

エネルギー関連複合ナノ材料の環境 TEM 観察

ETEM Techniques for Development of Energy Related New Materials

矢口 紀恵^{a*}, 清水 貴弘^b, 上野 武夫^{b,c}
Toshie Yaguchi, Takahiro Shimizu and Takeo Kamino

^a株式会社日立ハイテクノロジーズ

^b一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV 研究部

^c山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター

要旨 環境負荷が低い電力源として注目されている燃料電池、二次電池、キャパシタなどには化学的に合成された複合ナノ材料が多く使われている。それらの材料の微細構造と電気化学特性には密接な関係があるため、材料の特性評価や開発研究においては精密で正確な構造解析が求められる。原子レベルの高い分解能を持つ TEM は不可欠な解析ツールのひとつであるが、化学的に合成された複合ナノ材料は電子線照射に極めて敏感であるため、その観察においては細心の注意が必要である。本稿では、固体高分子型燃料電池の電極触媒として用いられているカーボン担持白金触媒 (Pt/CB) 材料を例に、TEM を用いた形態観察およびナノ結晶構造解析における注意点と、その対策について述べる。また、この分野における環境 TEM の応用例として、高湿度および低湿度空気雰囲気中における Pt/CB 劣化過程のその場観察例を紹介する。

キーワード：環境 TEM, その場観察, ガス反応, 複合ナノ材料, 電子線照射損傷

1. はじめに

産業界では持続可能社会の実現を目指し、いろいろな取り組みが行われている。特に、地球環境に直接影響を与えるエネルギー関連産業ではクリーン化とエネルギー変換効率の向上が最も重要な課題となっている。そのひとつの解決策が新しい電池の開発である。

わずかな材料微細構造の変化が電気化学的特性に大きな影響を与える電池材料の世界では、その変化を原子レベルの高い分解能で、リアルタイムで直接観察できる環境制御型透過電子顕微鏡（以下、環境 TEM）の役割は極めて重要であり、そのニーズは年々増大している。最近では、レンズ取差補正機能を備えた高性能環境 TEM も実用化され、実環境に近い雰囲気中で触媒微粒子表面に吸着するガス分子の微細構造を高い分解能でその場観察した例も報告されている¹⁾。しかし、電池材料の環境 TEM 観察にはまだ解決すべき問題も多い。

もっとも厄介な問題は電子線照射による材料微細構造の変化である。電池材料のほとんどは化学的に合成されており、金属、半導体、セラミックスなどの一般的な無機材料に比べ電子線照射に極めて敏感である。観察が長時間にわたることが多い環境 TEM 観察では特にこのことに注意を払う必要がある。今回は正しい環境 TEM 解析結果を得るための観察上

の注意事項、電子線照射損傷を軽減するための工夫などについて、燃料電池電極触媒ナノ材料の構造解析および劣化過程の解明を例に挙げ、その実例を紹介する。

2. 電池関連材料の電子線照射損傷

図 1 は、バインダー (Nafion) に被覆されたカーボン担体上の Pt 粒子 (Pt/C 電極触媒) を照射電子流密度 1.4 A/cm^2 で観察した TEM 像である。観察には LaB₆ フィラメントを搭載した汎用の H-9500 300 kV 高分解能分析電顕を用いた。図 1a は電子線照射直後、図 1b は 5 分間照射した後に観察した像である。照射後の試料には、バインダーの収縮と、それにとまらぬ Pt 粒子の凝集が発生している。金属、半導体などの一般的な無機材料の場合、この程度の電子流密度と照射時間ではまず構造変化を起こすことはない。しかし、化学的に生成した金属ナノ粒子のほとんどは 100% 金属のみで構成されていることは少なく、わずかに有機物を含んでいることが多い。従ってその観察には高分子材料の TEM 観察同様、観察条件設定には十分な注意が必要である。図 2 は同じく照射電子流密度 1.4 A/cm^2 で観察した金属酸化物担体上 Pt 粒子の高分解能 TEM 像である。図 2a は電子線照射開始直後の像、図 2b、図 2c はそれぞれ 1 分後および 2 分後に撮影した像である。時間の経過とともに Pt 粒子内部には結晶格子像が現れ、もともと結晶性に乏しかった Pt ナノ粒子が照射開始 2 分後は鮮明なフェセットを有するナノ結晶に変わっている。このことは電子線照射によって結晶化が促進されたこ

^a 〒312-8504 ひたちなか市市毛 882

TEL: 029-275-5406; FAX: 029-276-6304

2014 年 3 月 17 日受付

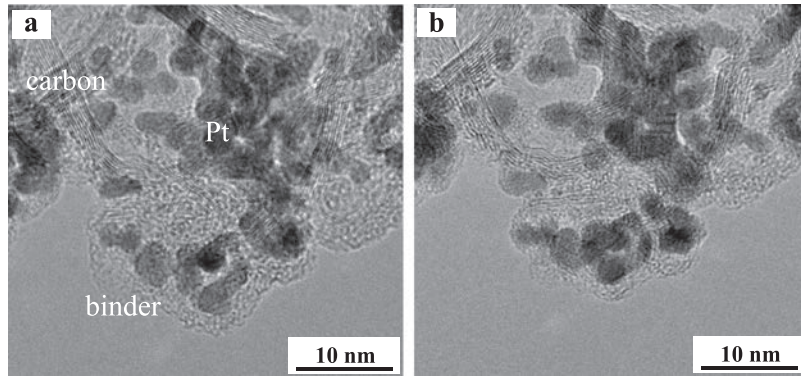


図1 電子線密度 1.4 A/cm^2 で観察した Pt/C 電極触媒の TEM 像 (a: 0 min., b: 5 min.).

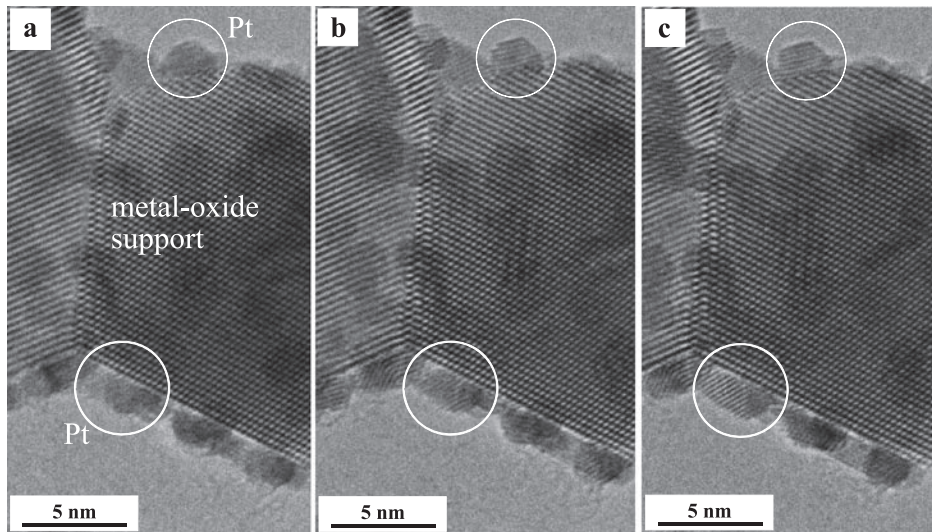


図2 電子線密度 1.4 A/cm^2 で観察した Pt/金属酸化物電極触媒の TEM 像 (a: 0 min., b: 1 min., c: 2 min.).

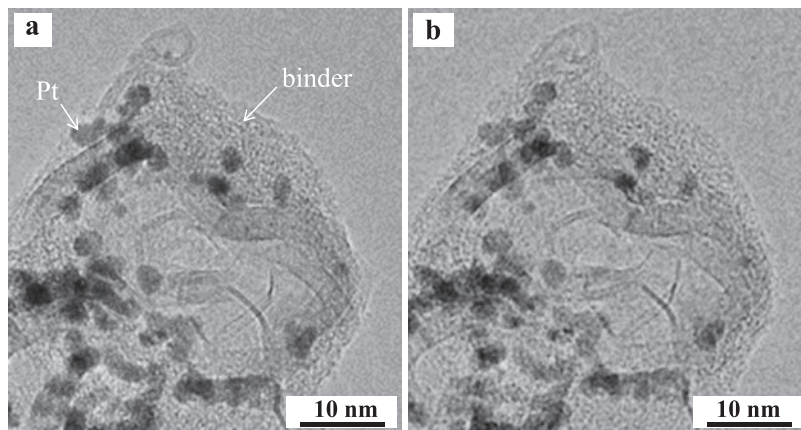


図3 電子線密度 2.5 mA/cm^2 で 14 分間、制限ナノエリア回折パターンを観察した際の観察前 (a) と観察後 (b) のナフィオン (Nafion) 付き Pt/GC 電極触媒の TEM 像.

とを示しているが、化学的に合成された金属ナノ粒子に頻繁に起こる現象である。一般に、電子線照射損傷と言えば結晶質材料が非晶質化することをイメージするが電池関連ナノ材料の場合は、その逆の現象が起こることが多い。これは原料として錯体や塩を用いていることに起因した現象で、ナノ粒

子中に残存する有機物成分が電子線照射によって除去され、ナノ粒子の結晶性が向上するためと考えられる。環境 TEM を用いた解析の目的は、言うまでもなく、ナノ材料本来の構造と初期の電気化学特性の関係解明および長時間使用後の電気化学特性低下と材料構造変化の関係を解明することにあ

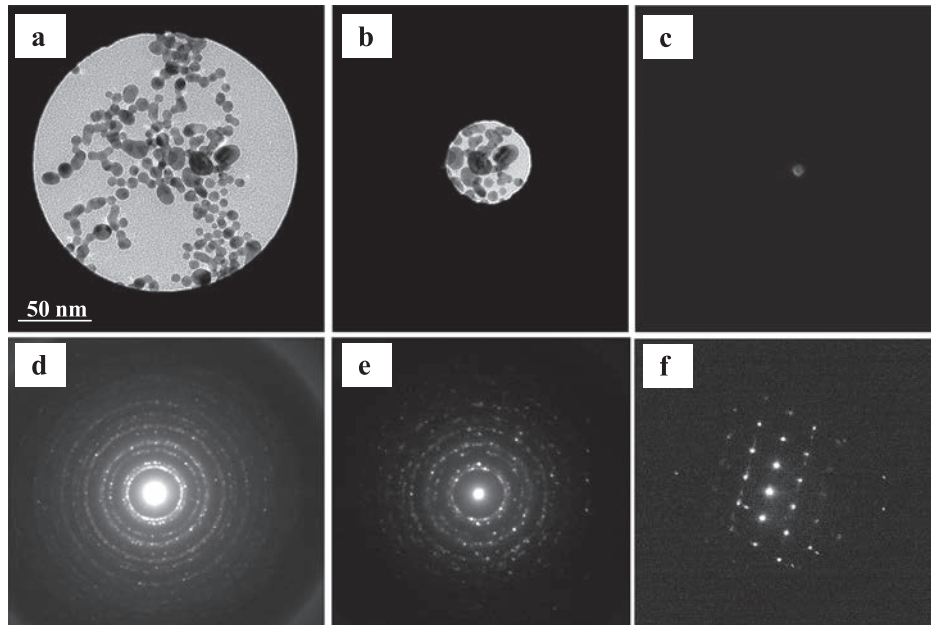


図4 制限視野格子径 10 μm (a), 4 μm (b) および 0.6 μm (c) を挿入した際の Au 蒸着粒子の TEM 像と対応する電子回折パターン (d, e および f).

る。電池関連ナノ材料の TEM 解析ではこのことを念頭に置かなければならない。図3は図1と同じ材料に密度 2.5 mA/cm^2 の電子線を 14 分間照射した場合の TEM 像である。バインダーおよび Pt ナノ粒子にわずかな形状変化はみられるがそれらの位置関係は変わっていない。許容電子線照射量は物質ごとに異なる。環境 TEM 観察を行う前に許容値を把握しておくことは解析精度を保つ上で重要なことである。

3. 電池関連ナノ結晶の構造解析

TEM を用いたナノ領域の結晶構造解析にはナノプローブ電子回折法²⁾や、高分解能 TEM 像観察法 + FFT 法¹⁾が一般的に用いられる。しかし、どちらも比較的高い密度の電子線を必要とすることを考えれば、TEM 操作熟練者が少ない材料開発現場に適した方法とは言い難い。実際の試料を用いて種々検討した結果、試料損傷の少なさと実操作の簡便さから選ばれたのが最も古典的な制限視野電子回折法である。従来、制限視野電子回折法で解析できる最小領域は対物レンズ球面収差の影響により 0.5 μm 程度³⁾と言われ、長い間それが常識とされてきた。特に、強励磁対物レンズを搭載したナノプローブ分析 TEM の出現以降、局所領域構造解析への制限視野電子回折法の適用は検討されなくなった。しかし、対物レンズの球面収差の低減、倍率の向上、そして格子加工技術の向上などにより事情は大きく変わっている。その一例を図4に示す。図4a, b, c は、直径 10 μm 、4 μm および 0.6 μm の格子を用いた Au 蒸着粒子の制限視野像であり、図4d, e, f はそれらの領域から得られた電子回折パターンである。図4f には直径約 10 nm の単結晶粒子からの典型的 [110] 入射回折パターンが見られる。この結果は、1 μm 前後の格子を用いれば個々のナノ粒子結晶構造解析が可能であることを示して

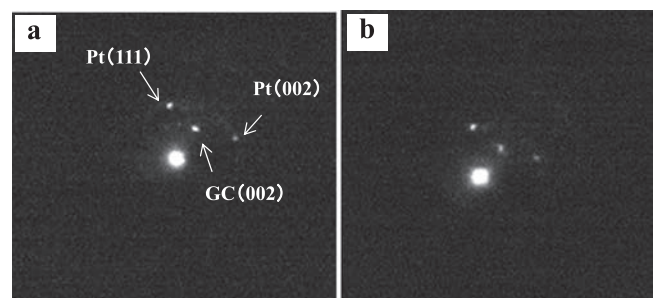


図5 直径 1 μm の制限視野格子を用いて観察した Pt/C 電極触媒の制限ナノエリア回折パターン (a: 0 min., b: 5 min.).

いる。図5に電極触媒材料解析における制限視野電子回折法の利点を示す。試料はグラファイト担体表面に付着した Pt ナノ粒子で、1 μm の格子を用い、密度 2.5 mA/cm^2 の電子線で観察した制限ナノエリア電子回折パターンである。図5b は図5a 観察後、約 5 分間照射し続けた後の回折像である。Pt ナノ粒子の結晶性、Pt ナノ粒子と担体の方位関係のどちらにも変化は見られない。このことは制限視野電子回折法が電子線照射損傷を受け易いナノ材料の構造解析に適していることを示している。TEM 操作に特別な熟練を要さないこともこの方法の大きな特長のひとつである。

4. 電極触媒の環境 TEM 観察

高価な貴金属ナノ粒子を用いている電極触媒は電気化学特性と寿命の向上が喫緊の課題である。寿命の向上を図るためにはまず劣化のメカニズムを解明することが必要である。

電極触媒は長時間使用によりその構造を変え、電気化学特性も低下していくことは分かっているが、構造変化のメカニ

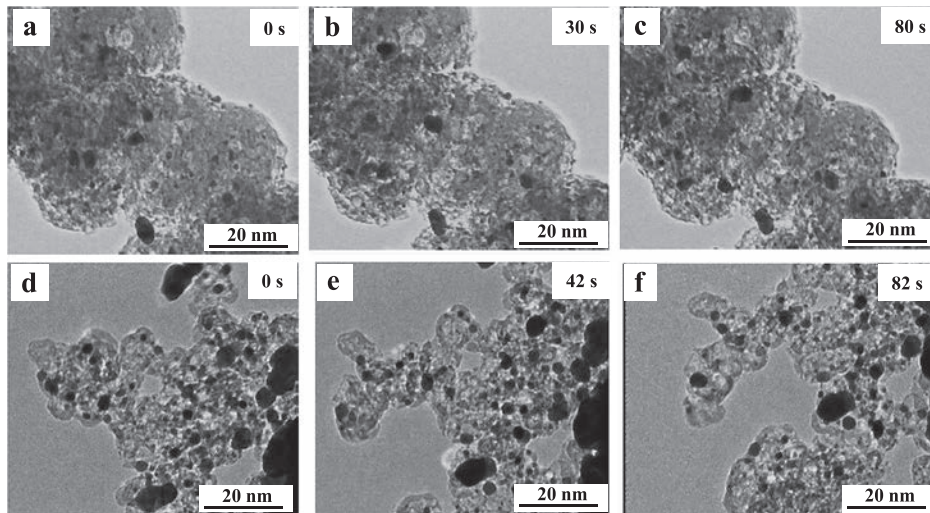


図6 高湿度 (a-c) および低湿度 (d-f) 空気雰囲気, 加熱温度 300°C での Pt/CB 電極触媒劣化過程の *In situ* TEM 観察結果.

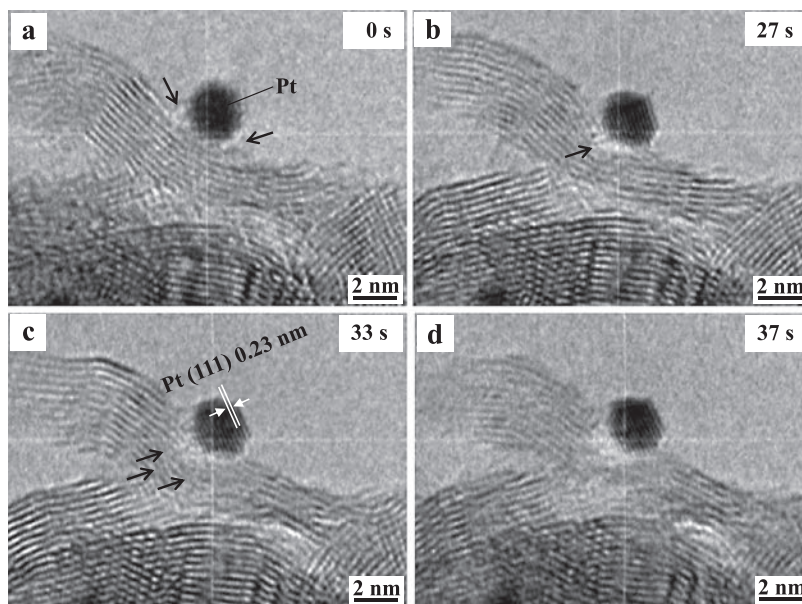


図7 高湿度空気, 加熱温度 100°C における Pt/GC 電極触媒の高分解能 *In situ* TEM 観察結果.

ズムはまだ不明な点が多い。自動車搭載用として実用化が進んでいる固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) では Pt 粒子の粗大化防止とカーボン系担体劣化の阻止が二大重要課題となっている。環境電頭はこの課題解決の役目を担っている数少ない解析装置のひとつであり、我々はいろいろな環境での触媒劣化過程その場観察を行い、多くの貴重な成果を得て材料開発に活用している⁴⁾。観察には環境電頭仕様の H-9500 300 kV 分析電頭を用いた。電子銃を LaB₆ フィラメントの稼働に必要な 5×10^{-5} Pa 以上の真空度に保持した状態で試料近傍の最高圧力を約 100 Pa まで昇圧可能である。試料ホルダとしては、ガス導入機構付き試料加熱ホルダを用いた。試料は、ホルダに取り付けられたらせん状ヒータに直接附着させた。図6は劣化加速試験への応用の一例で、高湿度 (温度 40°C, 湿度 94% RH, 図 6a-c) およ

び低湿度 (温度 24°C, 湿度 30% RH, 6d-f) 空気雰囲気中で 300°C に加熱された Pt/CB 電極触媒劣化過程の違いを示している⁵⁾。高湿度空気雰囲気中では Pt 粒子の粗大化が、低湿度空気雰囲気中ではカーボン担体の劣化がそれぞれ先行していることが明瞭に観察されている。図7は高湿度空気雰囲気中で 100°C に加熱された Pt/GC (GC; Graphitized Carbon) 電極触媒劣化過程の高分解能観察例である。アモルファス状物質 (図 7a 矢印部) が Pt ナノ粒子と GC の界面に現れ、その 27 秒後には GC 数層が侵食されている (図 7b 矢印部)。さらに 6 秒後には、その下の層構造が乱れ (図 7c 矢印部)、最終的には Pt ナノ粒子と接触している部位の GC 層構造が完全に破壊されている (図 7d)。このアモルファス状物質は従来の乾燥空気および低湿度空気雰囲気を用いたその場観察では確認されていない。このことからアモルファス状物質は

水またはそれに由来する物質であると考えられ、この物質の存在が担体表面における Pt ナノ粒子の活発な運動と密接な関係があると推測される。

5. おわりに

以上、電池関連ナノ材料の TEM 観察における注意点と、いくつかの環境 TEM を用いた実材料観察例を紹介した。環境 TEM は特定環境における材料の構造変化を直接観察し、そのメカニズムを解析できる唯一の装置である。エネルギー関連ナノ材料開発に貢献できるか否かはその観察結果の信頼性の有無にかかっている。観察結果を信頼できるものとするには電子線の影響の低減は不可欠な課題である。

文 献

- 1) Takeda, S. and Yoshida, H.: *Microscopy*, **62**, 193–203 (2013)
- 2) Yamasaki, J., Sawada, H. and Tanaka, N.: *J. Electron Microscopy*, **54**, 123–126 (2005)
- 3) Williams, D.B.: *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science* (1984)
- 4) Shimizu, T., Imamura, D., Yaguchi, T., Kanemura, T. and Kamino, T.: *JARI Research Journal*, JR120120302 (2012)
- 5) Yaguchi, T., Kanemura, T., Shimizu, T., Imamura, D., Watabe, A. and Kamino, T.: *J. Electron Microscopy*, **61**(4), 199–206 (2012)