

研 究 報 告 書

「三相界面の化学組成と電子状態の解明」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：小笠原 寛人

1. 研究のねらい

電気分解による水素燃料の製造、燃料電池による水素燃料の利用などの電気化学反応で興味深いのは、生成物が三つの異なる相に脱離する、または、反応物が三つの異なる相から供給されることである。燃料電池の正極反応に注目すると、反応物である酸素、プロトン、電子はそれぞれ、気相、電解質相、触媒電極相から供給される。このため、触媒電極の活性点が気体の反応物(酸素または水素)に接し、同時にそこに電解質が接触していなければ反応が進行しないことになる。この触媒相、電解質相、気相からなる反応場は三相界面と呼ばれ、この研究はまさに固液界面と固気界面の化学との境界領域と言える。X線光電子分光は物質の電子状態、ある元素の結合状態を解明するための強力な手段である。三相界面での化学反応を調べ吸着化学種、電子状態の知見を得るために空気中の酸素分圧0.2気圧により近い条件で化学種の同定が行える光電子分光装置、分光電気化学セルの開発を中心として行った。

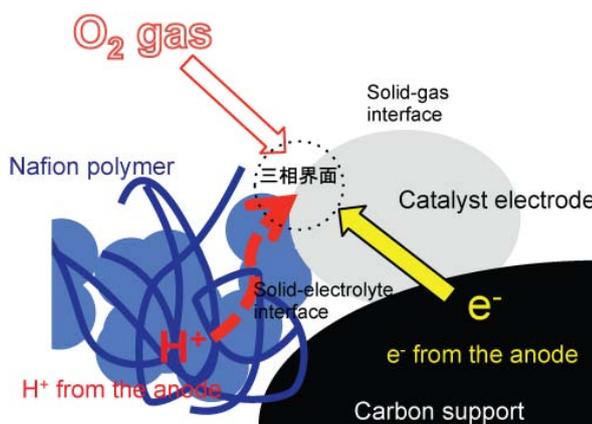


図1 三相界面(燃料電池膜・電極接合体、酸素極)の模式図

2. 研究成果

光電子分光法は光励起、電子検出の手法ゆえ通常は試料を真空中に置く必要がある。VGシエンタ社 SES-100 高分解能光電子分光器をもとに、試料室と電子レンズの間にオリフィスを置き、試料室から電子分光器への気体の流入を制限し、差動排気することで、試料の周辺に気体が存在する条件下で光電子スペクトルが測定できる装置を設計した(図2)。チャンパー内はミュメタルの磁気シールドにより、外部磁場がオリフィスを通じた光電子の電子分光器の入射スリットへの収束を妨げないようにした。試料と差動排気ステージの間のピンホール径を小さくすればより高い圧力下に試料を置くことができるが、ピンホールを小さくすると、光電子分光器に取り込まれる電子の量が減少する。このため、オリフィス径は試料上の放射光サイズと同程度が望ましい。本研究を遂行するスタンフォード放射光研究所の可変偏光アンジュレータービームライン(BL13-2)の試料位置での放射光サイズは 水平方向のビームサイズは60 μ 以下、垂直方向のビームサイズは4 μ 以下まで小さくできるので、小径のオリフィスを使用することを前提として、反応セル、差動排気ステージ、電子レンズ用の磁気シールドの設計を行った。差動排気ステージは5台のターボ分子ポンプ(500l/s x 1台、300l/s x 3台、80l/s x 1台)からなる。光電子の気体分子による散乱を抑えるために、入射ノズルはサンプルの近くに置かれる。しかし、近すぎるとサンプル近傍の気体圧力が低下するので、サンプル入射ノズル間の距離制御は重要であり、ピエゾ素子により制御される。図2に100 μ のオリフィスを用い酸素圧力5torr および10torr、励起光のエネルギー950eVでの白金(111)表面からの酸素1s光電子スペクトルを示す。538eV付近の二つのピ

一つは気相の酸素 1s 内殻励起状態に由来し、酸素分子の三重項基底状態でのスピン軌道相互作用ピーク分裂によって二つのピークが観測されている。一方、530 eV 付近の二つのピークは吸着酸素原子の 1s 内殻励起状態によるもので、ここでのピーク分裂は二つの酸素原子吸着構造を示している。超高真空中での実験では一種類の吸着酸素原子のみが観測されるので、数 torr から数十 torr 域では異なる吸着酸素原子が反応にかかわっていることを示している。気体酸素と吸着酸素の 1s 内殻励起状態のエネルギーが大きく異なるのは吸着種の内殻励起状態が下地金属からの電荷移動により遮蔽されるためである。

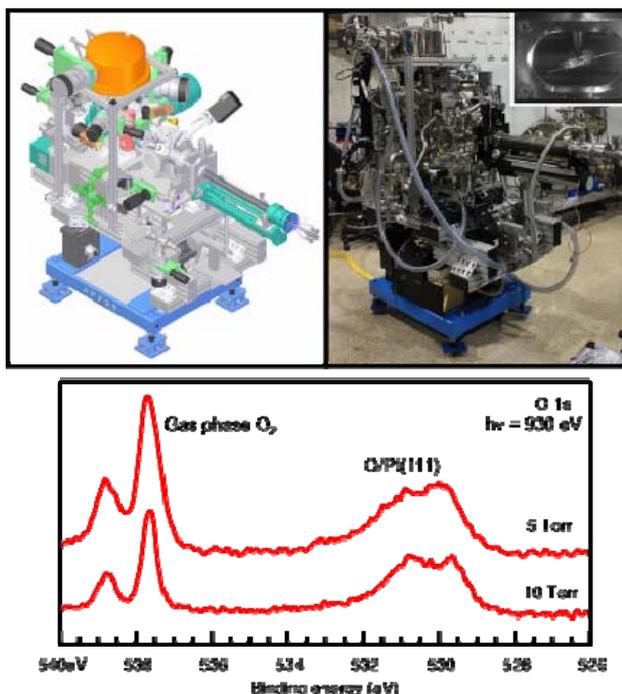


図2 光電子分光装置と酸素雰囲気下(酸素圧力 5torr と 10torr)で得られた酸化された白金(111)表面の酸素 1s 光電子スペクトル

オリフィス径は 100 μ 、白金の酸化によるピークの外に気体酸素からのピークもみられる。気体酸素からの信号強度はすれすれ

入射とすることにより抑えられている。電子の運動エネルギーを高くし、また、オリフィス径を小さくすることでより高い圧力での測定が可能である。50 μ 径のオリフィスを用いた測定では光電子運動エネルギー: 500eV、酸素圧力: 50torr で測定をすることができる。

固体高分子プロトン伝導膜(ナフィオン)を電解質とし、高分子膜の表裏に白金微粒子触媒を貼付けて電極(作用極と対極)とした燃料電池の MEA(膜・電極接合体)を模した電気化学セルを製作、分光測定を行った。このナフィオン膜・白金電極接合体の作用極表面は露出しているため、軟エックス線を電極表面に照射し、作用極から放出された光電子を光電子分光装置に取り込むことができる。燃料電池の酸素極反応、すなわち、酸素還元反応について開放回路電位で酸素(気相)、電極(固相)、プロトン伝導膜(電解質相)にある化学種からの光電子スペクトルが得られた。また、開放回路電位は仕事関数から見積もられた。

3. 今後の展開

本研究での成果をふまえ、ビームラインのさらなる高輝度化により、常圧動作可能な光電子分光装置の開発を目指す。電気化学分極化、すなわち、反応電流存在下での光電子測定の開発については現在取り組み中であり、本年5月および12月に予定されている放射光実験に向けて試験中である。また、半導体光触媒電極を試料として、光電気化学反応中のバンドアライメント変化を明らかにすることも考えている。

4. 自己評価

装置については常温の水の蒸気圧 25 torr よりも高い圧力、50 torr での光電子分光が可能であることを世界で初めて示した。この成果はこの10年間に世界各国の放射光施設で実用化された装置(1 torr から 10 torr で動作)を凌いでいる。目標とした大気圧での酸素分圧 150 torr には及ばなかったが、“pressure gap”を約 30 倍程度から 3 倍程度へと縮めることができたと言えよう。試料については、開放回路状態での電気化学電位、表面吸着種を光電子分光により明らかにできた。当初の目標期間での達成はならなかったが電気化学分極化で

の測定については平成23年度中の達成を目指している。

5. 研究総括の見解

気相、電解質相の共存下で触媒反応中の化学種を光電子分光法により同定するという挑戦的な研究課題提案である。大気中の酸素分圧に近い条件下での観測を目標に、作動排気系を組み込んだ電子分光器を作成した。一桁下ではあるが、10 Torr 下で触媒金属(白金)表面に吸着した酸素の状態分析が可能であることを示せたことは、高く評価できる。電気化学セル中の in-situ 観察など、今後期待が高まるところであるが、地道な研究が大事である。さきがけ研究期間終了後も、ここで開発した分析装置を使い、当初目標とした3相界面の反応解明が進むものと思われる。さらなる活躍に大いに期待するところである。