

Ex situ TEM 法による PEFC 触媒層の電気化学測定と構造解析

Electrochemical Measurements and Structural Analyses of the Catalyst Layer of a PEFC
by Ex Situ TEM

清水 貴弘*¹
Takahiro SHIMIZU

上野 武夫*²
Takeo KAMINO

Abstract

We investigated a new method for the analysis of the degradation mechanism of the electrocatalysts of a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) by *ex situ* transmission electron microscopy (TEM). With a newly developed sample holder, electrochemical measurements and observation of the same field of view before and after the measurements were realized for a small piece of a membrane electrode assembly in gas atmospheres simulating durability tests for the PEFC. The *ex situ* TEM analyses revealed that the trend of structural changes such as corrosion of the carbon support and coalescence of Pt particles and that of a decrease in the electrochemically active area of Pt were in the same manner as the results for durability tests with a single cell. Therefore, the new method established in this study serves as a fundamental technique for tracing the changes in the morphology and electrochemical property of the electrocatalysts.

1. はじめに

深刻化する地球温暖化問題に起因する種々の課題を解決するため、使用時にCO₂を排出しない水素エネルギーの利活用が求められている。モビリティ分野では、固体高分子形燃料電池 (PEFC) を搭載し、水素を利用して発電した電力により走行する燃料電池自動車 (FCV) の普及拡大に向けた取り組みが進められており、水素基本戦略¹⁾ で定められたFCV普及台数の目標値 (2030年時点で80万台) を達成するには、車両の低コスト化が重要な課題の一つとなっている。

FCVの低コスト化には、PEFCの主要な構成部材である膜電極接合体 (MEA) の材料のうち、Pt等の貴金属を使用する電極触媒使用量の大幅な低減が必要不可欠となる。したがって、材料開発の観点からは、高性能かつ高耐久性を有する電極触媒の設計指針を得るため、その劣化メカニズムを詳細に解析することが喫緊の課題である。電極触媒の劣化メカニズムを解析するための手法としては、耐久試験を模擬した電位サイクル試験を実施し、電極触媒の微細構造変化を解析することが一般的である。ところが、単セルを使用した電位サイクル試験 (電気化学測定) と一般的な透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を組み合わせた従来の手法²⁾ では、一度観察した試料は単セルに戻せなくなるため、MEAの耐久性評価試験前後に同一試料かつ同一視野の触媒層を観察することは不可能である。そのため、Mayrhoferらは、過塩素酸を用いた電解液中で種々の電位範囲で電位サイクル試験を行い、その前後に行った電極触媒の同一視野TEM観察から、Pt粒子の移動や凝集、カーボン担体の変位を明らかにした³⁾。しかし、この方法は水溶液中での実験であるため、PEFCが通常使用されるガス雰囲気とは異なることが課題となっていた。一方、我々の研究グループでは、*In situ* TEM法によりPEFCのカソードを想定した加湿空気雰囲気中で電極触媒の同一視野を動的に観察する技術を開発し、空気中の水分がカーボン担体を酸化する過程でPt粒子の移動や凝集が生じることを明らかにした^{4), 5)}。しかしながら、この方法ではMEAの耐久性評価試験に準じた電気化学測定との両

*1 一般財団法人日本自動車研究所 電動モビリティ研究部 博士 (工学)

*2 山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター 博士 (工学)

立が課題となっていた。

そこで本研究では、PEFCで用いられる電極触媒の劣化による構造変化過程を詳細に解析するための新たな手法として、電気化学測定前後のMEAについて、*Ex situ* TEM法により触媒層の同一視野を観察する技術を検討した。

2. 実験方法

2.1 MEA 作製

電極触媒には市販Pt/C (TEC10E50E, TKK) を用いた。触媒インクの調整には20% Nafion分散溶液を用い、アイオノマーとカーボン担体の重量比は1:1とした。これらを用いて作製した電極面積25 cm²の触媒層シートをホットプレスにより電解質膜 (Nafion 117, DuPont) と接合し、MEAとした。電極触媒層中のPt担持量はアノード、カソードともに0.3 mg cm⁻²とした。

2.2 電気化学測定および TEM 観察

MEAの耐久試験を模擬した電位サイクル試験には、電気化学測定装置 (SP-150, BioLogic) を用いた。電位サイクル試験では、反応ガスとしてプッシュ缶入りの標準ガス (H₂, N₂, ジーエルサイエンス) または高純度ガス (N₂) を使用した。MEA触媒層の構造変化観察には、TEM (H-7650, 100 kV, Hitachi) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 試料ホルダの構造と観察試料作製

はじめに、MEAの電気化学測定とその前後の触媒層のTEM観察を両立するため、試料ホルダの構造と観察試料作製について検討した。

従来の手法では、MEAの触媒層をTEM観察する場合、樹脂包埋した試料からウルトラマイクロームを用いて厚さ0.1 μm程度の超薄切片を作製する。そしてそれを直径3 mmの金属製グリッドに載せた状態で標準の試料ホルダに取り付け、TEM試料室に導入して観察を行う。この方法では、JARI標準セルのような燃料電池単セル⁶⁾での電気化学測定前にMEAを部分的に摘出してTEM観察試料を作製すると、観察済の試料を再度単セルに組み込んで電気化学測定を行うことが不可能となる。したがって、単セルでの電気化学測定を前提とした場合、測定前後に触媒層の同一視野をTEM観察することは困難である。

このため、本研究ではPEFCの耐久性評価試験に必要な単セルの機能の一部をTEM試料ホルダ自体に持たせることを検討した。具体的には、観察対象とするMEAをTEM試料ホルダに固定し、アノードとカソードそれぞれに独立してガスを導入することとMEAの電気化学測定を行うことが可能な構造とした。試作したTEM観察用試料ホルダの構造をFig. 1に示す。

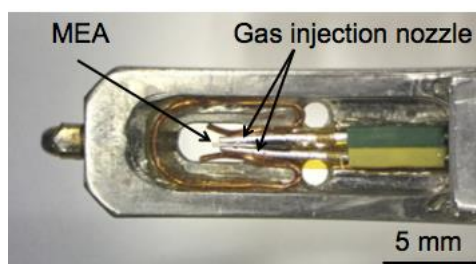


Fig. 1 MEA-TEM holder⁷⁾.

この試料ホルダは、(1) 観察試料を2本のガス供給ノズルで保持する、(2) ガス供給ノズルと観察試料の隙間から触媒層のTEM観察が可能である、(3) それぞれのガス供給ノズルは独立した配管であり、観察試

料に水素と空気等の2種類の異なるガスを連続的に供給可能である、(4) ガス供給ノズルは導電性があり電気化学測定用端子として機能する、といった特長を有する。

観察試料は、単セルで使用可能な電極面積25 cm²のMEAの一部を摘出し、TEM試料室に導入可能なサイズに加工した小片とした。電極サイズは上述の試料ホルダに固定するため、幅2~3 mm、高さ0.5~1 mmとした。この方法ではMEA触媒層の最外層の構造変化を観察するため、試料の樹脂包埋や超薄切片の作製は行わない⁷⁾。MEA作製に使用する電解質膜には、膜厚183 μm⁸⁾のNafion 117を使用した。FCCJプロトコル等の試験法^{9), 10)}で標準材料として使用される電解質膜は膜厚25 μm⁸⁾のNR211だが、MEA小片を自立した状態で試料ホルダに固定するため、本研究では膜厚の大きな電解質膜を選定した。

3.2 TEM 試料室内での電位サイクル試験

耐久性評価試験前後の触媒層の同一視野をTEM観察するため、一例として、TEM試料室内で電位サイクル試験を実施することを試みた。FCCJプロトコルの起動停止試験に相当する電位サイクル試験をTable 1に示す方法により行った。

Table 1 Experimental details for start/stop cycle test.

Scan range	1.0~1.5 V vs. RHE
Scan rate	500 mV/s
Wave form (2 cycles)	
Cycle	1,000
Atmosphere	Temperature: Room temp. Anode gas: Dry H ₂ , 1~5 mL/min Cathode gas: Dry N ₂ , 1~5 mL/min Pressure: 1.5 / 1.5 Pa

電位サイクル試験を1,000サイクル実施する前後の触媒層(カソード)の構造変化をFig. 2に示す。初期と比較して1,000サイクル後には、矢印で示すカーボン担体間の距離が約38 nmから26 nmへと小さくなった。また、破線で囲った領域では、薄いグレーで示されるアイオノマーについて、カーボン担体間を橋渡しするように伸びている部分が太くなり、一点鎖線で囲った領域では凸部が左上の領域に隠れるような構造変化がそれぞれ観察された。

一般的に、MEAの触媒層を構成するカーボン担体やアイオノマーのような有機材料をTEM観察する場合、電子線照射による試料損傷が懸念される。本研究では、電子線照射量を抑えた上、電子ビームを拡げた状態でTEM観察を行い、観察時間内に試料損傷が認められないことを予備実験により確認している。また、約30分間の電位サイクル試験中は電子線を照射していないことから、Fig. 2に示した構造変化はTEM観察中の電子線照射による試料損傷ではなく、電位サイクル試験による触媒層の構造変化であると考えられる。

このことから、起動停止試験に相当する電位サイクルにより触媒層中のカーボン担体の酸化が進行し、アイオノマーを含めた触媒層全体に構造変化が生じたことが考えられる。なお、この構造変化は、同試験を実施した場合の単セルでの構造変化¹¹⁾と同様の傾向を示すことを確認した。

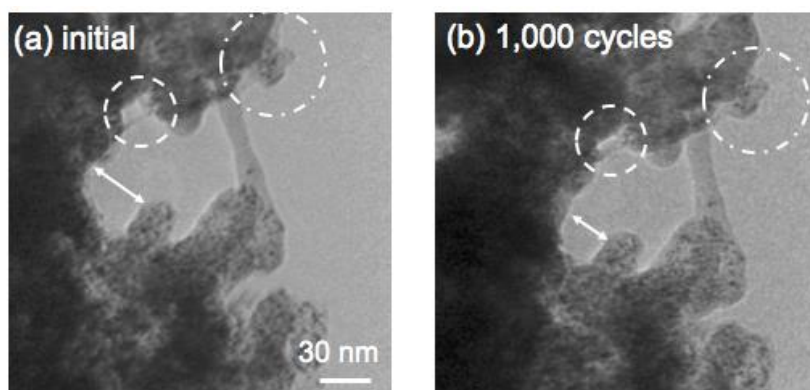


Fig. 2 TEM images of the cathode catalyst layer (a) before and (b) after 1,000 start-stop cycles. The partial pressures of H_2 and N_2 in the sample chamber are controlled to 1.5 Pa, respectively. The arrows show the positional change of carbon support and the dashed and one-dotted circles show the structural and positional change of the ionomer, respectively.

3.3 試料反応装置内での電位サイクル試験

続いて、耐久性評価試験前後の触媒層の同一視野をTEM観察するため、一例として、電位サイクル試験のみをFig. 3に示す試料反応装置内で実施することを試みた。電位サイクル試験等の反応はTEM試料室の外で実施することから、この方法を *Ex situ* TEM観察と呼ぶ。 *Ex situ* TEM観察では、反応ガスの圧力や加湿条件をPEFCが実際に使用される環境により近づけることが可能である。

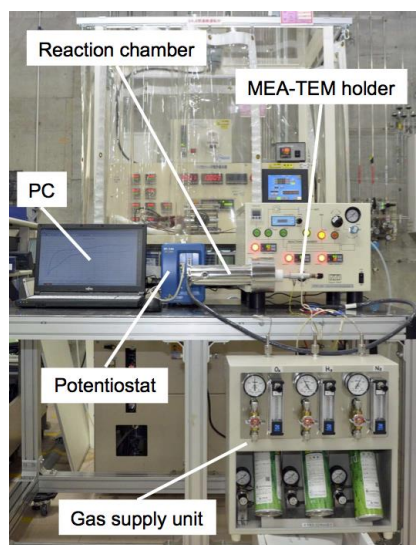
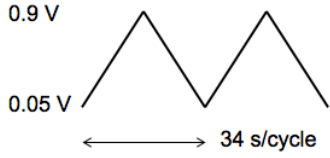
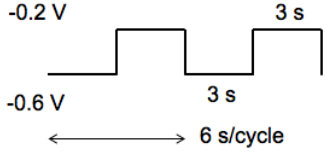


Fig. 3 Experimental apparatus for electrochemical measurements. Wet N_2 gas is supplied to the reaction chamber from a fuel cell test stand behind the apparatus.

本項では、触媒層の構造変化について、Pt粒子の形状変化をより詳細に観察するため、FCCJプロトコルの負荷応答試験に相当する電位サイクル試験をTable 2に示す方法で行った。コンディショニングはMEAの性能を引き出すために電極触媒合成時やMEA作製時に混入した不純物を除去する操作であり、触媒層の初期構造をTEM観察した後に実施した。PEFCの電気化学測定では、参照電極として可逆水素電極(RHE)を用いることが多い。本測定では、試料ホルダの構造上、常圧ではアノード/カソードに供給したガスが試料付近で混合することが想定されることから、Ptの電気化学的有効表面積(ECA)を算出する際に行うサイクリックボルタンメトリー(CV)で不具合が生じる恐れがある。このため、コンディショニン

グ後に実施する負荷応答試験とCV測定では両極に供給するガスはN₂とし、アノードの触媒層中のPtを擬似参照電極として使用した。

Table 2 Experimental details for the load-change cycle test.

	Conditioning	Load-change cycle test
Scan range	0.05~0.9 V vs. RHE	-0.6~-0.2 V vs. Pt
Scan rate	50 mV/s	---
Wave form (2 cycles)		
Cycle	50	1,000
Atmosphere	Temperature: 91~92° C Anode gas: Dry H ₂ , 1~5 mL/min Cathode gas: Wet N ₂ , 100 mL/min Dew point: 78° C Pressure: 1 atm	Temperature: 91~92° C Anode and cathode gas: Wet N ₂ , 100 mL/min Dew point: 78° C Pressure: 1 atm

コンディショニング前後と電位サイクル試験後の触媒層（カソード）の構造変化の*Ex situ* TEM観察結果をFig. 4に示す。Fig. 4 (a), (b), (c) はそれぞれ初期、コンディショニング後、1,000サイクル後である。Fig. 4 (a) と (b) を比較すると、コンディショニング前後では触媒層中のPt粒子の構造変化は認められなかった。一方、Fig. 4 (b) と (c) を比較すると、電位サイクル試験後に矢印で示す部位でPt粒子の凝集・粗大化が認められた。このPt粒子の形態変化は、単セルでの負荷応答試験と同様の傾向を示している⁵⁾。破線で囲った領域では、カーボン担体とともにPt粒子の位置が変化したことも確認された。

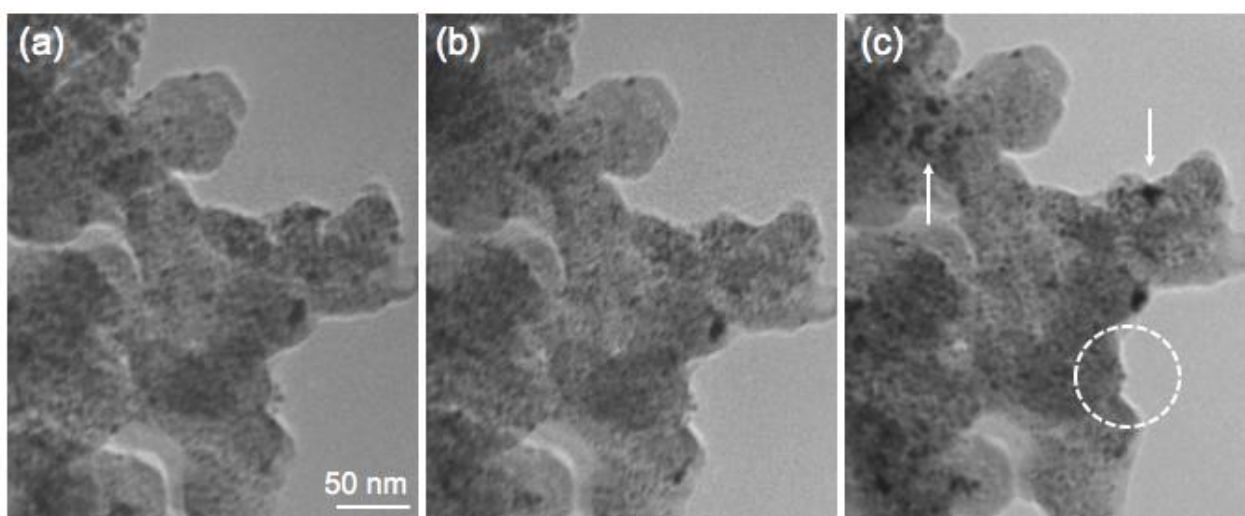


Fig. 4 *Ex situ* TEM observation of the cathode catalyst layer (a) before, (b) after conditioning, and (c) after 1,000 load-change cycles. The arrows show coalescence of Pt particles and the dashed circle shows displacement of Pt particles with carbon support.

電位サイクル試験前後には、MEAのカソードに対してCV測定を行った。コンディショニング後（初期）と電位サイクル試験後のCV測定結果をFig. 5に示す。プロットの形状から、通常の水溶液系あるいは単セルでのPtのCV測定結果とは異なり、水素脱離波とPt酸化物還元波が目立たないことが確認された。

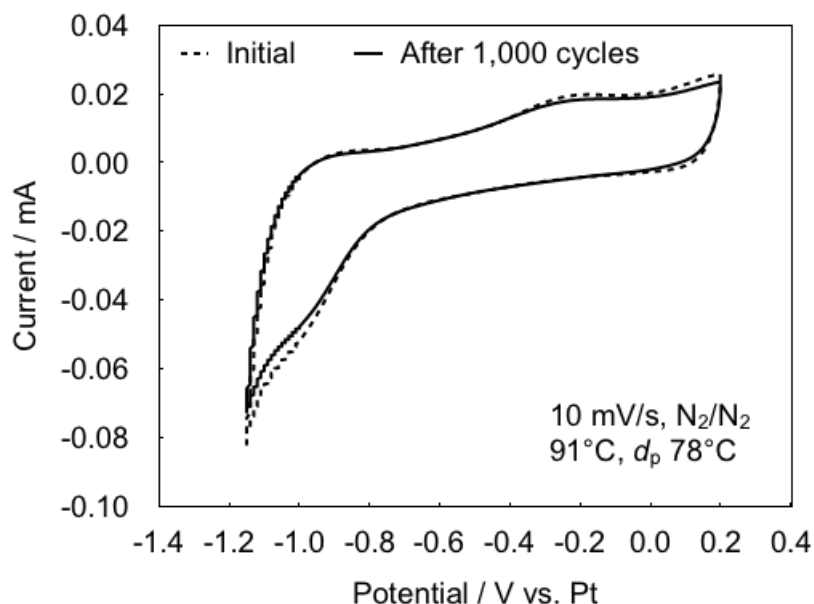


Fig. 5 Cyclic voltammograms for the MEA after conditioning (initial) and after 1,000 load-change cycles.

ECAの算出方法については、プロットの形状が異なることから、一般的なプロトコルの方法を適用することが難しいと考えられる。そのため、水素吸着波を還元電流側の-0.6 V付近から-1.1 V付近と想定し、二重層容量算出のベースラインを-0.6 V付近の右上がりの直線に近似することで、それらが囲む面積から水素吸着電流量を算出した。PtのECAは、コンディショニング後（初期）の59 m²/gに対して、1,000サイクル後には52 m²/gとなり、初期の約88%に減少した。今回のCV測定条件およびECA算出方法は単セルで実施する一般的なプロトコルとは異なるが、負荷応答試験後にECAが減少する傾向は単セル試験の場合²⁾と同様であった。

4. まとめ

本研究では、PEFCで使用される電極触媒の構造変化過程を詳細に解析するため、MEAを用いた電気化学測定前後に同一試料、同一視野の触媒層の構造をTEM観察する手法を検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. 試作した試料ホルダを用いることで、単セルでも使用可能な電極面積25 cm²のMEAから摘出した小片の固定、小片が置かれるガス雰囲気制御、そして外部からの電圧印加による電位サイクル試験を実現し、試験前後の触媒層を同一視野で*Ex situ* TEM観察することが可能となった。
2. *Ex situ* TEM法により実施した電位サイクル試験により、カーボン担体、アイオノマーの構造変化や、Pt粒子の凝集・粗大化とそれに関連する電気化学的活性表面積の変化等の単セルでの試験結果に合致する電極触媒の特性変化が確認された。

これによって、PEFCを想定したガス雰囲気中でMEAの電気化学的な処理を行い、電極触媒の同一粒子の構造変化過程を詳細に追跡するための基盤技術が確立された。

今後の課題としては、自動車用PEFCで実際に使用される膜厚（10μm前後¹²⁾）の電解質膜を使用したMEAを試料ホルダに固定する方法の検討、アノードとカソードの電極触媒の構造変化を同時に観察する方法の検討、CV測定結果について波形が単セルでの結果と異なる理由の解明などがあげられる。

謝辞

本研究の一部はJSPS科研費（基盤研究（B）JP16H04528）の助成を受けて実施された。

参考文献

- 1) 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議：水素基本戦略,
<https://www.meti.go.jp/press/2017/12/20171226002/20171226002.html> (2020.8.27)
- 2) Y. Hashimasa et al.: Verification of Durability Test Methods of an MEA for Automotive Application, ECS Trans., 50 (2), 723 (2013)
- 3) K.J.J. Mayrhofer et al.: Non-destructive transmission electron microscopy study of catalyst degradation under electrochemical treatment, J. Power Sources, 185 (2), 734 (2008)
- 4) T. Yaguchi et al.: Development of a technique for *in situ* high temperature TEM observation of catalysts in a highly moisturized air atmosphere, J. Electron. Microsc., 61 (4), 199 (2012)
- 5) 清水貴弘ほか：加湿・乾燥空気中におけるNafion付きPt/Cのその場TEM観察, JARI Research Journal, JRJ20150401 (2015)
- 6) 橋正好行, 沼田智昭：燃料電池単セル, 実用新案登録第3219697号 (2019)
- 7) T. Kamino et al.: Development and Application of a Sample Holder for *In Situ* Gaseous TEM Studies of Membrane Electrode Assemblies for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Microsc. Microanal., 23, 945 (2017)
- 8) The Chemours Company : Nafion™ Sulfonic Membranes, <https://www.nafion.com/en/products/sulfonic-membranes> (2020.8.27)
- 9) 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,
http://fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf (2020.8.27)
- 10) NEDO「セル評価解析の共通基盤技術」：セル評価解析プロトコル, <https://www.nedo.go.jp/content/100537904.pdf> (2020.8.27)
- 11) Y. Katayanagi et al.: Cross-sectional observation of nanostructured catalyst layer of polymer electrolyte fuel cell using FIB/SEM, J. Power Sources, 280, 210 (2015)
- 12) R. Borup et al.: FC135: FC-PAD: Fuel Cell Performance and Durability Consortium, 2018 Annual Merit Review Proceedings, https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review18/fc135_borup_2018_o.pdf (2020.8.27)