

# C

## 燃料電池の物理解析

燃料電池は水素と酸素の化学反応により電気エネルギーを取り出す発電システムである。燃料電池は熱機関と異なりカルノー効率の制約を受けず、理論的には水素の持つ化学エネルギーのうち利用可能な部分をすべて電力に変換することができる。またこのときの排出物は環境に対して無害な水だけである。さらに燃料となる水素は製造原料の代替性が高く、未利用エネルギーや太陽光などの再生可能エネルギーを含む多様な一次エネルギー源から様々な方法で製造することができる。こういった特徴は日本のエネルギー調達における地政学的リスクを低減するとともにエネルギー自給率を向上させ、化石エネルギー輸入費用増大による富の流失を防ぐことが期待される。このような背景から政府は『水素・燃料電池戦略ロードマップ』を作成し、水素社会の実現に向けた取組の加速を図っている\*1)。中でも固体高分子形燃料電池は、①低温で起動可能、②動作温度が低い、③電流密度が大きい、といった特徴があり、家庭用や車載用の電力源として急速に普及が進んでいる。その一方で、固体高分子形燃料電池では燃料を低温で反応させるための触媒が必須であり、現状ではPt触媒の使用が不可欠となっている。いうまでもなくPtは高価な材料であり、省Pt化による燃料電池のコスト低減は燃料電池普及における大きな課題となっている。また燃料電池は長時間あるいは間欠的な運転によって発電性能の低下を生じるが、そこにはPt触媒粒子の状態変化が深く関わっていることが知られている。このようにPtは固体高分子形燃料電池の性能向上におけるキーマテリアルといえることから、本稿では固体高分子形燃料電池のPt触媒に着目し、燃料電池の特性劣化とPtの状態変化の関係について述べる。



技術本部  
材料ソリューション事業部  
エレクトロニクス技術部  
すずき こうへい  
鈴木 康平



技術本部  
材料ソリューション事業部  
エレクトロニクス技術部  
まつお しゅうじ  
松尾 修司



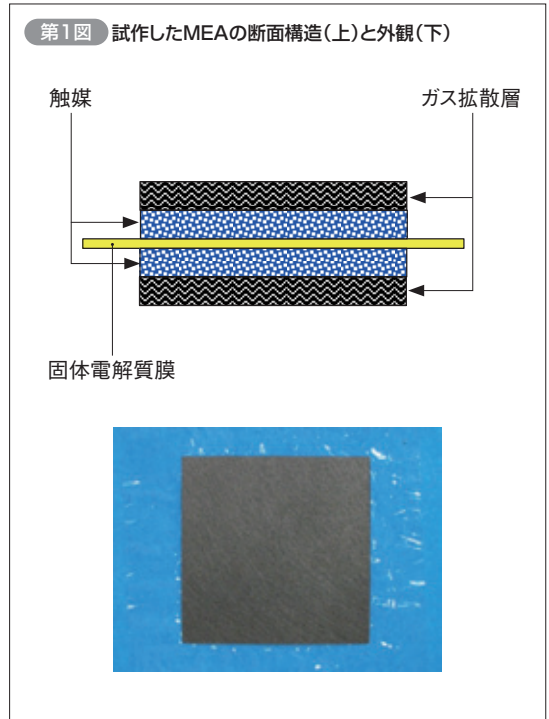
技術本部  
材料ソリューション事業部  
エレクトロニクス技術部  
みいしょ あこ  
三井所 亜子



技術本部  
材料ソリューション事業部  
材料評価技術部  
さかもと しゅん  
坂本 俊

### C-1 Pt触媒の劣化挙動評価

燃料電池の劣化試験前後のPtの状態変化を各種分析手法によって評価した。サンプルには当社が作製したMEA (Membrane-Electrode Assembly) を組み込んだ小型セルを使用した。触媒には市販のもの(Pt担持量46wt%)、固体電解質膜にはデュポン社製ナフィ



オンNR211(厚さ25 $\mu$ m)を、ガス拡散層には市販のカーボンペーパーを使用した。第1図に試作したMEAの断面構造および外観を示す。作製したMEAのうち1個は初期品として製作直後の状態分析に使用し、もう1個はセルに組み込んで発電特性評価および劣化試験を行った後、再度取り出して分析に供した。以下、分析サンプルはそれぞれ初期品および劣化後と表記する。発電特性評価は基本的にはNEDOが策定した『セル評価解析プロトコル』\*2)に準拠し、一部条件を変更して行った。劣化試験はプロトコルNo.6『電位サイクル試験』に準拠し、劣化試験の前後にI-V測定および電気化学的有効表面積 (Electrochemical active surface area, 以下、ECAと表記)を測定して特性変化を確認した。第1表にセル評価条件を示す。プロトコルNo.6によって燃料電池中のPt触媒の状態変化とともに担持

第1表 セル評価条件

セル評価項目	主な条件
コンディショニング	発電保持条件:0.5V×3時間 (空気極に酸素を供給)
I-V測定	セル温度:80℃ 水素利用率:70% 酸素利用率:50% 露点:80℃
ECA測定	窒素遮断後に0.05~0.9Vの間を 50mV/sで5回走査
電位サイクル試験	セル温度:80℃ 走査:1.0~1.5V 2s/cycle サイクル数:1000cycle

参考文献

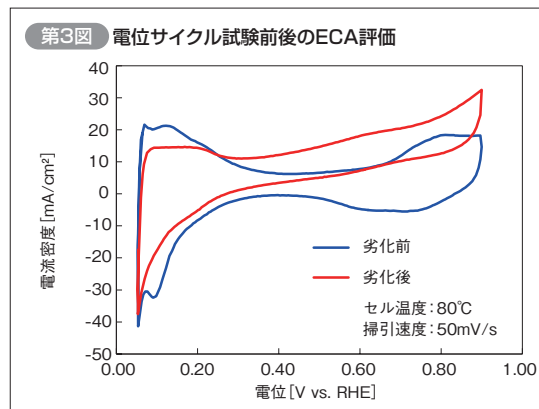
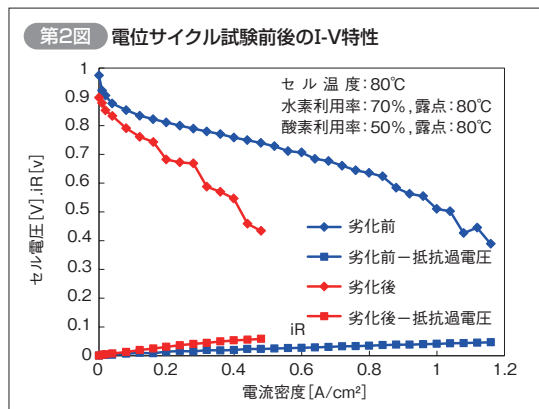
\*1) 経済産業省:『水素・燃料電池戦略ロードマップ~水素社会の実現に向けた取組の加速~』(2014-6)

\*2) 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発基盤技術開発:『セル評価解析の共通基盤技術』『セル評価解析プロトコル』(2014-12), 学校法人大同学園, 学校法人立命館, 国立大学法人東京工業大学, 一般財団法人日本自動車研究所

体カーボンの変質も生じるが、本稿ではPtに着目した評価について述べ、担持体カーボンの評価については別項に譲ることとする。

第2図に劣化試験前後のI-V特性を示す。劣化試験後には高電流密度領域における電圧降下が著しくなっており、発電性能が劣化したことがわかる。プロトコ

ルに従って過電圧分離を行ったところ、抵抗過電圧が上昇していることが確認された。第3図に劣化試験前後のECA測定結果を示す。劣化試験後のECAが試験前の約60%にまで低下していることから、Pt触媒の状態が変化していることが示唆される。



## C-2 Pt粒子径の評価

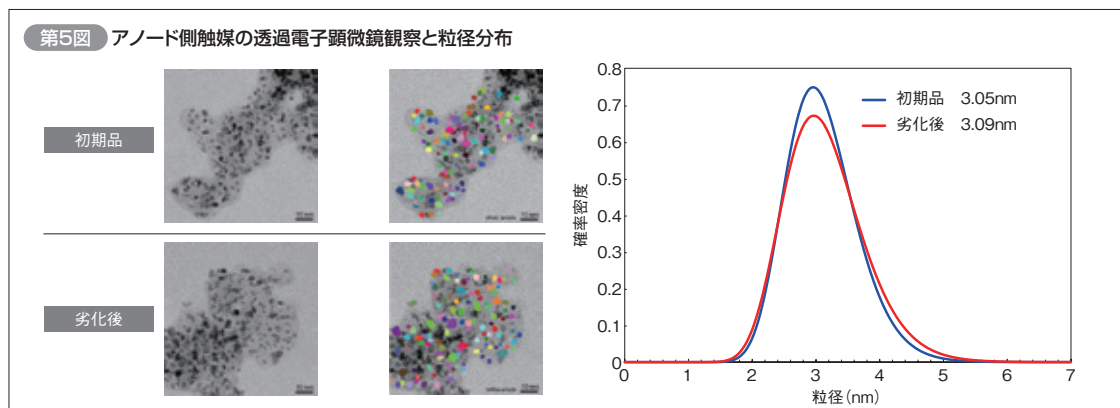
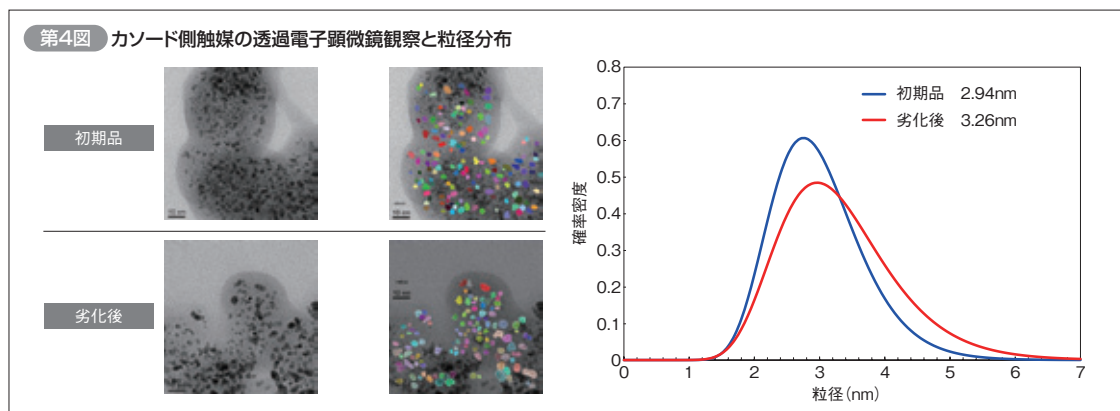
### 参考文献

- \*3) 燃料電池実用化推進協議会:『固体高分子形燃料電池の劣化機構解析と劣化現象の解明』(2006-1), 燃料電池基盤技術研究懇話会
- \*4) 高山善匡ほか:日本金属学会誌, 第52巻第9号(1988), pp.835-842

燃料電池の劣化機構として、Pt触媒の平均粒子径の増大とそれともなう表面積の減少が知られている\*3)。この状況を調べるため、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope、以下、TEMと表記)を用いて初期品および劣化後のカソード(空気極)およびアノード(水素極)の触媒の観察を行った。さらに得られた像に対して画像解析ソフトウェアを用いてPt粒子を抽出し、粒子径分布を求めた。一般に、金属の結晶粒子径分布は対数正規分布に従うことが経験的に知られている\*4)。そこで、得られたPt粒子径分布に

対して対数正規分布へのフィッティングを行って平均値を求めた。第4図および第5図にカソード側およびアノード側のPt触媒粒子のTEM観察結果と粒径分布のフィッティング結果を示す。

カソード側では電位サイクル後にPt粒子の平均粒径が約11%増大しているのに対し、アノード側の平均粒径の変化は小さい。この結果から、劣化試験後のECA低下は主にカソード側Pt触媒の粒成長とそれともなう反応表面積の低下に起因していると考えられる。また粒径分布において小さな粒子が減少し、大きな粒



参考文献

\*5) 西方篤:材料と環境,58 (2009),pp.288-293

子が増加するという変化が見られることから、Pt粒子のオストワルド成長が起こっていることが示唆される。オストワルド成長とは、粒径の異なる粒子が分散している系において、小さな粒子が選択的に収縮、消滅し、大きな粒子が成長する現象である。燃料電池触媒においては電位サイクルを繰り返す際にカソード側では高電位側でPtの溶解、低電位時にはPtの析出が起こり、その過程においてPt粒子のオストワルド成長が起こる

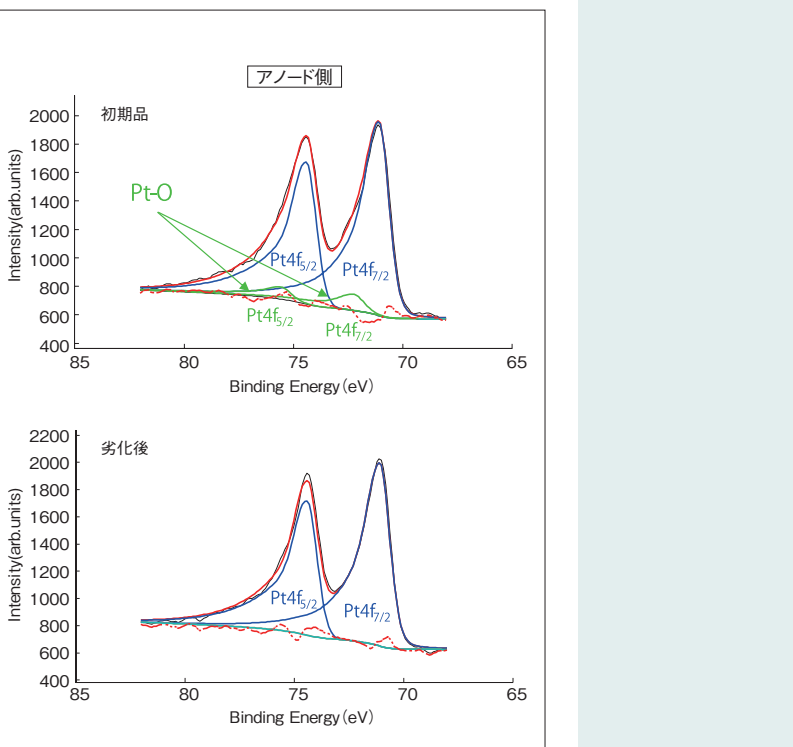
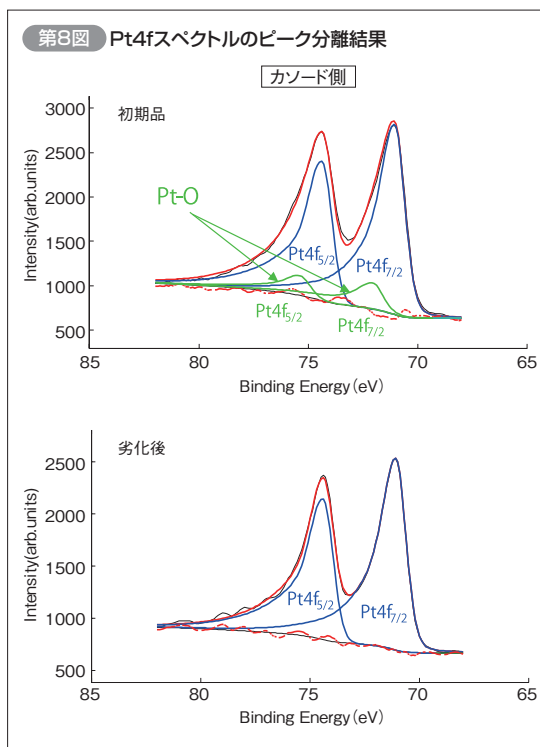
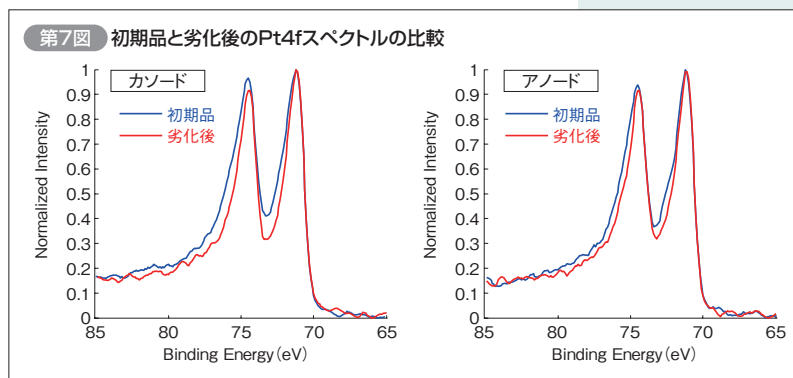
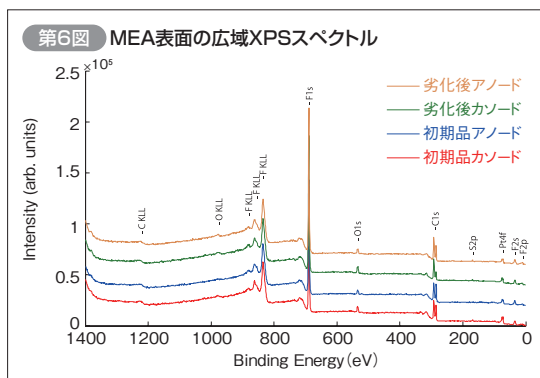
と考えられる\*5)。

一方、アノード側のPt粒子もわずかながら粒子径分布に変化が見られる。水素極であるアノードの電位は標準水素電極を基準としてほぼ0Vであり、水素が供給される限りPtは安定に存在すると考えられる。しかしながら、アノード側においてもガス供給停止時の空気の巻き込みや電解質膜のクロスリークによってある程度状態変化は生じるものと思われる。

### C-3 Pt 触媒の状態分析

Pt触媒の状態変化を調査するため、初期品および劣化後のサンプルに対してX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy、以下XPSと表記)を用いてPtの状態分析を行った。第6図にMEA表面の広域XPSスペクトルを示す。定性分析の結果、C、O、F、S、Ptが検出された。ここでPtは触媒、FおよびSは電解質、Cは触媒を担持するカーボンと電解質に由来するものと考えられる。第7図にPt4fのスペクトルを示す。初期品に比べて劣化後のスペクトル形状はカソード側、アノード側ともにシャープになっているが、この傾向はカソード側において顕著である。第7図のスペクトル変化を詳

しく調べるため、第8図に示すようなピーク分離を行った。ピーク分離は、まず劣化後のスペクトルに対してフィッティングを行い、初期品との差分を求めるといった手順で行った。その結果、Pt4f<sub>5/2</sub>およびPt4f<sub>7/2</sub>のピーク近傍のやや高エネルギー側にピークが認められ、これらはいずれもPt-O結合に帰属するピークと考えられた。この結果から、初期品においては金属状態と酸化状態のPtが混在するのに対し、劣化後は金属的な状態が強くなっていることが示された。このメカニズムとしては2通りの解釈が考えられる。一つはPt酸化物が金属に還元されたとの見方であり、もう一つは粒子径の変化によって



参考文献

- \*6) 菅原優: までりあ, 第53巻第4号 (2014), pp.165-169
- \*7) 河合潤: Encyclopedia of Analytical Chemistry (2000), pp. 13288-13315, Wiley & Sons
- \*8) 土井教史, 正木康浩: SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 (2006), A0249
- \*9) EXAFS Data Collection and Analysis Course, NSLS (2003-7-14~17)
- \*10) Kenji Kobayashi: The 3rd SUNBEAM WORKSHOP

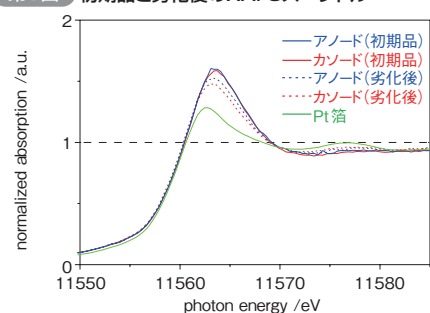
スペクトルが変化したとの見方である。XPSの情報深さは光電子の脱出深さで決まり、一般に数nmである。一方、初期のPt粒子径は約3nmであることから、XPSのスペクトルには粒子の最表面だけでなく粒子内部の情報も含まれている。ここでPt粒子が凝集して粒子径が大きくなると系全体の表面積が減少するため、相対的に最表面の情報よりも粒子内部の情報の割合が大きくなり、より金属的なスペクトルが強調される。本実験においてはTEMによる粒径評価の結果からPtの粒成長が確認されており、XPSのスペクトル変化がPt粒子径の変化を反映していることは間違いないが、実際にはPt酸化物の生成と還元も同時に起こっていると考えるのが妥当であろう\*6)。

Pt触媒の状態をさらに詳細に調査するため、X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, 以下XAFSと表記)分析を行った。XAFS分析はSPring-8のBL14B2にて行った。第9図に各サンプルのL<sub>3</sub>端XAFSスペクトルを示す。また比較のためにPt箔から取得したスペクトルも示す。吸収端における立ち上がりのピークはWhite lineと呼ばれ、d非占有軌道への遷移に対応する\*7)\*8)。そのためPtの酸化が進み酸化数が大きくなるほどWhite lineは高くなる\*9)。一方、White lineの高さはPtの粒子径にも依存し、粒子径が大きいほど低くなる。これはバルクとは異なる5d軌道を持つ表面Pt原子の割合が少なくなるためと説

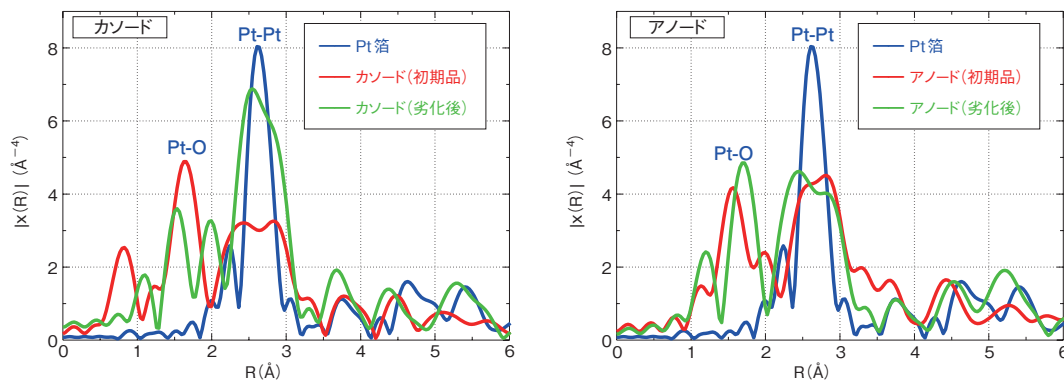
明される。第9図に見られるようにカソード、アノードのいずれにおいても初期品よりも劣化後のWhite Lineの高さが低くなっており、XPSによる状態分析結果を支持する結果となっている。しかしながら、いずれのスペクトルも比較材であるPt箔のスペクトルとは大きく乖離しており、Pt触媒がバルクとは異なった状態にあることが示唆される。

この点を詳細に検討するため、各サンプルの動径分布関数を評価した。動径分布関数とは、ある原子に着目してその周囲に位置する原子の存在確率を距離の関数として表現したものであり、XAFSスペクトルをフーリエ変換することで得られる。第10図に各試料の動径分布関数を示す。ここでは動径分布関数計算時に位相補正を行っていないため、ピーク位置が実際よりも短くなっているが、1.6Åと2.6Å付近に現れるピークはそれぞれPt-O、Pt-Ptに対応したピークと考えられる。後者についてより詳細に観察すると、比較材であるPt箔のスペクトルが2.6Åの単一ピークであるのに対し、Pt触媒のピークはカソード側、アノード側のいずれにおいても2.4Åおよび2.8Åからなる複合ピークとなっており、この傾向は初期品において顕著である。このことはPt触媒がバルクとは異なった結合状態を有していることを示唆している。またカソード側の初期品と劣化後を比較すると、劣化後には全体にピークが高くなっているが、より詳細には2.4Åのピークが優勢となっている。現時点ではこれらの変化が意味するところを解明するには至っていないが、Pt触媒粒子の配位数や最近接原子間距離といった局所構造が粒子径によって変化することが報告されている\*10)。これらの局所構造が触媒の活性に大きく影響することから、触媒の耐久性を含めた性能向上のためには触媒粒子の局所構造解析が非常に重要となることは明かである。そのためには本稿で示したように、電子顕微鏡、各種表面分析、放射光XAFSなどの分析手法を組み合わせた総合的な解析が不可欠と考えられる。

第9図 初期品と劣化後のXAFSスペクトル



第10図 初期品と劣化後の動径分布関数



本稿では固体高分子形燃料電池のPt触媒に着目し、燃料電池の特性劣化とPtの状態変化の関係について述べた。Ptは高価な触媒材料であるが、その一方で固体高分子形燃料電池におけるPt触媒の有効利用率は決して高くはないと言われている。燃料電池の性

能向上とコスト削減のためには触媒だけでなく担持体カーボンやアイオノマなど、燃料電池を構成する様々な材料の状態解明が不可欠であり、今後さらに分析解析技術を高度化することで燃料電池研究開発に貢献していきたい。