

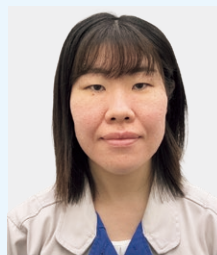
燃料電池および水電解水素製造は、カーボンニュートラル実現に向けた中核技術として注目されている。これら装置の性能や耐久性を左右する重要部材が膜電極接合体(以下 MEA)であり、その高性能化には内部で進行する反応・物質移動・劣化挙動を精密に把握することが不可欠である。いっぽうで、MEA は多層かつナノ～マイクロスケールの複雑な構造を有しており、従来の評価手法では十分な情報取得が困難な場合も多い。

本稿では、こうした課題に対応するために開発した最新の評価解析技術として、水分布 / 拡散の経時変化の可視化、層構造解析および触媒粒子評価の3つのアプローチについて紹介する。



技術本部
材料ソリューションセンター
腐食防食評価部

うえだ けいじ
上田 啓司



技術本部
化学分析センター
評価分析部

ささき みゆき
佐々木 美幸



技術本部
計算科学センター
モデルベース解析技術室

ばば りょうへい
馬場 亮平



技術本部
物理解析センター
技術部

みいしょ あこ
三井所 亜子



技術本部
物理解析センター
技術部

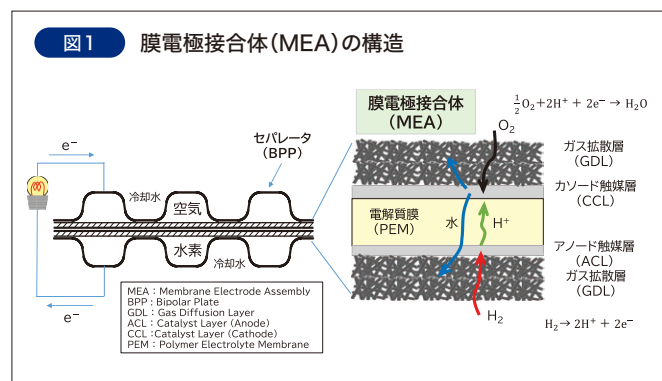
しまもと ゆうき
島本 佑輝

A-1 MEAの構造的特徴と評価技術への要求

MEAは、図1に示すとおり固体電解質膜を中心に、その両側に触媒層、さらに外側にガス拡散層(以下 GDL)が配置された多層構造を有する。この内部では、反応に伴う水の生成・移動、イオノマーや触媒の分布、さらには運転に伴う劣化現象が複雑に作用しており、電池性能および耐久性に大きく影響する。しかしながら、各層は数μmから数十μmと薄く、かつ材料も有機・無機が混在するため、構造・組成・機能を一体として評価することは容易ではない。

このような背景から、作動下での水の挙動解析、層構造に沿った高分解能な成分分布評価、さらには触媒粒子の広域かつ統計的な解析など、従来手法を高性能化した新たな評価技術が求められている。

本稿では、これらのニーズに対応する3つの先進的な解析技術を取り上げる。



A-2 in-situ ラマン分光法およびCAE 解析による水の挙動解析

燃料電池の高出力化には発電過程で生成した水を効率的に排出することが不可欠であり、セル設計の最適化には水分布の経時変化を精密に把握することが重要である。ラマン分光法は分子構造や結晶構造などの情報を得ることができる手法であり、成分の同定や状態評価、およびそれらの分布を可視化することが可能である。

当社ではその場(以下 *in-situ*)ラマン分光法を適用し、作動中

の燃料電池セル断面における水分布を可視化するとともに、その時間変化を解析する技術を開発した。

2.1 in-situ ラマン分光法による燃料電池セル断面の水分布の可視化

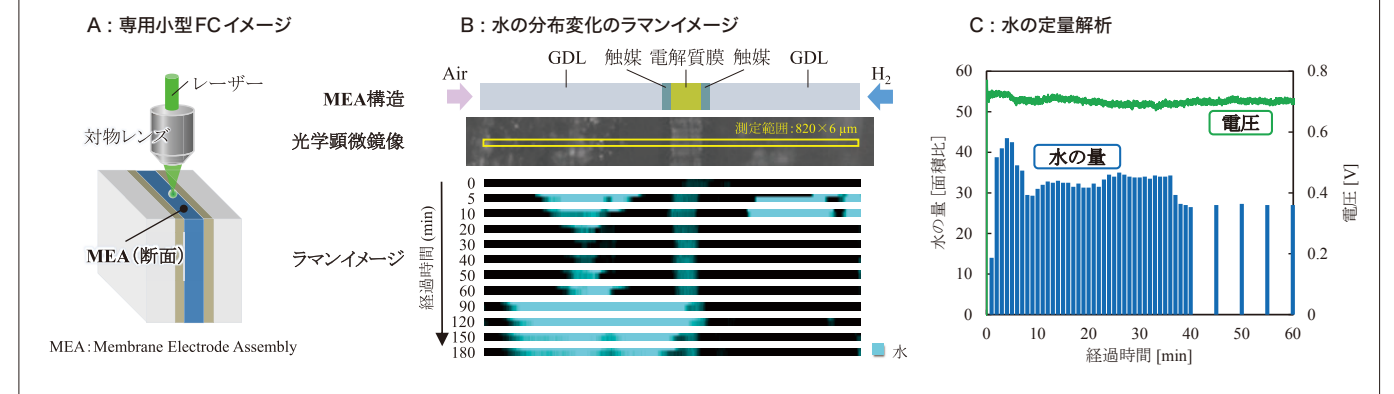
GDL、触媒層、電解質膜を任意に組み替えられ、断面方向か

ら複数層を同時観察できる専用の小型燃料電池セルを設計・作製した(図2 A)。このセルに空気および水素ガスを導入し、発電状態を維持しながらセル断面に対してラマン分光法による *in-situ* 測定を実施した。取得したラマンスペクトルから水の有無や量を解析し、それに基づき得られたラマンイメージから、セル内部の水の分布とその経時的変化を視覚的に把握することが可能となった(図2 B)。

さらに、より広範囲な水分布を評価するため、約820×500μm

の領域に対してマッピング測定を実施し、1分間隔でデータを取得した。そして、取得したラマンイメージを画像解析することで、水の存在量の時間変化を定量的に評価した(図2 C)。その結果、発電開始直後には水量が増加し、その後一時的な減少を経て一定水準に収束する挙動が確認された。また、同時に計測したセル電圧は0.7 Vで安定していた。このように、セル電圧を常時計測することで、ラマン分析により取得される水分布の変化と発電特性の変動を関連付けて評価できると期待される。

図2 in-situ ラマン分光法による水分布の経時変化挙動の解析結果



2.2 シミュレーション解析による水拡散の経時変化挙動の可視化

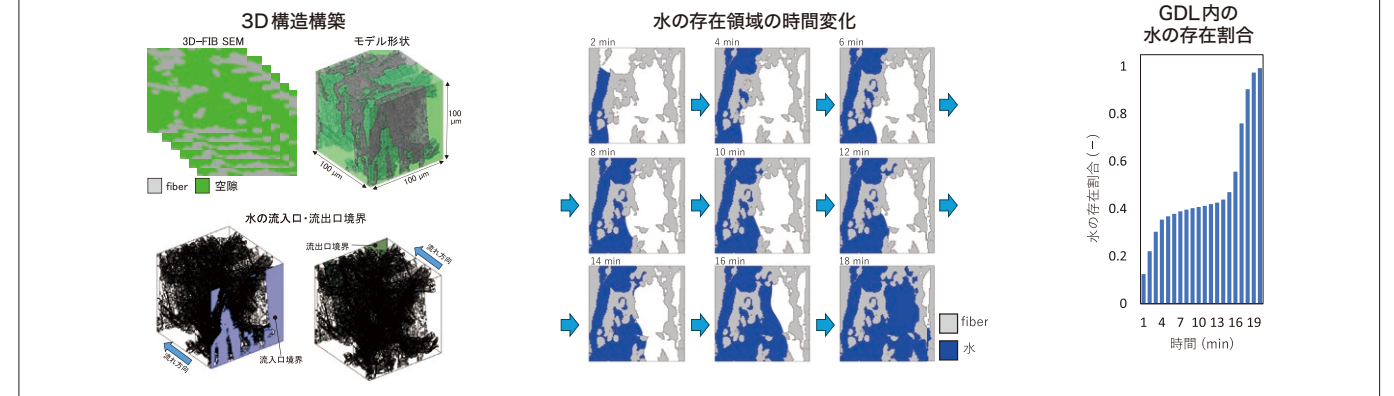
水生成時の拡散挙動を把握するため、GDL内部の水の存在領域の変化をシミュレーション解析により可視化した。GDLは集束イオンビーム走査電子顕微鏡(FIB-SEM)像に基づいて三次元構造として再構築し、界面に流速条件を付与することで、細孔内への水の充填挙動を拡散現象として簡易的に評価した。

図3に示すように、時間経過に伴い水が浸透し、GDL内における水の存在割合が増加する傾向が確認された。なお、本解析は

簡易的なモデルに基づくものであり、実測挙動との定量的一致を直接示すものではないが、内部状態を可視化・理解する手段として有用である。今後は、実体試験結果と組み合わせることで、より実態に即した挙動の把握・解釈への展開を図る予定である。

以上のように、専用の小型燃料電池を用いた *in-situ* ラマン分光分析は、燃料電池内の水分布の経時変化についての詳細な情報を得るうえで強力な武器となり得る。また、計算科学的シミュレーションを組み合わせることで、セル内の水拡散の経時変化を多角的に解析することが可能である。

図3 水の拡散挙動の簡易評価



A-3 TOF-SIMS マッピング分析によるMEA 断面の層構造評価

MEAの劣化解析において、劣化に伴う組成および分布の変化を把握することが重要である。

飛行時間型二次イオン質量分析法(以下 TOF-SIMS)は、元

素や分子由来イオンの空間分布を高感度に把握することが可能であり、多層構造の評価に有用な手法の一つである。

3.1 切削断面を用いたマッピング

MEAの形態は、断面方向からの走査電子顕微鏡(SEM)観察により層構造を明瞭に捉えることができる。また、触媒層付き電解質膜(以下 CCM)の組成を評価するには、エネルギー分散型X線分析(以下EDX)や電子線マイクロアナライザー(EPMA)によるマッピング分析が活用されている^{1),2)}。しかしながら、これらの手法ではいずれも電子線による損傷や帯電の影響で、得られた結果の解釈を困難にする。これらに対してTOF-SIMSは、マイルドな一次イオンを用いるため一次イオン照射による試料損傷が少なく、絶縁物においても一次イオンに同期した帯電中和銃のパルス制御により、試料に応じた最適な測定が可能であることから、有機材料を含むMEAに対して、成分分布を高感度に評価する手法として適している。

いっぽうで、質量分解能を高めて測定する場合、実質的な空間分解能が μm オーダーとなるため、触媒層のような $10\mu\text{m}$ 前後の薄膜の正断面における測定では、積層構造での組成変化を高質量分解能で連続的に捉えることが難しい。この分解能での測定においては、これまでのMEAの評価経験から $40\mu\text{m}$ 以上の厚みが適当と見積もっている。

この課題に対して、積層方向の情報を面内方向に引き延ばすために、斜めに切削することが有効である。また、このときの断面加工においては高分子電解質やイオノマーが熱などの加工ダメージを受けやすいことから、熱影響の少ないマイクロームによる切削加工が適している。これにより触媒層のような厚みの薄い層を面内方向に引き延ばすことができ、積層方向のわずかな組成変化を詳細に評価することが可能となる。

図4に、斜めに切削したCCM断面(アノード触媒層～電解質膜領域)についてTOF-SIMSにより負二次イオンのマッピング分析を行った結果を示す。斜めに切削したことにより、触媒層の見かけ厚さは約 $50\mu\text{m}$ に拡大されており、積層方向の組成分布をより詳細に評価することが可能となっている。結果より、以下のような特徴が確認される。

- C_2^- : カーボン担体に対応し、主に触媒層に分布
- PtF_2^- : Pt触媒に対応し、触媒層に分布
- ※MEA中のPtは、スパッタ過程においてイオノマー由来のFと再結合し、 PtF_2^- として検出されと考えられる。
- SO_3^- 、 C_2OF_5^- : イオノマーおよび電解質膜に対応し、触媒層および電解質膜の両方に分布

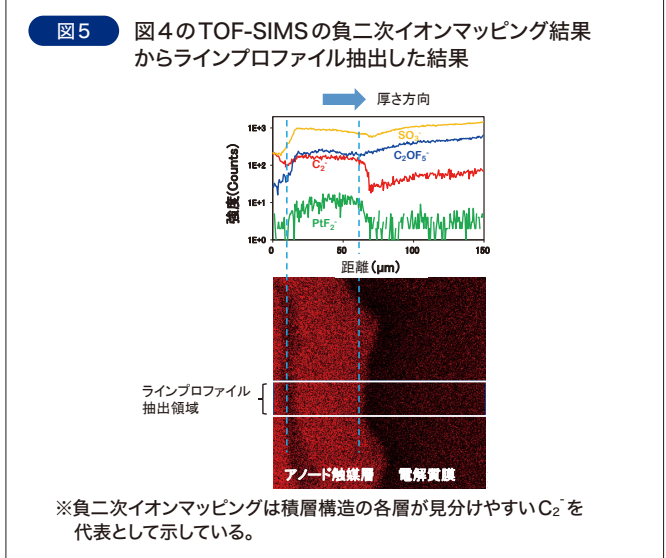
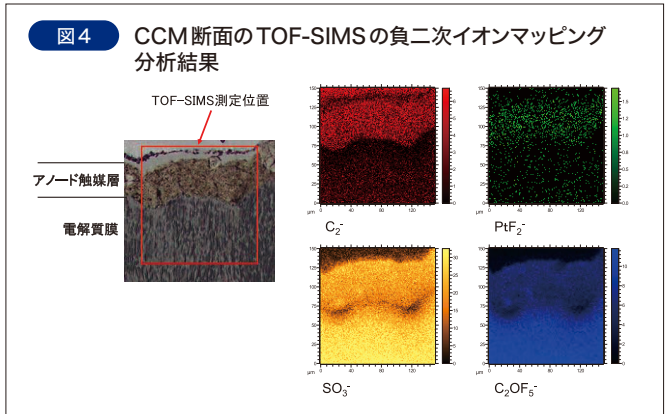
これらの結果から、触媒層中のイオノマー分布を含め、層構造と成分分布を対応づけて評価できることが示唆される。

3.2 ラインプロファイルによる積層方向評価

TOF-SIMSで取得したデータでは、ピクセルごとにスペクトル情報を持つため、スペクトル内の各成分の強度を抽出することで、任意位置でのラインプロファイルを抽出することが可能となる。この特長により、断面構造を保持したまま積層方向の成分分布を追跡することが可能となる。

図5に、図4のデータから抽出した積層方向のラインプロファイルを示す。各層の位置関係を維持したまま、積層方向に沿った二次イオン強度の変化を連続的に示している。この結果からは、例えば、層界面位置の把握、成分分布の連続的変化の確認、ならびに層内および界面近傍における分布傾向の比較といった評価が可能となる。

今後、切削した断面にTOF-SIMSを適用することによってMEA中の添加剤や分解生成物などの微量成分の分布評価への応用も期待される。



A-4 Cs-STEM観察によるMEA中のPt粒径解析

触媒層は、カーボン担体上にPt粒子がナノスケールで分散して存在し、その粒径や分布は触媒活性および耐久性に影響を与える。Pt粒子は数nm程度の粒径であるため、透過電子顕微鏡(以下TEM)による観察・解析が有効である。

従来のTEM観察手法では、数百個の粒子を対象とした平均粒径評価が主流である。いっぽうで、TEM観察では高倍率の視野が数十nmスケールと非常に狭く、観察可能な領域が試料全体のごく一部に限定される。このため、粒子の空間分布やサイズなどの

ばらつきを十分に反映できず、評価結果が特定領域に依存した局所的情報に偏るという問題がある。また、広域にわたる観察を実施する場合、視野数を増やす必要があるため、多大な測定時間を要する。

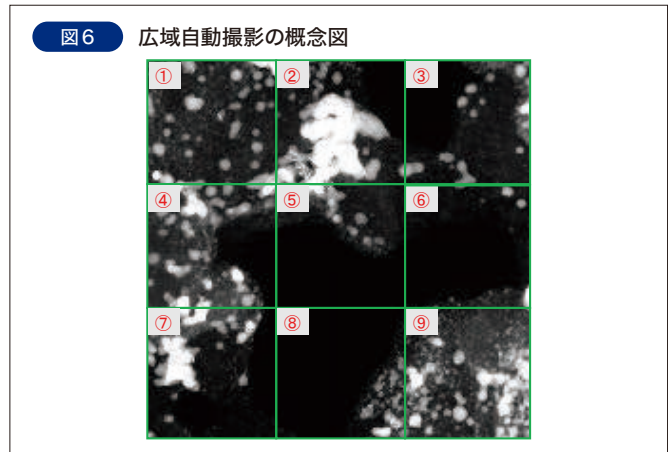
本稿では、球面収差補正機能付き走査透過電子顕微鏡(以下Cs-STEM)を用いた広域自動測定を適用することで、数千個のPt粒子を対象に粒径解析を行った事例について紹介する。

4.1 走査透過電子顕微鏡(STEM)による自動測定

MEAに対し、マイクロームを用いて断面作製を行った後、FIBマイクロサンプリング法により触媒層からSTEM観察用試料を採取し、STEM観察を実施した。観察にはCs-STEM「サーモフィッシャーサイエンティフィック製 Spectra Ultra」を用いた。広域観察には自動測定機能「Maps」を使用した。約 500nm 角の領域を 10×10 マスに分割し、1マスが約 50nm 角の領域を連続でSTEM観察した後、100枚を一つの画像として張り合わせた。図6に概念図を示す。本手法では、100枚の画像取得に要する時間は約90分であり、従来手法と比較して短時間かつ広域でのデータ取得を実現した。解析には走査透過型電子顕微鏡高角度環状暗視野(以下STEM-HAADF)像を用いた。STEM-HAADF像の特長として、原子番号に依存した散乱強度が得られる。Pt粒子は重元素であるため、軽元素であるC担持体に比べて高輝度で観察され、画像解析に有効である。

取得した画像は位置調整を行い、100枚の画像をつなぎ合わせ、単一の画像として再構成した後、画像解析を実施した。初期品の単一化した画像を図7Aに示す。

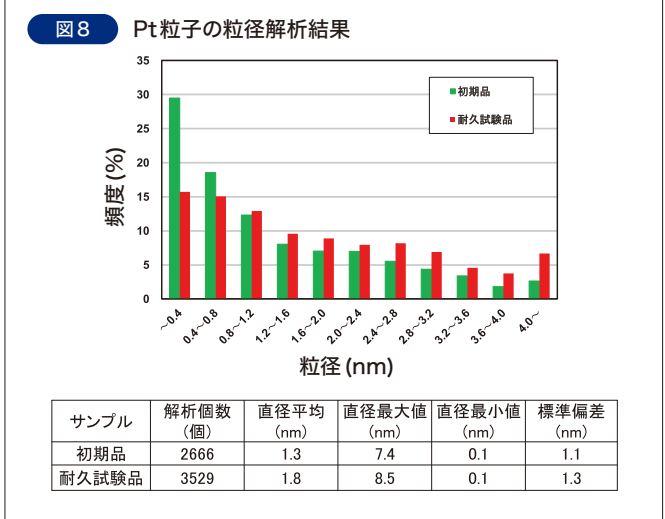
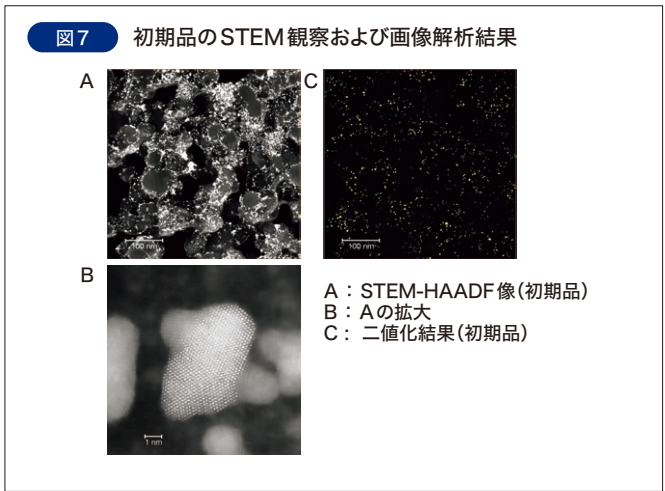
単一化した画像図7Aを拡大すると、図7Bに示すようにPt粒子の原子カラムが観察されており、自動測定においても十分な空間分解能が確保されている。



4.2 画像解析によるPt粒径データ取得

画像解析においては、真円性の高い粒子のみを解析対象とした。粒子抽出は、画像中の輝度に基づく閾値処理により二値化を行い、Pt粒子のセグメンテーションを実施した。図7Cに初期品の二値化結果を示す。粒径評価は、初期品で約2700個、耐久試験後で約3500個のPt粒子を対象として粒子径を算出した。得られた粒子径より、粒径分布および平均粒径を耐久試験前後で比較した(図8)。耐久試験後の試料では、Pt粒子が粗大化する傾向が確認された。粒子径 0.8nm 以下の比率も減少していることから、Pt粒子の凝集が推定される。

従来手法と比較し、短時間かつ多数のPt粒子の粒径解析を実施できた。なお、本手法ではEDXマッピングを同時取得することも可能であり、組成情報に基づいた粒子解析ができる点も特長である。



燃料電池MEAの高性能化に向け、*in-situ* ラマン分光法による水分布/拡散挙動の可視化、TOF-SIMSによるCCM層構造解析、Cs-STEMによるPt粒子統計解析の3手法を紹介した。多角的評価によりMEAの内部現象を精密に把握し、燃料電池のみならず、水電解においても共通する水輸送や触媒劣化現象の理解に寄与するものであり、今後もさまざまなお客さまニーズに応えていきたい。

参考文献 *1) I. Choi et al. : J. Mater. Chem. A, Vol. 11 (2023), p. 20583.
*2) R. Shimizu et al. : J. Power Sources, Vol. 367 (2017), p. 63.