雰囲気制御型硬 X 線光電子分光による 固体燃料電池電極のその場観察

高 木 康 多

分子科学研究所 ☎ 444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中 38

(2015 年 8 月 1 日受付 ; 2015 年 10 月 5 日掲載決定)

In situ Investigation of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrode Using Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

Yasumasa TAKAGI

Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji-cho, Okazaki, Aichi 444-8585

(Received August 1, 2015 ; Accepted October 5, 2015)

We have constructed a near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy instrument that use with hard X-ray radiation at the BL36XU of SPring-8 and successfully achieved *in situ* hard X-ray photoelectron spectroscopic measurements of catalytic electrodes of a polymer electrolyte fuel cell under working conditions. The oxidized Pt peaks were observed in the Pt 3d_{5/2} level of Pt nanoparticles in the cathode, and the peaks clearly depended on the applied voltage between the anode and cathode. This instrument will enable us to observe various fuel cell electrodes during operation in the future, promoting the development of fuel cell electrodes and catalyst materials.

KEYWORDS : photoelectron spectroscopy, polymer electrolyte fuel cell, platinum, hard X-ray, operand

1. は じ め に

X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) は試料の構成元素と電子状態が観測できるため化学分析手法として広く使われている。特に XPS で一般的に使われる光電子のエネルギーは 10~1000 eV であり、この範囲のエネルギーを持つ光電子は特に物質との相互作用が強く、物質内の平均自由行程が数 nm 以下になることから、XPS は表面敏感の測定手法として重宝され、表面科学の分野で広く用いられてきた。しかしながら、測定では光電子を検出するため超高真空が必須であり、また試料表面も清浄でないといけないなど制約も多い。そのような中で、近年では上記の制限を克服し、より広い分野を対象に XPS 測定を適用する手法が開発されている。本稿では励起光に硬 X 線を用いることで表面の影響を排除し、より深いところの情報を得ること

ができる硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray photoelectron spectroscopy, HAXPES) と超高真空を必要とせず、ガス雰囲気下での固体表面で起こる反応を測定するための雰囲気制御型光電子分光法 (NAP-XPS : Near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy) を紹介する。さらに我々は最近、これらの二つの手法を組み合わせることによって燃料電池電極中の触媒上で起こる反応の観測を可能にした雰囲気制御型硬 X 線光電子分光装置 (Near ambient pressure Hard X-ray photoelectron spectroscopy, NAP-HAXPES) を開発した。この装置について、最近の実験結果も含めて詳しく解説していく。

2. 光電子分光の新しい測定手法

2.1 硬 X 線光電子分光法

従来の光電子分光法の大きな特徴は表面敏感な測定が可能であることである。その反面、表面の情報の比重が大きくなるため、表面が汚れている場合には得られる情報が不明瞭になってしまう。そのため測定においては試

料表面の清浄化という過程が不可欠であり、加えて測定中の表面の汚染を防ぐために超高真空環境が必須となる。さらに原理的に表面以外の系、たとえば酸化膜の下層の状態や基板と薄膜の間の界面の測定は不可能になっている。これらの制限を解消するためには従来よりも高いエネルギーの X 線を使用し、検出する光電子のエネルギーを高くすればよい。光電子が高いエネルギーを持つ場合には物質中の平均自由行程が伸び、表面だけでなくより深いところの情報が検出できるようになる。たとえば実験室で XPS の光源として良く用いられる Al K α 線の X 線管では X 線のエネルギーは 1486.6 eV である。それにより生成する光電子は 100~1000 eV の範囲になり、物質に依存するが平均自由行程はおよそ 1 nm 前後になる。一方、より高いエネルギーの X 線を用いて、たとえば 8 keV 前後エネルギーを持つ光電子を生成すると平均自由行程は 20 nm 程度になるため、それを検出すれば表面層よりも深いところの情報が得られることになる。硬 X 線の線源としては Cu K α (8.05 keV) や Cr K α (5.41 keV) があるが、半値幅が大きく得られるスペクトルの分解能が悪く、また高いエネルギーの X 線は物質との散乱断面積が小さいため生成される光電子の量が少ないので検出できる信号強度が弱くなってしまう。このような原因で X 線管を光源とする HAXPES 測定はあまり行われてこなかった。

しかし、近年の第三世代の放射光施設において、アンジュレーターを用いることにより試料位置で 10^{11} photon/sec 以上のフラックスがあり、さらにチャンネルカット Si 単結晶のモノクロメーターによる小さい半値幅を持った硬 X 線が利用可能になったことにより、硬 X 線光電子分光法を用いた研究は加速的に広まった¹⁾。現在では 15 keV の光電子の測定も可能になり²⁾、パルクのバンド構造³⁾、磁気円二色性の検出⁴⁾、時間分解測定⁵⁾、固液界面のその場 (*in situ*) 測定⁶⁾ など様々な系に HAXPES 測定が適用され利用され成果を上げている。

2.2 雰囲気制御型光電子分光

物質表面で起こる固気界面の化学反応状態を光電子分光により観測するという試みは 1970 年代から行われている⁷⁾。ただし、光電子は気体との相互作用が強く、試料周辺に満たされている雰囲気ガスにより減衰し、信号強度は高真空下の測定の場合と比べて格段に低くなる。特に初期の実験では励起光として X 線管からの特性 X 線を用いていたため、観測される光電子のカウントが少なく S/N が悪いデータしか得られなかった。しかし、2000 年代に入り、第三世代の放射光施設による高輝度の放射光光源を用いられるようになって、実用的な雰囲気制御型光電子分光装置が開発され⁸⁾、この手法による

Fig. 1. (color online). Schematic of differential pumping type analyzer for near ambient pressure XPS.

研究が広まった。

NAP-XPS 装置は Fig. 1 のように分光器の電子レンズ系を小さなアパーチャーを持つ差動排気部を介してガスを導入する測定セルに接続している。電子レンズは真空が悪くなると放電が起きやすくなるため、測定セルから分光器に流入するガスを小さなアパーチャーで制限するとともに差動排気部で排気し、分光器内の真空を高く保つようにしている。一方、光電子の信号強度を確保するために、試料と差動排気系への初段アパーチャーを 1 mm 以下に近づけ、試料から放出された光電子がガス中を通る距離を極力減らして光電子が減衰することを抑え、さらに差動排気系の中にも静電レンズを導入し光電子を効率よく分光器へと導けるようにしている。これらの機構により、より高い圧力の雰囲気ガス中での XPS 測定が可能となっている。

この NAP-XPS は高い圧力でガスを導入したときに従来の超高真空下では現れなかった単結晶表面の吸着相の観測⁹⁾や合金ナノ粒子触媒のガス下での触媒構造変化¹⁰⁾などを明らかにしてきた。

2.3 雰囲気制御型硬 X 線光電子分光

固液界面はメッキや電池などの電気化学的な反応が起こる場所であり、このような化学反応の測定はこれまで様々な手法で試みられてきた。しかしながら固液界面の反応を光電子分光で測定しようとするとは非常に難しい点がある。特に液体が水である場合、従来の光電子分光装置では真空中の測定が必須なため水は蒸発してしまうし、界面からの光電子は液体の膜の中で散乱されてしまい検出できない。そこで考えられるのが上記で紹介した HAXPES と NAP-XPS を組み合わせた XPS 装置を用いることである。水の飽和水蒸気圧は室温で 2000 Pa 程度であるため、その前後の圧力で稼働できる NAP-XPS 装置を使えば試料表面に水の膜を維持したまま XPS 測定が可能である。また 8 keV 程度のエネルギーを持つ光電子の水中での平均自由行程は 20 nm 程度になるため、このような高いエネルギーをもつ硬 X 線を用いる

Fig. 2. (color online). A photo of the NAP-HAXPES at SPring-8 BL36XU.

HAXPES 装置ならば 10 nm 程度の水の膜に覆われた場合でも水の膜の下の方の界面の情報を検出可能になる。すなわち硬 X 線を励起光として用いる雰囲気制御型の光電子分光装置「雰囲気制御型硬 X 線光電子分光 (NAP-HAXPES) 装置」を開発すれば、これまで困難だった電極の固液界面の反応を光電子分光により直接測定できることになる。

そこで我々は SPring-8 の BL36XU「先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン¹¹⁾」に NAP-HAXPES 装置 (Fig. 2) を導入した。この装置による窒素ガス雰囲気下で金薄膜の光電子分光測定の結果を Fig. 3 に示す。金は不活性で表面の汚染が少なく、またピークが取得しやすいため光電子分光においては標準試料としてよく使われている。今回は厚さ 0.3 mm の金板の試料を測定ホルダに固定して測定槽に導入し、試料の真空中でのクリーニングは行わずに測定している。導入直後の高真空の状態および窒素ガスを導入し雰囲気ガス圧を 3000 Pa まで上昇させ Au 4f ピークのピーク強度を観測した。すべてのスペクトルは同じ計測時間である。

ピーク強度は高真空から雰囲気ガス圧が 100 Pa 程度になるまではほぼ変化しなかった。それ以上のガス圧になると雰囲気ガスによる光電子の散乱によりピーク強度の減少がみられた。それでも雰囲気ガス圧が 1000 Pa で高真空時の 70%, 3000 Pa までを上昇させても 40% 以上の強度のスペクトルが得られており、そのときのスペクトルの S/N も十分な質を保っている。このような結果からこの NAP-HAXPES 装置は 3000 Pa 程度の雰囲気ガス環境下ならば十分な質の光電子測定ができることが示された。なお、この 3000 Pa という値は室温付近の飽和

Fig. 3. (color online). Au 4f spectra recorded using 7.94 keV X-rays as the N_2 pressure was increased from 2×10^{-5} to 3×10^3 Pa. Each spectrum was recorded in an acquisition time of 10 min.

水蒸気圧よりも大きい値であり、このことは測定時に試料に水を液体のまま保持した状態で XPS 測定ができることを示唆している。

我々は固体高分子形燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell, PEFC) を研究対象としており、その発電効率などの特性の向上には電池電極の反応を直接観測し理解することが必要であった。これまでも燃料電池電極の直接観測は X 線吸収分光法など様々な手法で行われている。その中で XPS は信号強度の強弱はあるものの、水素・ヘリウムを除くすべての元素が対象となる上に化学シフトなどの測定も可能であるなどの他の手法にはない利点がある。今回新しく開発した NAP-HAXPES 装置により燃料電池電極の *in situ* XPS 測定が可能になり、燃料電池の電極触媒として使用される白金ナノ粒子表面で起こるガス分子の吸着や白金原子の酸化状態などが測定できるようになる。

3. 固体高分子形燃料電池の *in situ* XPS 測定

3.1 固体高分子形燃料電池

固体高分子形燃料電池は高分子のイオン交換膜を電解質として用いる燃料電池であり、自動車や家庭用の電源などに用いられている。その基本的原理を Fig. 4 に示す。PEFC は固体高分子膜 (電解質膜) の両側に電極 (燃料極と空気極) を張り合わせて一体化させた膜/電極接合体 (Membrane Electrode Assembly, MEA) と呼ばれる部品を導電板で挟み込んだ構造をしている。電極は主にカーボンブラック担持の白金ナノ粒子が用いられ、固

Fig. 4. (color online). Schematic drawing of a polymer electrolyte fuel cell.

体高分子膜としてはスルホン酸基を持ったフッ素系ポリマーであるナフィオンが用いられていることが多い。燃料極に供給された水素は白金触媒の表面でプロトン (H^+) と電子に分かれ、プロトンは電解質膜を透過して空気極側に移動し、電子は外部回路に流れる。空気極では電解質膜を移動してきたプロトンと外部回路を経由してきた電子が供給されている酸素分子と反応し水を生成する。

このときの反応を化学式であらわすと燃料極側は $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ となり、空気極側は $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ となる。ただし、実際には各電極ともに反応には白金触媒がかかわっており、たとえば空気極側なら白金表面上での酸素分子の解離、白金と酸素原子の結合、さらにプロトンとの反応、水分子の脱離など様々な状態を取りながら反応が進んでゆく。この反応機構についてはまだわかっていないことも多く、これを詳しく調べ理解することは燃料電池の発電効率や耐久性の向上に必須である。現在ではこの動作中の電極反応を対象にして様々な手法を用いた研究が活発に行われている。

3.2 NAP-HAXPES による PEFC 電極の *in situ* 測定

NAP-HAXPES を用いて PEFC 電極の白金ナノ粒子触媒の *in situ* XPS 測定を行った。測定セルを測定層に入

Fig. 5. (color online). *In situ* NAP-HAXPES Pt $3d_{5/2}$ spectra of the Pt/C catalyst in the cathode ($h\nu = 7.94$ keV). Black dots correspond to experimental results, and solid red lines correspond to a fitted curve with three components. The H_2O gas at the cathode side is at 500 Pa pressure, whereas H_2 gases at the anode side are at atmospheric pressure. See text for detail.

れた直後から電圧を印加した各々の状態での Pt $3d_{5/2}$ のスペクトルが Fig. 5 である。各スペクトルはすべて同じ計測時間でのスペクトルであり、Shirley 法によるバックグラウンドを引いたのちピーク面積で規格化している。束縛エネルギーはフェルミエッジからの差分を値としている。得られたスペクトルだけではわかりにくいので、エネルギーが 2122.0 eV, 2123.3 eV, 2125.2 eV の三つの成分でフィッティングした。白金箔と二酸化白金 (PtO_2) 粉末の HAXPES 測定の結果¹²⁾から Pt3d スペクトルにおける Pt^{4+} の化学シフトはこれらの成分のシフト量 (3.2 eV) よりも大きいため、これらはそれぞれ低エネルギー側から金属的な白金の Pt^0 、水酸化物イオンが白金表面に吸着した Pt^{1+} 、白金が酸化し PtO になった Pt^{2+} 由来の成分だと考えられる。スペクトル形状は 2122.0 eV の成分には非対称な Doniach-Sunjc 関数を用い、その他の二つの成分には対称な Voigt 関数を用いている。ただし、Doniach-Sunjc 関数においても非対称性パラメータは小さい値 (0.01) になっている。

図中の (a) のスペクトルは試料を測定槽に導入した直後で雰囲気ガスを導入せず、ガス圧 100 Pa で測定したものである。大気中での白金の表面酸化や汚れにより PtO 以外の成分があり、ピークが少しブロードになって

いる。アノード側に水素ガスを導入し、カソード側は 500 Pa の水蒸気を保った状態のスペクトルが (b) である。このとき、電極は開放回路にしてあり、両端には自然電位である 0.12 V の電位差がある。スペクトルを見ると Pt^{2+} の成分が減少していることから、水素を導入することによって白金表面の酸化膜が還元したことがわかる。アノード側には水素ガス、カソード側には 500 Pa の水蒸気を保ったまま両電極間に 1.3 V の電圧を印加し測定したスペクトルが (c) である。0.8 V 以上の電圧がかかると白金触媒は酸化被膜が形成されることが知られており、この $\text{Pt } 3d_{5/2}$ のスペクトルも酸化被膜由来の Pt^{2+} の成分が顕著になりブロードになったと考えられる。また酸化被膜は印加電圧を下げ 0.7 V 以下になると還元することが知られている。同様に両電極間の印加電圧を 0.1 V に下げて再び $\text{Pt } 3d_{5/2}$ スペクトルを測定すると Pt^{2+} の成分はほぼなくなり、(d) のような Pt^0 が支配的なピーク形状になる。このように白金触媒の電圧に依存した変化を光電子分光により直接測定することができた¹²⁾。

この酸化被膜の形成と還元は電極中に十分な水分があり、かつ電圧を印加した状態でしか起こらない現象であり、電極が乾いてしまう従来の高真空中の XPS では測定できないものである。また燃料電池電極のような白金ナノ粒子触媒とイオノマーが混在し、さらに大量の水分を含む試料を測定するには表面敏感な軟 X 線を用いるよりも検出深度の深い硬 X 線を用いる HAXPES の方が明確な測定結果が得られる。今回の結果は NAP-HAXPES 装置を用いたことにより初めて観測が可能になったものである。

4. お わ り に

XPS は元素や化学状態の分析ができるため広く用いられてきた。そして近年では様々な試料や条件に対応した手法が開発されてきている。今回紹介した XPS の関連手法はここ十年ぐらいで急速に発展した技術であり、

電子素子や蓄電池、また燃料電池など最近注目を集めている試料の測定も可能であることから、今後さらなる進歩が期待されている分野でもある。ここで述べたことは基礎的な内容であるので、興味を持たれた方は、これらの手法の今後の展開にも注目してもらいたい。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、分子科学研究所の横山利彦教授、上村洋平助教、電気通信大学燃料電池イノベーション研究センターの岩澤康裕教授、関澤央輝助教、名古屋大学物質科学国際研究センターの唯美津木教授、公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) の宇留賀朋哉研究員らとの共同研究になります。これらは NEDO プロジェクト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/MEA 材料の構造・反応・物質移動解析/テーマ「時空間分解 X 線吸収微細構造 (XAFS) 等による触媒構造反応解明」の一環として行われ、大型放射光施設 SPring-8 の BL36XU において実験課題番号 (2012B1010, 2012B1446, 2013A7810, 2013B7810 および 2014A7810) にて行われた実験の成果になります。この場を借りてお礼を申し上げます。

文 献

- 1) K. Kobayashi et al. : Appl. Phys. Lett. **83**, 1005 (2003).
- 2) H. Oji et al. : J. Phys. Conf. Ser. **502**, 012006 (2014).
- 3) A.X. Gray et al. : Nat. Mater. **10**, 759 (2011).
- 4) S. Ueda et al. : Appl. Phys. Express **1**, 0770031 (2008).
- 5) L.-P. Oloff et al. : New J. Phys. **16**, 123045 (2014).
- 6) T. Masuda et al. : Appl. Phys. Lett. **103**, 111605 (2013).
- 7) H. Siegbahn and K. Siegbahn : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **2**, 319 (1973).
- 8) D.F. Ogletree et al. : Rev. Sci. Instrum. **73**, 3872 (2002).
- 9) D.J. Miller et al. : Phys. Rev. Lett. **107**, 195502 (2011).
- 10) F. Tao et al. : Science **322**, 932 (2008).
- 11) O. Sekizawa et al. : J. Phys. Conf. Ser. **430**, 012020 (2013).
- 12) Y. Takagi et al. : Appl. Phys. Lett. **105**, 131602 (2014).