

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H04677

研究課題名(和文)液体を反応場とした動的オペランド硬X線光電子分光システムの開発

研究課題名(英文) Development of a dynamical operando hard x-ray photoelectron spectroscopic system for liquid reaction field

研究代表者

横山 利彦 (YOKOYAMA, TOSHIHIKO)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授

研究者番号：20200917

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,400,000円

研究成果の概要(和文)：物質材料評価で広く用いられるX線光電子分光(XPS)法は光電子の運動エネルギー計測の必要性から通常高真空下で測定されるが、近年の放射光源や計測機器の格段の進歩の恩恵から大気圧下でのXPS計測が可能になってきた。本研究では、動作中の触媒や電気化学セルのオペランド硬X線光電子分光、特に液体を含む系の計測手法の開発を行い、CO<sub>2</sub>還元のための不均一系CuZnAl触媒および電気化学セルの反応中の表面吸着生成物の同定等に成功した。実効的な測定条件は、試料温度 300℃、気体圧力 0.5気圧程度であり、世界最高性能機器の一つといえ、広く共用利用に供しており多くの研究者の方々の利用に期待したい。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の科学技術計測におけるデバイスやシステムの評価・解析では、動作中の状態をありのままオペランド観測することが強く期待されるようになった。光電子分光法は実験室でも物質・材料の化学状態解析等で広く活用されている計測手法であり、本研究で開発した電池等の液体状態を含む系でもオペランド硬X線光電子分光法はSPRING-8において共用機器に供されており、我が国の多くの研究者に活用していただける。本システムは、環境・エネルギー分野で必須の緊喫課題であるCO<sub>2</sub>還元、窒素固定化、蓄電池・燃料電池・電気分解、動作中半導体デバイスなど極めて広い物質・材料開発に極めて有効に機能しうる。

研究成果の概要(英文)：X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), which is widely used in materials characterization, is usually performed under high vacuum due to requirement of precise measurement of the photoelectron kinetic energy, but recent advances in synchrotron radiation sources and measurement instruments have made it possible to perform XPS measurements under atmospheric pressure. In this study, we have developed a measurement method for operando hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) of catalysts and electrochemical cells in operation, especially for systems containing liquids, and succeeded in identifying surface adsorption products during reactions on CO<sub>2</sub>-reducing heterogeneous CuZnAl catalysts and electrochemical cells. The practical measurement conditions are up to 300 °C sample temperature and 0.5 atm gas pressure, making it one of the highest performance instruments in the world.

研究分野：物理化学

キーワード：大気圧光電子分光 オペランド分光 界面 二酸化炭素 メタノール合成 電気化学的還元反応

## 1. 研究開始当初の背景

不均一触媒反応の理解のためには、触媒表面で起こるプロセス(吸着、拡散、反応、脱離など)の解明が不可欠であり、その知見を得るために実験、理論の両面からこれまで数多くの表面科学的研究がなされてきた。表面科学においては、表面への不純物の吸着をなるべく抑制するために超高真空中で実験が行われる。しかしながら本研究で測定対象とする液体試料は一般的に飽和蒸気圧が高いため、超高真空中で分光測定を行うことは不可能である。従って、液体相が関わる触媒反応のその場観測を行うためには、ある程度の気相圧力雰囲気下で分光測定を行うことが必須となる。

動作中の触媒化学状態の分光測定をおこなう「オペランド分光」は、近年様々な手法が開発されている。光電子分光を観測手法に用いた雰囲気制御型光電子分光法(Ambient-pressure XPS)を用いた研究では、主に低真空領域(1-1000 Pa)の固気界面のオペランド分光測定が行われており、すでに多数の研究報告例がある。光電子分光法は、触媒あるいは反応中間体の電子状態を元素選択的、定量的かつ高エネルギー分解能で測定可能なため、触媒反応の精密科学に適した手法である。液体試料の測定は Siegbahn らの先駆的な研究があり、近年でも各所で固液界面の光電子分光測定が実施されているが、液中反応における反応生成物の検出、定量評価を同時に実施する「オペランド光電子分光研究」は未だに行われていないのが実情である。そこで、本研究の目的の一つとして、液体が反応場として関与する化学反応をオペランド光電子分光可能な測定システムを構築する。

一般的に触媒反応には複数のプロセスが関わっており、各々のプロセスはそれぞれ異なる空間的および時間的スケールで進行する。通常の AP-XPS 測定では、気相による光電子の減衰が起こるため分単位でシグナルを取りためる必要がある。従って、これまで行われている AP-XPS 研究では分単位の測定が主であり、定常状態、平衡状態あるいは極めて遅い反応の時間発展など、極めて限られた反応条件しかその場観測できない。通常の AP-XPS 分光測定よりも早い時間領域で化学反応のダイナミクスを調べる手法としては、レーザー光を用いたポンププローブ光電子分光測定が挙げられる。しかしながら、研究対象は光触媒など光励起をトリガーとした反応系に限られる。また、一連の時間変化スペクトルを得るには長時間測定を続けることが必要となるが、一般的に化学反応条件下では試料の状態を一定に保つことが難しい。これら実験上の制約から、今日まで液体試料のみならず比較的測定が容易と思われる固気界面における反応でも、未だにオペランド条件下でのポンププローブ時間分解測定報告例は存在しない。本研究では、従来のポンププローブ手法とは異なるアプローチとして、液体の流れを利用した時間分解測定手法を提案し、主にマイクロ秒オーダーで反応の進行をリアルタイムで追跡するオペランド光電子分光測定システムを開発することを目指した。

## 2. 研究の目的

前述の学術的背景に基づいて、本研究では、液体を反応場とした化学反応を直接観測できる硬 X 線オペランド分光測定システムを開発することを目的とする。化学反応が起こる条件で固液界面あるいは気液界面を測定可能なシステムを構築する。熱的な反応のほか、電極界面における電気化学的な反応のオペランド分光測定も実施する。測定システムが完成した後、典型例として、二酸化炭素の電気化学還元反応などの液相が関与する反応系に本手法を適用し、その反応機構の学理を構築する。

## 3. 研究の方法

雰囲気制御型光電子分光法を用いて、固気界面あるいは固液界面で起こる化学反応のオペランド分光測定を行い、その反応機構の解明を目指す。雰囲気下における光電子分光測定では、シグナルがけた違いに減衰するため、高輝度の X 線を用いる必要がある。更には、界面の測定にはある程度の試料深さまで電子状態を観測できなければならないため、光電子脱出長の大きい硬 X 線を用いるのが望ましい。したがって、X 線源としては、高輝度かつ集光されたシンクロトロン放射光の利用が必須である。放射光施設 SPring-8 硬 X 線ビームライン BL36XU および BL46XU において硬 X 線雰囲気制御型光電子分光装置を用いて、液中反応のオペランド分光測定に展開して、固液界面あるいは気液界面における化学反応の詳細な理解を目指す。既に設置済みの差動排気型分光器を用い、液相反応のオペランド分光を実施する。

## 4. 研究成果

本研究ではまず、実触媒を用いた固気界面におけるメタノール合成のオペランド分光測定を実施した。図 1 に水素処理前(As-received)および水素処理後(Reduced)の触媒の AP-HXPES スペクトルを示す。触媒中の酸化亜鉛は、水素処理により吸着種由来のピーク(ZnO(ad))が減少して、新たに 1021.6 eV に金属 Zn ピークが現れた。これは銅粒子に亜鉛が拡散し、銅中に固溶した Zn が存在していることを示す。合金組成を定量的に見積もったところ Cu<sub>97</sub>Zn<sub>3</sub> となり、この反応条件ではあまり合金化が進まないことが明らかとなった。一方、Cu

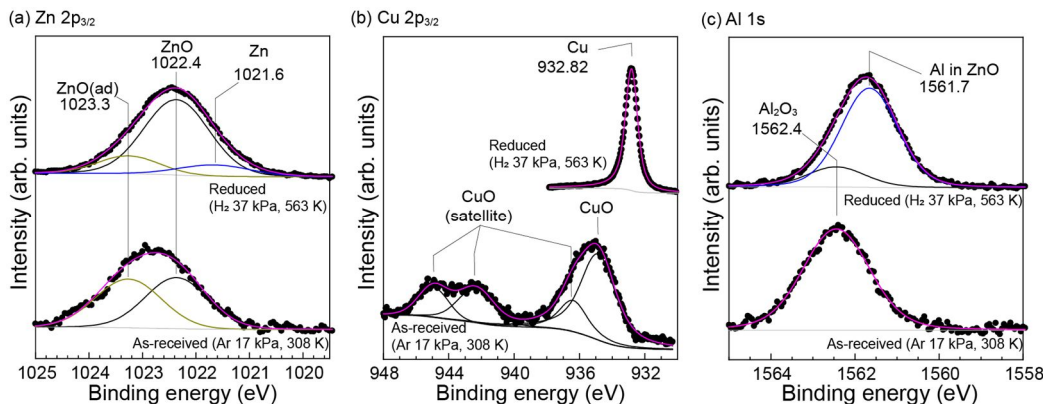


図1 水素還元による活性化処理前後のメタノール合成触媒の AP-XPS スペクトル。(a) Zn 2p<sub>3/2</sub>, (b) Cu 2p<sub>3/2</sub>, (c) Al 1s。すべてのスペクトルはエネルギー7.94 keVの硬X線を用いて測定した。

2pを見るとCuOは完全に還元され金属Cuナノ粒子が生じていることが分かる。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も水素還元によって大きく状態が変化する。観測されたスペクトル変化は触媒還元中にAl原子がZnO内にドーブされることに起因する。これらの結果は水素還元処理によって触媒状態が大きく変化することを明確に示している。

図2にはAP-XPS差動排気系に取り付けた四重極質量分析計(QMS)で測定した昇温反応スペクトルを示す。検出された生成物はメタノール、逆水性ガスシフト反応による一酸化炭素(CO)、および水である。重要な点はメタノールの生成量が485Kでピークを迎えるのに対して、CO生成は温度に対して単調増加をすることである。CO生成速度はCO<sub>2</sub>の解離頻度に依存すると考

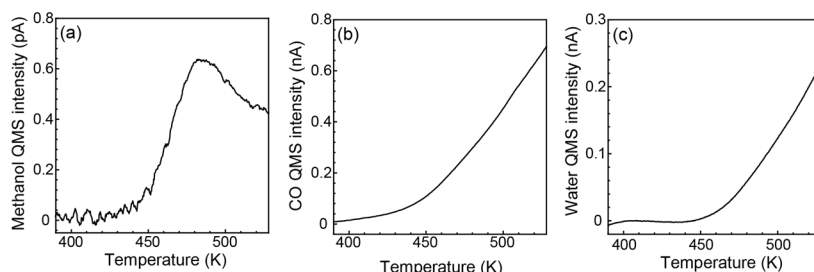


図2 二酸化炭素、水素を原料としたメタノール合成反応生成物の昇温反応スペクトル：(a) メタノール、(b) 一酸化炭素、および(c) 水。

えられ、CO<sub>2</sub>の解離速度が昇温につれて単調に増大していることが分かる。一方、メタノール合成は多数の表面素過程を経るため、この温度挙動を理解するためには、表面反応中間体に関する情報が必要である。

そこで、C 1sを測定することによって、表面にどのような吸着種が存在して、それらがどのような温度依存性を示すか調べた。図3には試料温度(a) 340 K、(b) 470 K、および(c) 533 KにおけるC 1s AP-HAXPES スペクトルを示す。反応が起こらない340 Kにおいては表面吸着種として金属銅上の炭素不純物(C<sup>0</sup>)、ホルメート、およびZnO上のカーボネートが観測された。一方、470 Kで測定を実施すると、C<sup>0</sup>不純物は減少し、比較的清潔な触媒表面が露出していることが分かる。また、290.0 eVのピークが顕著に増大した。結合エネルギーから判断すると、このピークはZnO上に吸着したホルメートに帰属される。更に、533 KにおいてはC<sup>0</sup>ピークが増大し、新たにZnOに吸着したメトキシ種(CH<sub>3</sub>O)に帰属できるピークが現れた。一方、ホルメート種のピーク強度は大幅に減少している。これは、高温でホルメートがCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に分解する逆反応が起こるためであり、代わりにより安定なメトキシが表面吸着種として観測されるようになったものと思われる。図3(d)には各ピーク強度の温度依存性を示す。ZnO上のホルメートの被覆率とQMSで調べたメタノール合成反応活性(図2(a))は、良く似た温度依存性を示していることが分かる。従って、ホルメート種がメタノール合成の中間体であることが考えられる。

メタノール合成では銅と亜鉛の協奏効果が存在することが良く知られている。本研究の反応条件においてはCuとZnOの界面が活性サイトを形成していると考えられる。前述の通り、反応条件下に置いてはホルメートは主にZnO上に吸着している。銅ナノ粒子の役割の一つとし

ではH<sub>2</sub>の解離サイトとしてはたらくことが考えられる。本研究の実験条件下では、銅表面で解離吸着した水素原子がZnOとの界面に拡散し、そこで吸着したホルメートの水素化が起こると考えている。本研究では実触媒表面で起こる反応をオペランドAP-XPSによって詳細に調べ、メタノール合成触媒の表面反応過程を明らかにした。反応性が極めて低い二酸化炭素分子を原料としたメタノール合成のオペランド光電子分光測定を行った先行研究は無く、今回の研究により触媒表面反応に関する定量的な知見を初めて得ることに成功した。

また、当初の目的である固液界面が可能なオペランド光電子分光システムの開発も行った。Dip-pull法にて液体薄膜と固体表面の界面を作製して、界面領域を選択的に光電子分光測定可能な硬X線雰囲気制御型光電子分光システムをSPring-8 BL36XUに立ち上げた(現在はBL46XUに移設)。そのシステムを用いて、銅の電解析出反応や二酸化炭素の電気化学的還元反応のその場光電子分光測定を実施した。固液界面を高感度かつ選択的に観測することは、界面を反応場とする電気化学反応を理解するために非常に重要となる。光電子分光は界面選択的かつ元素選択的に計測を行える実験手法であり、この特徴を活かし反応条件下での電極反応のその場分光を行った。作用極として銅電極、電解液として炭酸水素カリウム水溶液を用いて実験を行い、銅電極表面の酸化状態や、銅表面に吸着した中間体の種類および量が電極電位に依存して変わることが実験的に明らかとなった。また、界面に形成される電気二重層中の水およびイオン種の電子状態計測にも成功した。とりわけ、電気化学反応中の電極表面に形成される反応中間体の定量評価に関しては先行研究例がほとんど無く、世界中で精力的に研究がなされている二酸化炭素電気化学的還元反応機構に関して新たな知見をもたらす成果であると言える。

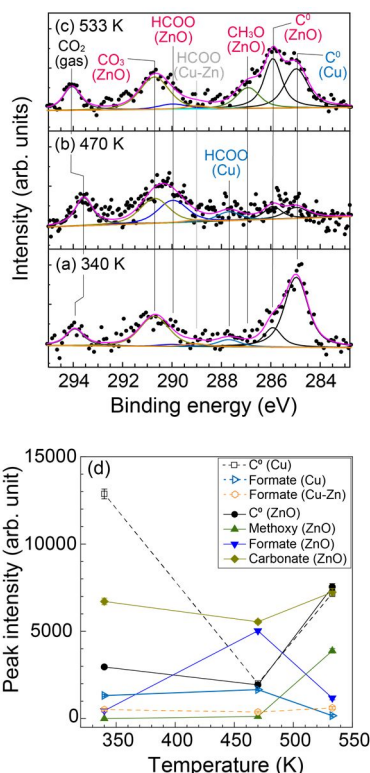


図3 (a - c) 5 kPa 二酸化炭素、8 kPa 水素混合ガス中におけるメタノール合成触媒 C 1s スペクトルの温度依存性。(d) 各反応中間体の C 1s ピーク強度の温度依存性。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yokoyama Toshihiko	4. 巻 25
2. 論文標題 Metallic bonds and thermal vibration in brass	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 3413 ~ 3419
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP05035H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kido Daiki, Uemura Yohei, Wakisaka Yuki, Koide Akihiro, Uehara Hiromitsu, Niwa Yasuhiro, Nozawa Shunsuke, Ichiyanagi Kohei, Fukaya Ryo, Adachi Shin-ichi, Sato Tokushi, Jenkins Harry, Yokoyama Toshihiko, Takakusagi Satoru, Hasegawa Jun-ya, Asakura Kiyotaka	4. 巻 51
2. 論文標題 Metastable Structure of Photoexcited WO <sub>3</sub> Determined by the Pump-probe Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Constrained Thorough Search Analysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1083 ~ 1086
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220381	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawaguchi K., Miyamachi T., Gozliniski T., Iimori T., Takahashi Y., Hattori T., Yamamoto K., Koitaya T., Iwayama H., Ishiyama O., Nakamura E., Kotsugi M., Wulfhekel W., Yokoyama T., Komori F.	4. 巻 61
2. 論文標題 Layer-resolved magnetic moments in N-surfactant assisted FeNi ordered alloy thin films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SL1001 ~ SL1001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac66c1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawawaki Tokuhisa, Mitomi Yusuke, Nishi Naoki, Kurosaki Ryuki, Oiwa Kazutaka, Tanaka Tomoya, Hirase Hinoki, Miyajima Sayuri, Niihori Yoshiki, Osborn D. J., Koitaya Takanori, Metha Gregory F., Yokoyama Toshihiko, Iida Kenji, Negishi Yuichi	4. 巻 15
2. 論文標題 Pt17 nanocluster electrocatalysts: preparation and origin of high oxygen reduction reaction activity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 7272-7279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3NR01152F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Chaveanghong, T. Nakamura, Y. Takagi, B. Cagnon, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama	4. 巻 23
2. 論文標題 Sulfur Poisoning Pt and PtCo Anode and Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Studied by Operando Near Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 3866-3873
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP06020H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koitaya Takanori, Yamamoto Kohei, Uruga Tomoya, Yokoyama Toshihiko	4. 巻 127
2. 論文標題 Operando Characterization of Copper-Zinc-Alumina Catalyst for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen by Ambient-Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 13044 ~ 13054
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c02785	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 KOITAYA Takanori, YAMAMOTO Susumu, MATSUDA Iwao, YOSHINOBU Jun, YOKOYAMA Toshihiko	4. 巻 67
2. 論文標題 Operando Observation of Hydrogenation of Carbon Dioxide by Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 117 ~ 122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.67.117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 TAKAGI Yasumasa, YOKOYAMA Toshihiko	4. 巻 67
2. 論文標題 大気圧硬X線光電子分光によるオペランド計測の現状と展望	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 123 ~ 128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.67.123	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 10件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 横山利彦
2. 発表標題 燃料電池のその場X線光電子分光と次世代放射光への期待
3. 学会等名 触媒学会次世代放射光WG 公開シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横山利彦
2. 発表標題 雰囲気制御硬X線光電子分光と燃料電池・触媒反応その場観察への応用
3. 学会等名 2022年度立命館大学SRセンター研究成果報告会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takanori Koitaya
2. 発表標題 Surface chemistry of carbon dioxide studied by ambient-pressure XPS
3. 学会等名 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小坂谷貴典
2. 発表標題 雰囲気制御光電子分光による表面反応過程のその場観測
3. 学会等名 日本物理学会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Toshihiko Yokoyama
2. 発表標題 Operando observation of working polymer electrolyte fuel cell studied by ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy
3. 学会等名 Pacifichem2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshihiko Yokoyama
2. 発表標題 Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy on Polymer Electrolyte Fuel Cells under Working Conditions
3. 学会等名 MRM2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takanori Koitaya
2. 発表標題 Operando observation of heterogeneous catalysts by near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy
3. 学会等名 2nd IMS-SKKU-UJN Symposium on Chemical Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小坂谷貴典、山本達、松田巖、吉信淳、横山利彦
2. 発表標題 雰囲気光電子分光法によるパラジウム-金合金の水素吸蔵過程のリアルタイム観測
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 小坂谷貴典
2. 発表標題 雰田気制御型硬X線光電子分光によるパラジウム合金への水素吸蔵過程のその場観測
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小坂谷貴典
2. 発表標題 硬X線光電子分光による電気化学反応のオペランド観測
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 横山利彦
2. 発表標題 物質科学のための放射光X線分光
3. 学会等名 第26回日本XAFS討論会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Toshihiko YOKOYAMA
2. 発表標題 Operando ambient pressure hard x-ray photoelectron spectroscopic studies of working fuel cells and CO2 reduction catalyst
3. 学会等名 16th Eurasia Conference on Chemical Sciences 2023（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 倉橋直也
2. 発表標題 様々な光で解析する高分子電解質膜と水の関係
3. 学会等名 水素・燃料電池材料研究会（招待講演）
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>電解質の電位を測る： 気体存在下の光電子分光  <a href="https://www.ims.ac.jp/publications/letters85/85_3.pdf">https://www.ims.ac.jp/publications/letters85/85_3.pdf</a>          Exploitation of Novel Spectroscopic Methods ...  <a href="https://www.ims.ac.jp/about/publication/ann_rev_2021/2021yokoyama.pdf">https://www.ims.ac.jp/about/publication/ann_rev_2021/2021yokoyama.pdf</a></p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小坂谷 貴典  (Koitaya Takanori)  (60791754)	京都大学・理学研究科・准教授   (14301)	
研究分担者	山本 航平  (Yamamoto Kohei)  (30844823)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・次世代放射光施設整備開発センター・研究員   (82502)	
研究分担者	倉橋 直也  (Kurahashi Naoya)  (20973382)	分子科学研究所・物質分子科学研究領域・特任助教   (63903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------