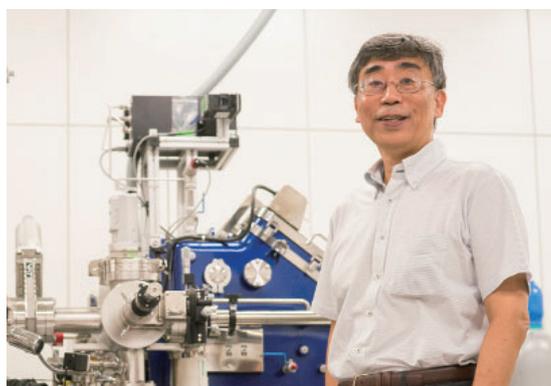


電解質の電位を測る： 気体存在下の光電子分光

横山 利彦 物質分子科学研究領域 教授

よこやま・としひこ

1960年、大阪府吹田市生まれ。東大卒。広島大、東大を経て2002年着任。2021年12月現在、研究主幹、機器センター長、総合研究大学院大学物理科学研究科構造分子科学専攻長、日本放射光学会会長。専門はシンクロトロン放射光を利用したX線吸収・光電子分光などの方法論開発。



2002年1月に分子研に着任以来、もうすぐ20年となりました。この年月は、生まれてから高校卒業まで、あるいは、修士に入学してから助教授を終えるまでの期間よりも長く、年齢とともに時間が経つのが早くなることをしみじみ実感しています。着任後の前半は、表面の磁性研究を展開し、当時の助教の中川剛志君（現・九大准教授）を中心に、分子研放射光施設のUVSORやレーザーを用いて、新しい磁気顕微鏡の発明など、数は少ないものの質の高い成果が挙げられたと思います。2011年度になって、ひょんなことから岩澤康裕先生が主導する固体高分子形燃料電池（以下PEFCと略）の放射光解析プロジェクトに仲間入りすることになりました。SPring-8にX線吸収分光を中心とした燃料電池専用のビームラインを建設し、PEFCの実用化で懸案の劣化被毒機構を詳細に解析するといった新エネルギー開発機構（NEDO）のプロジェクトでした。PEFCは、既にトヨタ・ミライやホンダ・クラリティで市販中ですが、1台当たり40 gもの白金が使われていて、一般大衆車の実用化には白金使用量を少なくとも1/10にする必要があり、高性能化と長寿命化の飛躍的開発が必須

の課題になっています。SPring-8のビームラインは、宇留賀朋哉さんや唯美津木さんらにより世界最先端X線吸収分光ステーションとしてでき上がりつつあり、X線吸収分光はこれ以上の設備を導入する必要がなさそうでした。そこで、当時急速に発展しつつあった硬X線光電子分光設備を設計・導入することとしました。本稿では、当時助教の高木康多君が中心となって行ってきた気体雰囲気下での硬X線光電子分光法の開発とそれを用いたPEFCの硫黄による劣化・被毒機構追跡、特に本稿では、タイトルにある通り、電解質の電位計測に焦点を当てて説明したいと思います。

21世紀に入って以降、SPring-8では世界に先駆けて硬X線光電子分光の開発が行われていました（硬X線は波長0.3 nm程度以下の高エネルギーX線）。光電子分光とは、試料にX線を照射し、光電効果により飛び出す光電子の運動エネルギーを精密に計測する方法であり、化学分野でも、試料中の各元素の化学状態を知るための有効な分析手法に挙げられています。硬X線を用いると、電子が運動エネルギーを失わずに進める距離（平均自由行程）が大きく、通常の軟X線（波長1 nm

程度以上の低エネルギーX線）を用いる場合と比べて、固体試料内部の電子も計測することができます。軟X線では表面近傍情報を得る手段であった光電子分光が、固体の内部の電子状態をより正しく知る手段として認識されるようになりました。一方、光電子分光は電子の運動エネルギーを精密に観測するため、通常高真空中で測定を行う必要があります。しかし、硬X線を用いると、気体中での平均自由行程も伸長するので、飛躍的に高い圧力下でも光電子分光測定ができるようになります。2012年当時、大気圧下光電子分光測定ができる装置は世界に存在せず、まずはこの装置の開発を進めました。

図1に導入した光電子分光器 Scienta Omicron R4000Hipp-2を示します。X線が照射されることにより試料から光電子が放出され、電子は半球型電子エネルギー分析器でその運動エネルギーが計測されます。試料は大気圧(10⁵ Pa)下にあり、分析器の真空度は10⁻⁵ Pa程度です。電子の飛行経路に窓はなく、たくさんのポンプで仕切りのない空間において100億倍もの圧力差を実現しています。電子分光器の先端は円錐状(front corn)になっていて、円錐の頂点に30 μmの

穴が開いています (図2)。この円錐と穴の作成は装置開発室と機器センターのマイクロ加工技術のおかげで仕上がりました。光電子スペクトルの測定は建設したSPring-8 BL36XUで行い、X線のエネルギーは7.94 keV (波長0.156 nm)、X線スポットは20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ に集光されています。試料と電子分光器先端の距離は図2(d)のように60 μm であり、X線のマイクロ集光が必須です。高輝度X線のマイクロ集光はSPring-8のおかげで初めて達成できたものです。図3に測定した金単結晶の光電子スペクトル(Au 4f)を示します。縦軸は観測した光電子強度、横軸は電子の結合エネルギーで、運動エネルギーから変換されるものです。圧力を1 Paから大気圧 10^5 Paまで上昇させると光電子強度が急激に減少しますが、 10^5 Paにおいても図3(a)の下段図や図3(c)でわかるようにきちんと光電子スペクトルが観測できています。このデータは世界初の完全大気圧下光電子スペクトルです。

なお、図3(b)は圧力と光電子強度の対数プロットですが、この直線性と直線の傾きから、測定中の圧力が正しく計測されていることが示せます。この傍証は、本当に大気圧下で測定できたことを示すために必要なデータでした。以上の、世界初の大気圧光電子分光観測についての詳細は、参考文献[1,2]を参照ください。

完成したこの光電子分光装置を用いて燃料電池の研究を進めたわけですが、一連の研究で私が最も注目したのは電解質電位の計測でした。電解質は、電池の正極と負極の間に位置し、負極で生成した陽イオンを正極に輸送する媒体です。PEFCの電解質はナフィオンと呼ばれるベンゼンスルホン酸基をたくさん含んだ固体高分子で、水も大量に含有されていて、負極で生じたプロトン正極に輸送します。電池の正極・負極・電解質はそれぞれ電位が異なり、正極と電解質の電位差が正極での電池反応を決定し、各電位は電池反応を理解する上で大変重要な変数です。しか

しながら、電極電位はテスターで簡単に測定できますが、電解質電位はそう簡単に測定できません。固体高分子と水からなる電解質ナフィオンはややわかりにくいので、イメージとして鉛蓄電池のような液体電解質(希硫酸)を思い浮かべましょう。電解質希硫酸にテスターを挿入して電位を測定しようとしても、テスターと電解質の界面に電気二重層が生成し、その結果大きな電位差も生まれ、電解質電位は全く計測できません。なお、電気二重層とは、電極側にたとえば正電荷の層、そのすぐ外側(電解質側)に逆の電荷(この場合負電荷)の層が並んだもので、大きな電位差を生み出します。

光電子分光では、テスター電極を試料に直接挿入する必要がなく、光電子の運動エネルギーを通して試料中の各化学種の電位を観測することが可能です。動作中の電池の光電子分光測定は気体存在下での計測が必須であるため実験が困難でしたが、今回開発した光電子分光装置を用いれば容易に電解質

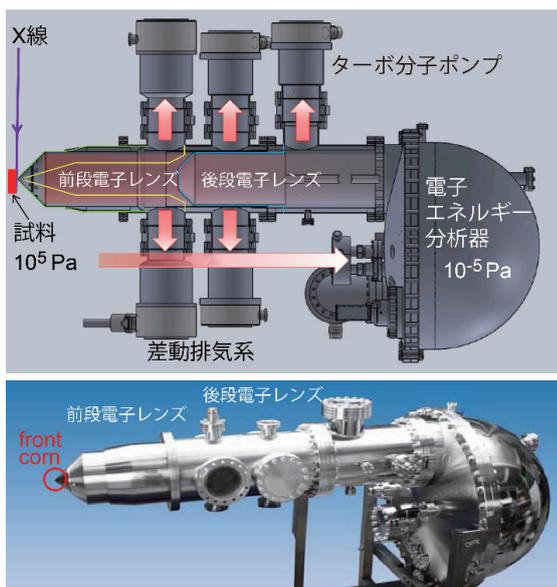


図1 気体雰囲気下光電子分光器Scienta Omicron Hipp-2。全長は1.5 mほど。たくさんのターボ分子ポンプの差動排気により、仕切り窓無しで試料 10^5 Pa、分析器 10^{-5} Paの圧力差を実現する。

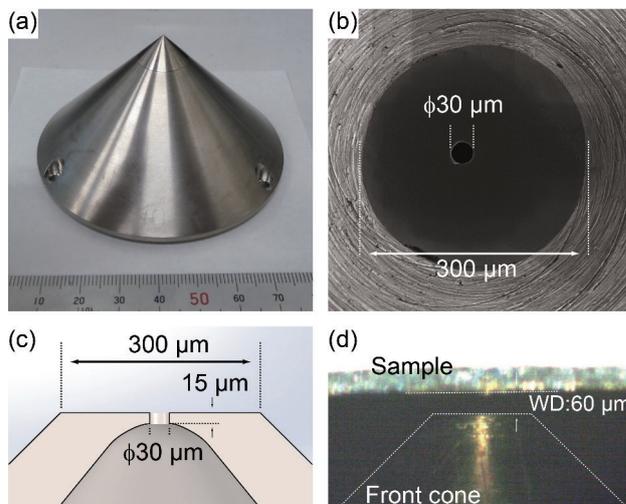


図2 光電子分光器先端front corn部。先端に電子の通る直径30 μm の穴が開いている。試料と分光器先端の距離はわずか60 μm であり、X線を20 μm まで就航して試料に照射している。

電位を測定することができます。図4にPEFC（電極は正負極ともPt/C、正極を接地）中の各元素の電位を示しました。横軸は電池の正負極間電位差で、燃料電池車と言うと、アクセルを踏むとこの電位差が小さくなり、ブレーキを踏むと電位差は大きくなるような変数です。白金Ptと炭素Cは正負電極、酸素Oは液体のH₂Oで電解質、フッ素Fもナフィオンで電解質にあります。見事に電解質電位が観測できたと言えます。たとえば、電位差1.2 Vのとき（図4(d)）、電解質電位は正負極電位の中間にあります（教科書によくあるポンチ絵が実測されました）が、0.2 Vのとき（図4(c)）は、電解質電位が正負極電位よりも高い電位に位置し、正負極とも同じ向きの電気二重層が形成されていることがわかります。

電解質電位がわかったことで興味深い新しい情報が得られました。図5は、電極としてPt/CまたはPt₃Co/Cを用い（ミライではPt₃Co/Cが使われています）、新品と劣化試験後のの硫黄被毒の様子を検討した結果です。図5(a)(b)はそれぞれ負極・正極のS 1s光電子スペクトルで、強いS⁶⁺はナフィオン sulfonate 基ですが、S²⁻、S⁰ピークは本来あるべきではない不純物に相当します。図5(c)～(f)に各硫黄化学種の電位を示しました（いずれも正極接地）。この図から、S²⁻は電極と同電位、すなわちS²⁻は電極Ptに吸着していることがわかり、正極で観測されたS⁴⁺は電解質と同電位、すなわち電解質に溶解した亜硫酸イオンSO₃²⁻であることがわかりました。これらの結果は、光電子分光法により各化学種の電位を計測することで、各化学種が電極に吸着しているか電解質に溶解しているかが極めて明かに判別できることを示しています。気体雰囲気

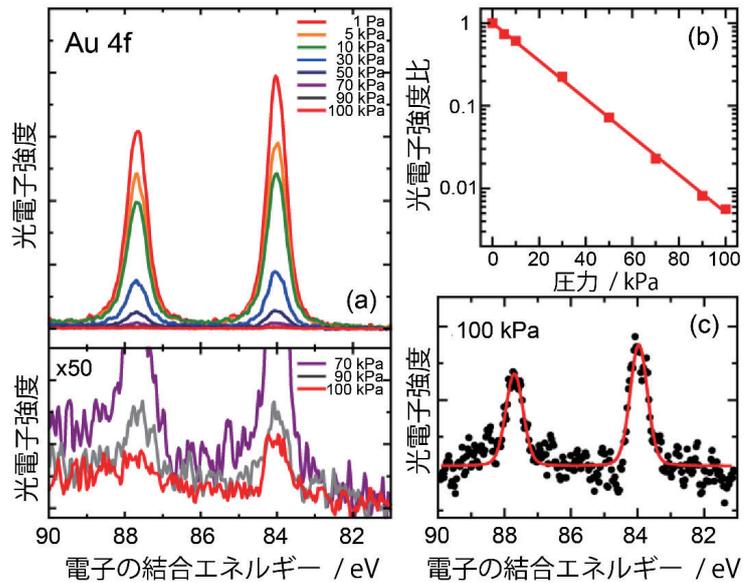


図3(a) 金単結晶Au(111)のAu 4f光電子スペクトルの圧力依存性（気体は空気）。X線エネルギーは7.94 keV。下段は50倍の拡大図。(b) 圧力と光電子強度の片対数プロット。直線性と傾きから圧力測定が正しいことが示される。(c) 別途測定した1気圧(10⁵ Pa)でのAu 4f光電子スペクトル。世界初の大気圧光電子スペクトルである。

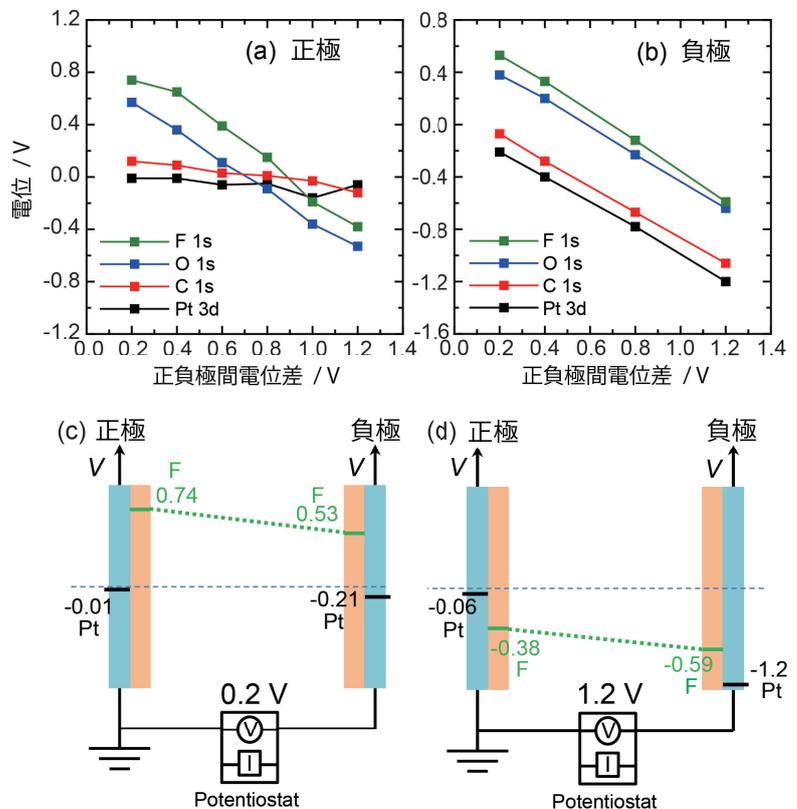


図4 (a,b) 動作中の固体高分子燃料電池における各元素の電位の正負極電位差依存性。Pt, Cは電極、O, Fは電解質。(a) 正極。(b) 負極。(c,d) 電極・電解質電位の概略図。正負極間電位差は(c)のとき0.2 V、(d)のとき1.2 V。

下の動作中の電池の光電子分光測定から得られる新たな情報源として燃料電池に限らず一般的に活用できる手法といえそうです。また、図5(a)での負極におけるPt/CとPt₃Co/C電極を比較すると、劣化試験後のPt/CのS²⁻吸着量は著しく大きく、Pt₃Co/Cではそれほどでないことが観測されており、Pt₃Co/Cの方が負極の硫黄被毒

に対して耐性が優れていることを示しています。以上の結果の詳細は参考文献[3-6]を参照ください。

本稿の一連の研究成果は、研究室の高木康多助教（現JASRI主幹研究員）、Heng Wang博士、中村高大博士、Yu Liwei博士、Suwilai Chaveanghong博士、電通大・岩澤康裕教授、JASRI・宇留賀朋哉博士、

名大・唯美津木教授らとの共同研究であり、研究費はNEDO燃料電池プロジェクトや歴代所長（茅幸二元所長、中村宏樹元所長、大峰巖前所長、川合真紀所長）にお世話になりました。また、分子研・装置開発室や機器センターの方々から装置製作にあたって支援を受けました。末筆ながら皆様に心より感謝申し上げます。

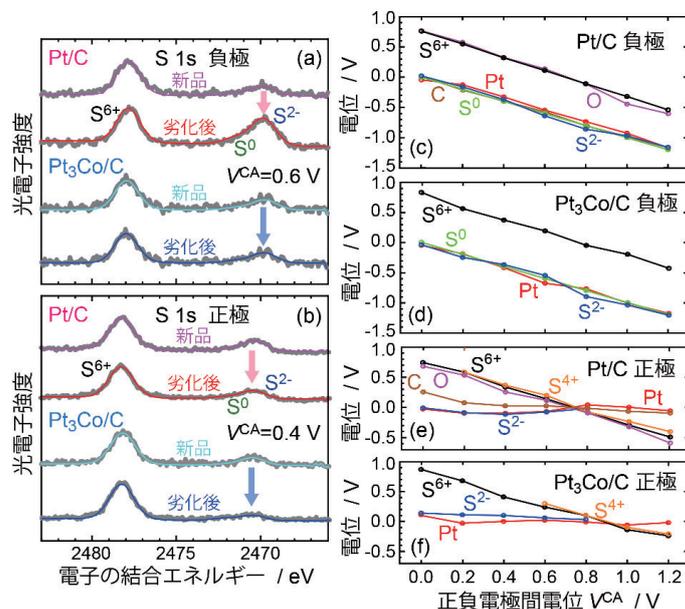


図5 (a,b) Pt/C, Pt₃Co/C正負極電極の劣化試験前後のS 1s光電子スペクトル。(a) 負極、正負間電極電位差0.6 V のとき、(b) 正極、正負間電極電位差0.4 V のとき。Pt/Cでは劣化後にS²⁻が強く、Pt₃Co/Cでは増加が顕著ではない。Pt₃Co/Cの方が硫黄被毒体制に優れているといえる。
(c-f) 動作中の固体高分子形燃料電池における各硫黄化学種の電位の正負間電極電位差依存性。(c) Pt/C負極、(d) Pt₃Co/C負極、(e) Pt/C正極、(f) Pt₃Co/C正極。S²⁻、S⁰は電極PtまたはCに吸着し、S⁴⁺はSO₃²⁻として電解質に溶解していることが明確にわかる。

参考文献

[1] Y. Takagi, T. Nakamura, L. Yu, S. Chaveanghong, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, and T. Yokoyama, *Appl. Phys. Exp.* **2017**, 10, 076603.
 [2] Y. Takagi, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 719-727.
 [3] 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.* **2017**, 19, 30798-30803.
 [4] L. Yu, Y. Takagi, T. Nakamura, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, S. Masaoka, and T. Yokoyama, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 603-611.
 [5] S. Chaveanghong, T. Nakamura, Y. Takagi, B. Cagnon, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, and T. Yokoyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23, 3866-3873.
 [6] T. Nakamura, Y. Takagi, S. Chaveanghong, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, and T. Yokoyama, *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 17520-17527.