

(5) ポスター発表

雰囲気制御硬 X 線光電子分光による固液界面観測

P67

Observation of Solid-Liquid Interfaces with Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

横山利彦 yokoyama@ims.ac.jp
分子科学研究所

X 線光電子分光法は、電子の運動エネルギーを高精度で計測する必要があるため、従来は高真空中での測定が必須であったが、近年、電子分光器やシンクロトロン放射 X 線源の飛躍的發展の恩恵を受け、気体雰囲気下での計測が可能となってきた。特に硬 X 線を用いると、光電子の運動エネルギー・平均自由行程が大きくなり、そのため軟 X 線に比べてさらに高い圧力下での計測が可能となる。我々の研究グループでも、NEDO 固体高分子形燃料電池技術開発プロジェクトにおいて、燃料電池電極の劣化被毒機構解明等を主たる目的として、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、完全大気圧硬 X 線光電子分光システムを導入し研究を推進している。ここでは、その現況報告といくつかの成果を紹介する。

SPring-8 BL36XU の放射光源は真空封止型アンジュレータで、2組のチャネルカット4結晶分光器で単色化され、6, 8, 10 keV の X 線が選択できる(ビーム径 20 μm)。電子分光器は VG SCIENTA (現 SCIENTA OMICRON) の R4000 Hipp-2 (Windowless 差動排気システム) で、分光器先端コーン部の電子取込アパーチャー径を 300 μm としたときの計測可能最大圧は 3000 Pa が元仕様であった。完全大気圧下(100,000 Pa)での計測が可能なアパーチャー径は 30 μm であり、これをナノ加工技術等で作成した。試料と電子分光器先端の距離は 60 μm 程度が適当(遠いと光電子信号減衰が大きく、近過ぎると試料表面の圧力が低下してしまう)である。試料位置制御機構も μm レベルで再現できるものとした。これらの改良の結果、2017 年に世界で初めて完全大気圧下での光電子分光実験に成功した(図1参照)[1,2]。

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、Pt ナノ粒子+導電性炭素電極と Nafion 固体高分子 Nafion (スルホン化ポリテトラフルオロエチレン)電解質から成る膜/電極接合体であり、一連の研究では稼働状態にある PEFC の電極近傍の化学状態を計測している。固体電池といっても H⁺ 輸送の必要性から電池は湿潤状態にある。我々は、電解質の電位が通常のテスト等の電極を用いた測定では計測できず、光電子分光により簡便に測定できることに注目し、電解質と電極間に生じる電気二重層電圧の実測に成功した。また、電解質と電極が異なる電位にあることを利用して、PEFC に対する被毒効果が大きい硫黄の化学状態を検討した。その結果、電解質として存在するスルホン基(-SO₃H, 6 価の硫黄)以外に、Pt 電極に吸着した-2 価の硫黄や電解質中に溶解した亜硫酸イオン(SO₃²⁻, 4 価の硫黄)などの存在が確認できた

(図2参照)[3]。光電子分光により、注目する化学種が電極に吸着しているのか、電解質中に溶解しているのかをはっきり区別することのできる方法を開発できたといえる。

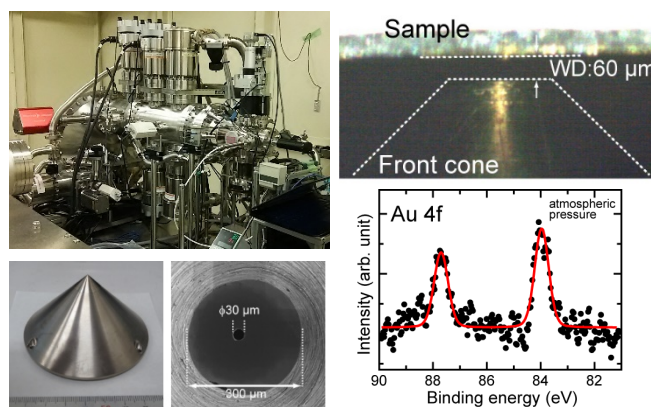


図1 (左上)SPring-8 BL36XU の大気圧硬 X 線光電子分光システム。(左下)電子分光器先端コーン部分写真と先端アパーチャー SEM 像。(右上)測定試料(Au 単結晶/mica)と先端コーン部分位置関係。X 線は右から斜入射で試料に照射される。(右下)大気 1 気圧下での Au 単結晶/mica の Au 4f 光電子スペクトル(X 線エネルギー 8 keV)。

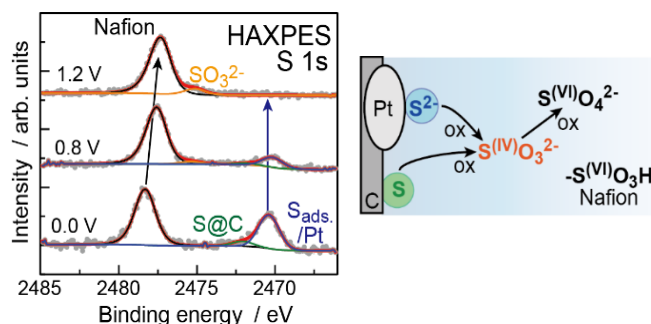


図2 (左)PEFC 正極の S 1s 光電子スペクトルの正負極間電圧依存性。正極を常に接地電位(0 V)としている。(右)PEFC 正極における硫黄化学種の化学状態変化。

[共著者(所属)]

高木康多・中村高大・Suwilai Chaveanghong・Yu Liwei (分子研)、宇留賀朋哉(JASRI)・唯未津木(名大)・岩澤康裕(電通大)

[関連プロジェクト]

NEDO 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業

[参考文献]

- [1] Y. Takagi et al. *Appl. Phys. Exp.* **10**, 076603 (2017).
- [2] Y. Takagi et al. *Acc. Chem. Res.* **51**, 719 (2018).
- [3] L. Yu et al. *J. Phys. Chem. C* **123**, 603 (2019).