電極触媒反応をオペランド軟 X 線光電子分光で観る

小笠原 寛 人*

SLAC 国立加速器研究所 2575 Sand Hill Road, Menlo Park, CA 94025, USA

(2018 年 9 月 1 日受付；2018 年 10 月 25 日掲載決定)

Operando Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy of Electrocatalytic Reactions

Hirohito OGASAWARA*

SLAC National Accelerator Laboratory, 2575 Sand Hill Road, Menlo Park, CA 94025, USA

(Received September 1, 2018 ; Accepted October 25, 2018)

Development of efficient fuel cell and electrochemical cell devices to retrieve energy in a renewable manner lies in the molecular level understanding of the catalytic chemical transformation processes at surfaces and interfaces. This article demonstrates the use of operando soft x-ray photoelectron spectroscopy to correlate the chemical state of electrode and the electrochemical performance of electrochemical devices. Examples are shown for oxygen reduction reaction on the Pt cathode catalyst in proton exchange membrane fuel cells, and oxygen evolution on the IrO_2 anode in water electrolyzer.

KEYWORDS : electrocatalysis, ORR, OER, operando spectroscopy, soft x-ray

1. は じ め に

燃料電池は、空気と燃料（水素やアルコールなど）の電気化学反応を利用して、化学エネルギーから電気エネルギーに変換するデバイスです。特に、室温付近でも動作する高分子電解質型燃料電池は小型化、軽量化が容易なため、自動車や携帯機器の駆動電源として期待されています。高分子電解質型燃料電池では燃料と空気を、高分子電解質で隔てられた電極（負極と正極）に供給します。現在、燃料電池の反応を促す触媒として高価な白金が使われ、特に正極で起こる酸素還元反応では大量に必要です。そのため、この電気触媒反応の高効率化が普及の鍵を握っていると言われています。

水素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、触媒相から供給される。このような電気化学デバイスによる電気化学反応を利用した化学エネルギーと電気エネルギーの変換で興味深いのは、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（Fig. 1）。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、固液界面と固気界面での複数の素反応が絡みあって化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換がなされる。

Fig. 1. (color online). Schematic representation of triple phase boundary, where three phases (here, gas, catalyst electrode and electrolyte) come together simultaneously.

* E-mail : hirohito@slac.stanford.edu

本稿では軟 X 線光電子分光によるオペランド計測で、実際の使用環境にある電極触媒表面の直接観測することによって、表面の化学状態と電気化学デバイスの機能との相関を見いだせることを紹介する。

2. 軟 X 線光電子分光と電気化学セル

2.1 軟 X 線光電子分光

X 線が試料に照射されると試料を構成している原子が励起される。このとき、原子の原子核に結合している電子、内殻電子、の結合エネルギーが入射 X 線のエネルギーよりも小さければその電子は原子から放出される。この光電効果で試料から放出された電子は光電子と呼ばれ、光電効果を利用した表面分析が X 線光電子分光法である。光電子の結合エネルギーは元素によって固有なので元素分析ができ、また、その元素の酸化数、化学結合の種類などが微妙な結合エネルギーのシフトに反映しているため、化学状態を調べることができる。特に、波長の長い軟 X 線は、試料中の電子と強く相互作用するので、電子状態や化学状態に関する分析情報を高い感度で得られる。とくに、近年の放射光施設利用の一般化に伴い、高エネルギー分解能の軟 X 線光電子分光による化学状態の分析利用が拡大した。また、非弾性散乱の影響を受けずに脱出してきた光電子のピークを解析するので、試料の表面のごく近傍、数 nm 程度の情報が得られる。軟 X 線光電子分光法は高い表面感度で化学状態を調べることができるが、試料から放出された光電子の気相分子による散乱を抑えるために光電子のエネルギー分析に真空環境を必要とする。

軟 X 線光電子分光法によるオペランド計測の普及には 2000 年代初期の米国 Advanced Light Source 放射光施設での先駆的な研究¹⁻³⁾がカギとなり、軟 X 線光電子分光法によるオペランド計測から得られる情報の有用性が広く認められることとなった。差動排気機構の最適化により、電子光学系と試料周辺に大きな圧力差を導入することによりオペランド計測を可能にした環境制御型光電子分光法装置は市販化され、現在では放射光施設のみならず大学、研究所での共同利用装置として普及しつつある⁴⁻¹²⁾。

本研究が行われた SLAC 国立加速器研究 Stanford Synchrotron Radiation Lightsource 放射光施設の変調偏光アンジュレータビームラインに設置された環境制御型光電子分光装置を用いた。この装置では、試料室と電子レンズの間にオリフィスを置き、オリフィスを介して光電子を捕集することで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、試料室に気体を満たす (Fig. 2)¹³⁾。試料と差動排気ステージの間のオリフ

Fig. 2. (color online). A schematic of the ambient pressure XPS spectrometer at Stanford Synchrotron Radiation Light-source.

イス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、オリフィス径を小さくすると、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、50 μm 、とした。光電子の気体分子による散乱を抑えるために、サンプル-入射ノズル間の距離は短い方が望ましい。しかし、短かすぎるとオリフィスによる排気効果によってサンプル-オリフィス間の圧力が低下するので、サンプル-入射ノズル間の距離はオリフィス径の 5 倍前後にして実験を行なっている。

2.2 電気化学セル¹³⁻¹⁶⁾

電気化学的界面における燃料電池触媒のオペランド計測では、触媒電極相と電解質相の界面にアクセスし、触媒電極から放出される光電子をプローブすることが重要である。本研究では固体電解質と薄層型電気化学セルを用いて、電解質相による光電子の散乱を抑えた。

電気化学セルは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塗布して電極 (作用極と対極) とした燃料電池の MEA (膜・電極接合体) を模したものである (Fig. 3)。触媒電極が塗布されたナフィオン膜はポリエーテルエーテルケトン (PEEK) ブロックに保持される。作用触媒電極はオペランド計測の対象となる試料表面であり、電子レンズの開口部の直前に配置される。この作用触媒電極表面は試料室に露出しているので、試料室の湿度を調整してナフィオン膜を湿潤状態に保ち、プロトン伝導膜として機能させる。また、軟エックス線を電極表面に照射し、作用触媒電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。さらに、反応中に触媒電極か

Fig. 3. (color online). (a) Schematic representation of the electrochemical cell. Working and counter electrodes are separated by a Nafion membrane. X-ray beam approaches to the sample at a grazing incidence and the measurements are performed at normal emission geometry. (b) Drawing of a side view of the prototype electrochemical cell made of PEEK. Titanium plate secures Nafion membrane and small compartment houses counter electrode side. (c) A photograph of EC cell in the XPS measurement chamber differentially pumped XPS system.

ら発生する気泡による分光測定と電気化学制御の妨害を防ぐことができる。ブロック内に収まる対触媒電極は試料室から隔離されている。異なる反応ガスを作用触媒電極と対触媒電極で導入して燃料電池として動作させ、化学反応により発生した起電力による反応電流が流れている状態でのオペランド軟 X 線光電子分光測定を可能にする。また、作用触媒電極と対触媒電極を外部電源と接続することで、電気分解セルとして動作させることもできる。オペランド軟 X 線光電子分光測定で外部より印加した分極電圧による反応電流の変化と触媒電極の化学状態の変化を結びつけることができるのである。

3. オペランド軟 X 線光電子分光測定

3.1 酸素還元反応¹⁵⁾

燃料電池自動車の実用化と普及に向けて、酸素と水素の化学反応で電力を生成するポリマー電解質膜燃料電池 (PEMFC) の高効率化が注目されています。酸素分子とプロトンから水を生成する酸素極での酸素還元反応 (ORR) は燃料電池全体反応の律速段階で、速やかに ORR を進行させるために高価な白金を電極触媒として使用しています。白金触媒表面上の ORR は、吸着 OH を中間体として進行すると考えられているが、吸着 OH を実験で直接に確認するのは困難であった。ORR 中の電極触媒表面のオペランド計測で電極触媒上の吸着種を調べれば、ORR の中間体を解明することができる。

軟 X 線光電子分光と電気化学セルを用いて、ORR 中の白金触媒電極を調べた。作用触媒電極に酸素ガスを対触媒電極に水素ガスを導入し、電気化学セルを燃料電池

として動作させる。作用触媒電極-対触媒電極の起電力、ORR 反応電流などの電気化学的パラメータとともに、作用触媒電極である白金触媒に吸着した酸素種を酸素 1s 領域の軟 X 線光電子スペクトルで観測した。

Fig. 4 は、酸素雰囲気中で ORR 電流が発生中に測定された白金触媒電極からの酸素 1s 軟 X 線光電子スペクトルである。試料室の酸素の分圧を調整することにより、作用触媒電極-対触媒電極の起電力、ORR 反応電流は変化する。作用触媒電極-対触媒電極に発生した起電力と酸素 1s 軟 X 線光電子スペクトルを同時に測定し、相互に関連づけることで、白金触媒電極表面および近傍の酸素種の化学変化と起電力の関係を洗い出すことを検討する。

Fig. 4 に非オペランド条件で、白金表面に調製した様々な吸着酸素種 (H_2O 吸着種: H_2O_{ad} , OH-共吸着種: OH- H_2O , OH-O 共吸着種: OH-O) モデル表面の酸素 1s 軟 X 線光電子スペクトルを示す。ここで、表面 H_2O 吸着種では隣接する吸着水分子が水素結合によって結びついている。さらに、 H_2O -OH 共吸着種では吸着水分子は隣接する吸着 OH と水素結合している (水和 OH: hydrated OH)。一方、OH-O 共吸着種では OH と吸着分子間の水素結合はない (非水和 OH: non-hydrated OH)。

この結果と Fig. 4 のオペランド測定の結果を比較すると、低い起電力 (0.1 V および 0.5 V) では触媒表面は H_2O 吸着種と OH- H_2O 共吸着種で被覆されていると解釈され、ORR 反応の中間体は従来考えられていた通り、白金触媒に吸着した OH であることが確かめられました。一方、高電位 (0.75 V および 0.9 V) では、531 eV 結合エネルギー付近に新たなピークが現れ、モデル表面との比較から非水和 OH が触媒表面に吸着していることで説明される。この結果は、白金触媒のみに結合した非水和 OH と、白金触媒と水分子の両方に結合した水和 OH の 2 種類が酸素還元反応中に共存しており、とくに、高起電力を得る反応条件では、より多くの非水和水酸基が白金に結合していることを示す。また、電子状態の計算により、高活性な非水和水酸基経由の酸素還元反応経路と低活性な水和水酸基経由の経路の 2 つの経路があることを発見しました。つまり、非水和水酸基経由の酸素還元反応経路が起電力、出力の向上の鍵となることがオペランド測定によって明らかにされたのです。

水は ORR のためにプロトンの中継する媒体であるため、高い湿度は触媒への質量拡散を高めることによって ORR 反応速度を高める。しかしながら、ORR の反応中間体を水和して、起電力の低下をもたらすという二重の役割を果たす。このことから、正極での酸化還元反応を

Fig. 4. (color online). O 1s XPS spectra of a fuel cell Pt cathode under ORR conditions. Dots and solid lines correspond to experimental results and smoothened curves (first-order binomial), respectively. Dotted lines in the 528–536 eV spectral region correspond to the binding energies of these O 1s XPS reference spectra of oxygenated surface species on Pt(111) in vacuum show in red curves¹⁷⁾: co-adsorbed OH and H₂O (OH–H₂O); co-adsorbed OH and O (OH–O). The co-adsorbed OH–H₂O layer, in which both OH and H₂O are hydrogen-bonded to each other, yields O 1s features at 531.6 and 530.1 eV arising from adsorbed water (H₂O–OH) and OH (H₂O–OH), respectively. The co-adsorbed OH–O layer, in contrast, gives rise to an OH feature at 531 eV (OH–O) and a second feature at 529.9 eV that is assigned to O on Pt(111) (OH–O); that the BE of OH is 0.9 eV higher in OH–O (non-hydrated OH) than in H₂O–OH (hydrated OH) is attributed to the absence of hydrogen-bonding in the former phase.

効率よく進めるためには、多からず少なからずの量の水分子が必要であることを示唆しており、触媒近傍の湿度管理の重要性を示唆している。

3.2 酸素発生反応¹⁶⁾

燃料電池車向け水素を製造できる水の電気分解反応では、酸素発生反応 (OER) の起こる陽極での過電圧が大きく、エネルギー損失の要因となっている。多くの材料の中でも、酸化イリジウム、IrO₂、は酸溶液中で高い安定性を示し、また低い活性化過電圧すなわち高い触媒反応性を示す興味深い材料である^{18~20)}。軟 X 線光電子分光と電気化学セルを用いて、OER 中の酸化イリジウムの化学状態変化をオペランド測定で調べた。

Fig. 5 は、開回路電位 (OCV) および 1.75 V の分極電圧を外部から印加した OER 中 (*operando*) の酸化イリジウム触媒の酸素 1s とイリジウム 4f 軟 X 線光電子スペクトルを示す。534.3 eV 結合エネルギーに観測されている強いピークは、酸化イリジウム触媒の近傍の液体および気体の水に対応する。真空中で得た酸素 1s 光電子スペクトルには、二価の酸素種、酸化物イオン、に相当するピークのみが見られる。加湿条件、OCV での測定結果には 533.2 eV にも光電子スペクトルピークが現れ、これは水分子との化学反応で酸化物イオンが二つの一価

の酸素種、水酸化物イオン、に変換されたことを示し、加湿条件では酸化イリジウム触媒の表面は水酸化物イオンで覆われていることが分かる。一方、イリジウム 4f 軟 X 線光電子スペクトルの化学シフトを調べることでイリジウム原子の酸化数変化を知ることができる。OCV では原子価+4 に対応する光電子ピークのみが観測されるが、OER 反応中では光電子スペクトルに変化が見られた。Fig. 5 に示した OER 中と OCV での差スペクトルを見ると、観測されたスペクトル変化は一部のイリジウムの酸化数が原子価+4 から原子価+5 になったことで説明される。

さらに、Fig. 5 では 390 eV と 760 eV の軟 X 線で測定されたイリジウム 4f 軟 X 線光電子スペクトルを比較している。放射光施設での軟 X 線光電子分光法では、軟 X 線の波長を容易に変えることができるので、光電子の運動エネルギーに依存した測定が可能である。運動エネルギーによる光電子の脱出深さの違いを利用して、表面およびバルクの寄与を知ることができる。これは検出深さで、2.1 nm と 3.3 nm に相当する。OER 電位と Open circuit 電位での差スペクトルに見られる原子価+5 のイリジウムのピークは光電子の脱出深さの浅い 390 eV の測定結果で顕著に見られるので、OER 中での酸化数へ

Fig. 5. (color online). O1s XPS spectra of iridium oxide nanoparticles collected with an incident photon energy of 760 eV measured under vacuum and under 10 Torr water pressure at open circuit voltage (OCV) and during oxygen evolution reaction (*operando*). The filled regions represent water, hydroxide, and oxide components, respectively. OCV Ir 4f XPS and *operando* Ir 4f XPS during the oxygen evolution reaction collected with an incident photon energy of 390 eV (top) and 760 eV (bottom), respectively. The black lines above correspond to the difference spectrum. The pairs of solid lines indicate the energy positions of Ir 4f_{5/2} and 4f_{7/2} in +4 and +5 oxidation states, respectively.

の変化は、表面近傍のイリジウムに特有である、OERの活性点であると推定される。言い換えれば、分極電圧の印加はイリジウムを原子価+4から原子価+5に酸化してOERの活性点とする役割を果たしている。

4. ま と め

ここでは、軟X線光電子分光法を用いたオペランド測定から得られる情報で、電極触媒表面の化学状態と電気化学触媒の機能を関連づけて理解できることを紹介した。電気化学白金触媒でのORR、酸素還元反応、ではOH中間体の触媒表面での水和が、酸素還元反応経路と反応の効率を分子レベルで決定する因子となっていることを明らかにしました。また、二酸化イリジウム触媒でのOER、酸素発生反応では、反応中の触媒表面が水酸化物イオンで覆われていること、オペランド深さ分析測定から表面近傍原子が価数変化により活性点として機能することが分かりました。

謝 辞

本研究の一部は、JST さきがけ「界面の構造と制御」による支援を受けて行われました。

文 献

- 1) D.F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C.S. Fadley, Z. Hussain and M. Salmeron : *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3872 (2002).
- 2) M. Salmeron and R. Schlögl : *Surf. Sci. Rep.* **63**, 169 (2008).
- 3) H. Bluhm : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **177**, 71 (2010).
- 4) E.J. Crumlin, H. Bluhm and Z. Liu : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **190**, 84 (2013).
- 5) D. Starr, Z. Liu, M. Hävecker, A. Knop-Gericke and H. Bluhm : *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5833 (2013).
- 6) X. Liu, W. Yang and Z. Liu : *Adv. Mater.* **26**, 7710 (2014).
- 7) K.A. Stoerzinger, W.T. Hong, E.J. Crumlin, H. Bluhm and Y. Shao-Horn : *Acc. Chem. Res.* **48**, 2976 (2015).
- 8) E.J. Crumlin, Z. Liu, H. Bluhm, W. Yang, J. Guo and Z. Hussain : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **200**, 264 (2015).
- 9) D.M. Itkis, J.J. Velasco-Velez, A. Knop-Gericke, A. Vyalikh, M.V. Avdeev and L.V. Yashina : *ChemElectroChem* **2**, 1427 (2015).
- 10) J. Dou, Z. Sun, A.A. Opalade, N. Wang, W. Fu and F.F. Tao : *Chem. Soc. Rev.* **46**, 2001 (2017).
- 11) A. Chakrabarti, M.E. Ford, D. Gregory, R. Hu, C.J. Keturakis, S. Lwin, Y. Tang, Z. Yang, M. Zhu and M.A. Banares : *Catal. Today* **283**, 27 (2017).
- 12) C. Arble, M. Jia and J.T. Newberg : *Surf. Sci. Rep.* **73**,

- 37 (2018).
- 13) S. Kaya, H. Ogasawara, L.-Å. Näslund, J.-O. Forsell, H.S. Casalongue, D.J. Miller and A. Nilsson : [Catal. Today](#) **205**, 101 (2013).
- 14) H. Ogasawara, S. Kaya and A. Nilsson : [Top. Catal.](#) **59**, 439 (2016).
- 15) H.S. Casalongue, S. Kaya, V. Viswanathan, D.J. Miller, D. Friebe, H.A. Hansen, J.K. Nørskov, A. Nilsson and H. Ogasawara : [Nat. Commun.](#) **4**, 2817 (2013).
- 16) H.G.S. Casalongue, M.L. Ng, S. Kaya, D. Friebe, H. Ogasawara and A. Nilsson : [Angew. Chem.](#) **126**, 7297 (2014).
- 17) T. Schiros, L.-Å. Naslund, K. Andersson, J. Gyllenpalm, G.S. Karlberg, M. Odelius, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson and A. Nilsson : [J. Phys. Chem. C](#) **111**, 15003 (2007).
- 18) T. Pauporté, F. Andolfatto and R. Durand : [Electrochim. Acta](#) **45**, 431 (1999).
- 19) P. Steegstra and E. Ahlberg : [J. Electroanal. Chem.](#) **685**, 1 (2012).
- 20) M. Yagi, E. Tomita and T. Kuwabara : [J. Electroanal. Chem.](#) **579**, 83 (2005).