

固体高分子形燃料電池の 雰囲気制御型硬X線光電子分光による分析

高木康多
(分子科学研究所)

2016年12月16日(金)
第5回SPring-8グリーンサステイナブルケミストリー研究会
第7回SPring-8先端利用技術ワークショップ
燃料電池開発の最前線 ―何が分かり、何が課題か―
於) AP品川 京急第2ビル

目次

- ・光電子分光の手法

 - 硬X線光電子分光法(HAXPES)

 - 雰囲気制御型光電子分光法(NAP-XPS)

- ・雰囲気制御型硬X線光電子分光装置(NAP-HAXPES)

 - ビームライン(SPring-8 BL36XU)

 - 測定装置

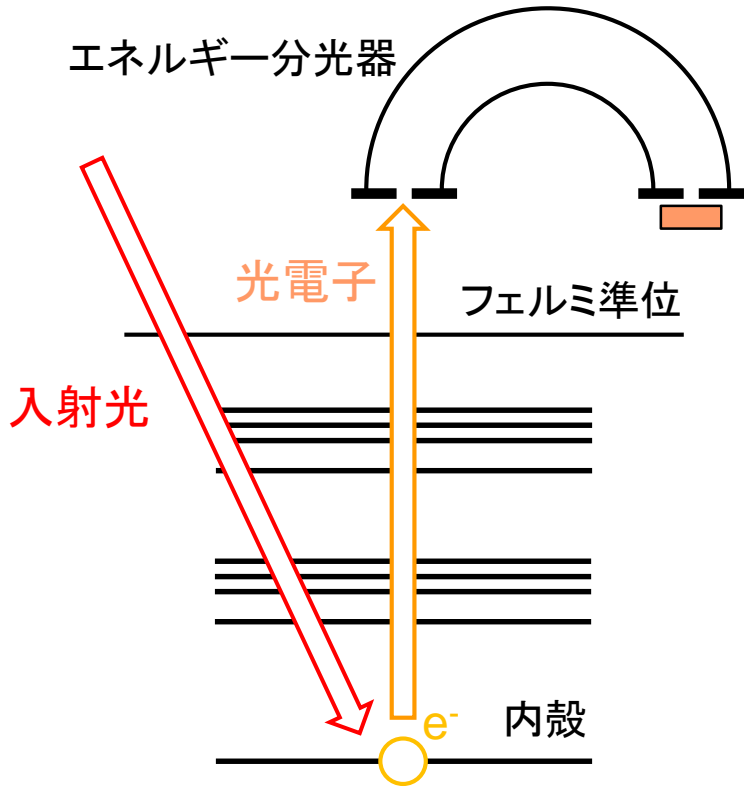
- ・燃料電池電極のin-situ XPS測定

 - NAP-HAXPES用固体高分子形燃料電池型セル

 - Pt/CのXPSスペクトルの電圧依存性

- ・まとめ

X線光電子分光法



$$E_{\text{bin}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \phi$$

光のエネルギー

仕事関数

結合エネルギー

運動エネルギー

入射光

レーザー(高調波)

~5 eV

紫外光源

21.2 eV (Heランプ)

X線管(特性X線)

1486.6 eV (Al K α)

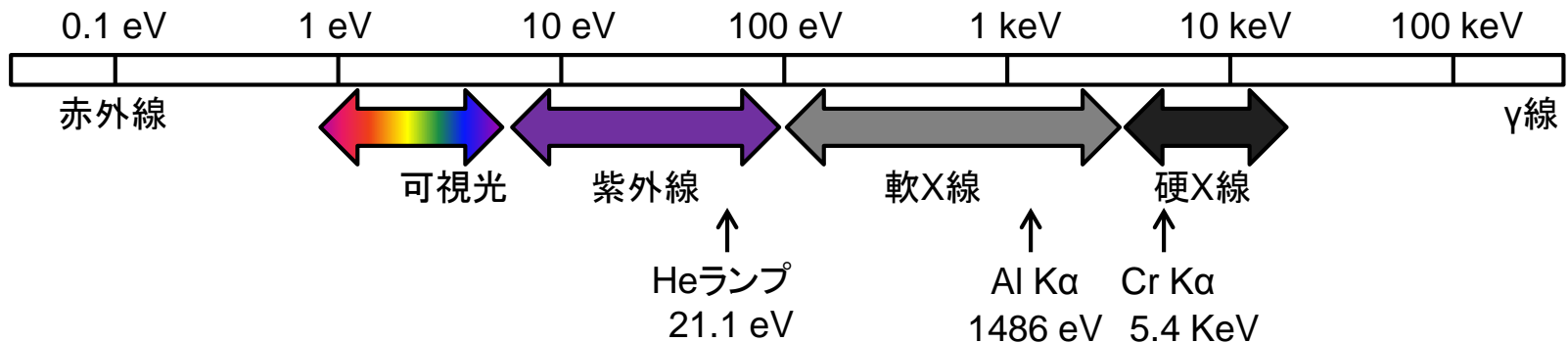
放射光

軟X線

100~2000 eV

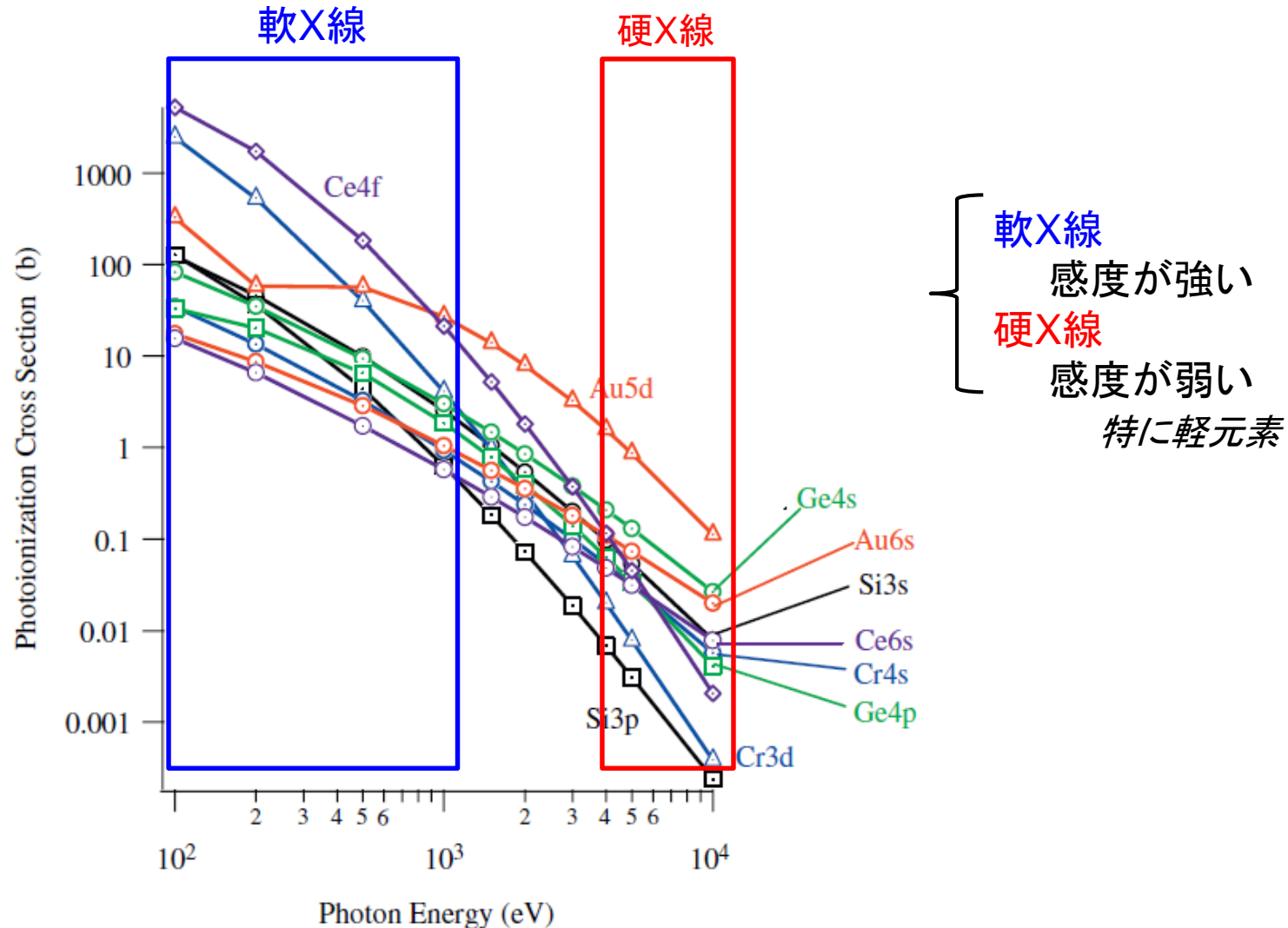
硬X線

4 keV~15 keV



軟X線と硬X線の比較

散乱断面積



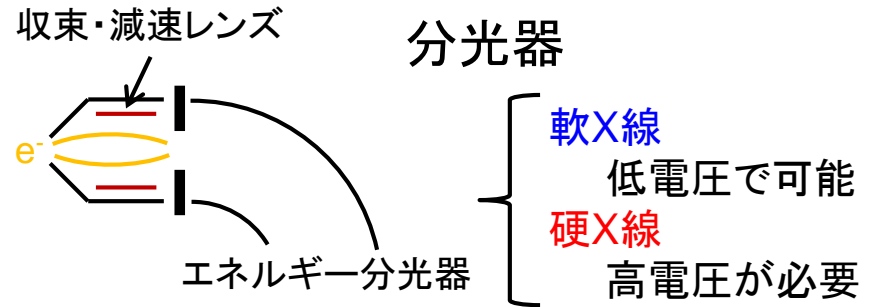
軟X線と硬X線の比較

光電子のエネルギー

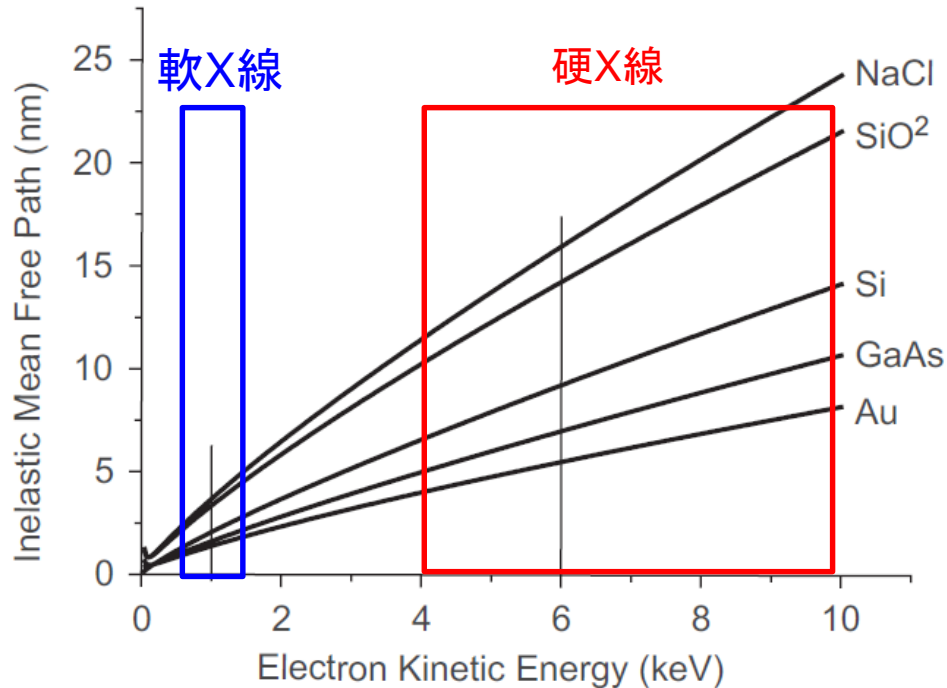
$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bin}} - \phi$$

軟X線 低い (~1 keV)

硬X線 高い (数 keV)



光電子の平均自由行程



軟X線

表面敏感
清浄表面・超高真空

硬X線

バルク敏感
前処理不要・高真空

軟X線と硬X線の比較

	感度	分光器	検出範囲	真空	表面
軟X線 100eV~2000eV	強い	低電圧	表面	超高真空	清浄面
硬X線 4 keV~15keV	弱い	高電圧	バルク	高真空	前処理不要

硬X線光電子分光(HAXPES)

利点

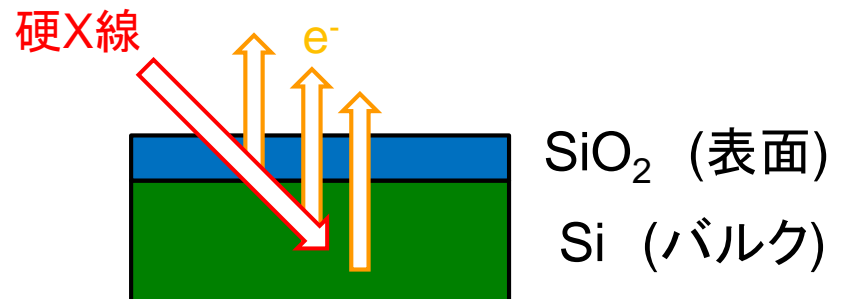
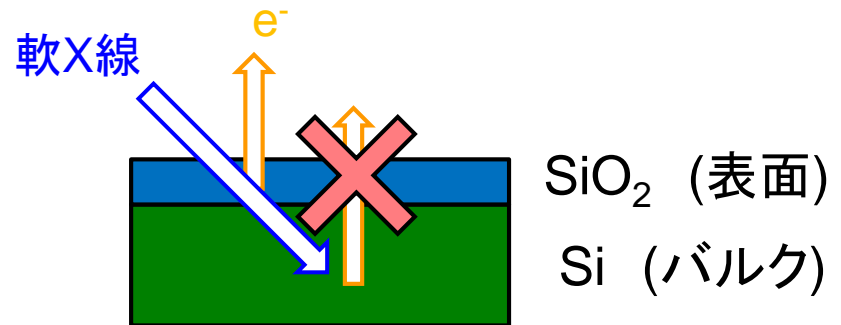
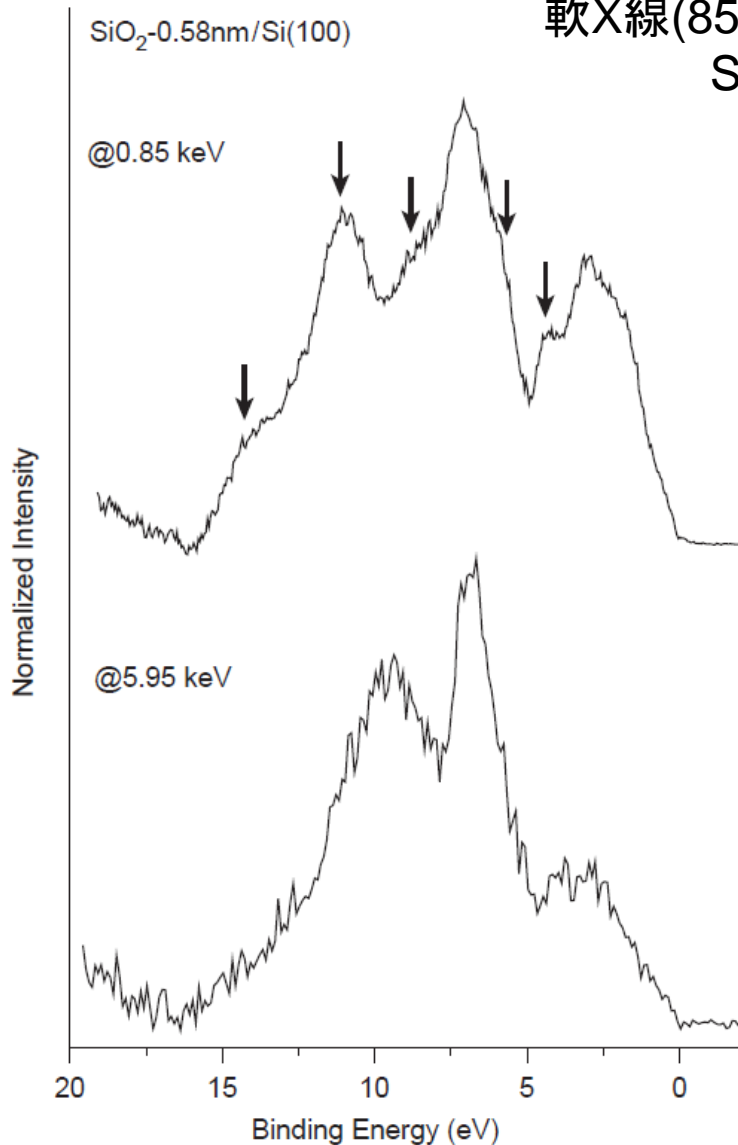
バルクの結合状態分析や埋もれた界面の検出が可能
試料表面の酸化・汚染に強く前処理不要

欠点

感度が弱い  第三世代の放射光による高強度光源の使用
高電圧の耐圧をもつエネルギー分光器が必要  分光器の開発

硬X線光電子分光

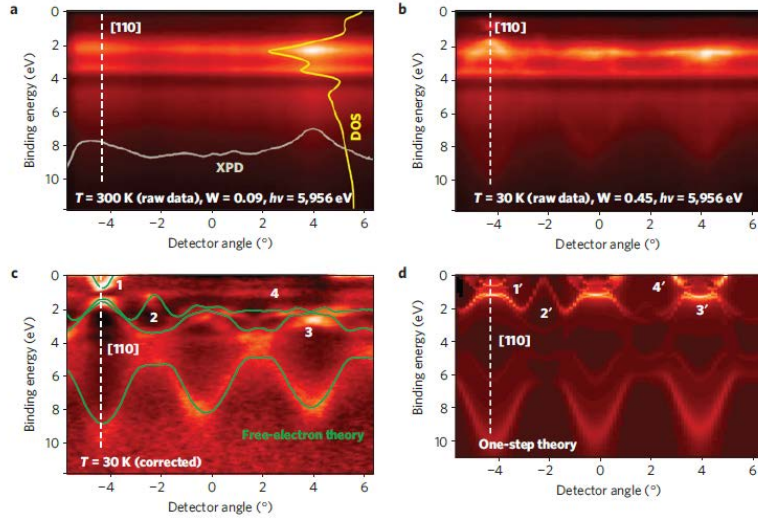
軟X線(850 eV)および硬X線(6 keV)励起の
Si(100)の価電子帯の比較



表面酸化膜の寄与が少なく
バルク本来のスペクトルが得られる

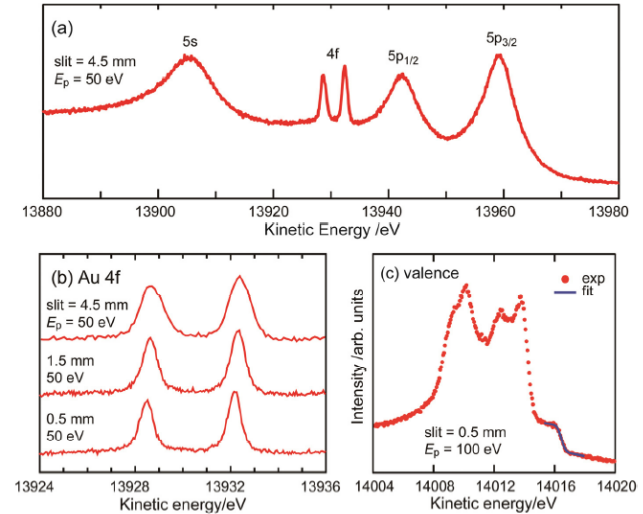
硬X線光電子分光

バルクのバンド構造 W(110)

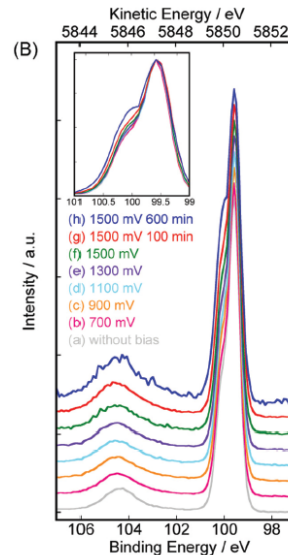
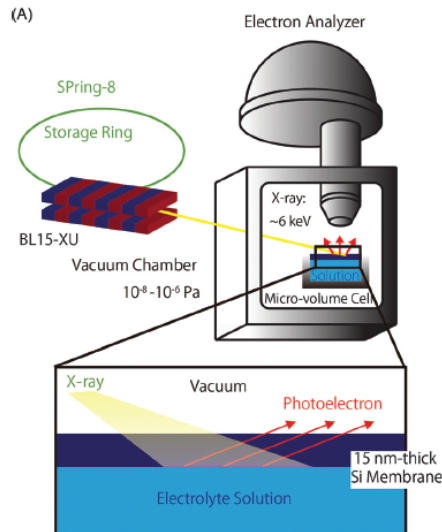


A. X. Gray et al., *Nat. Mater.* **10**, 759 (2011).

$h\nu=14$ keVの硬X線光電子分光測定



H. Oji et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **502**, 012006 (2014).

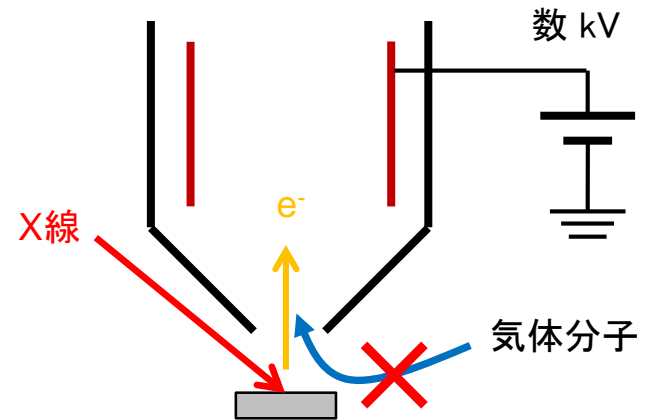
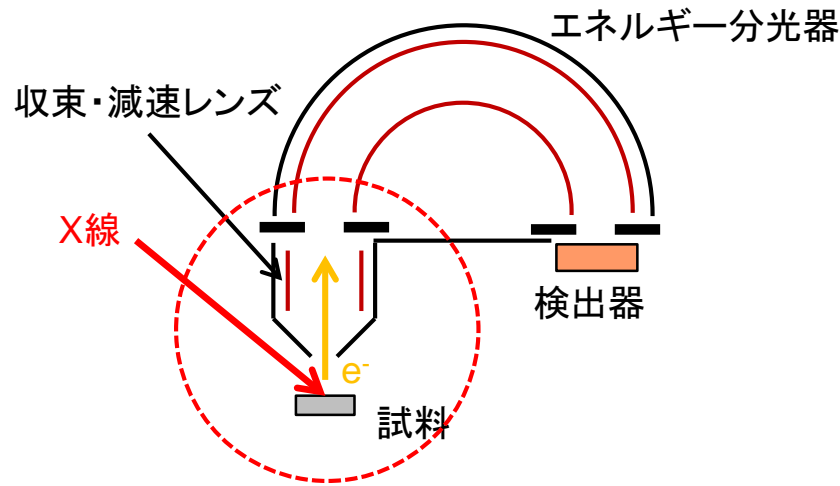


固液界面のin situ測定

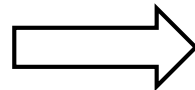
T Masuda et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 111605 (2013).

雰囲気制御型光電子分光

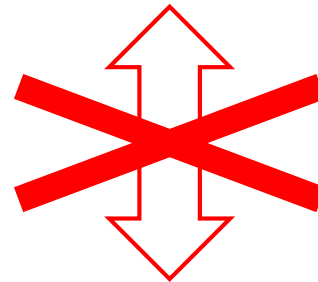
同心半球型電子エネルギー分析器



分光器に電圧印加



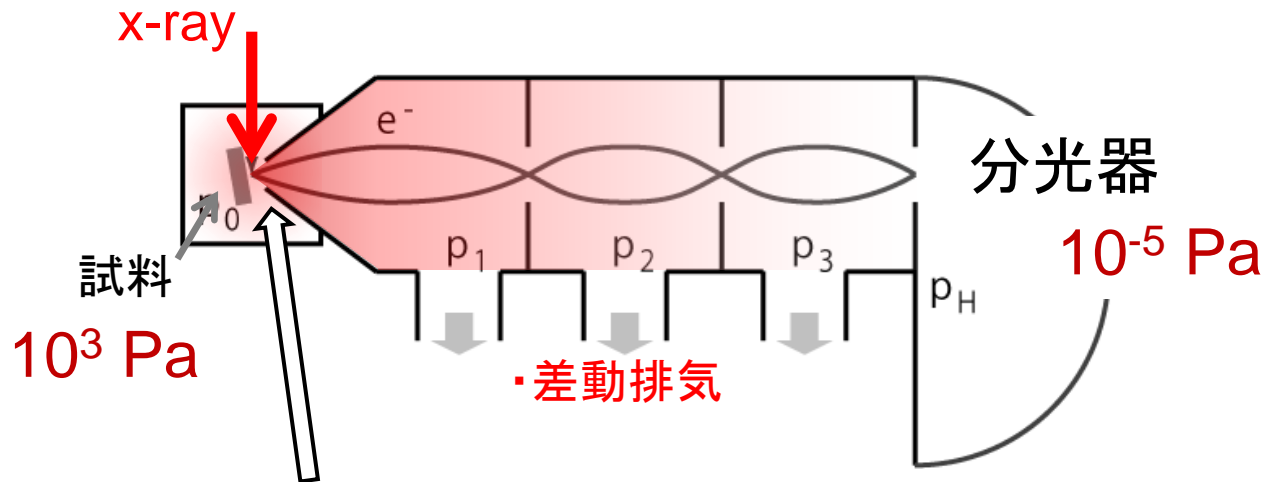
放電を防ぐため高真空が必要



固体表面のガス吸着やガス反応の観測
(~ 1000 Pa)

雰囲気制御型光電子分光

D. F. Ogletree et al., Rev. Sci. Instrum., 73, 3872 (2002).



- ・小径のアパーチャー (500 μm 以下)
⇒分光器へのガスの流入を減らす
- ・短い作動距離 (アパーチャーと同程度)
⇒ガス透過時の光電子の減衰を減らす

試料付近がガス雰囲気下でも
分光器の真空度を保つ

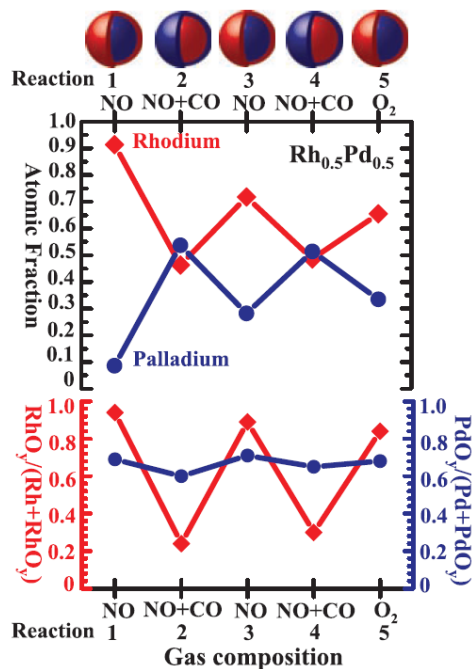
準大気圧光電子分光 (NAP-XPS)

Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy

ガスと反応中の試料の化学状態の光電子分光測定

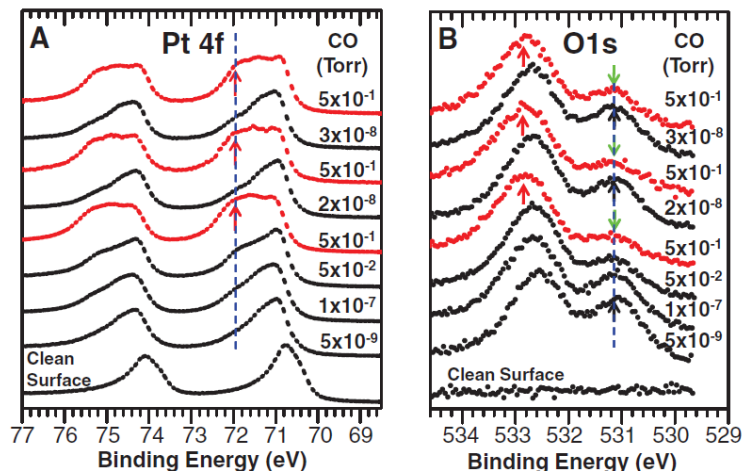
雰囲気制御型光電子分光

NO及びCOガス雰囲気下での
Rh-Pd ナノ粒子の変化



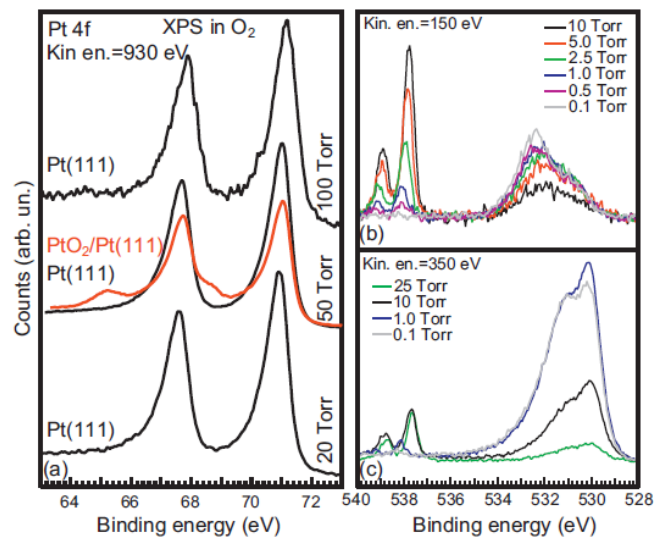
F. Tao *et al.*, *Science* 322 (2008) 932.

CO吸着Pt(557)表面



F. Tao *et al.*, *Science* 327 (2010) 850.

100 TorrのO₂ガス雰囲気下でのPt(111)表面測定



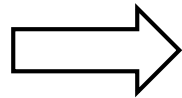
S. Kaya *et al.* *Catal. Today* 205, 101 (2013).

雰囲気制御型硬X線光電子分光

硬X線光電子分光装置 + 雰囲気制御型光電子分光装置

HAXPES

NAP-XPS

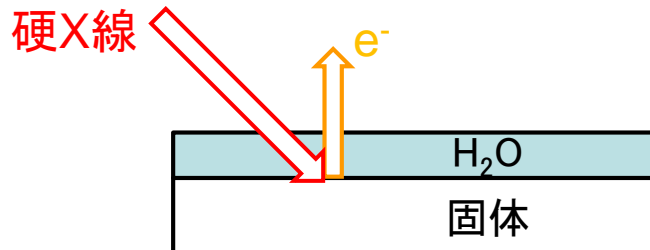


硬X線励起の雰囲気制御型光電子分光装置

NAP-HAXPES

利点: 硬X線光電子分光 ⇒ 大きい運動エネルギーを持つ光電子

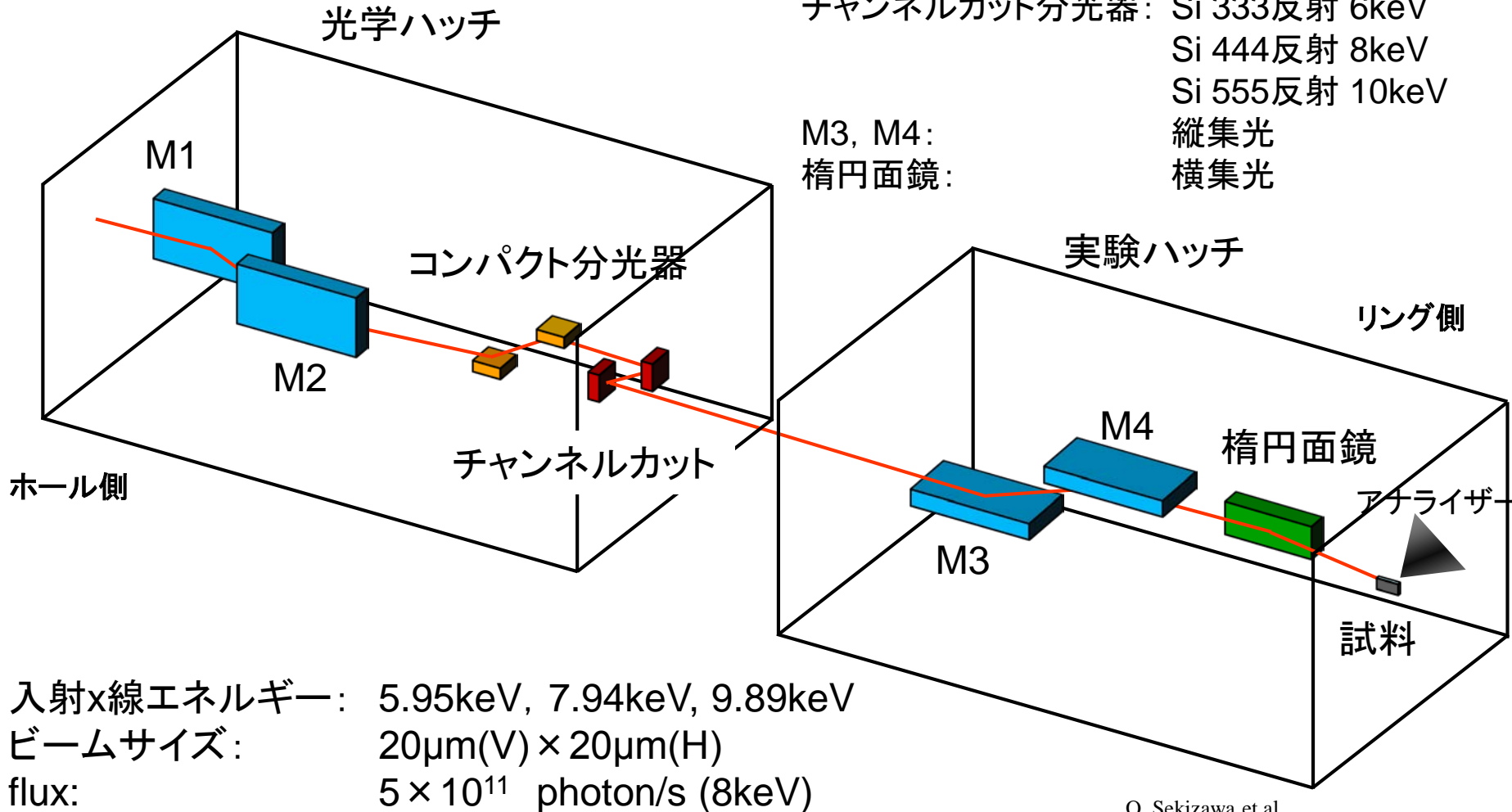
- ・深い検出深度 → 界面の反応
- ・気体の非弾性散乱の影響の抑制 → より高い圧力下での動作



水の膜の下の観測
水が蒸発しない圧力下
固液界面の観測が可能

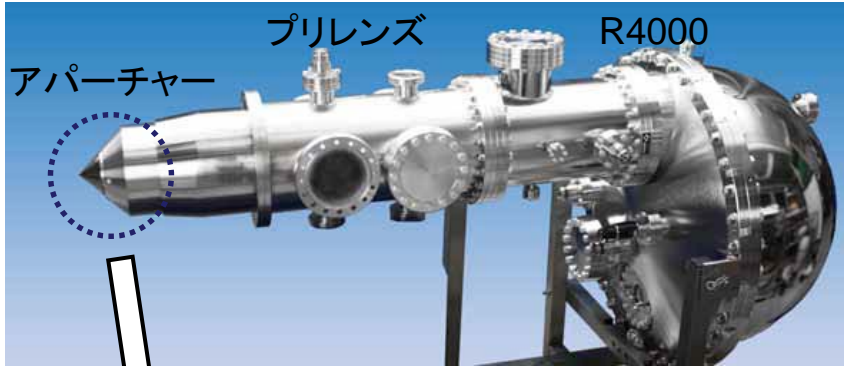
ビームラインBL36XU (HAXPES測定設定)

SPring-8 XAFS beamline BL36XU
(先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン)

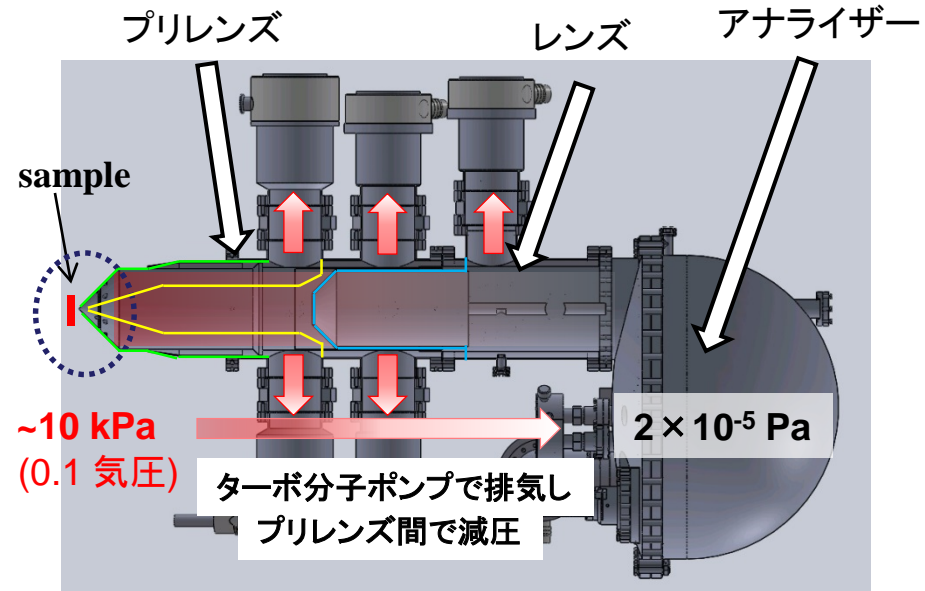


R4000 Hipp-2 (SCIENATA-OMICRON)

全体写真



小径アパーチャー
 $\phi 100\mu\text{m}$



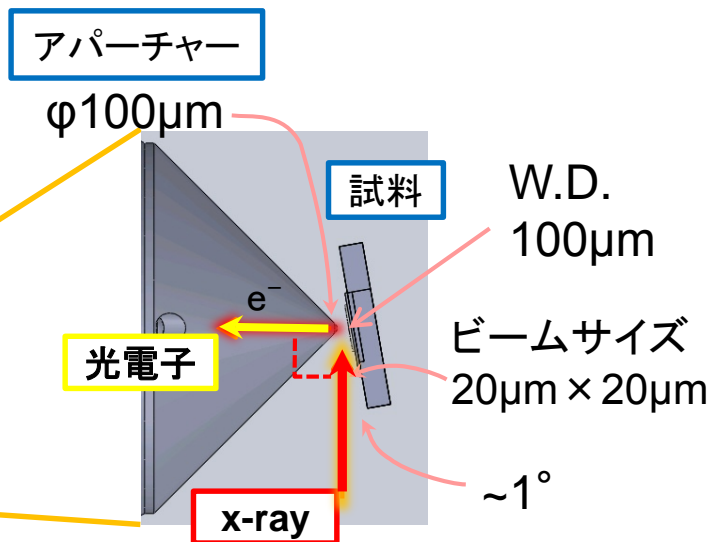
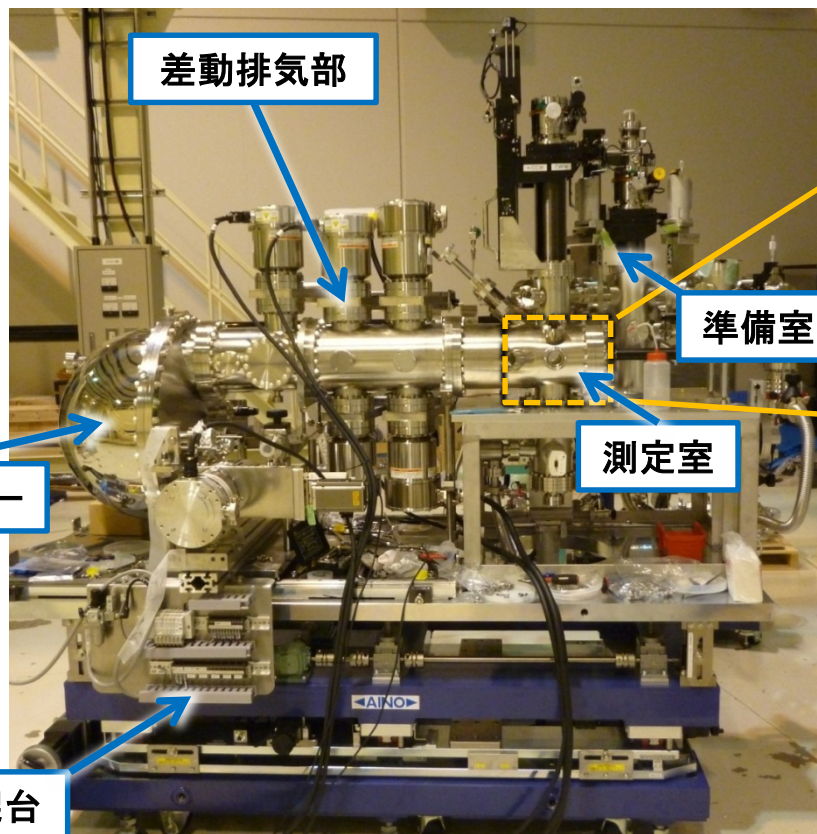
- ・多数のターボ分子ポンプによる作動排気
- ・小さいアパーチャーによる流入量の抑制

カタログスペック

- ・エネルギー範囲 5 eV \sim 10,000 eV
- ・アクセプタブルアングル 26 $^\circ$
- ・5,000 Pa N₂ / 2,000 Pa H₂O @ サンプル位置

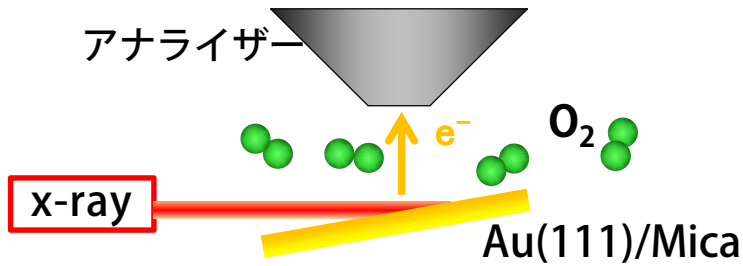
NAP-HAXPESチェンバー

雰囲気型硬x線光電子分光装置

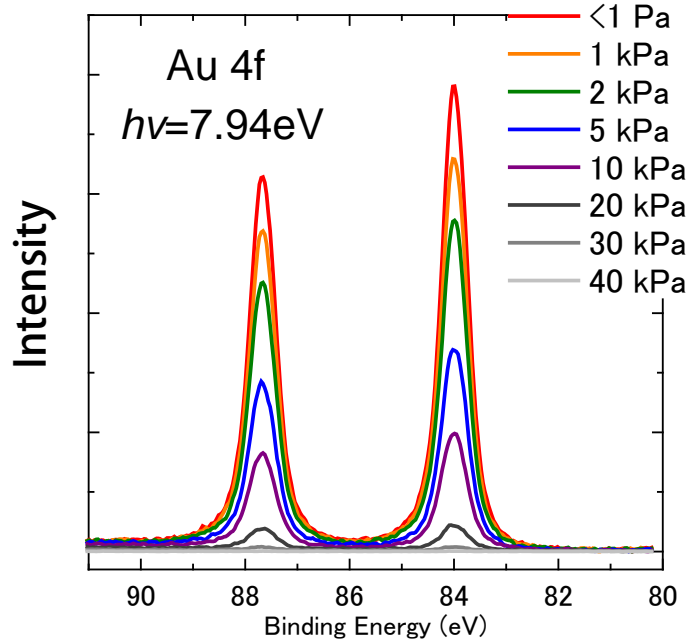


ガス導入による強度変化

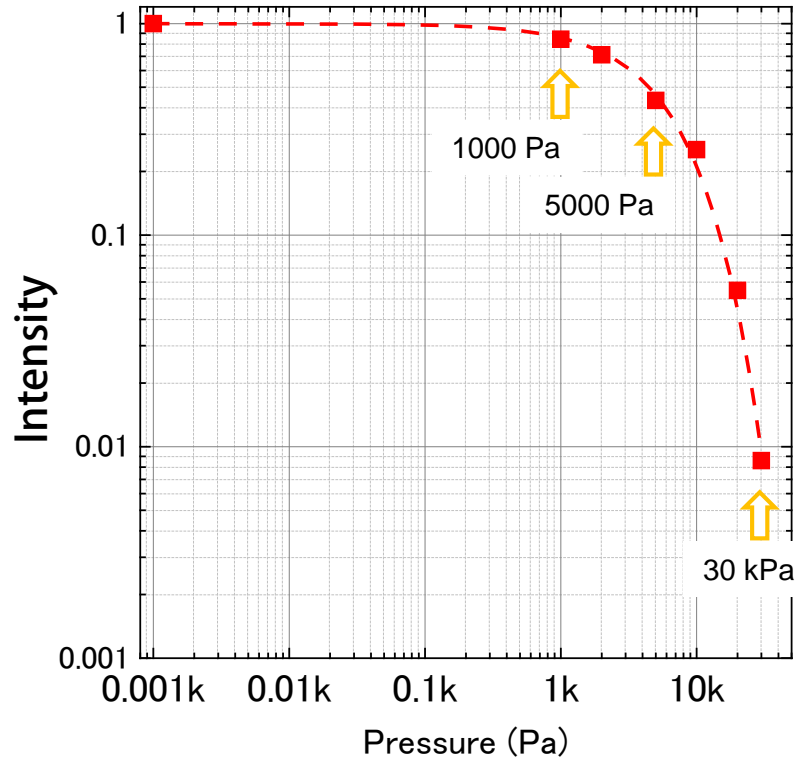
酸素雰囲気下でのHAXPES測定



O_2 ガス導入時のAu 4fピーク



O_2 ガスの圧力 vs Au 4f_{7/2}の強度変化



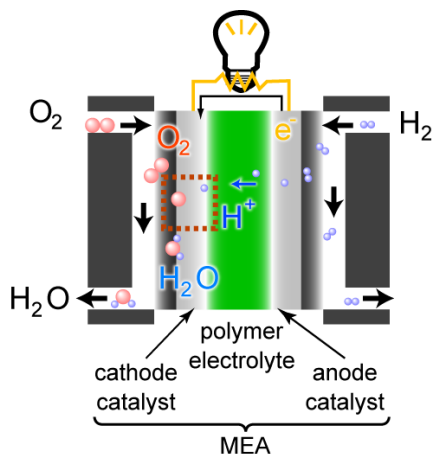
5000Pa で高真空時の4割の強度
30 kPaまでシグナルを検出

測定上限圧力 30 kPa

⇒室温での飽和水蒸気圧下でも測定可能
(4000 Pa @ 30°C)

研究目的

NAP-HAXPES装置を用いて
動作中の固体高分子形燃料電池の電極触媒(白金ナノ粒子)の
反応状態をその場観察する



固体高分子形燃料電池(PEFC)

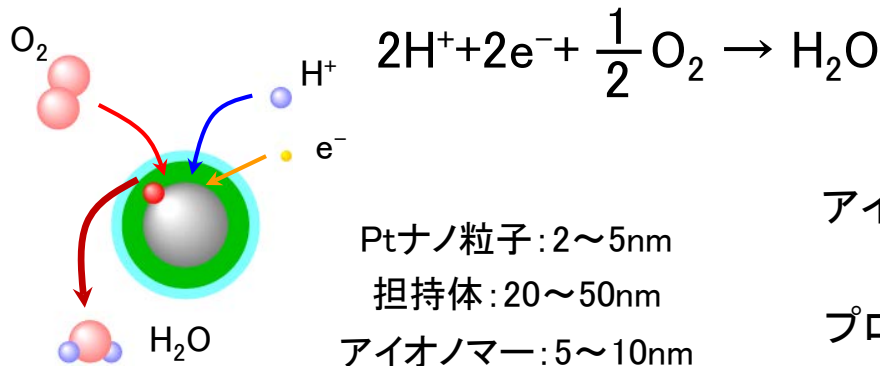
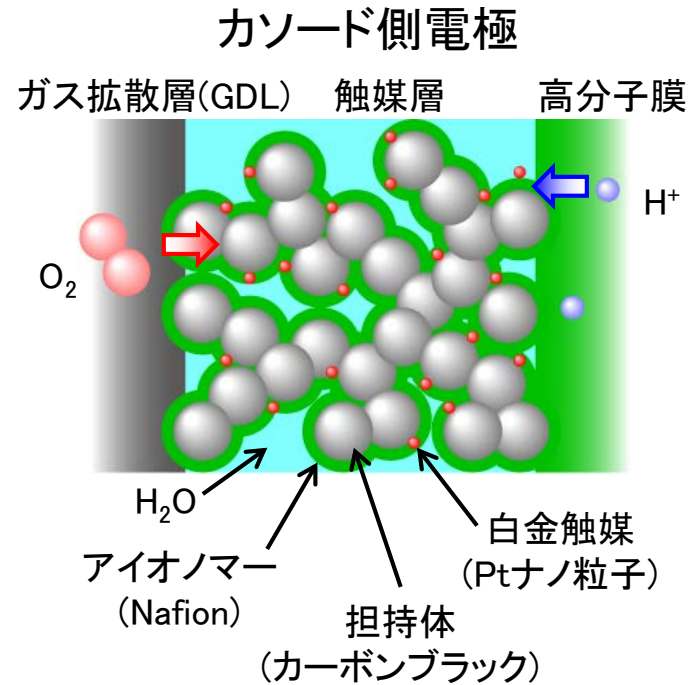
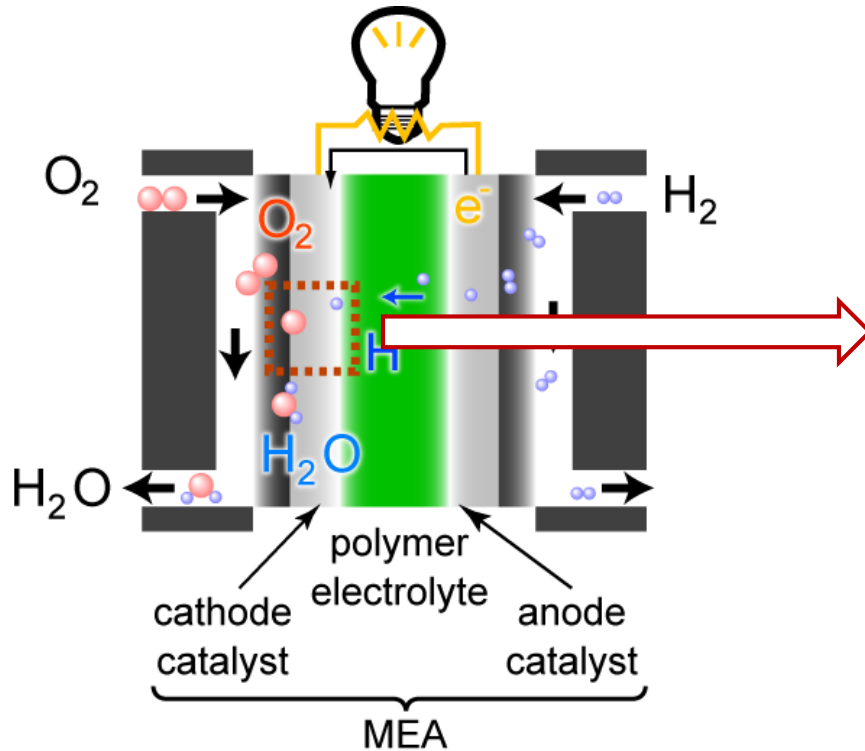


燃料電池車

電極触媒のその場観察を通して

反応機構、劣化過程などを解明し高性能触媒の開発に貢献

固体高分子形燃料電池(PEFC)



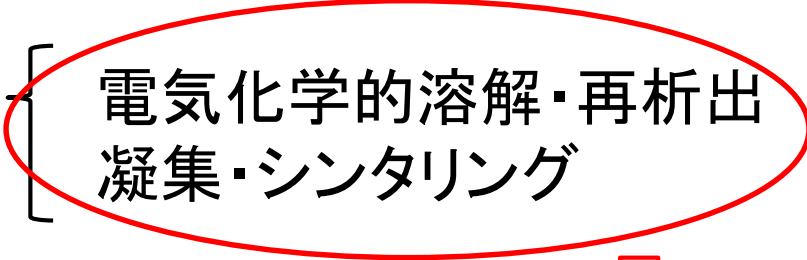
アイオノマーやH₂OがPtの周囲に存在
 ⇒ **数十nmの検出深度が必要**

プロトンの移動にはH₂Oが必須

⇒ **水分を電極から蒸発させない水蒸気圧が必要**

白金ナノ粒子触媒の酸化状態

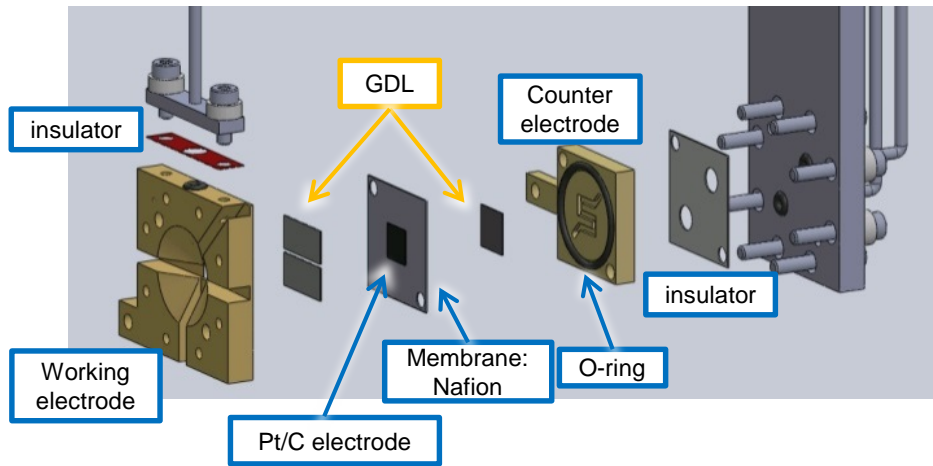
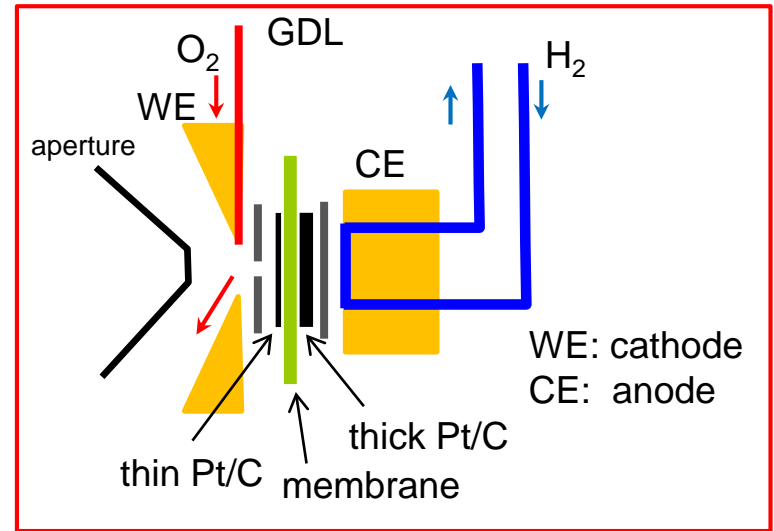
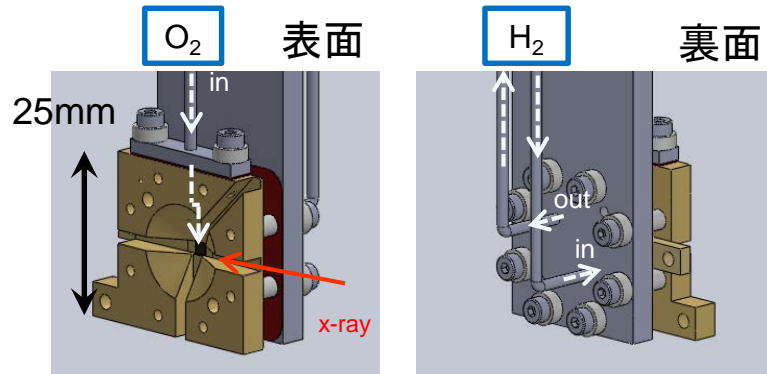
白金触媒の劣化

- ・反応面積の低下 →  電気化学的溶解・再析出
凝集・シンタリング
- ・触媒活性の低下 → 触媒被毒

ナノ粒子の凝集・粒径の増大 ← 
触媒の酸化・還元時に発生

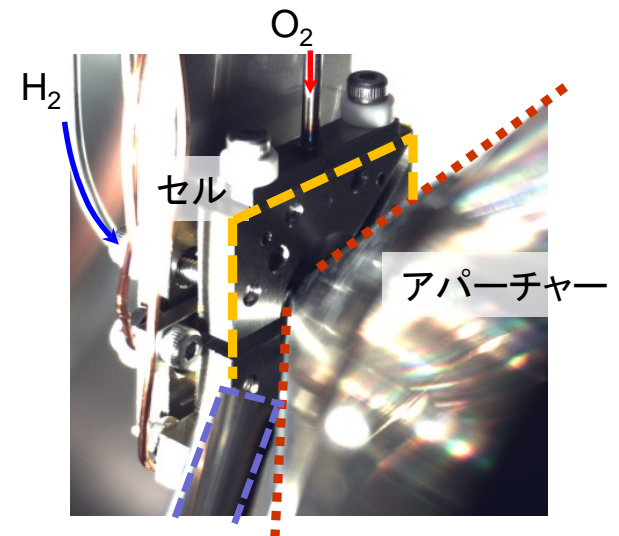
これらを詳しく解析するためには
酸化状態を**直接観察**することが必要

PEFC型NAP-HAXPES用測定セル

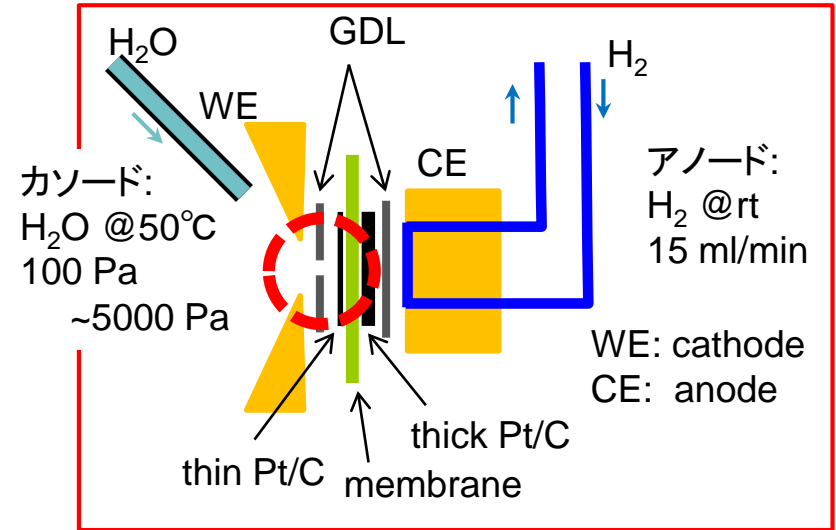
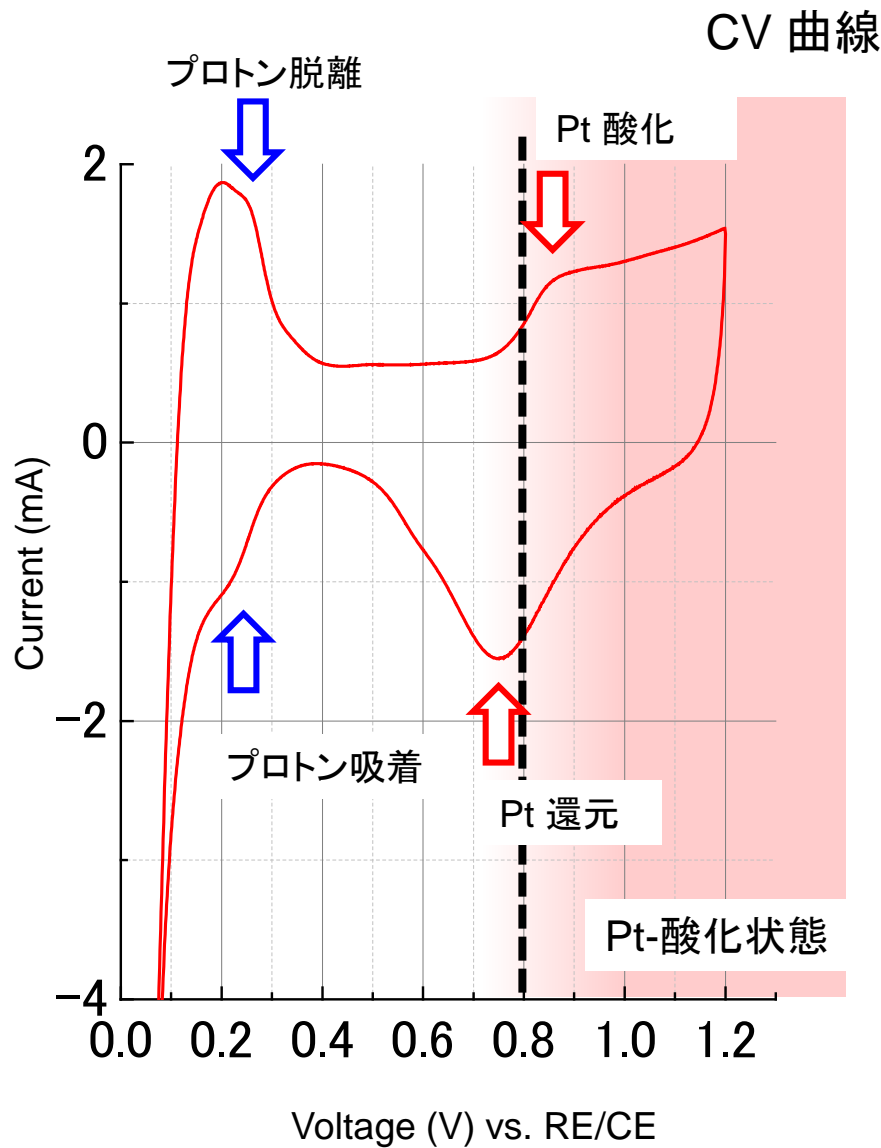


Membrane : Nafion NR-212 (t=50μm)
catalysts : 50wt% Pt/C

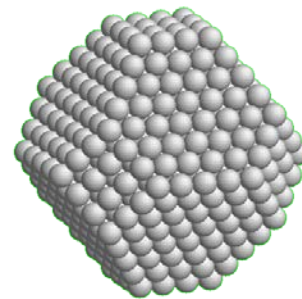
- ・H₂ガスは高分子膜でチェンバーと仕切られたセル内部を流れる
- ・O₂ガスはチェンバー側を流れる



サイクリックボルタンメトリー(CV)測定



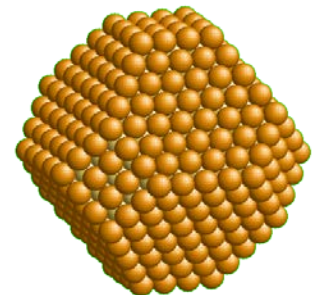
Pt-金属状態



酸化

Ptナノ粒子
直径 2~5 nm

Pt-酸化状態



還元

白金ナノ粒子触媒

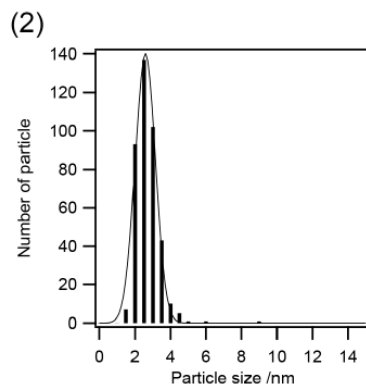
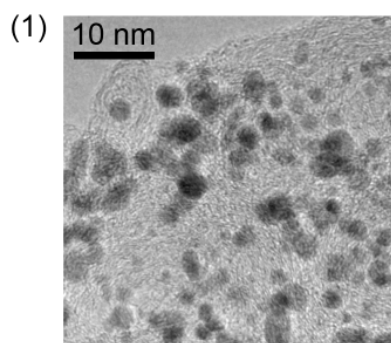
触媒: Pt/C (田中貴金属)
担持体: ケッチエンブラック
担持量: 50wt%
高分子膜: Nafion NR-212 (t=50 μ m)
電極面積: 0.5cm \times 0.5cm

標準触媒 TEC10E50E
平均粒径 2.6 nm

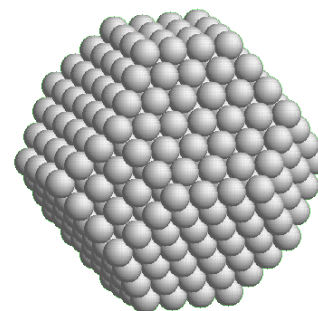
高耐性触媒 TEC10E50E-HT
平均粒径 4.8 nm

Pt塗布量: 0.1mg/cm²(cathode)
0.5mg/cm²(anode)

Pt塗布量: 0.3mg/cm²(cathode)
0.5mg/cm²(anode)



Pt ナノ粒子
fcc cubo-octahedral

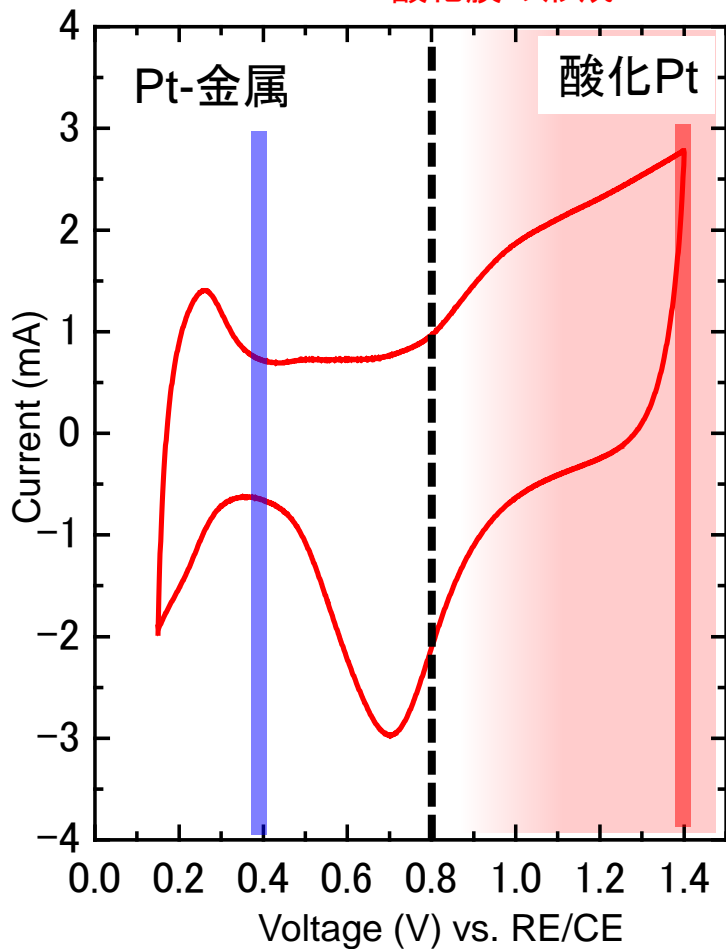


Ptの酸化によるPt 4fスペクトルの変化

CV測定 (cathode:H₂O, anode:H₂)

H₂: 15ml/min (1 atm), scan rate: 20 mV/s

酸化膜の形成

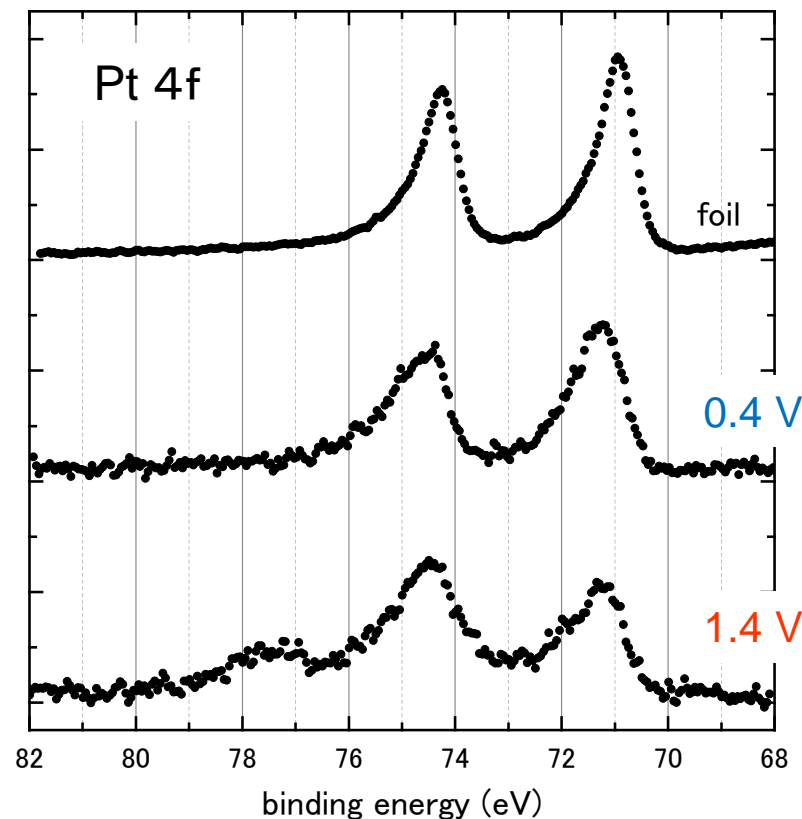


Pt/Cの in situ XPS測定

測定時間: 90 min

anode H₂
cathode H₂O 4000 Pa

hν=7.94eV



Ptの酸化によるPt 4fスペクトルの変化

PEFC catalyst after cycle test

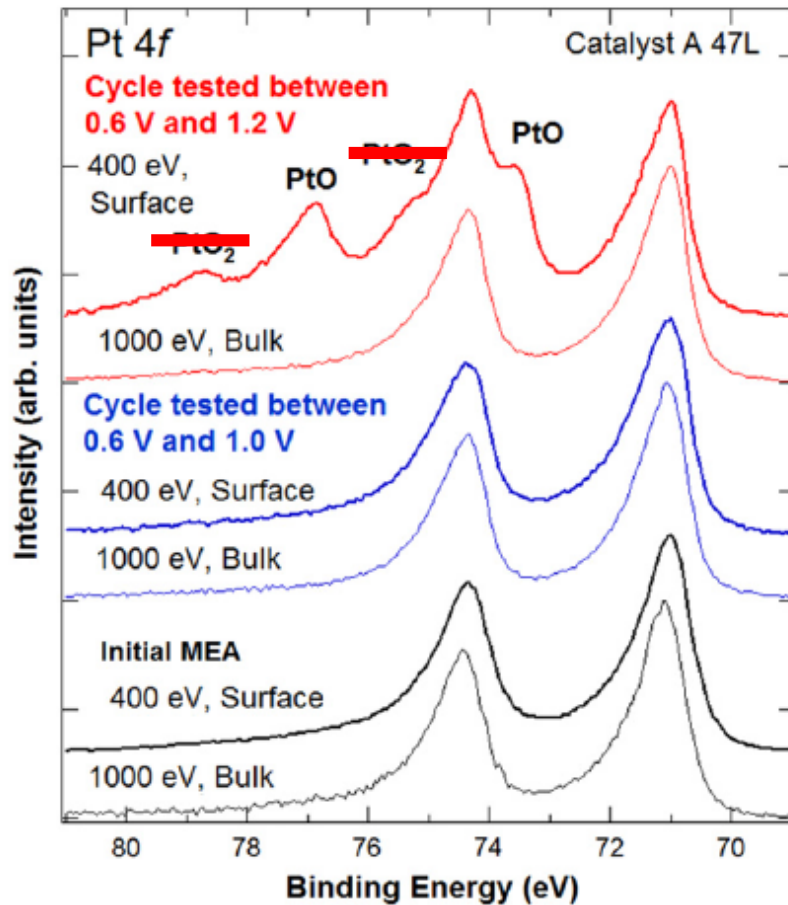


Fig. 9. Pt 4f core-level XPS spectra at 400 eV excitation (thick lines) and 1 keV excitation (thin lines) for the initial MEA and the cycle-tested MEA with upper potentials of 1.0 V and 1.2 V.

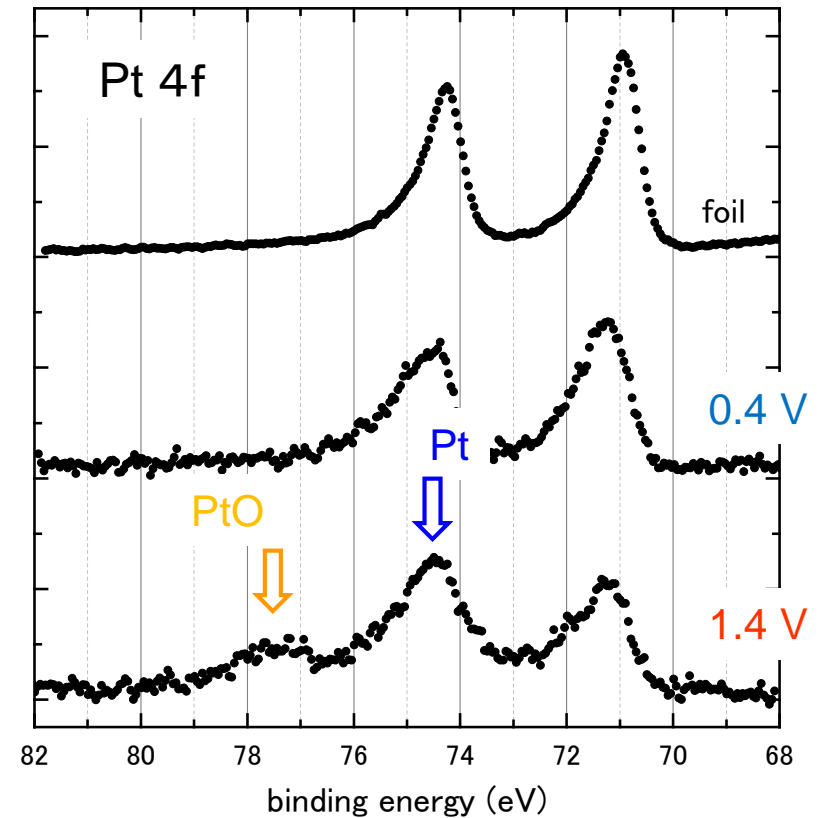
S. Hidai et al. Journal of Power Sources 215

Pt/Cの in situ XPS測定

測定時間: 90 min

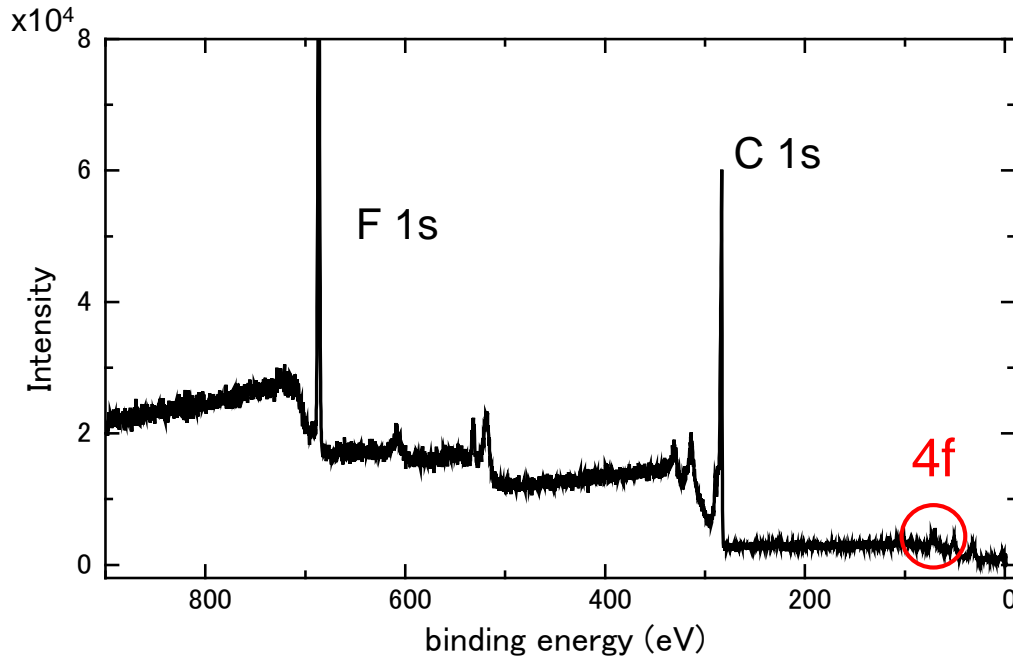
anode H₂
cathode H₂O 4000 Pa

hν=7.94eV



高電圧側ではPtOが酸化膜として存在
(PtO₂は形成しない)

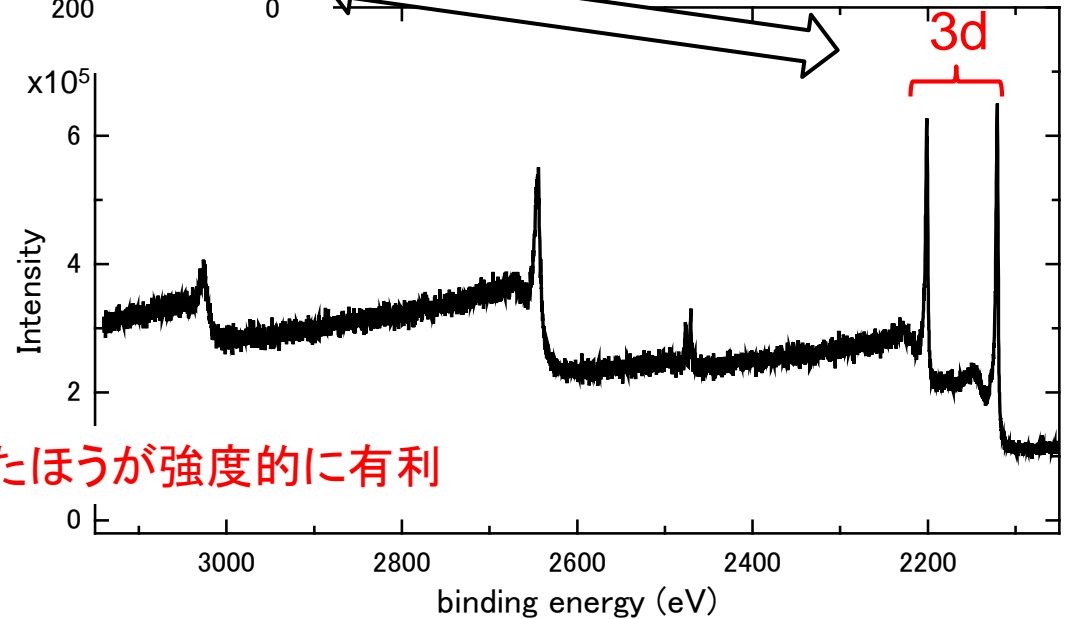
Pt 4f と Pt 3dの強度比



Pt/CのHAXPES測定

$h\nu=7.94\text{eV}$

4fと3dのピーク強度比
100倍以上



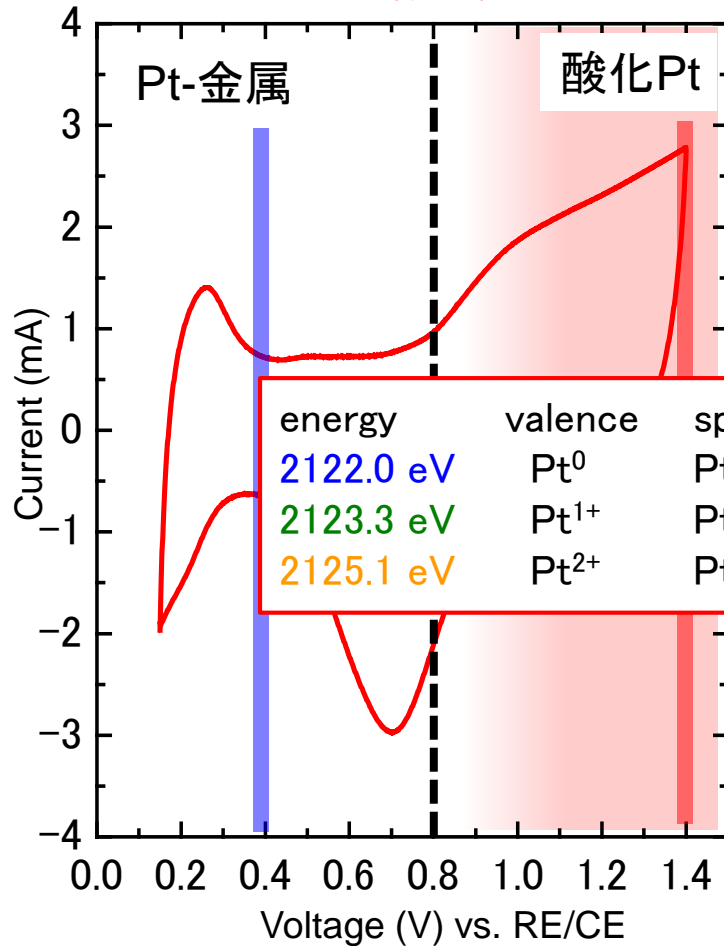
S/Nより3dピークを測定したほうが強度的に有利

Ptの酸化によるPt 3dスペクトルの変化

CV測定 (cathode:H₂O, anode:H₂)
 H₂: 15ml/min (1 atm), scan rate: 20 mV/s

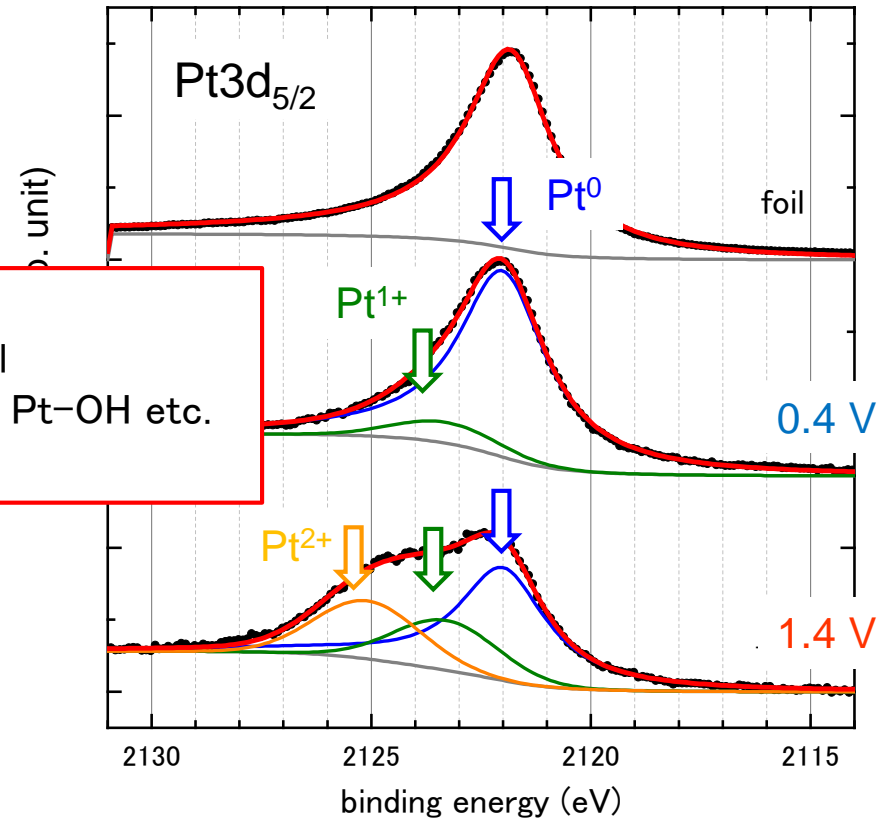
TEC10E50E (d=2.6nm)
 カソード電極の in-situ XPS測定

酸化膜の形成



anode H₂
 cathode H₂O 4000 Pa

hν=7.94eV

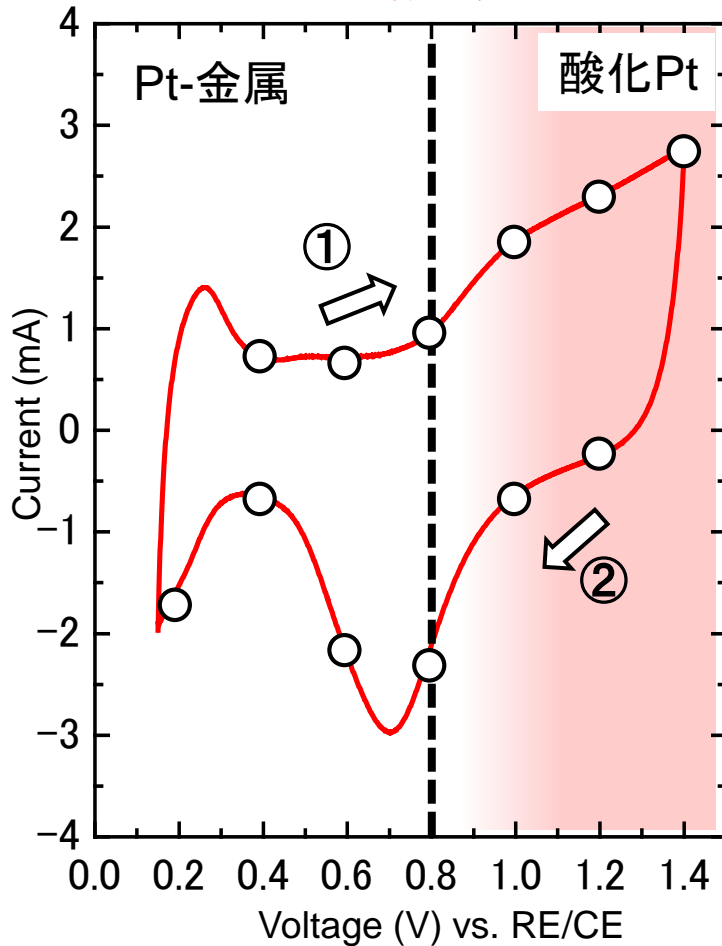


Ptの酸化によるPt 3dスペクトルの変化

CV測定 (cathode:H₂O, anode:H₂)

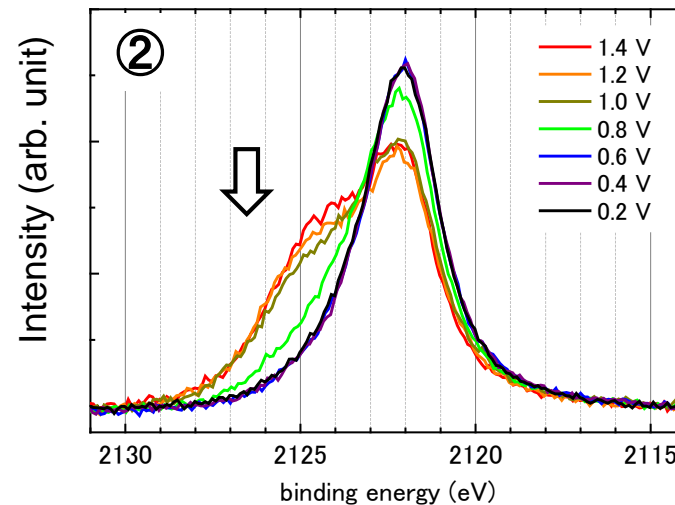
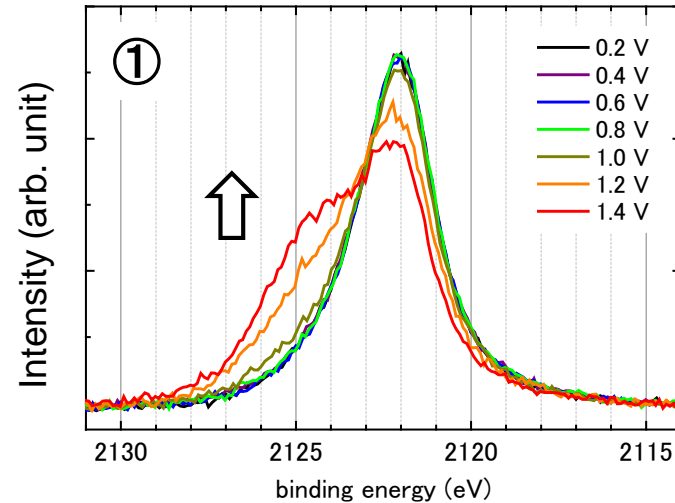
H₂: 15ml/min (1 atm), scan rate: 20 mV/s

酸化膜の形成



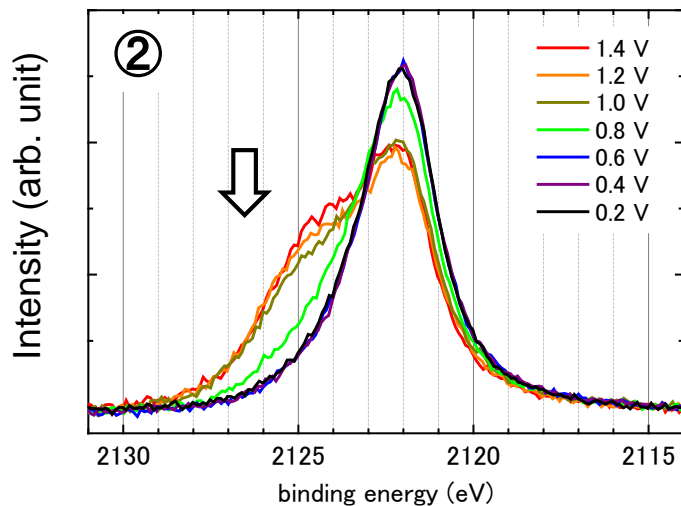
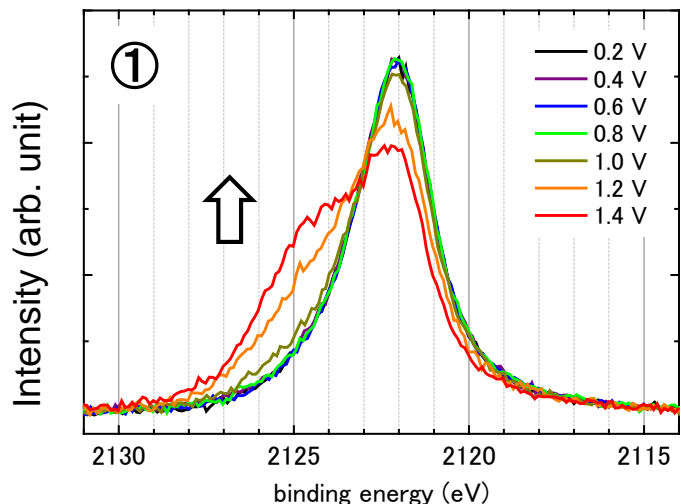
TEC10E50E ($d=2.6\text{nm}$)

カソード電極の in-situ XPS測定



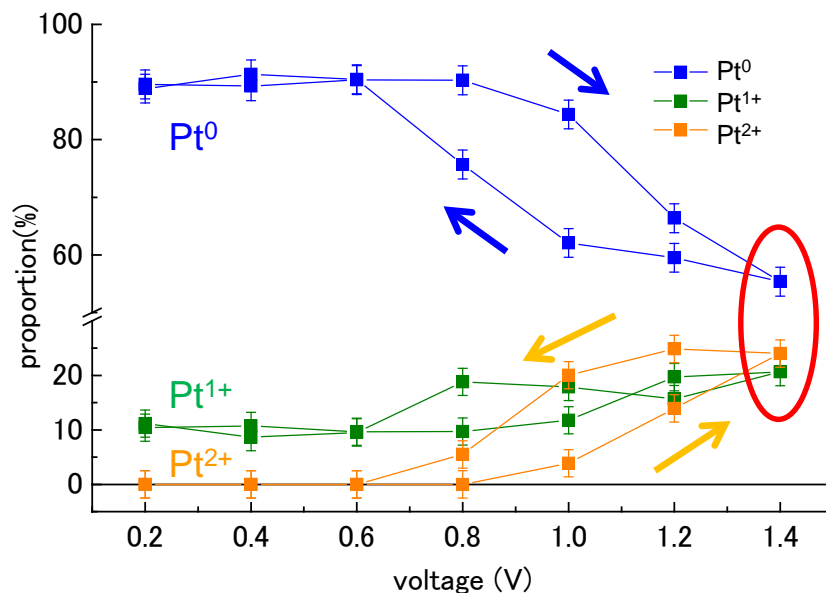
Ptの酸化によるPt 3dスペクトルの変化

カソード電極の in-situ XPS測定



TEC10E50E ($d=2.6\text{nm}$)

Ptの各成分比の電圧依存性



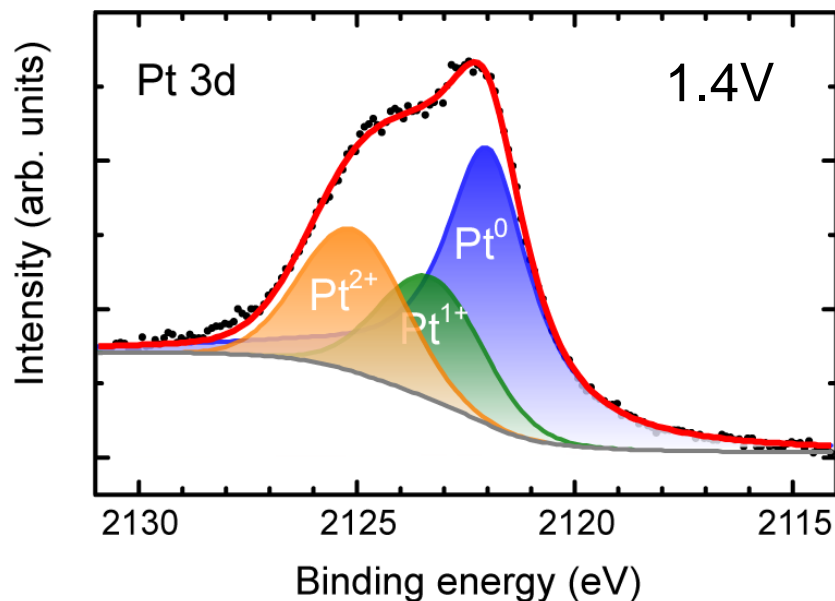
電圧の上昇・下降に対し、酸化状態のヒステリシスが存在する

ピークの強度比 @1.4V

Pt⁰: 55%
 Pt¹⁺: 21%
 Pt²⁺: 24%

Ptナノ粒子の酸化度合

TEC10E50E (d=2.6nm)

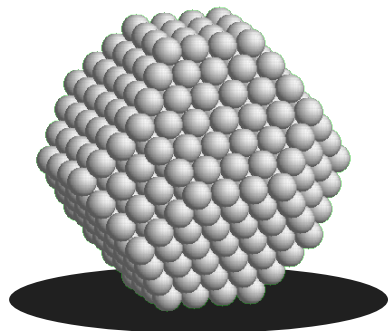


ピークの強度比 @1.4V

Pt ⁰ :	55%) 45%
Pt ¹⁺ :	21%	
Pt ²⁺ :	24%	

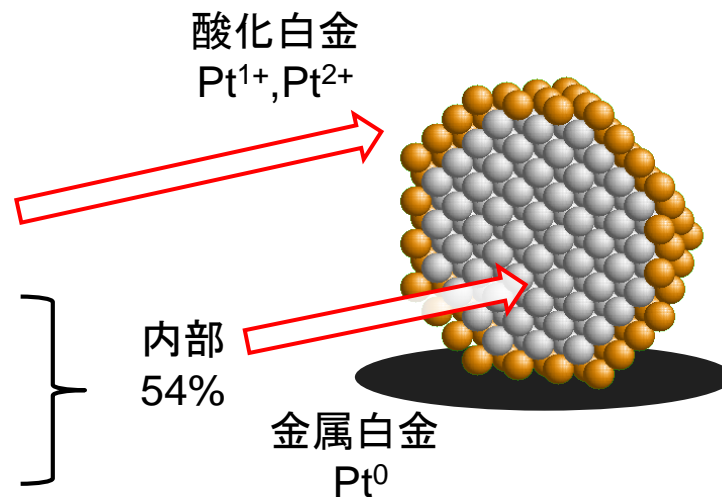
Pt ナノ粒子 (fcc cubo-octahedral)

直径: 2.6 nm ($N_{\text{edge}} = 4$)



全原子数:	586
最表面:	272 (46%)
2層目:	174 (30%)
3層目:	96 (16%)
4層目:	38 (7%)
5層目:	6 (1%)

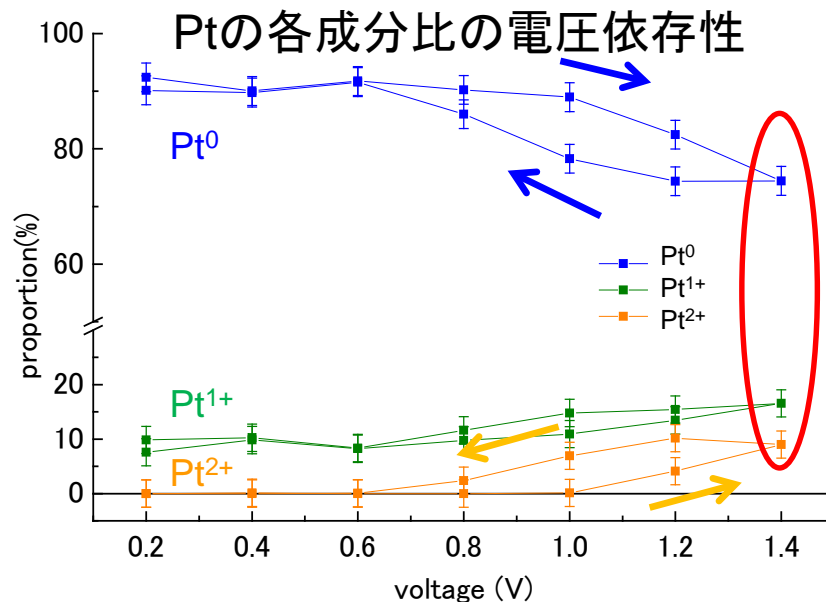
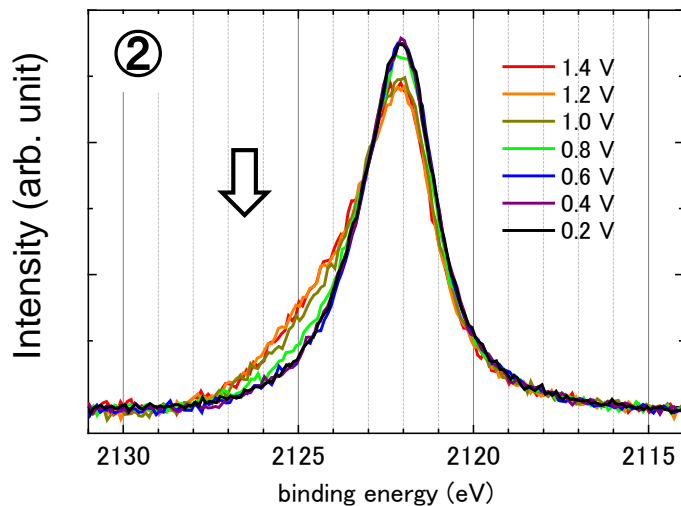
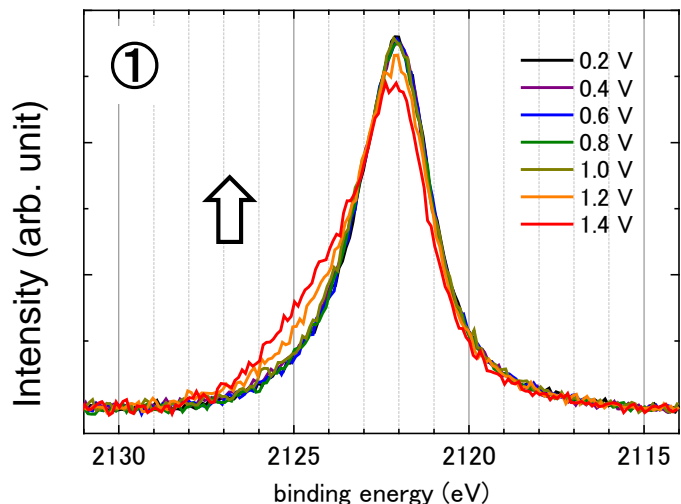
最表面の白金が変化



サイズの違いによるPt 3dスペクトルの変化

TEC10E50E-HT ($d=4.8\text{nm}$)

カソード電極の in-situ XPS測定



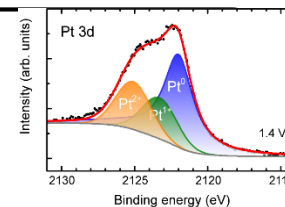
ピークの強度比 @1.4V

Pt⁰: 74%
Pt¹⁺: 17%
Pt²⁺: 9%) 26%

酸化成分の
比率が少ない

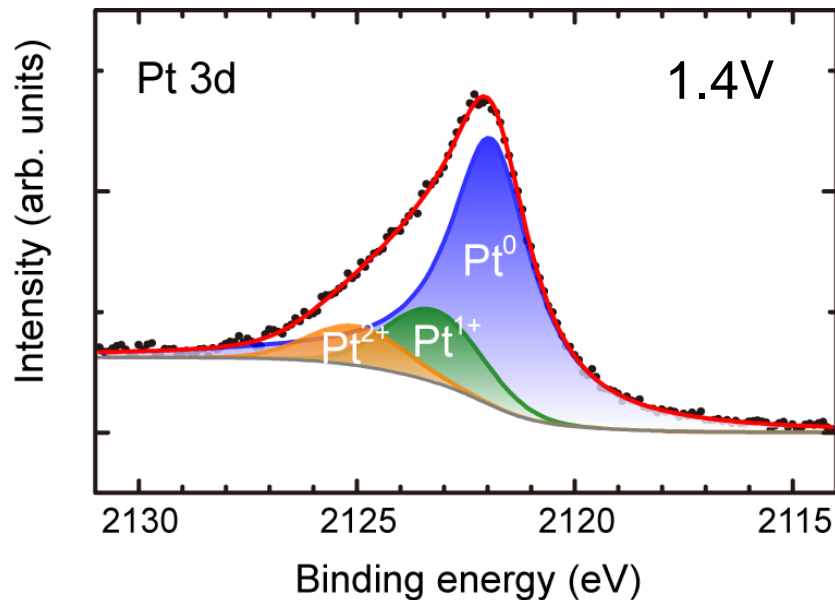
cf. TEC10E50E

Pt⁰: 55%
Pt¹⁺: 21%
Pt²⁺: 24%) 45%



Ptナノ粒子の酸化度合

TEC10E50E-HT ($d=4.8\text{nm}$)

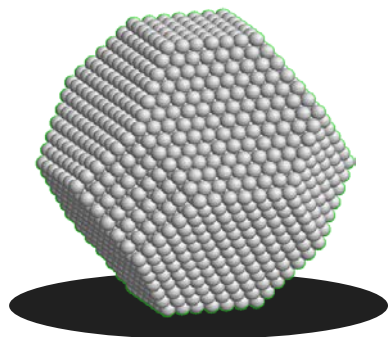


ピークの強度比 @1.4V

Pt ⁰ :	74%) 26%
Pt ¹⁺ :	17%	
Pt ²⁺ :	9%	

Pt ナノ粒子 (fcc cubo-octahedral)

直径: 4.9 nm ($N_{\text{edge}} = 7$)

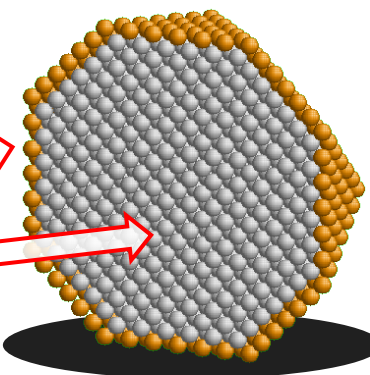


全原子数: 4033
最表面: 1082 (27%)
2層目以下: 2951 (73%)

酸化白金
Pt¹⁺, Pt²⁺

最表面の白金が変化

内部 金属白金
73% Pt⁰

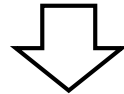


in situ XAFSの結果との比較

Pt/Cの *in situ* XAFS測定

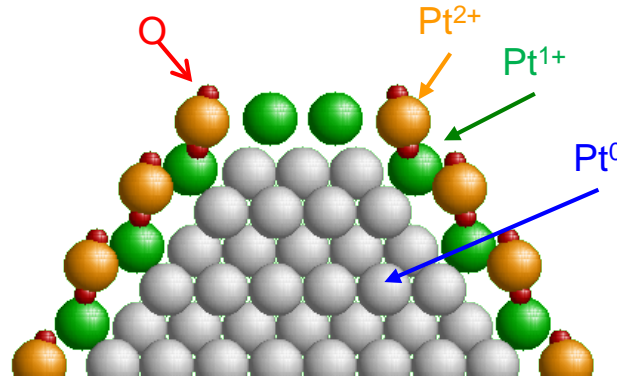
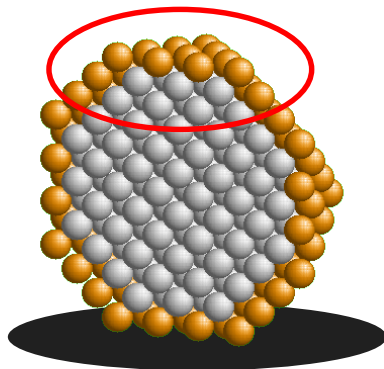
M. Tada, et al. *Angew. Chemie Int. Ed.* **46**, 4310 (2007).
 S. Nagamatsu et al. *J. Phys. Chem. C* **117**, 13094 (2013).
 K. Nagasawa et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 10075 (2014). など.

- ・最表面がdisorder層
- ・1.4 V でsubsurfaceまで酸素原子が侵入



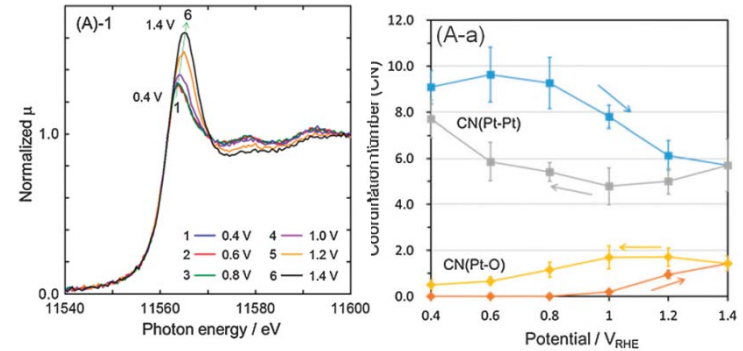
in situ XPS測定の結果から

最表層にPtOやPt-OHの価数が変化したPt原子
 二層目は反応していない金属的Pt原子



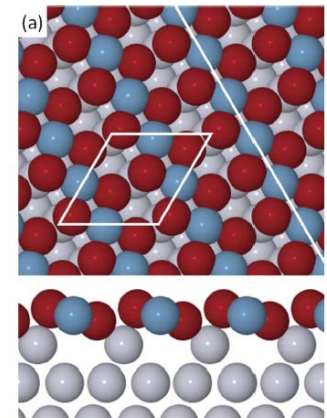
最表層にバックルした酸化層が形成

Pt L-edge



参考.

Pt(111)上の初期酸化の第一原理計算



J. M. Hawkins et al.
Phys. Rev. B, **79**, 125434. (2009)

summary

- SPring-8 BL36XU(先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン)において
雰囲気型硬x線光電子分光装置を立ち上げた
- PEFC型測定セルを用いて燃料電池動作下での
Pt電極の *in situ* XPS測定に成功
- 高電位の印加によりPtナノ粒子の表面第一層のみが酸化

Y. Takagi et al., Appl. Phys. Lett., 105, 131602 (2014).

共同研究者



・分子科学研究所

横山 利彦 教授
上村 洋平 助教
王恒 博士(現 鄭州輕工業学院)
中村 高広 博士
Yu Liwei博士



・電気通信大学

岩澤 康裕 教授
宇留賀 朋哉特任教授
関澤 央輝 特任助教
坂田 智祐 特任助教



・名古屋大学

唯 美津木 教授
石黒 志 博士(現 理研)

謝辞



本研究は NEDO 「**固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発**」プロジェクトの研究開発テーマ「**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析**」の一環として行われました。