

In situ 軟 X 線発光分光による酸素吸着前後の鉄フタロシアニンの 電子状態解析

Electronic states analysis of iron phthalocyanine by *in situ* soft X-ray emission spectroscopy

丹羽秀治^{1,2}・難波優輔³・朝倉大輔³・木内久雄⁴・宮脇淳^{1,2}・原田慈久^{1,2}・尾嶋正治²
(東大物性研¹・東大放射光機構²・産総研³・東大院工⁴)
(¹ISSP, Univ. of Tokyo, ²UT-SRRO, ³AIST, ⁴School of Eng., Univ. of Tokyo)
Hideharu Niwa^{1,2}, Yusuke Nanba⁴, Daisuke Asakura⁴, Hisao Kiuchi³, Jun Miyawaki^{1,2},
Yoshihisa Harada^{1,2}, Masaharu Oshima²

【緒言】

鉄フタロシアニン(FePc)と炭素材料を混合して熱処理した炭素系触媒は酸素還元反応(ORR)活性を示し、従来の白金に代替する固体高分子形燃料電池の正極触媒として期待されている[1]。炭素系触媒の ORR 活性点は未だ直接同定されていないが、前駆体である FePc 自体の電子配置も諸説あり、触媒活性の電子論的な理解は必ずしも実験的に裏付けられてはいない[2,3]。そこで、本研究では元素選択的に価電子帯電子状態を観測できる軟 X 線発光分光(SXES)を用いて、大気圧雰囲気下で ORR の第一反応である酸素吸着過程前後の FePc の測定を行い、理論計算と合わせて電子状態を詳細に調べた。

【実験手法】

In situ SXES 測定は、SPring-8 東京大学物質科学アウトステーションビームライン BL07LSU の超高分解能 SXES 装置[4]を用いて行った。図 1 に示すような固体薄膜試料の大気圧雰囲気下測定が可能な *in situ* セルを開発し、Nafion アイオノマーと混合した FePc インクを厚み 150 nm の Si₃N₄ 真空隔離膜の大気側にドロップキャスト法で塗布し、1 atm の Ar 及び O₂ 雰囲気下測定を行った。

【結果と考察】

Fe 2p 吸収端ピークに相当する約 709 eV の軟 X 線を照射し、その緩和で生じる軟 X 線を検出し Fe 3d 軌道間の電荷励起を観測した。Ar と O₂ 雰囲気下で測定した SXES のスペクトル形状は約 3 eV の dd 励起ピーク等に違いが生じ、O₂ 分子の化学吸着による Fe の電子状態変化を捉えることに成功した。また、電荷移動多重項計算[5]により基底状態の電子配置は Fe²⁺ の中間スピン³E_g であることが明らかになった。

参考文献

- [1] F. Jaouen *et al.*, Energy Environ. Sci **4**, 114 (2011).
- [2] P.S. Miedema *et al.*, J. Phys. Chem C **115**, 25422 (2011).
- [3] M.S. Liao *et al.*, J. Chem. Phys. **114**, 9780 (2001).
- [4] Y. Harada *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
- [5] Y. Nanba *et al.*, J. Phys. Chem. C **116**, 24896 (2012).

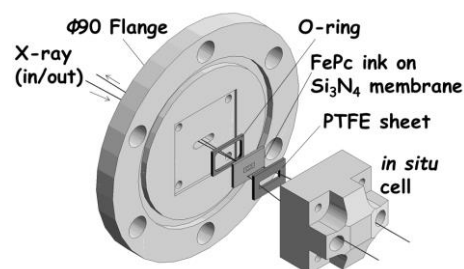


図 1. *In situ* セル測定システムの模式図.