特任教授)

1 はじめに

燃料電池解析用に電気通信大学/新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が建設した大型放射光施設 SPring-8 の XAFS (X線吸収微細構造) 等ビームライン BL36XU に設置のナノ XAFS 計測システムを用い、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) との同視野計測が可能ナノ膜セルを設計して、固体高分子形燃料電池発電下と同等の飽和水蒸気を含む大気圧窒素下で、電極触媒劣化をナノ XAFS/STEM 2次元同視野イメージングすることに成功した。燃料電池触媒の挙動はウェット状態下でダイナミックに起こるため、燃料電池作動下 (“泳いでいる生きた魚”) を評価・解析することが重要であって、従来の高真空下の TEM 観察のように試料が干乾しになった “魚の干物” を分析しても、燃料電池電極触媒で起こる本当の劣化機構は分からない。本稿では技術的な部分の解説になるが、詳細は参考文献 1) を参照されたい。

2 燃料電池電極触媒層の2次元同視野イメージング技術開発の背景

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、低温で高電流密度が得られ、エネルギー変換効率が高く、ゼロエミッション可能なクリーンエネルギー発電装置として、資源・エネルギーが乏しく、環境、自然災害多発など多くの問題を抱え

る我が国の持続社会発展を支える科学技術として期待されている。いずれ不足・枯渇する石油、天然ガス、石炭などの炭素資源に頼らず、無尽蔵な水素と空気から電気を得ることができる燃料電池は、将来にわたり我が国が世界に伍して生き残れる水素社会の実現のために、また、エネルギーセキュリティ*の観点からも、その科学技術の革新的開発は喫緊の課題である。日本再興戦略改訂 2014 (2014年6月、閣議) を受けて、エネルギー基本計画 (2014年4月) で定置用燃料電池 (エネファーム等) の普及・拡大、燃料電池自動車の導入加速に向けた環境の整備がうたわれ、水素・燃料電池戦略ロードマップが作成された (2014年6月経済産業省)。燃料電池は我が国の水素社会・エネルギーを保証する強力な科学技術であると政策的推進が図られている。

我が国は 2009 年に世界に先駆けて定置用燃料電池の市場投入 (エネファーム) に成功し、2014 年 12 月には燃料電池自動車トヨタ MIRAI が世界で初めて市場投入され、2016 年には国内外の他の自動車メーカーも燃料電池車の市場投入を予定している。しかし、2025 年以降の燃料電池自動車の本格普及のためには、燃料電池電

* エネルギーセキュリティ：エネルギー安定供給確保を目指した総合的リスク管理。

極触媒の機能最大化と耐久性の大幅向上が緊急の最大の問題の1つとなっている。その問題を解決するために、触媒機能劣化の要因とメカニズムの解明が強く求められている。しかし、実燃料電池系では、Pt ナノ粒子、炭素担体、アイオノマー、電極、高分子電解質膜、水分、反応ガスなどから成る不均一混合分散系であるため、測定条件に制限のある電子分光法、電子顕微鏡、走査プローブ顕微鏡、振動分光法、レーザー分光法などの各種計測法は使用が困難である。放射光 X 線を用いる XAFS 法はウェット・不均一・複雑多相系の PEFC においても触媒自身を直接観察できる強力な手法である。

筆者らは、2014 年 10 月に、新ビームライン BL36XU を用いたナノ XAFS 計測によって、フレッシュ及び劣化した固体高分子形燃料電池の活性部位である膜/電極接合体 (MEA) の白金 (Pt) 化学種の 2 次元マッピングに初めて成功した²⁾。その研究では、劣化した MEA のカソード触媒層の境界やクラック周辺のマイクロメートルサイズ領域に存在する Pt ナノ粒子が選択的に酸化され溶出されていることを初めてナノ XAFS マッピング (化学状態イメージング) できた。しかし、200 nm 空間分解能のナノ XAFS では、劣化初期におけるカーボン層のナノメートルサイズのクラックやホールでの Pt ナノ粒子の挙動を観察することはできなかった。一方、STEM-EDS (EDS: エネルギー分散型 X 線分析) では化学状態は分からないが、個々の Pt ナノ粒子形状と元素の分布を観察することができる (物理状態イメージング)。しかし、通常の STEM 像測定は高真空下で行われ、燃料電池試料が変形・収縮してしまい、ナノ XAFS 試料とは異なったものになってしまう²⁾。逆に、STEM では Pt イオンを観察したり Pt ナノ粒子の酸化状態を計測できないが、ナノ XAFS では Pt イオンや Pt クラスター/ナノ粒子の酸化状態と配位構造を解析することが可能である。したがって、ナノ XAFS と STEM を燃料電池発電下と同じ水蒸気飽和大気圧下、同一試料・同視

野で観察できれば、ほかの方法では得られない燃料電池電極触媒の“生きた”劣化情報を得ることができる解析ツールとなる。

3 燃料電池電極触媒層の 2 次元ナノ XAFS-STEM/EDS 同視野イメージング

筆者らは、メンブレン XAFS/STEM 測定セルを設計製作し、燃料電池カソード Pt/C 触媒層のナノホール領域のナノ XAFS と STEM-EDS を、大気圧、飽和水蒸気存在下、同一試料・同視野で 2 次元イメージングすることに初めて成功した。図 1 にナノ XAFS-STEM/EDS 同視野イメージング法の概略を示す。

図 2 にナノ XAFS-STEM/EDS 同視野計測用メンブレンセル (E) と放射光ナノ集光 XAFS セルのセットアップ (L) を示す。本研究では燃料電池起動・停止に相当するアノードガス交換 300 回後の劣化 PEFC MEA 試料を用いた。PEFC セルを飽和水蒸気を含む大気圧窒素を満たしたグローブボックスに入れ、MEA を取り外し、所定の場所の MEA の切片を作製する。MEA 切片を Si フレーム (厚み 100 μm) を持つ厚み 100 nm の SiN メンブレンに担持し、厚さ 300 nm のテフロンスペーサーで囲み、もう 1 枚の SiN メンブレンで挟み、ナノ XAFS 測定には厚さ 1 μm の大きな SiN メンブレンに固定した。STEM/EDS 測定にはメンブレンセル (E) を 300.5 K に維持したクライオホルダーに固定

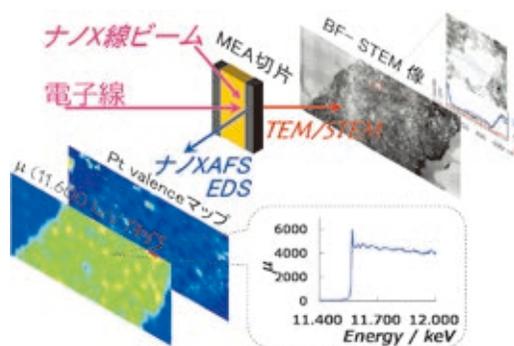


図 1 ナノ XAFS-STEM/EDS 同視野イメージング法の概略図

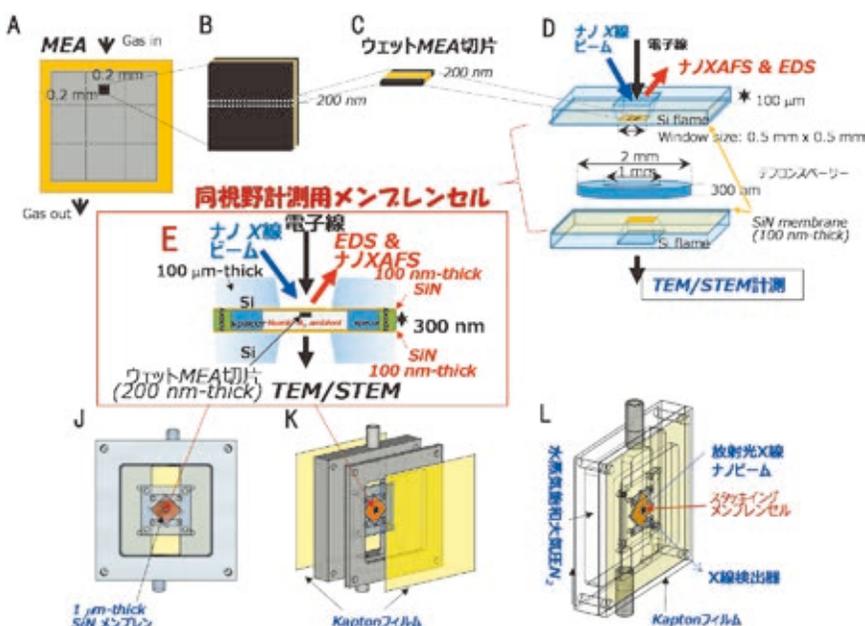


図2 ナノ XAFS-STEM/EDS 同視野計測用メンブレンセルとナノ XAFS 測定セル

した。AGEX 300回サイクルにより劣化したMEAは水蒸気飽和N₂大気圧下で操作を行う限り、Ptの再酸化は起らず、劣化過程は不可逆で遅い過程なので作製されたMEA切片を用いたex-situ同視野イメージングは実質上in-situでの劣化MEAの測定とみなせる。

AGEX 300回サイクルで劣化したMEA切片の水蒸気飽和N₂大気圧下でのナノXAFSとTEM/STEM-EDSの同視野測定により得られたMEAイメージングを図3に示す。AはMEAカソードPt/C層のμ(11.600 keV)でのマッピングであり、Pt量マッピングに相当する。領域1と2はPt量が少ない領域で、領域3は平均的カソードPt量の典型的領域を示す。MEAカソードにおけるPtナノ粒子の存在は不均一であることが分かる。BはAと同領域のXANES white line peak強度マッピングでありPt valence(酸化数)分布を示す。領域1のPtナノ粒子はPt²⁺に酸化されているが、領域2と3のPtナノ粒子は金属状である。CはAとBの同領域のSTEM像である。領域1と領域2はカーボン劣

化により形成したナノホールであり、領域3はカーボン劣化消失が見られない場所である。AとCを重ね合わせたDを見ると、領域1と領域2は同じナノホール領域であるが領域1のPt量は少ないのに対し領域2のPt量は増大している。また、領域3でのカーボン上のPtは特に変化ない。BとCを重ね合わせたEを見ると、領域1のPtはPt²⁺に酸化されているが、領域2と3のPtは金属状のままである。つまり、Eはアノードガス交換の繰返し(起動・停止の繰返し)MEA劣化によりカーボン担体からPtがPt²⁺イオンとして酸化溶出する領域1とPt金属ナノ粒子としてカーボンから脱落してしまう領域2が存在することが初めてイメージングされた。ここでは頁数の制限から示さないが、ナノEXAFSスペクトルの解析から、Pt²⁺イオン領域ではPt-Pt結合は観測されずPt-O結合のみが3~4個みられることから、Ptはナフィオンと水が配位した単核Pt²⁺イオンとして存在していると示唆される。Pt金属ナノ粒子ではPt-Pt結合のみでPt-O結合は観測されず金属状態で

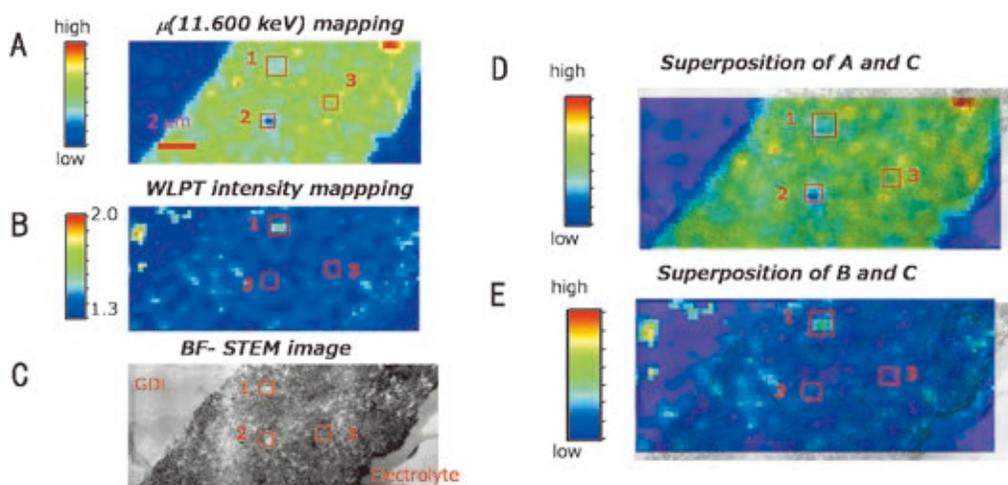


図3 AGEX 300回サイクルで劣化したMEA切片の水蒸気飽和N₂大気圧下ナノXAFSとTEM/STEM-EDSの同視野測定
 A: カソードPt/C層のm(11.600 keV)マッピング, B: XANES white line peak強度マッピング, C: AとBの同視野でのSTEM像(300.5 K測定), D: AとCの重ね合わせ, E: BとCの重ね合わせ

あることが結論される。さらに、EDS プロファイルから、Pt イオンとして溶出するか Pt 金属状態で脱離するかは Pt/アイオノマー比により決まることも見いだされた。例えば、Pt/アイオノマー比 0.02 のカーボン劣化領域では Pt²⁺ イオンとして、Pt/アイオノマー比 0.12 の場合 Pt ナノ粒子としてカーボンから脱落する。劣化していない領域の Pt/アイオノマー比はカソード Pt/C 触媒層作製時とほとんど同じ 1.02 であり変化していない。

4 おわりに

発電下の燃料電池電極触媒はウェットな環境で複雑なため電極触媒の劣化の因子やメカニズムを直接観察する手段に乏しく、特に耐久性の

向上について、これまで主に経験を頼りに議論・対応が図られてきたが、開発した放射光ナノ XAFS-STEM/EDS 同視野イメージング法は、燃料電池触媒の劣化機構解明と劣化抑制の解決に繋がる情報を提供し、2025 年以後の燃料電池車本格普及のための次世代燃料電池触媒設計の理解を深め開発を加速するものと期待される。

参考文献

- 1) Takao, S., *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 2121–2126 (2015)
- 2) Takao, S., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 14110–14114 (2014)
- 3) Tada, M., *et al.*, *Catal. Lett. (Silver Anniversary Special Issue)*, **145**, 58–70 (2015)