

In situ/オペランド軟X線発光分光による触媒・電池材料の機能解析

東大物性研¹、東大放射光機構² 原田慈久^{1,2}、丹羽秀治^{1,2}、尾嶋正治²

固体高分子形燃料電池(Polymer electrolyte fuel cell: PEFC)は、エネルギー変換効率が高く、高出力低温作動が可能なことから、燃料電池自動車や定置型発電システムへの応用が期待されている。PEFCの酸素還元に必要な正極触媒としては白金系触媒が用いられているが、希少で高価な白金の代替として炭素に軽元素や遷移金属を添加した炭素系材料が有望視され[1,2]、国内外で激しい開発競争が行われている。この炭素系材料が高い酸素還元活性を示すメカニズムについては諸説あり、軽元素のみからなる4電子還元活性サイトの存在や、遷移金属-軽元素複合体を介した4電子還元サイト、あるいは2電子還元サイトの逐次反応などが提案されている。そこで我々は、種々の炭素系材料に対し元素選択性を活かした放射光分析を行ってきた。非白金系触媒で主役を担う軽元素や遷移金属は軟X線領域に内殻を持つため、元素ごとの情報を得るには特に軟X線分光が威力を発揮する。しかし軟X線は大気によって著しく吸収されるため、従来は触媒粉末を超高真空中に持ち込んで測定する方法しかなかった。一方、白金系触媒では電池として動作している環境下における触媒の化学状態分析が行われており、反応の各過程における触媒表面状態の分析などが行われている[3]。そこで我々は SPring-8 BL07LSU 東京大学放射光アウトステーション[4]において、大気圧のガス環境下、あるいは電池動作下において超高分解能軟X線吸収・発光分析が可能な In situ/オペランド分光システムを新たに開発した[5,6]。右図に、本システムを用いて行った鉄フタロシアニン(FePc)の In situ 共鳴軟X線発光分光スペクトルを示す。Fe 2p 内殻を共鳴励起することによって、Fe 3d 電子状態のエネルギー分布を反映したスペクトルが得られている。大気圧下の酸素を吸着させると Fe 3d 電子状態が大きく変化することから、鉄に酸素が吸着することがわかる。さらに種々の配置間相互作用を取り入れたクラスター計算[7]との比較により、酸素吸着に伴う軌道混成の増大や電荷移動量などを見積もることができる。同じ測定を炭素系燃料電池触媒にも適用することにより、鉄が触媒粉末とは異なる電子状態を取り、酸素還元活性に寄与する可能性が示された[6]。

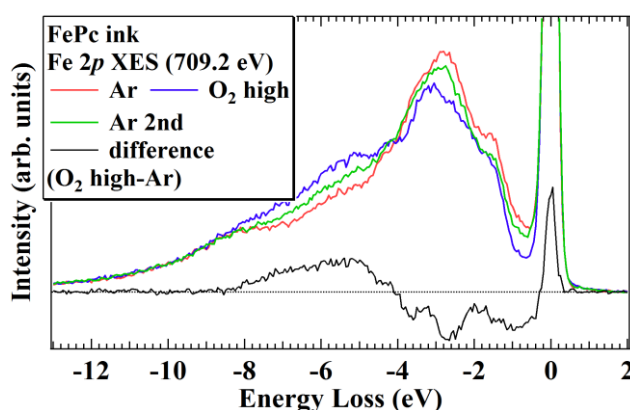


図 FePc の Fe 2p 軟 X 線共鳴発光分光スペクトル

移動量などを見積もることができる。同じ測定を炭素系燃料電池触媒にも適用することにより、鉄が触媒粉末とは異なる電子状態を取り、酸素還元活性に寄与する可能性が示された[6]。

講演では、産総研との共同研究により、同じシステムを改良してリチウムイオン電池電極材料の In situ/オペランド分析を行った結果についても紹介する。

文献

- [1] G. Liu *et al.*; Catal. Sci. Technol. **1**, 207 (2011).
- [2] F. Jaouen *et al.*; Energy Environ. Sci **4**, 114 (2011).
- [3] M. Tada *et al.*; Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 4310 (2007).
- [4] S. Yamamoto *et al.*; J. Synch. Rad. (2014). **21** [doi:10.1107/S1600577513034796]
- [5] Y. Harada *et al.*; Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2011).
- [6] H. Niwa *et al.*; Electrochem. Commun. **35**, 57 (2013).
- [7] Y. Nanba; private communication.