

# 固体と液体の界面での原子の動きを解明!

環境負荷の低減やエネルギー問題の解決に向け、高効率な燃料電池や蓄電池の新技術が注目されている。開発には、電池内部の電気化学反応の深い理解が不可欠だ。このため、固体の電極や触媒と液体の電解質が触れ合う固液界面において、原子レベルでの構造変化を電池の動作状態に近い時間スケールで追跡することが求められる。産業技術総合研究所物質計測標準研究部門の白澤徹郎主任研究員は、新しいX線回折法の開発に挑み、固液界面の構造のわずかな変化を従来の約100分の1に当たる1秒以下の時間スケールで捉えることに成功した。

## 物質表面の化学反応をリアルタイムで観望したい

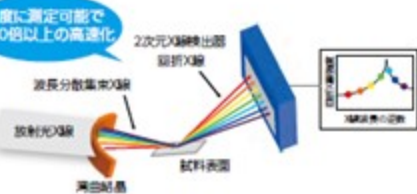
物質の構造を原子レベルで調べる方法として、X線回折がある。X線を入射角 $\theta$ で結晶に当てた時、X線の波長を $\lambda$ 、隣り合う原子面の間隔を $d$ とするとブラッグの法則の式「 $2d\sin\theta=n\lambda$ 」が成り立つ時に強く反射する。これは「回折」と呼ばれる現象だ。通常の実験室にあるX線装置は単一の波長しか使えない。そこで試料を動かしX線の入射角 $\theta$ を変えながら回折のピークを探し、いくつかのピーク位置の角度から対応する間隔 $d$ を求め、結晶構造を決定する。

しかし、化学反応が起こる表面構造のわずかな変化は、ピークとピークの間に現れる極めて弱い反射X線の中に潜んでいる。その強度は回折線のピーク強度の100万分の1以下と弱く、従来の方法で捉えることは困難だ。また、測定には数十秒かかるため入射角を変えて測定する間に化学反応が進んでしまうので、反応中の変化をリアルタイムで捉えることはできなかった。

白澤さんは、この難題に挑んだ。単一波長のX線ではなく、波長が連続的に分散している「白色X線」を用いれば、入射角度を変えずに、一度の照射で回折線の分布を同時に得られると考えたのだ(図1)。原理的にはごく短時間で測定が可能になり、反応が速く進む過程を知ることができると考えた。

## 「3種の神器」をどうやって手に入れるか

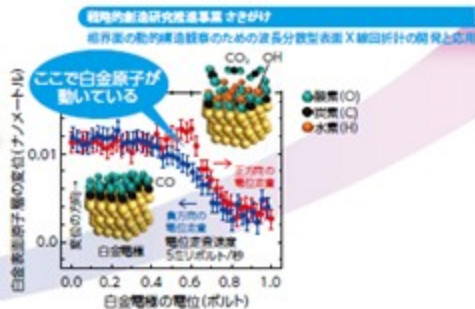
白澤さんによると、X線回折法には「3種の神器」が必要だという。「光源、光学系、検出器」の3つです。この3つがうまくそろって初めて、新しいX線回折法の開



■図1 単一の波長の線ではなく、いろいろな波長が混ざった「白色X線」を用いる。白色X線に照射すれば、プリズムに当たった可視光のように波長の異なるX線を異なる入射角で回折の1点に当てられる。

■図2

メタノール電池の電気化学反応の様子。右と左面の原子の位置の変化。右下隅で示される電流は、 $\text{CO}$ の吸着により電気分解が抑制され、回折により捉えられることが知られる。



で加速させ、多くの磁石を並べ「アンジュレーター」という装置にくぐらせて、電子を何箇所も迂回させながら放射光を生じさせる。放射光は一般に赤外線から可視光、紫外線、加えてX線までさまざまな電磁波を含むが、PF-ARでは、他の施設にはない薄らかな波長分布を持つ白色X線を取り出せる。これを光源とすることにした。

「一番ハードルが高かったのは検出器でした。表面のわずかな原子位置の変化を捉えるには、回折X線のピークの裾野部分を正確に測定しなければなりません。その強度はピーク強度の100万分の1しかありません」。家庭で使うカメラのレンズに強い光が入るとハレーションを起こすように、強いX線のごくわずかな変化を捉えられる検出器はまだなかった。

しかし幸運なことに、研究に着手した頃にピクセルアレー検出器(PILATUS)が開発されたので、X線を検出するCMOS半導体素子をいくつか縦横に並

べて画像として検出するという技術だ。世界最高性能の放射光を生み出せる理化学研究所の大型放射光施設「Spring-8」で使用して実験を積み、ハレーションを起こさなく測定できていた。白澤さんは、すぐにこれを使うことを決めた。

## 電極の表面の変化をリアルタイムで捉えた

この研究はささげけに採択され、専用の測定装置を作製できた。それまでのように実験のために装置を組み立てる必要がなくなり、使用時間が限られた放射光施設でも簡単に研究を進められた。そして、ついに2017年秋にゴール。従来の方法より100倍以上の高速化に成功し、1秒以下の短時間でデータ取得が可能になった。

重要な反応をリアルタイムに調べられるこの方法は、燃料電池電極の劣化過程や蓄電池の界面反応過程の追跡

への応用が期待されている。

白澤さんは、手始めに燃料電池の一種であるメタノール電池の電極表面付近の構造変化を調べた。この電池の燃焼として、反応の過程で一酸化炭素(CO)が白金の触媒電極を覆って反応を止めてしまう「CO被毒」がある。電極に正方向の電荷を流すとCOは剥がれ、反応が復活することは知られていたが、電極表面でどのような変化が起こっているかは分かっていなかった。

今回、構造のリアルタイムでの観測により、電位の変化に伴って表面原子の位置が変化することや、COが電極表面に吸着したときの剥がれやすくなる様子が明らかになった(図2)。この知見を用いばうさらなる課題が導かれるはずだ。液体を使わない全固体電池の研究開発への応用など、これから開発のブレイクスルーが生まれることが期待されている。

「ただし、この方法は物質の表面が平らなモデル材料にしか適用できません。電池の触媒などは、表面積を増やすために粒状の材料が使われるので、そういった材料も測定できるように実験手法を検討していきます」と、白澤さんは先を見つめる。将来は、物質の変化をさまざまな空間スケールや時間スケールで体系的に捉えられる計測技術を開発したいという。

物質表面で繰り返される原子の構造変化をより詳しく知る計測法を開発することで、物質世界に入る新しい扉が開かれようとしている。

## しほの てるる 白澤 徹郎

産業技術総合研究所  
物質計測標準研究部門 主任研究員  
表面科学、表面物理学を研究領域とし、X線回折をベースとした計測技術の開発に取り組む。結晶面の動的構造変化の観測を可能にし、材料開発に役立てたいと願う。13年よりささげけ研究員。  
(右)：触媒結晶の位置を示しながら観測の原理を示す図(図2)



触媒シリコン結晶

「この触媒結晶が好です」と白澤さん。PF-ARの強い放射光から得られる高分解能画像で、触媒結晶のシリコン原子の位置が、反応の過程でどのように変化しているかを捉えられた。触媒結晶の位置を示しながら観測の原理を示す図(図2)は全てを一度に捉えられる。