

# 大気圧硬 X 線光電子分光による燃料電池電極の触媒反応分析

高木康多

高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

横山利彦

分子科学研究所 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38

要旨

我々は SPring-8 の BL36XU において大気圧硬 X 線光電子分光装置を開発し、燃料電池電極の触媒反応のオペランド測定を行った。光電子分光の特徴である化学シフトによる原子の価数の同定および測定部の電位によるピークのシフトからの対象物質の存在位置の推定を利用し、電極間の印加電圧に対する電極内の硫黄化合物の変化を詳細に分析した。また印加電圧の上昇下降の繰り返しによる時間分解測定のシステムを開発し、電圧印加による酸化・還元反応の速度定数を求めた。これにより燃料電池動作時における電極の触媒反応の時間変化の解析も可能になり、反応機構をより詳しく理解できるようになった。

## 1. はじめに

X 線光電子分光 (XPS) 法は ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれ、X 線を試料に当て放出された光電子のエネルギー分布を分析することで物質内部の元素の化学状態を分析できる手法である。光電子エネルギーの分析器の内部に高電圧がかかっていることもあり、従来は高真空下の試料しか測定できなかったが、近年では小径の光電子取込口 (アパーチャー) と電子レンズを組み込んだ差動排気部を備えた電子分光器が開発されたことによって、約 5000 Pa のガス雰囲気下の試料に XPS 測定が適用できるようになった<sup>1-3)</sup>。この装置は準大気圧光電子分光 (NAP-XPS) と呼ばれ、高輝度で微小サイズの X 線が利用できる放射光施設で多く利用されているだけでなく、実験室光源を用いた測定システム<sup>4)</sup>も市販されており広く普及が進んでいる。

光電子はガス雰囲気下では容易に散乱されるため、さらに高い雰囲気ガス圧下での XPS 測定を実現するためには、高いエネルギーの X 線を励起光として用いて高いエネルギーを持った光電子を発生させて、ガス雰囲気中を透過することによる光電子強度の減衰を抑える必要がある。近年、4 keV 以上の X 線を励起光として用いる XPS は硬 X 線光電子分光 (HAXPES) と呼ばれ開発が進んできている。この HAXPES の技術を NAP-XPS 装置のシステムに応用し、さらにより小径のアパーチャーを用いることで、大気圧以上のガス雰囲気下での XPS 測定が可能になる。現在、この大気圧 (AP-) HAXPES 装置はドイツの放射光施設 PETRA III<sup>5)</sup>および日本の SPring-8<sup>6)</sup>で利用されている。

PETRA III の AP-HAXPES 装置はアパーチャー周りが工夫された装置である。通常の装置ではアパーチャーがひとつであるのに対し、この装置は複数のアパーチャーを水平方向に一列に並べて配置している。X 線は試料に対し浅い角度で入射し、試料表面では照射領域のフットプリントが長く伸びるため、それに合わせた形状になっている。この装置で用意してあるアパーチャーのうち、最小のサイズは直径 10  $\mu\text{m}$  であり、45  $\mu\text{m}$  間隔で約 0.8 mm の列をなしている。加えて、導入ガスの噴出口がアパーチャーの周りに設置されており、反応ガスを効率的に試料表面に送ることができ、2 気圧のヘリウムガス雰囲気下での Rh 試料の HAXPES 測定に成功している<sup>7)</sup>。また、試料温度はレーザー加熱および液体窒素冷却により -150°C から 950°C まで制御でき、この装置を用いて単結晶金属の上での CO 分子の酸化反応の温度依存性などが報告されている<sup>5,8)</sup>。一方、SPring-8 の装置は集光ミラーを用いて入射 X 線を 20  $\mu\text{m}$  に集光し、直径 30  $\mu\text{m}$  のアパーチャーを用いて 1 気圧の大気下での Au 試料の HAXPES 計測に成功した<sup>6)</sup>。また AP-HAXPES 装置の測定槽内でも燃料電池として動作する小型の測定セルを開発し<sup>9)</sup>、燃料電池の動作下での測定 (オペランド測定) を行うことによって、電極触媒の反応状態についての研究が進められている<sup>10,11)</sup>。

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は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、固体高分子膜の両側に電極を張り合わせて一体化させた電極接合体 (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系ナノ粒子が用いられ、電解質である固体高分子膜としてはスルホ基 (-SO<sub>3</sub>H) 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。アノード（燃料極）に供給された水素ガス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カソード（空気極）側に移動し、酸化剤ガスとして供給された空気中の酸素分子および電極からの電子と反応し水を生成する。このような PEFC の電極のオペランド測定を行う場合、水蒸気や反応ガス雰囲気下での動作が必要である。また電極内の白金ナノ粒子もナフィオンや生成した水に覆われているため深い検出深度が必要になる。このような制限をもつ測定には AP-HAXPES 装置が適している。この装置はガス雰囲気下での測定が可能のため、電極の測定中にガスを導入することが可能であり、また硬 X 線を励起光として用いて高いエネルギーの光電子を検出するため深い検出深度が実現できる。

我々は SPring-8 において AP-HAXPES 装置を用いて、PEFC 電極のオペランド HAXPES 測定を行い、白金ナノ粒子触媒の硫黄被毒について分析した。PEFC に供給される空気および水素ガス中には微量の硫化水素や二酸化硫黄が存在し、これらが触媒の活性サイトに結合することによって、触媒活性を失って燃料電池の性能を大きく低下させることが知られている。しかしながらそのメカニズムは十分に解明されておらず、PEFC の性能向上のためにそのメカニズムを明らかにすることが非常に重要である。今回は PEFC 電極の AP-HAXPES 測定を行うことで、PEFC 電極への印加電圧に依存した硫黄由来のピークの変化を詳しく分析することで、各電圧において生成する硫黄化合物を同定し、その反応機構を明らかにした。また新たにサブ秒オーダーで時間分解 HAXPES 測定が可能システムを開発し、電極における酸化還元反応の時間変化を測定することに成功した。本稿ではこれらの結果について紹介する。

## 2. 実験装置および方法

### 2.1 大気圧硬 X 線光電子分光装置 (AP-HAXPES)<sup>12,13)</sup>

AP-HAXPES 装置は SPring-8 の BL36XU に設置されている。電子分光器には Scienta-Omicron 社の差動排気型の R4000-Hipp2 が用いられており、測定圧力を上げるために  $\phi 300 \mu\text{m}$  の標準アパーチャーから  $\phi 100 \mu\text{m}$  のものに変更し測定を行った。入射光は 7.94 keV の硬 X 線を用い、集光ミラーによって試料位置で  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  のサイズに集光されている。電子分光器を含めた合計のエネルギー分解能は金薄膜のフェルミエッジの測定から 400 meV と見積もられている。

PEFC 電極のオペランド測定を行うために、測定槽内に導入して電池として動作する小型の測定セルを用いる。カソードの測定時には、測定槽内は水蒸気もしくは加湿した酸素ガスで満たされる一方で、水素ガス (99.9999%) は測定槽と MEA で仕切られたアノード側に導入される。測

定槽内の雰囲気ガス圧はポンプの排気量をバタフライバルブを用いて調整することにより制御する。また水蒸気導入のために水温が  $50^\circ\text{C}$  に保たれた水浴が繋がれており、電磁弁によってその供給量を調節している。またチェンバーや測定セルに導入されるガスについても加湿のため  $50^\circ\text{C}$  の水浴を経由して供給される。電極間の電圧  $V_{\text{CA}}$  はポテンショスタット (600E, CH Instruments, USA) で制御されており、カソード側は常にグラウンドと等電位であり、アノード側に  $-V_{\text{CA}}$  が印加される。反対にアノードを測定する場合は、供給ガスおよび電極への印加電圧を逆にすることで対応する。ただしこの場合もカソード側がグラウンドと等電位になるようにしている。また、測定セル自体の温度の制御は行っておらず、測定時のセルの温度は室温 ( $\text{約}30^\circ\text{C}$ ) である。

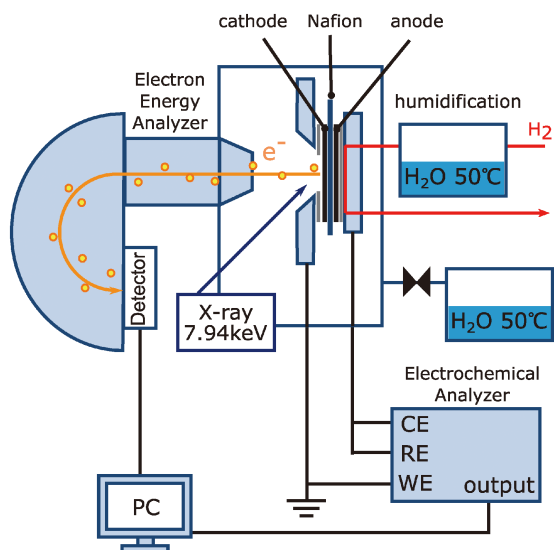
燃料電池として発電状態の電極を測定する場合には、カソード側に酸素ガスを導入して電池として動作している状態を測定するが、電極間の電位に対する電極触媒の状態を測定する場合は、酸素ガスの導入はせずにポテンショスタットで電極間に電圧を印加して測定を行う。ただしこの場合でも、電極が乾燥しないようにカソード側にも水蒸気を供給する必要がある。本稿で紹介しているすべての PEFC 電極の AP-HAXPES 測定については酸素ガスの導入はせず、ポテンショスタットによる電位制御での測定を行っている。

PEFC の電極触媒はカーボン担持の白金ナノ粒子触媒 (TEC10E50E, 田中貴金属) を用いた。この触媒をナフィオン膜 (NR-212, Sigma-Aldrich) に塗布し、ガス拡散層 (GDL, TGP-H-060, 東レ) で覆って MEA を形成する。測定セルはこの MEA をステンレスのプレートで挟んだ構造をしている。測定側には  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  の窓が開いており、その部分は触媒層が露出している、その部分に入射光を当て HAXPES 測定を行う。触媒層の塗布量は測定側が  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  であり、反対側は  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  とした。

### 2.2 時間分解 HAXPES 測定<sup>14)</sup>

通常の HAXPES 測定ではひとつのスペクトルを測定するのに数分かかり、試料の平衡状態しか測定できない。しかしながら PEFC の電極反応などでは状態の動的変化を明らかにすることは非常に重要である。そこで我々は AP-HAXPE 装置においてポテンショスタットと電子分光器を同期してデータを取得できるようにし、サブ秒の時間分解能で HAXPES 測定が可能システムを構築した。

時間分解 HAXPES 測定のシステムは Fig. 1 のようになる。図はカソードの測定の配置である。測定セルは水蒸気で満たされた測定槽内にあり、電子分光器の反対側のアノードは、MEA で測定槽と仕切られており、その中に加湿した水素ガスが導入される。電極間の電圧はポテンショスタットで制御されカソード側はグラウンドと等電位になっている。X 線はカソードの触媒が露出した部分に照射



**Fig. 1** (Color online) Schematic view of the quick near ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy system. The introduced gas and terminals correspond to the connections for the cathode measurement, and are reversed for anode measurement.

され、そこから放出された光電子が電子分光器で検出される。電子分光器とポテンショスタットは PC で制御され、ポテンショスタットでの印加電圧と電子分光器からの信号強度が同期されて記録される。

今回用いている電子分光器である R4000-Hipp2 はマイクロチャンネルプレート、スクリーン、CCD カメラからなる 2 次元検出器を持ち、エネルギー分散を一度に測定することができる。エネルギー範囲は電子分光器のパスエネルギーの約 10 分の 1 の値であり、今回の測定では 200 eV のパスエネルギーを用いているため、約 20 eV の範囲を測定できる。これは Pt 3d<sub>5/2</sub> ピークや S 1s ピークを測定する際には、対象となる原子のすべての化学状態を検出するのに十分な広さになる。また CCD カメラのフレームレートは 70 fps であるため、理想的には 14 ms の時間分解が可能であるが、データの転送等の遅延があり実質的な時間分解能は 200 ms 程度になる。

PEFC の電極における印加電圧に対する応答反応の時間変化を測定する場合、一回の反応の測定だけでは解析を行うほどの十分な S/N を得ることは難しい。そのため印加電圧の上昇下降の繰り返し時に起こる反応が常に同一であると仮定して、同じ測定を繰り返して得られたスペクトルを積算することによって解析に耐える S/N をもつスペクトルを得る。今回の実験の Pt 3d<sub>5/2</sub> の測定では、電極間の印加電圧を 0.4 V から 1.2 V への立ち上げ後の 60 秒間と 1.2 V から 0.4 V への立ち下げ後の 30 秒間を時間分解測定している。この電圧の上昇下降を 1 サイクルとして 300 回繰り返し積算することによってスペクトルを求めている。時間分解測定の時間間隔は 500 ms であり、加えて計測間に 79

ms のデッドタイムがあるため、実際の計測時間間隔は 579 ms ごとであった。一方 S 1s の場合は印加電圧を 0.0 V から 1.0 V への立ち上げ後の 30 分と 1.0 V から 0.0 V への立ち下げ後の 5 分の測定をし、上昇下降のサイクルを 15 回繰り返した。計測時間間隔は 1000 ms であり、デッドタイムを含めた実際の計測時間間隔は平均 1075 ms である。さらに S/N を上げるために連続した 56 個のスペクトルを積算したため、62 秒分のスペクトルを積算したことになる。

### 3. PEFC 電極のオペランド HAXPES 測定<sup>14,15)</sup>

#### 3.1 硫黄種の価数による化学シフト<sup>15)</sup>

XPS は化学シフトとよばれるピークのシフトから対象となる物質の化学状態を同定できる。これまで多くの物質が測定され、そのピークのエネルギー値のデータベースが蓄積されてきた。しかしながら硫黄化合物の S 1s ピークのデータは多くない。これは、S 1s 準位のエネルギーが深く、実験室系 X 線源である Mg や Al K $\alpha$  線源では測定できないことや、硫黄化合物の多くは導電性が低く XPS での測定が難しいことが理由である。

そこではじめに AP-HAXPES 装置を用いて単体硫黄 S<sub>8</sub> および硫黄化合物である硫化タングステン WS<sub>2</sub>、亜硫酸ナトリウム Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、硫酸ナトリウム Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の S 1s スペクトルの測定を行った。今回の AP-HAXPES の測定では 7.94 keV の励起光を用いるため、束縛エネルギーが 2470 eV 程度の S 1s ピークを測定できる。またガス雰囲気下の HAXPES 測定では、入射 X 線により試料周囲のガスが電離して電子の供給源となる。よって、絶縁体試料であっても適切な圧力の雰囲気ガスを導入して測定することにより、光電子の放出に起因した試料のチャージアップを解消することが可能である。今回は WS<sub>2</sub> と S<sub>8</sub> に対しては 10000 Pa の窒素ガス雰囲気下で測定を行い、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> については 4000 Pa の水蒸気下で行うことによって、チャージアップによるエネルギーのシフトを完全に解消した状態にしてスペクトルを得ることができた。

**Fig. 2 (a)** は WS<sub>2</sub>、S<sub>8</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の S 1s の HAXPES スペクトルである。またナフィオンのスペクトルも合わせて載せてある。Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> は二つのピークになっているが、高エネルギー側のピークは、装置への導入前に一部が大気によって酸化し Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に変化したものと考えられる。それぞれの物質の硫黄の価数とピークのエネルギーをプロットすると **Fig. 2(b)** のようになり、直線上に並ぶことがわかる。また、ナフィオンのピーク値は 2477.5 eV である。ナフィオン中の硫黄原子は化学式上では 6 価であるが、同じ価数をもつ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> よりも若干小さい値を持つことが分かる。



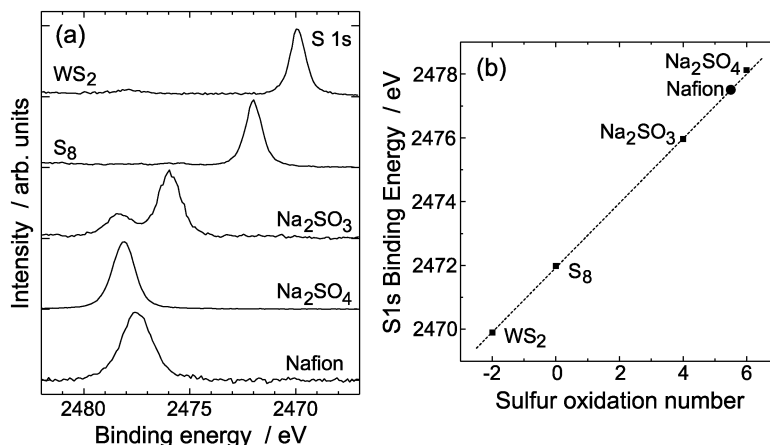


Fig. 2 (a) S 1s HAXPES of WS<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Nafion. (b) S 1s binding energies of WS<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Nafion as a function of S oxidation number.

### 3.2 オペランド HAXPES 測定による電極内の硫黄種の変化の分析<sup>15)</sup>

Fig. 3 はカソードとアノードそれぞれの電極における S 1s HAXPES のバイアス依存性を測定したものである。カソード測定時は測定槽を4000 Pa の水蒸気で満たし、アノード側には加湿した常圧の水素を導入している。一方、アノード測定時は測定槽に4000 Pa の水蒸気に200 Pa の水素ガスを導入し、カソード側は常圧の窒素ガスを導入した。電圧は印加していない状態 (0.0 V) から1.0 V まで0.2 V 刻みで印加し、各々の電圧を保持した状態で HAXPES スペクトルを測定した。すべてのスペクトルで2478 eV 付近に強く現れるピークはナフィオン由来のピークであり、このピークでそれぞれのスペクトルを規格化して表示している。スペクトルにはこのピーク以外にも3つのピークがみられ、ナフィオン由来のピークを S1 とし、それ以外のピークをエネルギーの高い方から S2, S3, S4 と示すこととする。各印加電圧のスペクトルを比較すると、これらのピークは印加電圧に対して強度が変化していることが分かる。S2 はカソードの0.8 V 以上でのみ現れる一方で、S3 と S4 は0.8 V 以上では消滅している。その一方でアノードではカソードと異なった振る舞いをしており、S2 はすべての電圧で現れず、S3 と S4 が0.8 V 以上でピーク強度が強くなっている。

これらピークの由来を明らかにすることで、燃料電池の電極内で硫黄化合物が各印加電圧において、どのようなメカニズムで生成していくかを理解することができる。ピークのエネルギー値は Fig. 2 のように硫黄の価数を反映するため化合物の同定に役に立つ。そしてもうひとつの重要な手掛かりが、印加電圧に対するエネルギー値のシフトである。XPS 測定では、測定対象の物質の電位が変化した場合にはその物質由来のピークのエネルギー位置もシフトする。このため、その印加電圧とピークのシフトの関係から、そのピークの由来の物質が電極の構成要素のどこに存

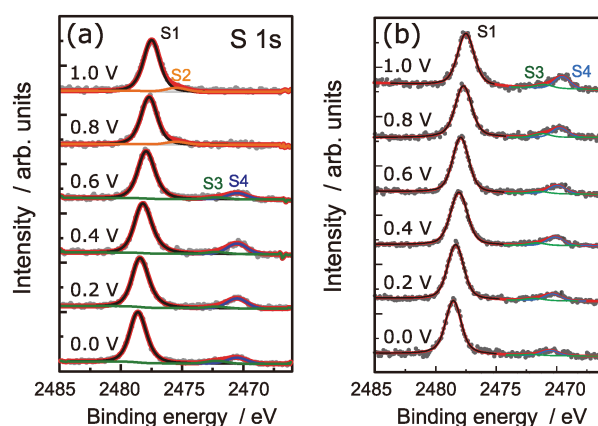


Fig. 3 (Color online) S 1s HAXPES of the cathode (a) and anode (b) electrode without oxygen introduction to the cathode. Applied voltage  $V_{CA}$  between the cathode and the anode increases from 0.0 to 1.0 V. Red lines denote the curve-fitting results.

在するかを明らかにすることができる。例えばカソードの S1 ピークは印加電圧と共に低エネルギー方向にシフトしている。これは S1 ピークの由来であるナフィオンの電位が印加電圧とともに変化していることを示している。今回の測定の配置では Fig. 1 のようにカソードはグラウンドと等電位で固定されており、アノードの電位を変化させることで電圧を印加している。よって、このピークのシフトは電解質のナフィオンの電位が電極に対して電気二重層を介して変化していることを示している<sup>11)</sup>。

それ以外の S2, S3, S4 のピークについて由来を検討してみる。S4 ピークのエネルギーは2470 eV 付近であり、Fig. 2(b) と比較すると金属硫化物のエネルギーに近い。一方、印加電圧に対するエネルギーのシフトをみるとカソードでは変化していない、すなわち電極と等電位の部分に存在することがわかる。これらのことを考慮すると、この S4 ピークは電極の白金ナノ粒子の表面に吸着した硫黄の

陰イオンであると考えられる。また S3 ピークのエネルギーは 2472 eV 付近にあり、これは単体の硫黄と同じエネルギー値にあたる。また印加電圧に対するエネルギーシフトは S4 と同じ傾向を持つため、したがってこの物質も電極内に存在していると考えられる。これらのことからこの S3 ピークの由来は白金ナノ粒子の等電位のカーボンの担持体内に吸着している硫黄原子であると推測される。一方、硫黄を含む有機化合物内の硫黄原子の価数もほぼゼロのため、それ由来のピークも同様のエネルギー値をもつと考えられる。また燃料電池電極の *in situ* X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定において、カーボン担持体内の不純物としてチオエーテル基 (C-S-C) の存在が示唆されており<sup>16)</sup>、今回のオペランド HAXPES 測定で検出された S3 ピークもチオエーテル基の由来の可能性もある。S2 ピークのエネルギー値は 2475 eV であり、これは SO<sub>2</sub> や亜硫酸塩などの 4 価の硫黄に対応し、印加電圧に対するエネルギーのシフトはナフィオン由来の S1 と同様のため電解質内に存在すると考えられる。よって、S2 ピークは電解質内に溶出した亜硫酸イオン SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> に由来であると考えられる。このようにピークのエネルギー値による価数と印加電圧に対するエネルギーシフトによる存在位置の分析によって、各ピークの由来の硫黄化合物の種類が明らかにできる。

硫黄化合物の種類が判明したので、それらの物質が印加電圧によって電極内でどのように変化していくかをスペクトルから読み取っていく。カソードでは 0.8 V 以上の電圧を印加した場合に S3, S4 ピークが消失し、その一方で S2 ピークが生じている。これは Fig. 4 のように白金ナノ粒子表面の硫黄イオンやカーボン担持体内の硫黄単体もしくはチオエーテル基が、高い印加電圧下で酸化して亜硫酸イオン SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> になり白金ナノ粒子表面から脱離し電解質内に溶出していると解釈できる。またナフィオン由来のピークの S1 と硫酸イオン SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> のピークはエネルギー的に重なるため区別できないが、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> がさらに酸化して硫酸イオン SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> になっていることも考えられる。さらに S4 ピークの印加電圧に対する強度変化は、白金ナノ粒子の酸化のピークとちょうど反対の変化をたどっており<sup>10)</sup>、電圧を印加して白金ナノ粒子に吸着した硫黄が酸化し脱離す

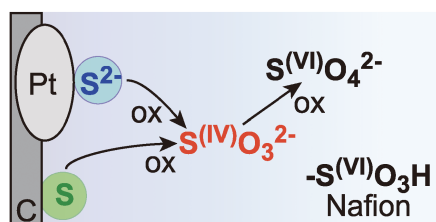


Fig. 4 (Color online) Schematic diagram of the evolution of sulfur compounds in the cathode due to the oxidation reactions with the applied voltage.

ると入れ替わりで表面の白金原子に酸素が吸着し酸化していると考えられる。一方、アノードでは S3, S4 ピークが 0.8 V 以上でも残っているが、これはアノードでは還元性雰囲気下であるため 0.8 V 以上でも硫黄が酸化されずに残ったと考えられる。

このように燃料電池内の硫黄化合物の変化をみてきたが、実際にこの硫黄はどこから来たか分析するため、MEA に加工する前のカーボン担持された白金ナノ粒子触媒、ナフィオン膜、ナフィオン分散溶液および各状態の燃料電池内の MEA それぞれでの S 1s スペクトルを測定した結果が Fig. 5 である。なお、Fig. 5 (e-g) では試料は測定セルに組み込まれており、燃料電池として動作するために十分に加湿された状態での測定である。この時、ナフィオン由来の S1 ピークは本来のピーク位置から低エネルギー側に若干シフトするが、これは、MEA 内のナフィオンが電解質として働き、グラウンドに対して電気二重層分の電位差をもつためである<sup>15)</sup>。一方、ナフィオン以外の硫黄化合物に由来する S3, S4 ピークについては白金ナノ粒子触媒やナフィオンそのものには検出されず、MEA に加工されてから生じていることがわかる。加湿下や水素ガス導入後の測定でもピークは検出され、酸素を導入したエージング後にはなくなっている。従来、燃料電池における白金触媒の硫黄の被毒は水素ガス内の不純物 SO<sub>x</sub> によるものと考えられてきたが、この結果から MEA の作製過程で生じ

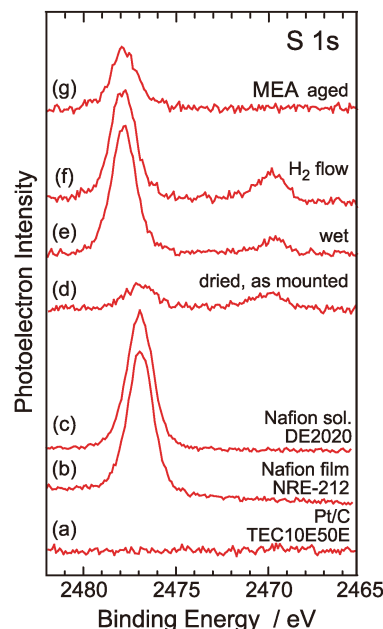


Fig. 5 (Color online) S 1s HAXPES from the reference samples of (a) the Pt/C (TEC10E50E, Tanaka Kikinokoku) powder, (b) the Nafion film (NRE-212, Sigma-Aldrich), and (c) the Nafion solution (DE2020, Sigma-Aldrich) and from the MEA: (d) as-mounted dried one, (e) after introducing vapor water with sufficiently high humidity, (f) after introducing humidified hydrogen, and (g) after the aging procedure.

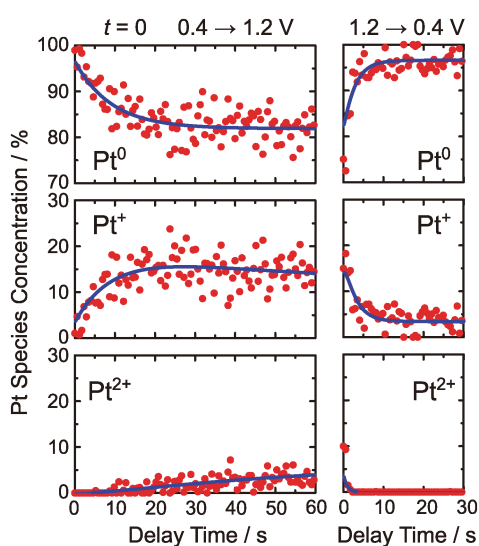
た可能性がある。電極としてカーボン担持の白金ナノ粒子触媒とナフィオン溶液の混合物をホットプレスする時に、ナフィオン内のスルホ基 (-SO<sub>3</sub>H) が分解し、白金ナノ粒子表面上で還元され硫黄イオン S<sup>2-</sup> になったと考えられる。

このように燃料電池電極のオペランド HAXPES 測定を行い、S 1s ピークのエネルギー値と印加電圧に対するピークシフトを詳細に分析することで燃料電池の電極と電解質で起こっている現象を詳しく理解することができる。

### 3.3 白金ナノ粒子の酸化還元反応の時間分解 HAXPES 測定<sup>14)</sup>

ここまでの結果は、ひとつのスペクトルを測定するのに時間がかかるため、電圧を印加し十分に時間が経ったあとの平衡状態のスペクトルを測定することで印加電圧と反応後の生成物の関係を分析してきたものである。しかしながら化学反応の進行を理解するためには、時間変化の様子が分析できると良い。そこで光電子分光の繰り返し測定によって各ピークの変化をサブ秒単位で測定が可能な時間分解 HAXPES 計測のシステムを開発し測定を行った

**Fig. 6** はカソードにおいて白金ナノ粒子の Pt 3d<sub>5/2</sub> スペクトルを時間分解測定し、ピーク分離をして金属 Pt、一価の Pt<sup>+</sup>、二価の Pt<sup>2+</sup> の成分に分けてスペクトルをフィッティングし、それぞれのピーク強度の割合の変化を示したものである。ここで金属 Pt はナノ粒子内部の Pt であり、二価の Pt はナノ粒子の表面に形成した PtO と考えられる。また一価の Pt はナノ粒子の表面で -OH が吸着した Pt もしくは粒子表面で配位の異なる金属 Pt などが考えられる<sup>10)</sup>。印加電圧は 0.4 V から 1.2 V に上昇させ白金ナノ



**Fig. 6** (Color online) Time evolution of the Pt concentrations of the Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>+</sup> and Pt<sup>2+</sup> species at the Pt/C cathode. Blue solid lines denote the fitted results with the assumption of the two-step oxidation/reduction model.

粒子の酸化反応を起こしたものと、1.2 V から 0.4 V に下降させ還元反応を起こしたものを、電圧の変化直後をゼロ秒とし、そこから約 600 ms 間隔でプロットしてある。電圧の上昇時の酸化反応では [Pt<sup>0</sup>] が単調に減少し [Pt<sup>2+</sup>] が単調に増加しているのに対し、[Pt<sup>+</sup>] は電圧変化の直後に上昇したあと約 20 秒後からわずかに減少している。一方、電圧の下降時の還元反応では [Pt<sup>0</sup>] が単調に増加し [Pt<sup>+</sup>] と [Pt<sup>2+</sup>] が単調に減少しており、その速度定数は上昇時に比べてかなり早いことがわかる。

カソードの酸化還元反応を  $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}$  を速度定数とするふたつの一次反応 (酸化:  $\text{Pt}^0 \xrightarrow{k_1} \text{Pt}^+ \xrightarrow{k_2} \text{Pt}^{2+}$ , 還元:  $\text{Pt}^{2+} \xrightarrow{k_{-2}} \text{Pt}^+ \xrightarrow{k_{-1}} \text{Pt}^0$ ) からなると仮定すると、電圧上昇による酸化反応時の各 Pt 要素の時間変化は以下のようにかける。

$$[\text{Pt}^0] = ([\text{Pt}^+]_{\infty} + [\text{Pt}^{2+}]_{\infty})e^{-k_1 t} + [\text{Pt}^0]_0 \quad (1)$$

$$[\text{Pt}^+] = [\text{Pt}^{2+}]_{\infty} \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) e^{-k_1 t} + [\text{Pt}^+]_{\infty} (1 - e^{-k_1 t}) + [\text{Pt}^+]_0 \quad (2)$$

$$[\text{Pt}^{2+}] = [\text{Pt}^{2+}]_{\infty} \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_1 - k_2} \right) \quad (3)$$

ここで [Pt<sup>2+</sup>]<sub>∞</sub> は電圧を 1.2 V に上昇させ十分に時間が経った平衡状態時の Pt<sup>2+</sup> の濃度であり、[Pt<sup>+</sup>]<sub>∞</sub> は Pt<sup>0</sup> から Pt<sup>+</sup> に変化したが平衡状態時においても Pt<sup>2+</sup> にはなっていない部分的な Pt<sup>+</sup> の濃度である。また [Pt<sup>0</sup>]<sub>0</sub> と [Pt<sup>+</sup>]<sub>0</sub> は電圧の変化に対しても反応に寄与せず変化しない Pt<sup>0</sup> と Pt<sup>+</sup> の濃度になる。よって、平衡状態時の Pt<sup>+</sup> の全濃度は、[Pt<sup>+</sup>]<sub>0</sub> + [Pt<sup>+</sup>]<sub>∞</sub> になる。また電圧下降による還元反応時の各 Pt 要素の時間変化は以下のようにかける。

$$[\text{Pt}^0] = [\text{Pt}^{2+}]_{\infty} \left( 1 + \frac{k_{-1} e^{-k_{-2} t} - k_{-2} e^{-k_{-1} t}}{k_{-1} - k_{-2}} \right) + [\text{Pt}^+]_{\infty} (1 - e^{-k_{-1} t}) + [\text{Pt}^0]_0 \quad (4)$$

$$[\text{Pt}^+] = [\text{Pt}^{2+}]_{\infty} \frac{k_{-2}}{k_{-2} - k_{-1}} (e^{-k_{-1} t} - e^{-k_{-2} t}) + [\text{Pt}^+]_{\infty} e^{-k_{-1} t} + [\text{Pt}^+]_0 \quad (5)$$

$$[\text{Pt}^{2+}] = [\text{Pt}^{2+}]_{\infty} e^{-k_{-2} t} \quad (6)$$

これらの式で **Fig. 6** のプロットをフィッティングした線を図中に実線で示している。各々のスペクトルの積算時間が短いため Pt 3d<sub>5/2</sub> スペクトルの S/N が良くなく、ピークフィットにより求めた各要素の値は散逸しているが、フィッティングした線は酸化還元反応による白金ナノ粒子の各 Pt 要素の時間変化を良く再現していると思われる。このフィッティングにより求めた各反応の速度定数は  $k_1 = 0.11 \pm 0.03 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.017 \pm 0.005 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 0.37 \pm 0.10$



$s^{-1}$ ,  $k_{-2} = 1.09 \pm 0.20 s^{-1}$  となり, 濃度定数は  $[Pt^0]_0 = 0.819 \pm 0.08$ ,  $[Pt^+]_0 = 0.034 \pm 0.03$ ,  $[Pt^+]_{\infty} = 0.078 \pm 0.08$ ,  $[Pt^{2+}]_{\infty} = 0.069 \pm 0.07$  となる。ここから 1.2 V に電圧印加した時の平衡状態の各要素の濃度を求めると  $[Pt^0] = 0.819$ ,  $[Pt^+] = 0.112$ ,  $[Pt^{2+}] = 0.069$  と求められる。酸化反応は酸素原子が表面の白金ナノ粒子の下に入り込むため, 原子の再構成が必要であるのに対し, 還元反応では酸素原子が抜けエネルギー的に安定な表面構造に戻る反応である<sup>10)</sup>。よって活性化エネルギーは還元反応の方が低く, そのため速度定数は酸化反応よりも還元反応の方が大きくなったと考えられる。

時間分解 XAFS/XRD においても同様の酸化還元反応の時間変化が測定されており, 還元反応が酸化反応よりも速い速度定数を持つことや, この反応が 2 つの速度定数を持って進行する, すなわち 2 段階の反応であるということなど, 今回の時間分解 HAXPES 測定の結果と定性的に良く一致している。しかしながら定量的にみると, 速度定数は一桁速い値が求められている<sup>17,18)</sup>。この原因は測定時の燃料電池の動作温度が影響していると考えられる。時間分解 XAFS/XRD 測定では動作温度が 80°C と燃料電池の実動作条件に近い値になっているのに対し, 今回の時間分解 HAXPES 測定では測定セルの動作温度が室温であるため, 求められた反応速度が遅くなっていると考えられる。この大気圧 HAXPES 測定時の測定セルの動作温度の改善は今後の課題として残されている。

今回行った時間分解 HAXPES 測定では  $Pt^0$ ,  $Pt^{1+}$ ,  $Pt^{2+}$  の比率の変化を直接測定できる。その一方で時間分解 XAFS/XRD 測定では Pt の平均価数と Pt-O と Pt-Pt の平均配位数の時間変化を測定するため,  $Pt^{1+}$ -OH と  $Pt^{2+}$ -O の結合の識別が原理的に難しい。このように HAXPES と XAFS/XRD と両者の特徴をうまく使い分け, 時間分解 HAXPES 測定と時間分解 XAFS/XRD 測定の結果を相補的に活用することにより, 燃料電池電極における反応機構のより詳しい解析が可能となる。

### 3.4 硫黄の吸着/脱離反応の時間分解 HAXPES 測定<sup>14)</sup>

3.2 節で述べた電極内の硫黄原子の反応について時間分解 HAXPES 測定を適応した。S 1s のピークのうち S2 ( $S^{4+}$ ), S3 ( $S^0$ ) についてはピーク強度が弱いため時間変化を追うことは難しい, よってここでは白金ナノ粒子の表面への硫黄原子の吸着/脱離に由来する 2470 eV 付近の S4 ( $S^{2-}$ ) のピークに注目した。3.2 節で分析したように, カソードでは低い印加電圧で硫黄原子が白金ナノ粒子表面に析出するためピークが現れ, 印加電圧を高くすると硫黄原子が還元され電解質へ溶出するためピークが消滅する。よって, 印加電圧を 1.0 V から 0.0 V へ変化させた還元反応時と 0.0 V から 1.0 V へ上昇させた酸化反応時の時間変化を測定した。

その結果が Fig. 7 である。今回は白金の酸化還元反応と

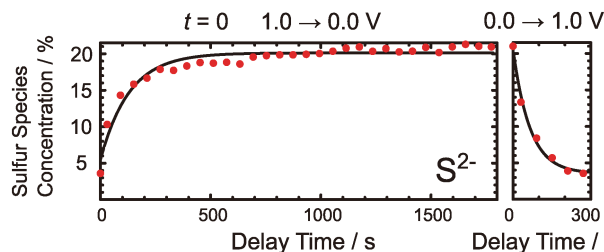


Fig. 7 (Color online) Time evolution of the concentration of the contaminated  $S^{2-}$  species at the Pt/C cathode. Solid lines denote the fitted results with the assumption of the simple first-order reaction model.

は異なり一次反応を仮定したフィッティングをおこなって速度定数を見積もった。その結果, 還元反応時 (1.0 V → 0.0 V) の速度定数は  $k = 7.6 \times 10^{-3} s^{-1}$ , 酸化反応時 (0.0 V → 1.0 V) の速度定数は  $k = 15.4 \times 10^{-3} s^{-1}$  であった。

Fig. 6 の白金の酸化還元反応と比べて硫黄の反応速度は遅く数十秒オーダーの反応であることが分かる。また電圧を上昇させた場合の硫黄の脱離反応の方が吸着よりも 2 倍速い速度定数を持つことがわかる。これは高い電圧が印加されている酸化環境下で  $S^{2-}$  が酸化し安定な  $SO_3^{2-}$  や  $SO_4^{2-}$  に変化し電解質中に溶出する方が, 低印加電圧下でのエネルギー的に不利な還元と比べて容易に起こりやすいことから理解できる。

## 4. まとめ

大気圧 HAXPES 装置によって PEFC 電極のオペランド測定が可能となり, 電極内の反応の状態を直接観測できるようになった。本稿では燃料電池の発電効率に大きく影響する電極内の硫黄の反応について分析した結果を詳しく報告した。硫黄は様々な化合物を作り, 価数も  $S^{6+}$  から  $S^{2-}$  まで大きく変化するため, 化学シフトが直接観測できる XPS は電極内の反応を分析するのに適した測定手法である。印加電圧に対する各ピークの変化を詳細に分析することでどのような化合物が生じているか理解でき, 加えて測定対象の物質の電位が変化した際にピークのエネルギー位置がシフトするという XPS の特徴を用いることで, その化合物の生成箇所を特定できるため, これらのことを総合的に分析することで電極内部の反応機構を詳しく理解することができる。さらに今回新たに開発した時間分解 HAXPES 測定では反応のサブ秒のオーダーでの時間変化が測定できるため, 反応機構の動的な部分も HAXPES により分析できるようになった。これらの HAXPES の手法に加えて, XAFS など他のオペランド手法を組み合わせることで解析を進めていくことで, 燃料電池のメカニズムが明らかになり研究開発が加速することを期待する。

## 謝辞

本稿で紹介した研究は電気通信大学の岩澤康裕教授，名古屋大学の唯美津木教授，分子科学研究所の中村高大博士，Liwei Yu 博士，Suwilai Chaveanghong 博士，正岡重行准教授（現 大阪大学），JASRI の宇留賀朋哉研究員との共同研究になります。予算としては，主に NEDO 燃料電池プログラムの支援を受けて実施されたものです。SPring-8 採択課題としては2016A7810，2016A7811，2016B7810，2016B7811，2017A7810，2017A7811，2017B7810，2017B7811，2018A7810，2018A7811，2018B7810，2018B7811，2019B7810，2019B7811などが挙げられます。この場を借りてお礼を申し上げます。

## 参考文献

- 1) A. R. Head and H. Bluhm: Encyclopedia of Interfacial Chemistry 13 (2018).
- 2) A. Kolmakov, L. Gregoratti, M. Kiskinova and S. Günther: S. Topics in Catalysis **59**, 448 (2016).
- 3) J. Schnadt, J. Knudsen and N. Johansson: Journal of Physics Condensed Matter **32**, 413003 (2020).
- 4) C. V. Cushman, C. T. Dahlquist, P. M. Dietrich, S. Bahr, A. Thissen, O. Schaff, J. Banerjee, N. J. Smith and M. R. Linford: Vac. Technol. Coat. **18**, 23 (2017).
- 5) P. Amann, D. Degerman, M.-T. Lee, J. D. Alexander, M. Shipilin, H.-Y. Wang, F. Cavalca, M. Weston, J. Gladh, M. Blom, M. Björkhage, P. Löfgren, C. Schlueter, P. Loemker, K. Ederer, W. Drube, H. Noei, J. Zehetner, H. Wentzel, J. Åhlund and A. Nilsson: Review of Scientific Instruments **90**, 103102 (2019).
- 6) Y. Takagi, T. Nakamura, L. Yu, S. Chaveanghong, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama: Appl. Phys. Express **10**, 076603 (2017).
- 7) C. Schlueter *et al.*: Synchrotron Radiation News **31**, 29 (2018).
- 8) S. Blomberg *et al.*: ACS Catalysis **11**, 9128 (2021).
- 9) Y. Takagi, H. Wang, Y. Uemura, E. Ikenaga, O. Sekizawa, T. Uruga, H. Ohashi, Y. Senba, H. Yumoto, H. Yamazaki, S. Goto, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama: Appl. Phys. Lett. **105**, 131602 (2014).
- 10) Y. Takagi, H. Wang, Y. Uemura, T. Nakamura, L. Yu, O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada, G. Samjeské, Y. Iwasawa and T. Yokoyama: Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 6013 (2017).
- 11) L. Yu, Y. Takagi, T. Nakamura, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, G. Samjeské and T. Yokoyama: Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 30798 (2017).
- 12) 高木康多: 表面科学 **37**, 14 (2016).
- 13) 高木康多, 横山利彦, 岩澤康裕: 表面と真空 **62**, 33 (2019).
- 14) T. Nakamura, Y. Takagi, S. Chaveanghong, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama: J. Phys. Chem. C **124**, 17520. (2020).
- 15) L. Yu, Y. Takagi, T. Nakamura, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, S. Masaoka and T. Yokoyama: J. Phys. Chem. C **123**, 603 (2019).
- 16) K. Isegawa, D. Kim and H. Kondoh: RSC Adv. **8**, 38204 (2018).
- 17) O. Sekizawa, T. Uruga, K. Higasi, T. Kaneko, Y. Yoshida, T. Sakata and Y. Iwasawa: ACS Sustainable Chem. Eng. **5**, 3631 (2017).
- 18) O. Sekizawa, T. Kaneko, K. Higasi, S. Takao, Y. Yoshida, T. Gunji, X. Zhao, G. Samjeské, T. Sakata, T. Uruga and Y. Iwasawa: Top. Catal. **61**, 889 (2018).

## 著者紹介



### 高木康多

公益財団法人高輝度光科学研究センター主幹研究員

E-mail: ytakagi@spring8.or.jp

専門: 表面科学, 硬 X 線光電子分光

#### 【略歴】

2005年東京大学理学系研究科修士課程修了, 博士(理学)。2005年理化学研究所研究員。2007年分子科学研究所助教を経て2017年より現職。



### 横山利彦

大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所教授

E-mail: yokoyama@ims.ac.jp

専門: 物理化学, X 線分光

#### 【略歴】

1985年東京大学理学系研究科修士課程修了, 理学博士。広島大助手, 東大助手・講師・助教授を経て2002年より岡崎国立共同研究機構分子科学研究所教授, 現在に至る。



# Catalytic reaction analysis of polymer electrolyte fuel cell electrodes by atmospheric pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy

**Yasumasa TAKAGI** Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

**Toshihiko YOKOYAMA** Institute for Molecular Science, 38 Nshigo-Naka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan

**Abstract** We have developed an atmospheric pressure hard X-ray photoemission spectroscopy system at BL36XU of SPring-8 to perform *operando* measurements of catalytic reactions at polymer electrolyte fuel cell electrodes. In particular, we analyzed the change of the sulfur compounds at the electrodes as a function of the applied voltage between the electrodes in detail by using the feature of photoelectron spectroscopy, such as the identification of the valence of the atoms by chemical shifts and the estimation of the position of the target compound from the shift of the peak due to the applied potential. We also developed a quick *operando* measurement system by repeating the cycle of increasing and decreasing the applied voltage and obtained the rate constants of oxidation and reduction reactions by applying voltage. This enables us to analyze the reaction kinetics in the electrochemical cells under working conditions.