

博士論文

放射光を用いた in situ X線分光法による
酸素還元反応の研究

関西学院大学大学院
理工学研究科 物理学専攻

草野 翔吾

2019年1月

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	電気化学と電池反応	2
1.2.1	電気化学の発展	2
1.2.2	電極表面反応	2
1.2.3	電池の電気化学反応	3
1.2.4	酸素還元反応 (ORR) の重要性	5
1.3	燃料電池	5
1.3.1	燃料電池の種類	5
1.3.2	固体高分子形燃料電池 (PEFC) と液体燃料	7
1.3.3	アルカリ性環境の利点とアニオン交換膜 (AEM)	8
1.4	カソード触媒	9
1.4.1	ORR の反応経路	9
1.4.2	白金系触媒の ORR	10
1.4.3	非白金系触媒の ORR	13
1.5	放射光技術の利用	15
1.5.1	X 線分光法 (X-ray Spectroscopy)	15
1.5.2	X 線吸収微細構造 (XAFS)	16
1.5.3	X 線発光分光 (XES)	18
1.5.4	その他の手法について	19
1.6	研究の意義	21
1.6.1	研究課題	21
1.6.2	研究目的	21
第 2 章	原理	23
2.1	X 線吸収と散乱理論	23
2.1.1	X 線の吸収	23
2.1.2	多重散乱理論	25

2.1.3	非弾性 X 線散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering; RIXS)	27
2.2	放射光	28
2.2.1	X 線吸収微細構造 (XAFS)	29
2.2.2	分散型 XAFS(DXAFS)	29
2.2.3	蛍光検出による高エネルギー分解能 X 線吸収分光法 (HERFD-XAS)	30
2.2.4	X 線発光分光 (XES)	30
2.3	電気化学測定	31
第 3 章	Pt/C 触媒の研究	33
3.1	試料と電気化学セル	33
3.2	CV-XAFS 実験	34
3.2.1	DXAFS の光学系	34
3.2.2	CV-XAFS の解析	35
3.3	CV-XAFS 測定の結果と議論	37
3.3.1	0.38 V より低電位側における ORR の挙動	37
3.3.2	0.38 V より高電位側における ORR の挙動	39
3.4	In situ HERFD-XAS 実験	40
3.4.1	HERFD-XAS の光学系	41
3.4.2	差分スペクトルの変化率 (RCD) 解析	42
3.5	In situ HERFD-XAS 測定の結果と議論	45
3.5.1	0.74 V 以下での Pt/C の表面状態	46
3.5.2	0.74 V 以上での Pt/C の表面状態	50
3.6	結論	53
第 4 章	Fe-N-C 触媒の研究	57
4.1	ノイズリムーバーの開発	57
4.1.1	溶液供給実験の改善すべき点	57
4.1.2	性能試験	57
4.2	触媒の製法	58
4.3	放射光実験	60
4.4	XAFS 測定の結果と議論	62
4.4.1	参照試料について	62
4.4.2	In situ 条件	63
4.5	XES 測定の結果と議論	65
4.5.1	参照試料について	65
4.5.2	Fe-N-C 触媒について	68
4.5.3	In situ 条件について	70

4.6	HERFD-XAS 測定の結果と議論	71
4.6.1	参照試料について	72
4.6.2	in situ 条件について	73
4.7	Fe-N-C 触媒構造の考察	78
4.8	結論	81
第 5 章	総括	83
参考文献	85
研究業績	97
謝辞	99
付録	101
A	Pt/C 触媒の補足	101
A.1	CV-XAFS の結果について	101
A.2	XAFS の結果について	101
A.3	HERFD-XAS の結果について	101
B	Fe-N-C 触媒の補足	106

第 1 章

序論

1.1 はじめに

2018 年現在，空気中の二酸化炭素量は 400 ppm であると NASA は報告している [1]．この数字は，1950 年以前では最も数値の高かった 300 ppm を大きく上回っており，今なお増加し続けている．二酸化炭素量が増加し続けると地球温暖化が進み，様々な問題を引き起こすと予想されているため，グリーン・イノベーションへの取り組みが世界中で進んでおり，二酸化炭素発生量を抑制するために，電気自動車 (Electric vehicle; EV) や燃料電池自動車 (Fuel cell vehicle; FCV) などがガソリン車に代わる輸送手段として注目されている．

EV にはエンジンの代わりに二次電池が搭載されているため，走行時に二酸化炭素を放出しないという利点がある．二次電池にはパソコンやスマートフォンにも搭載されているリチウムイオン電池が幅広く利用されており，今や IT 社会にも欠かせない存在となっている．また，近年ではガソリンに匹敵するエネルギー密度を持つリチウム空気電池 [2, 3] を EV へ搭載する事も検討されている．しかし，EV には航続距離の短さや充電時間の長さなど問題点も多く，高容量で急速充電可能な電池開発が求められている．

FCV は，主に水素燃料を利用して発電する燃料電池スタックをエンジンの代わりに搭載しており，こちらも走行時に二酸化炭素を排出しない．2014 年 12 月にはトヨタ自動車から FCV である「MIRAI」 [4] が発売され，1 回 3 分の水素充填により 650 km を走行可能であり [5]，航続距離の長さや燃料補充時間の短さもガソリン車に匹敵している点で先に述べた EV よりも優れており，2015 年 12 月時点では累計受注台数が 3300 台を超えるなど，普及が進んできている．しかし，燃料を供給する水素ステーションの少なさや水素燃料費・車両価格の高さなどの面で未だに課題も多く，コスト面に関しては使用する貴金属の低減化，発電システムの高効率化によって低価格化が求められている．

これらの問題を解決するためには電池特性の改善が不可欠であり，特に電極部分の反応効率・耐久性・反応選択性の改良が必要とされる．そのためには，電池反応を説明するための電気化学の知識を活用すると同時に，反応中の電極を直接“見る”ことで理解を深め，新しい電極材料・電解質の開発のための指針を得ることが重要である．

1.2 電気化学と電池反応

1.2.1 電気化学の発展

世界で最も有名な電池の1つに“Voltaの電池”がある。1800年にVoltaによって発明され、これによって化学反応を利用することで電気を人工的に生み出すことが可能であると示された。その後、1839年にGroveが世界で初めて水素による発電が可能であることを実証し、燃料電池の概念を示した。その後19世紀末に、Nernstによって産業革命により発達した熱力学と学問分野で融合され、電気化学の基礎を築いた [6]。電気化学は電子のやり取りを軸に自然現象を探る学問として発展し、“電池”を研究する上では電極表面で起こる電気化学反応を理解することが必要不可欠である。

1.2.2 電極表面反応

電極表面で起こる電気化学反応は、酸化体 O が n 個の電子によって還元体 R に変化する場合、一般的に図 1.1 に示すような4つの過程が存在する。(1)物質輸送、(2)電極表面での電子移動、(3)化学反応、(4)他の表面反応である [7]。(1)はイオンや反応種 O_{bulk} のバルク溶液か

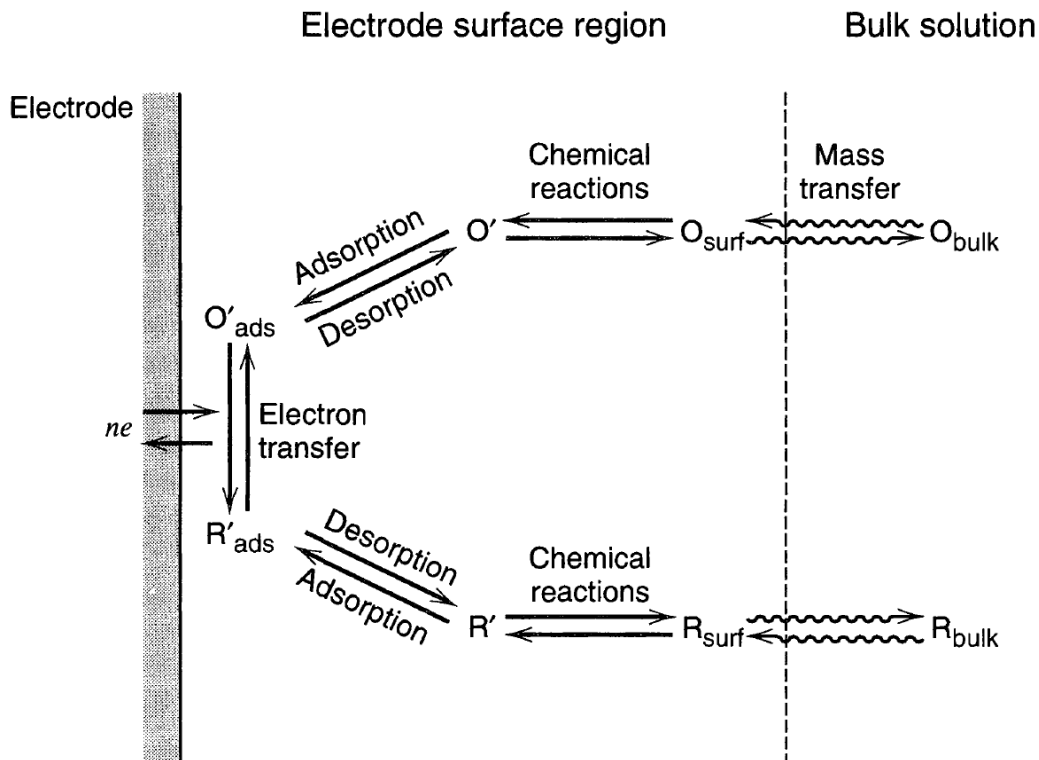


図 1.1: 一般的な電極反応の経路 [7].

ら電極表面への輸送や、最終生成物 R_{surf} の電極表面からバルク溶液への輸送であり、電池においてはこれが継続することで発電が維持されている。(2) は後述の 1.2.3 節で説明するように電池反応における最も重要な経路であり、この電子移動によって我々は電気エネルギーを得ることができる。(3) は反応種が素反応過程などで別の化学種に変化する現象が含まれる。(4) は吸脱着や電界析出などであり、前者は燃料電池の発電過程で、後者は電池の充電過程で重要な現象でもある。

1.2.3 電池の電気化学反応

前節 1.2.2 では、1つの電極に注目したが、電池における電気化学反応は放電の際に酸化反応が進行するアノード (Anode; 負極) と還元反応が進行するカソード (Cathode; 正極) をそれぞれ考える必要がある。ここでは例として、1.1 節で述べたような電気エネルギーを供給する重要なデバイスである金属空気電池 (図 1.2) と燃料電池 (図 1.3) について考える。

金属空気電池は、電解質との反応で水素が発生するのを防ぐため、アルカリ性環境を利用することが多い。この時、金属 $M(=Li, Mg, Al, Zn)$ をアノードに用いた金属空気電池の一般的

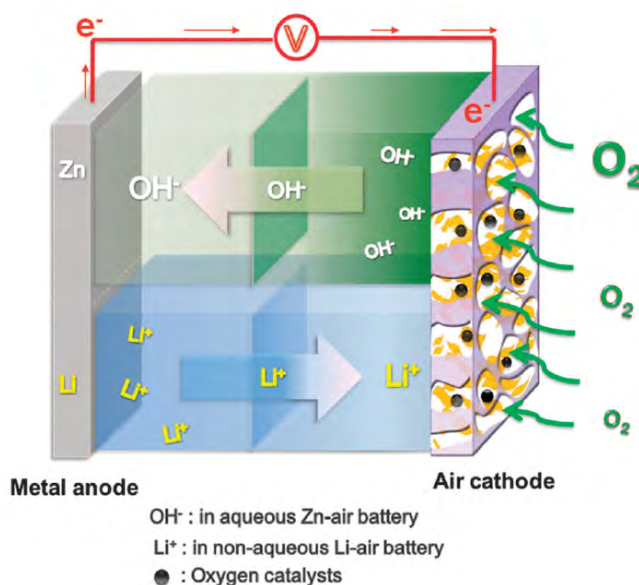


図 1.2: 金属空気電池の模式図 (水性電解質の亜鉛空気電池と非水溶媒系電解質のリチウム空気電池) [8]。アノードは金属電極、カソードは多孔質空気電極である。

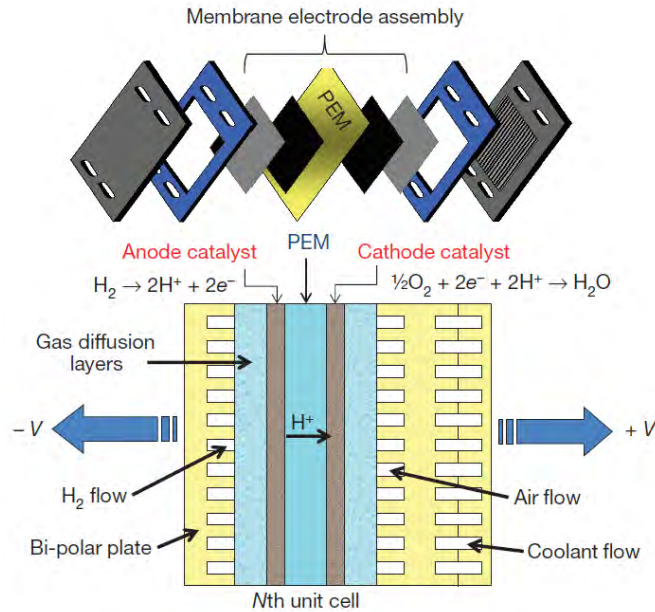
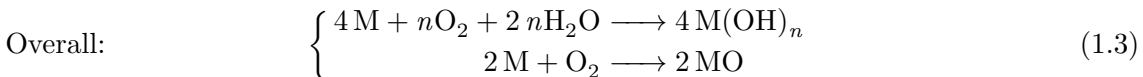
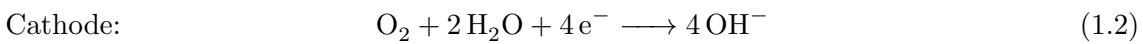
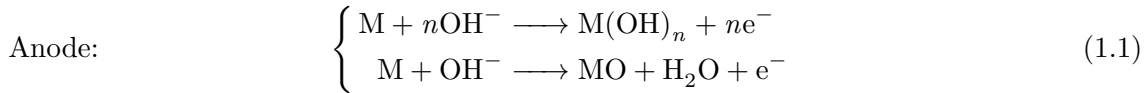


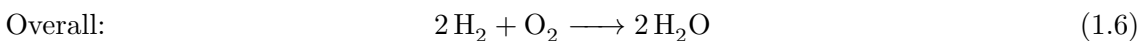
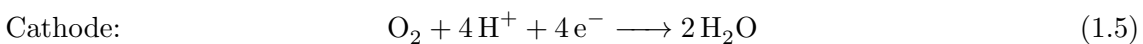
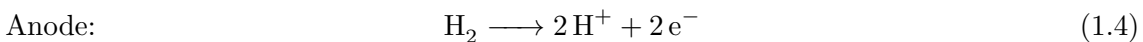
図 1.3: 燃料電池の構成 [9]. 燃料電池スタック中の N 番目の単位セルの断面を表している.

な電気化学反応は、以下のようになっている [10].



アノードではアルカリ電解質由来の水酸化物イオンが金属 M と反応し、金属水酸化物または金属酸化物を生成する (1.1 式). その際に出てきた電子が外部回路を通じてカソードへと流れる際に電気エネルギーが放出される. カソードでは、空気中の酸素を消費する酸素還元反応 (Oxygen reduction reaction; ORR) が起こり (1.2 式), 水酸化物イオンを電解質に供給することで反応サイクルを形成している. 充電の際には、電気エネルギーを与えることで逆反応が起き、両極で単体の金属と酸素が生成される.

一方、水素を燃料に用いた一般的な燃料電池の電気化学反応としては、以下のようになっている.



アノードでは水素の酸化反応 (1.4 式) によって生じたプロトン (水素イオン) が電解質へと供給される. それと同時に、電子が外部回路を通じてカソードへと流れることで電気エネルギー

を回収することができる。カソードでは、電解質から供給されるプロトンと空気中の酸素が反応することで (1.5 式)、水が生成される。このカソード反応も酸素が還元しているため ORR である。これらの反応から、燃料を消費するアノードを燃料極、空気が反応するカソードを空気極と呼ぶこともある。

どちらの反応も、電子が外部回路を通過してアノードからカソードへと移動する際に両極で起こる反応の標準電極電位の差分だけ電気エネルギーを取り出すことが可能となり、ガソリンなど化石燃料の燃焼反応からエネルギーを取り出す場合に比べると二酸化炭素や窒素酸化物が発生しないうえ、エネルギー変換効率が非常に高い [3]。燃料電池に関しては、水素の代わりに炭化水素系の燃料を使用する場合もあり、この時は二酸化炭素が発生してしまうが、燃焼させる場合よりもエネルギーの回収効率が高く、実質的には二酸化炭素発生量の低減化をしていることに繋がる。これらの理由から、低炭素社会実現に向けたクリーンなエネルギー源としての利用が進められている。

1.2.4 酸素還元反応 (ORR) の重要性

金属空気電池には、1.1 節で述べた容量と充電時間の問題以外に、充電時のデンドライトによる低寿命化問題 [11] も存在している。また燃料電池に関しても、後述する水素ガスの問題もあり (1.3.2 節)、課題が残っている。これらの問題は、それぞれの電池で独立に考えなければならぬ重要な問題だが、その一方で共通するのがカソードの ORR であり、理想的な酸素還元を起こす触媒の開発がどちらにも求められている。その意味では、ORR に関する知見はどちらの電池にも活用できる可能性があり、ORR の理解を深めることは極めて重要である。

そこで、次節では燃料電池に重点を置き、燃料電池の問題点を踏まえた上で酸素還元を起こす触媒に求められる条件について考える。

1.3 燃料電池

1.3.1 燃料電池の種類

ひとえに燃料電池と言っても種類は多く、固体高分子形燃料電池 (Polymer electrolyte fuel cell; PEFC)、りん酸形燃料電池 (Phosphoric acid fuel cell; PAFC)、熔融炭酸塩形燃料電池 (Molten carbonate fuel cell; MCFC)、固体酸化物形燃料電池 (Solid oxide fuel cell; SOFC) などさまざまである。表 1.1 に主な気体燃料の燃料電池の種類と特徴を示す [12]。表 1.1 に示すように、大きな違いとしては PEFC や PAFC と比べて MCFC や SOFC は作動温度が 600 °C 以上と高く、電極反応速度が速いので触媒に白金を必要としない点である。逆に、PEFC や PAFC は作動温度が低いため、反応速度を速める白金系の触媒が必要となっている。また、空気極に供給する物質としては PEFC や PAFC では主に酸素が、MCFC や SOFC では炭酸ガスが用いられている。MCFC や SOFC では高温状態で使用しなければならない制約があるので使用環境は限られてくるが、触媒被毒の原因となる CO は改質させて燃料として使用できる

表 1.1: 各燃料電池の種類と特徴の比較 [12]

		PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
電解質	電解質	高分子膜 (パーフルオロスルホン酸基)	りん酸 (H_3PO_4)	炭酸リチウム (Li_2CO_3) 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)	安定化ジルコニア ($ZrO_2+Y_2O_3$)
	イオン導電種	H^+ または OH^-	H^+	CO_3^-	O_2^-
	比抵抗	$\leq 20 \Omega cm$	$\sim 1 \Omega cm$	$\sim 1 \Omega cm$	$\sim 1 \Omega cm$
	作動温度	60 ~ 80 °C	190 ~ 200 °C	600 ~ 700 °C	800 ~ 1000 °C
	腐蝕性	中程度	強	強	-
	使用形態	膜	マトリックスに 含浸	マトリックスに含 浸またはペースト タイプ	薄膜状
電極	触媒	白金系 または 非白金系	白金系	貴金属は不要	
	燃料極材料	多孔質カーボン板 Pt 担持カーボン +PTFE 非白金はニッケル, コバルト系 [13]		ニッケル, アル ミニウム, クロム (Ni-ALCr)	ニッケルジルコニ アサーメット (Ni-YSZ サーメ ット)
	空気極材料	多孔質カーボン板 Pt 担持カーボン +PTFE 非白金はコバルト, 鉄系 [13]		酸化ニッケル (NiO)	ランタンマンガナ イト ($La_{1-x}MnO_3$)
燃料 (反応物質)		水素 (炭酸ガス含有は可能)		水素, 一酸化炭素	
燃料源		天然ガス, ナフサまでの軽質油, メタノール		石油, 天然ガス, メタノール, 石炭	
化石燃料を用いた時の 発電システム効率		30~40%	40~45%	50~65%	55~70%
問題点および開発課題		<ul style="list-style-type: none"> ・温度, 水分管理 ・触媒性能の向上 (主に非白金系) 触媒が白金の場合 <ul style="list-style-type: none"> ・白金使用量の低減 ・白金の代替 アニオン電導の場合 <ul style="list-style-type: none"> ・適当なアイオノマーが無い [14] 	<ul style="list-style-type: none"> ・長寿命化 ・低コスト化 	<ul style="list-style-type: none"> ・高圧化, コンバ インド技術の検証 ・高出力密度化 ・長寿命化, 低コ スト化 	<ul style="list-style-type: none"> ・セル構造 ・耐熱材料 ・電解質の薄膜化 ・サーマルサイク ルに対する耐久性

というメリットもある。その意味では、PEFC や PAFC は CO 被毒の問題があり、また白金の使用によるコスト面の問題がデメリットとなっている。しかし、PEFC には自動車などに搭載可能であるというメリットが存在する。これは、電解質に固体高分子膜を利用しているため、水分で加湿することによりセル抵抗を低減できる事に由来する [12]。これにより、高電流密度での運転や小型・軽量化を実現することができる。

1.3.2 固体高分子形燃料電池 (PEFC) と液体燃料

小型、軽量化された PEFC は有用なエネルギーデバイスであり、水素燃料電池自動車に転用されている [4,9]。しかし、水素燃料を利用した燃料電池自動車には、燃料として高圧水素ガスを使用しているため、ガソリンとは違い、水素ステーションなどの新たなインフラ整備や水素を貯蔵するための高圧ガスボンベが必要になるという問題点がある。前者は経済的な問題である一方で、後者は安全性の問題が懸念されている。水素は、分子サイズが小さいので漏洩の危険性や可燃性ガスであることから事故の際に爆発を起こす危険性があるため、気密性や耐久性の高い水素タンクの開発が求められている。そのため、水素を固体中に貯蔵しようという発想から水素吸蔵合金 [15] の研究が進められているが、吸蔵量の問題や水素脆化 [16] による貯蔵材料の劣化が問題として残っており、課題も多い。

そこで、近年注目されているのは液体燃料を利用する方法である。メタノール、エタノール、ギ酸、ボロハイドライド (水溶液)、2-プロパノール、ジメチルエーテル、ヒドラジンなどは常温、常圧環境下で液体であり、気体燃料と比べて取り扱い易いという利点がある上、高圧水素よりも数十倍高いエネルギー密度を持つ (表 1.2)。また、理論起電圧が水素燃料の場合には 1.23 V が限界だが、ボロハイドライドやヒドラジンでは 1.6 V を超えることができるため電池性能を向上させる可能性を秘めている上、炭素を含有していないことから、完全なゼロエミッションを実現する液体燃料としても注目されている [13]。炭化水素系の燃料に関しては発電時に二酸化炭素が発生してしまうが、燃焼させる場合と比べてエネルギーの回収効率が高く、実質的には二酸化炭素の発生量を低減化することに繋がる。そして、これらの液体燃料は、インフラ整備の面でいえば水素ステーションを新たに建造するよりも現在のガソリンスタンドのシステムを流用することが期待され、燃料充填時も水素と比べて気密性の面で安全である。

表 1.2: 25 °C, 1 atm における液体燃料の熱力学的特徴 (ΔH はエンタルピー, ΔG はギブズの自由エネルギー, ε は熱力学的エネルギー変換効率, E^0 はセル電圧, $E.D.$ はエネルギー密度を表す。) [13]

Fuel	Reaction	$-\Delta H$ [kJmol ⁻¹]	$-\Delta G$ [kJmol ⁻¹]	ε [%]	E^0 [V]	$E.D.$ [kWhL ⁻¹]
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + (3/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	726	702	96.7	1.21	4.82
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1367	1325	96.9	1.15	6.28
Borohydride	$\text{BH}_4^-_{(aq)} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{BO}_2^-_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	357.8	325.6	91.0	1.64	7.31
Formic acid	$\text{HCOOH}_{(l)} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	254.3	270	106.2	1.40	1.75
2-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{(l)} + (9/2)\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	2005.6	1948	97.1	1.12	7.08
Dimethyl ether	$(\text{CH}_3)_2\text{O}_{(g)} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1460.3	1387.2	95.0	1.20	5.61
Hydrazine	$\text{N}_2\text{H}_4_{(l)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	622.2	623.4	100.2	1.61	5.40
Hydrogen	$\text{H}_{2(g)} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	285.8	237.1	83.0	1.23	0.18

88 wt.%
1000 psi
25 °C

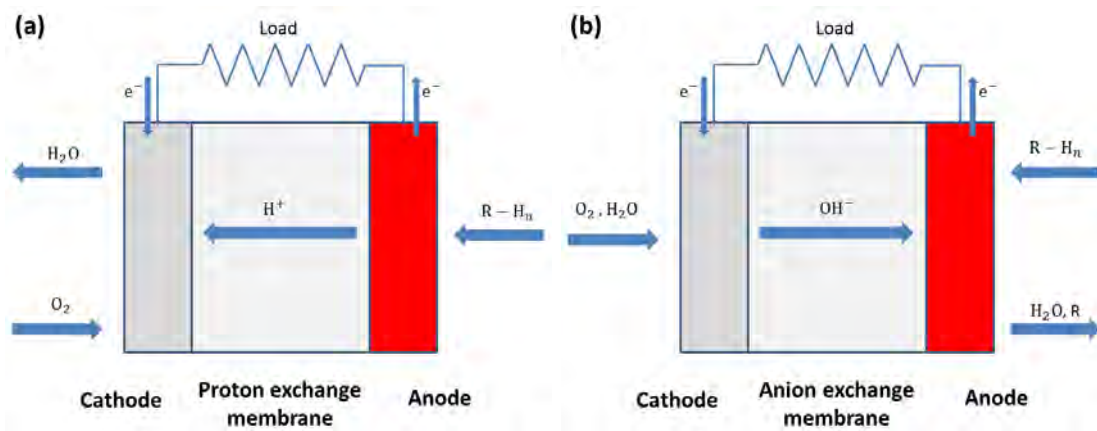


図 1.4: (a) プロトン交換形, (b) アニオン交換形における PEFC の模式図.

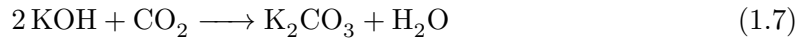
表 1.1 で示したように, PEFC では作動温度が低いことからこのような液体燃料を直接セルに組み込むことが可能となり, この場合は直接形燃料電池 (Direct Fuel Cell; DFC) と呼ばれ, メタノールを利用した直接メタノール形燃料電池 (Direct methanol fuel cells; DMFC) [17–19] や, ヒドラジンを利用した直接ヒドラジン形燃料電池 (Direct hydrazine fuel cells; DHFC) [13, 20–24] などが研究されている. 液体燃料 $R-H_n$ を用いた DFC の模式図を図 1.4 に示す. 1.3.1 節でも触れたように, 電解質には固体高分子膜を使用しており, 電極と一体化させた「膜電極接合体 (Membrane electrode assembly; MEA)」を利用して発電を行う. この固体高分子膜はイオン交換膜とも呼ばれており, アノードで発生したプロトンのカソードへと送るプロトン交換膜 (Proton exchange membrane; PEM) とカソードで発生したアニオン (水酸化物イオン) をアノードへと送るアニオン交換膜 (Anion exchange membrane; AEM) の 2 種類が存在する. PEM に関しては, アメリカのデュポン社によって高性能なナフィオン [25] が開発されたことで, PEM を利用した燃料電池が広く研究されるようになった [20, 26–28]. PEM ではセル内がプロトンで満たされるため酸性環境に, AEM ではセル内が水酸化物イオンで満たされるためアルカリ性環境になる.

1.3.3 アルカリ性環境の利点とアニオン交換膜 (AEM)

AEM はセル内部がアルカリ性環境になることから, PEM に比べて次のような利点がある [14].

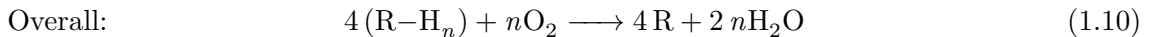
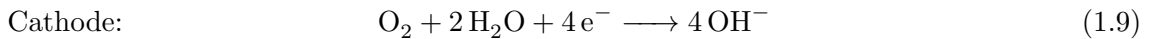
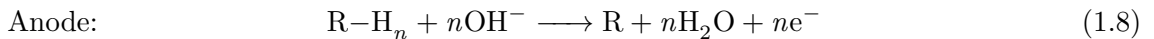
- (1) アルカリ性環境の燃料反応が酸性環境よりも反応性が高い
- (2) 活性サイトへの CO 被毒が少ない
- (3) 酸性雰囲気と違い, 非貴金属触媒の利用が可能である

1 つめは水素燃料ではこの限りではないが [29], 液体燃料であるメタノールの酸化反応で確認されている [30]. 2 つめは吸着した CO が OH と容易に反応するため被毒が抑制されるためである [30, 31]. 3 つめに関しては, セル内がアルカリ性のため耐食性の高い白金を使用する必要が無く [13, 21], PEFC の最大の問題点である白金の使用を克服できる可能性を秘めており, 経済的にも望ましい. また, 電解質に KOH などのアルカリ性溶液を使用した場合は空気中の二酸化炭素と反応して炭酸塩を生じてしまう問題があるが (式 1.7), AEM のみを利用すれば, 金属カチオンが存在しないためそのような問題は起きない [17, 32].



この場合, アルカリ性溶液が無い場合イオン伝導度が低くなるが, それでも発電に成功した報告もあり [33], 十分な将来性が期待されている. さらに, AEM と PEM を組み合わせたハイブリッド型燃料電池 [34, 35] も近年考案されており, AEM が燃料電池開発において重要な存在であることが分かる.

AEM を使った燃料電池の電気化学反応は, 液体燃料を R-H_n として,



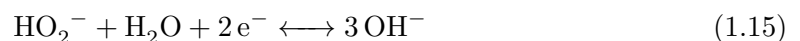
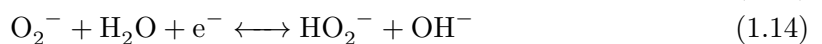
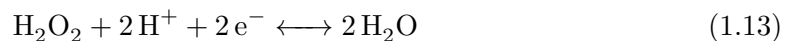
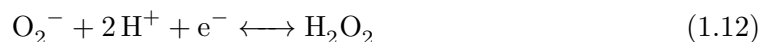
と表される. 式 1.9 は式 1.2 と同じ反応であり, 1.2.4 節でも述べた ORR を理解する重要性が改めて確認できる. つまり, アルカリ性環境中で ORR を起こす高性能なカソード触媒開発が求められている. さらに, 式 1.9 を注目すると, 液体燃料を利用した AEM 電解質の燃料電池の場合は, 疑似的にはアルカリ性溶液とみなすこともできるため, アルカリ性溶液中での ORR を研究する価値は非常に高い.

そこで次節では, アルカリ性溶液中で ORR を起こすカソード触媒について考える.

1.4 カソード触媒

1.4.1 ORR の反応経路

ORR は, 2 種類の反応経路が存在すると考えられている. 1 つは “direct” 経路と呼ばれる 4 電子反応過程であり, 酸性, アルカリ性環境においては, それぞれ式 1.5, 1.9 で表される. もう 1 つは “series” 経路と呼ばれる過酸化物の 2 電子反応を含む反応である. 具体的には, 以下の経路を経ると考えられている [36].



このうち、酸性環境では式 1.12, 1.13 が、アルカリ性環境では式 1.14, 1.15 が起こり、超酸化物イオンの生成 (式 1.11) は共通している。反応中間体には過酸化物が存在するが、これが式 1.13, 1.15 のような反応を経ずにそのまま残留すると、触媒や固体高分子膜を劣化させる原因となってしまう。これは、過酸化水素による腐蝕として報告されており [12, 26], 触媒の剥離やセルの短絡を引き起こすためである。さらに、最終生成物である OH 吸着は ORR 活性サイトの阻害因子になるという報告もある [37].

1.2.2 節で述べた反応経路のうち、表面吸着や構造変化を経ない電子移動反応は外圏電子移動反応 (*outer-sphere* electron transfer reactions), 表面吸着や構造変化を伴う電子移動反応は内圏電子移動反応 (*inner-sphere* electron transfer reactions) と呼ばれている。どちらも電極近傍で起こる反応としては共通しているが、前者は触媒作用に依らない電気化学反応であり、後者は触媒作用に依る電気化学反応である。この外圏電子移動反応と内圏電子移動反応の議論は Au(100) 表面の DFT 計算でも議論されており、アルカリ性環境中の式 1.11 の反応は酸性環境に比べて優位に進むことが分かっており、アルカリ性環境中の ORR 活性の高さが支持されている [38]. また、これらの電子移動反応の考えに基づいて考えると、内圏電子移動反応では過酸化物が吸着したまま反応し、OH 吸着は速やかに脱離するような触媒が理想的である。つまり、触媒作用に依る内圏電子移動反応の直接観察、すなわち吸着状態の直接観察が重要であることが分かる。

1.4.2 白金系触媒の ORR

触媒の電極表面反応を観察するには、反応における反応電流を測定する必要がある。最も基本的な電気化学測定としてはサイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry; CV) 法がある。1.3.1 節で述べたように、触媒に白金が用いられることが多いため、白金に対する CV 測定が行われている [36, 37, 39, 40]. CV 法は電位変化に対する電流応答を測定する方法であり、電位範囲に標準電極電位を持つ酸化還元対の反応電流測定、電極表面状態の確認、反応の変化などを調査する目的で利用される [41, 42]. この CV 法を利用して、Pt 単結晶表面での電気化学反応が Marković ら [39, 40] によって調べられている (図 1.5, 1.6, 1.7). これらを比較すると、溶液の違いや面指数 (構造) の違いによって CV 曲線の形状が全く異なることが分かる。これは、溶存反応種や表面構造の違いによって吸着状態などが異なり、それぞれ別々な反応過程が存在するためである。ここではアルカリ性環境についてそれぞれの表面状態に注目すると、(111) 表面では高電位側で OH 吸着が、低電位側では水素のアンダーポテンシャル析出 (Under potential deposition; UPD) が観測されている。(100), (110) 表面では、これらの表面析出物が電位変化で完全には分離しておらず、水素の脱離と OH 吸着が同時に起こるとされている。

実際の電極では様々な表面が存在し、これらの CV 曲線が混ざり合ったようなデータが得られる。図 1.8 に一例としてアルカリ性環境における Pt 多結晶電極の CV 曲線を示す [36]. 図 1.8 を見ると、 $-0.67\text{ V} < E < -0.42\text{ V}$ ではピークがいくつか存在し、OH の吸脱着ピークだ

と考えられている。また、正方向へのスキャン (図の上側の曲線) においては -0.07 V から酸化膜の生成ピークが、負方向へのスキャン (図の下側の曲線) -0.23 V にはその還元ピークが確認できる。また、 -0.9 V の強いピークは水素発生 (Hydrogen Evolution Reaction; HER) を示している。

さらに実触媒については、CV 法を拡張した回転リング-ディスク電極 (Rotating ring-disk electrode; RRDE) 法によってアルカリ性環境中の Pt 表面での ORR が議論されており、図 1.9 のモデルが提唱されている [43]。Ramaswamy らによると、RRDE で反応生成物である

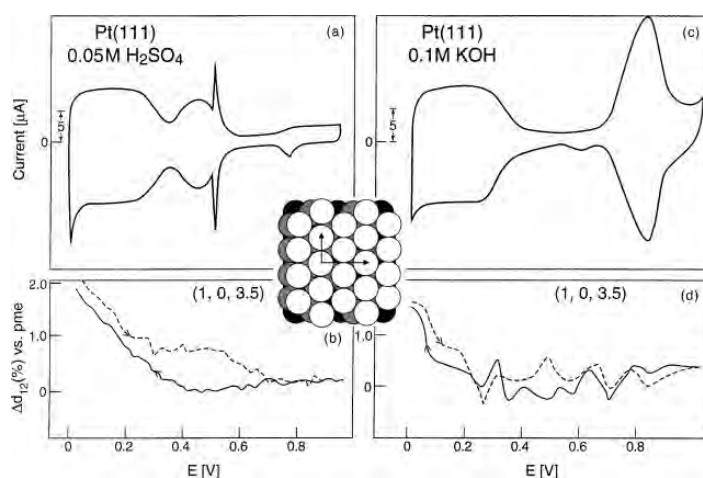


図 1.5: (a) 酸性環境, (c) アルカリ性環境における Pt(111) 単結晶電極の CV, (b) 酸性環境, (d) アルカリ性環境における表面の面間隔の変化 [40].

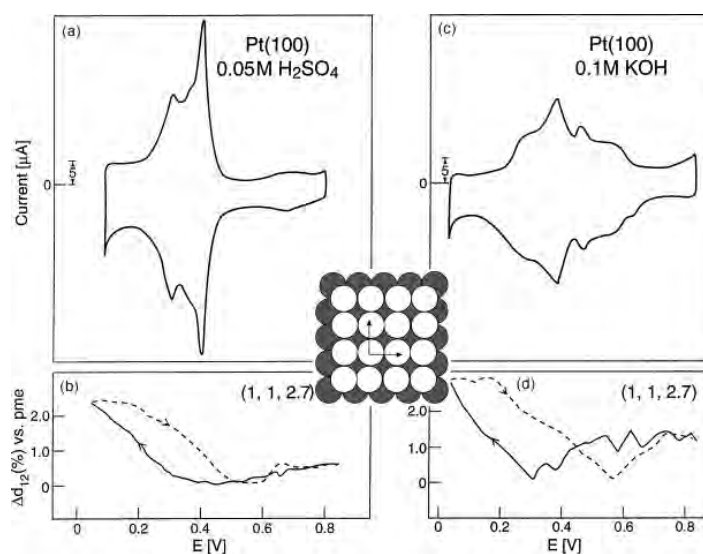


図 1.6: (a) 酸性環境, (c) アルカリ性環境における Pt(100) 単結晶電極の CV, (b) 酸性環境, (d) アルカリ性環境における表面の面間隔の変化 [40].

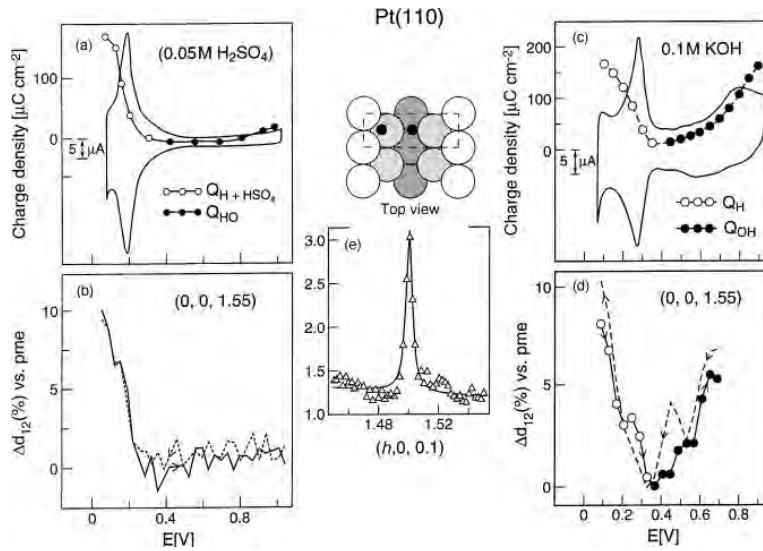


図 1.7: (a) 酸性環境, (c) アルカリ性環境における Pt(110) 単結晶電極の CV, (b) 酸性環境, (d) アルカリ性環境における表面の面間隔の変化 [40].

過酸化物を検出したことから Pt 酸化物表面では外圏電子移動反応が 2 電子反応となってしまうことが指摘されており, また内圏電子移動反応は過酸化物の生成を経るとされる (図 1.9 の右図).

こうした議論を通じて, より理想的な触媒開発に向けて, Pt 微粒子 [28, 43, 44], Pt 合金触媒 [37, 45], コアシェル型 Pt ナノ構造 [27, 46] など, 様々な形態での ORR が議論されている. しかし, 依然としてアルカリ性溶液中での ORR の研究は電気化学的手法に頼るものが多く,

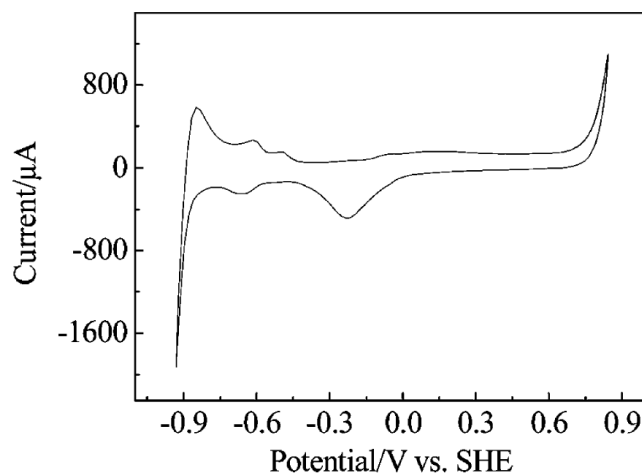


図 1.8: アルカリ性環境における Pt 多結晶電極の CV [36]. 電解液は Ar 飽和した 298 K の 0.5 MKOH 溶液.

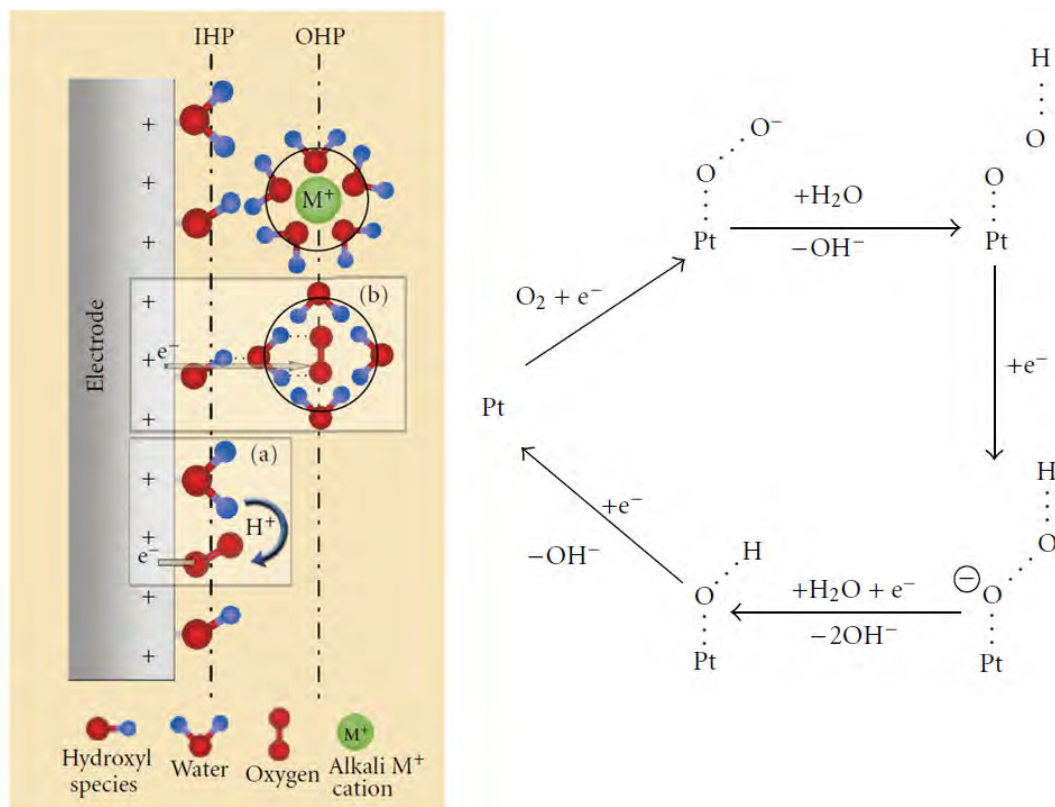


図 1.9: アルカリ性溶液中における ORR 中の二重層構造の模式図 (左図) と内圏電子反応における Pt 表面の反応過程 (右図) [43]. 左図における (a),(b) はそれぞれ内圏電子移動反応, 外圏電子移動反応である.

Pt 自身を in situ 条件で直接観察している例が少ないのが現状である.

1.4.3 非白金系触媒の ORR

1.3.1 節でも述べたように白金系触媒のコストは非常に高く, 反応を担う燃料電池スタックの費用の実に 46% も占めている [47]. そのため, 白金触媒に代わる触媒として M-N-C 触媒 (M は遷移金属) と呼ばれる非白金系触媒の活性が議論されており [48-51], 白金の性能に迫るような ORR 活性を持つ触媒も開発されている (図 1.10).

近年では, 非貴金属に鉄を利用した Fe-N-C 触媒が注目されており [52-55], 酸性環境中とアルカリ性環境中で異なる ORR 活性サイトの存在を示唆する研究結果も報告されている (図 1.11). しかし, M-N-C 触媒の ORR 活性サイトが金属周りの C や N であるとする報告や [56], 中心の金属であるとする報告もあり [57], 議論が分かれている. そのため, ORR 触媒の構造を解明する必要があるが, 触媒を作成する際の焼成過程により構造が複雑化しており (図 1.12), その構造の同定が難しい現状にある. また, グラフェンシート構造に欠陥を導入す

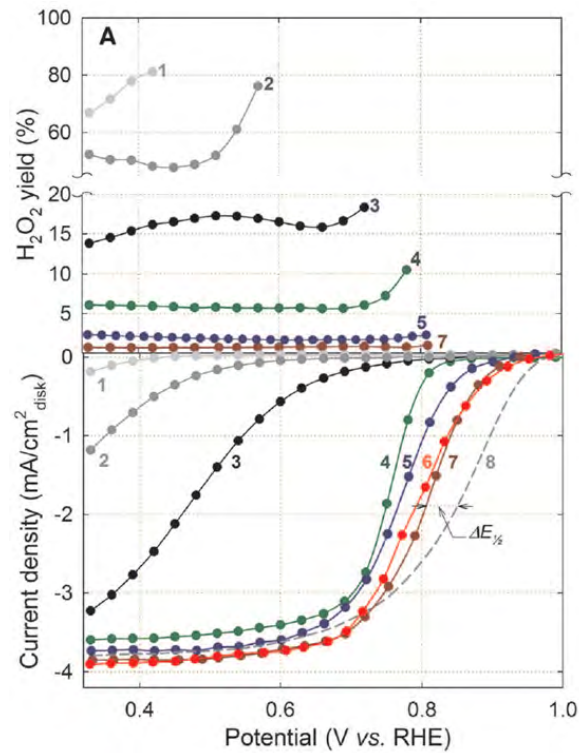


図 1.10: RRDE によって調べた $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中の ORR 触媒活性 [48]. 1 ~ 7 は M-N-C 触媒で 8 は Pt/C 触媒. 最も活性の高い非貴金属触媒は 7 の PANI(Polyaniline)-Fe-C 触媒.

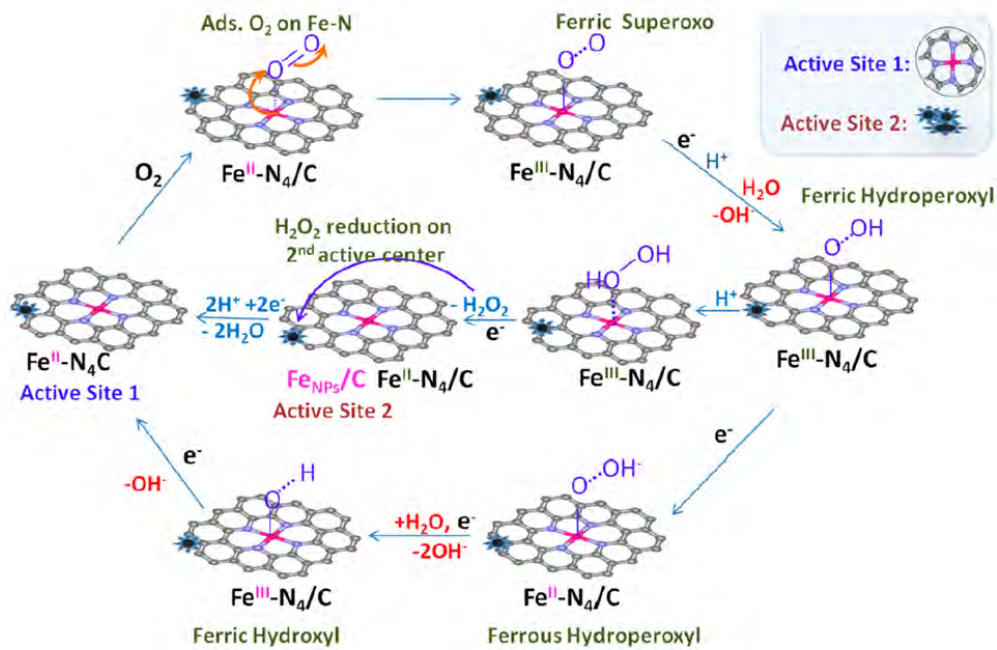


図 1.11: Fe-N-C 触媒の ORR [55]. H^+ は酸性環境を, OH^- はアルカリ性環境を示す.

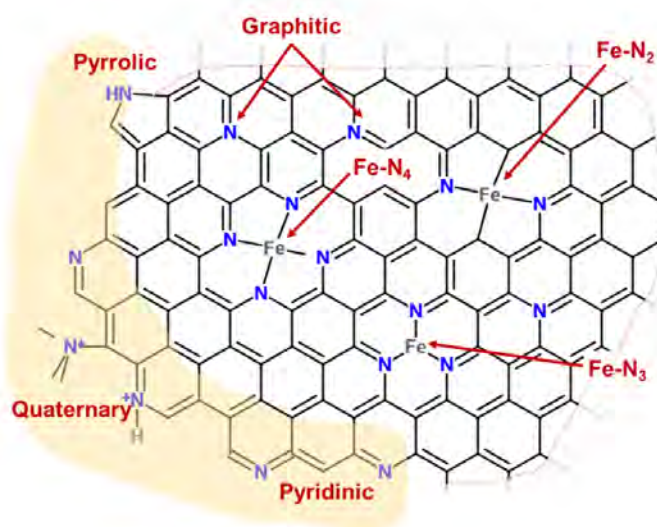


図 1.12: Fe-N-C 触媒の取りうる構造 [58].

ることでマイクロ細孔を増加させて活性が向上した報告もあり [59, 60], 鉄だけでなくその周囲の構造も考慮する必要がある. 一方で, 多くの研究が Fe-N₄ と呼ばれる鉄の周りに窒素原子が 4 配位している構造を主軸に議論を進めており, モデルに依存した解析を進めている危険性があるため, モデルに依存しない解析法が求められている.

1.5 放射光技術の利用

近年では放射光技術の発達によって, 白金系 [27, 28, 44–46, 61–63], 非白金系触媒 [43, 51, 55, 64, 65] とともに研究が進んでいる. 特に, 触媒分野以外にも利用の幅が広がっている後述の X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure; XAFS) は極めて強力な手法である. また, メスバウアー分光法, 光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS), X 線回折 (X-ray diffraction; XRD), X 線発光分光 (X-ray emission spectroscopy) などは様々な解析に用いられている. ここでは, X 線吸収過程を利用した分光法を紹介し, これらの触媒の ORR 機構を解明するためにどのような放射光技術によるアプローチが存在するかを考える.

1.5.1 X 線分光法 (X-ray Spectroscopy)

触媒表面を観察する手段としては X 線が広く利用されている. 図 1.13 に X 線が物質に入射した際の様子を示す. X 線が試料に入射すると, X 線からエネルギーを得た内殻の電子が光電子として飛来したり, Laue 条件に従って回折する X 線, 弾性または非弾性散乱する X 線や蛍光 X 線なども検出され, 物質からは様々な応答が得られる.

これらを観測することによって物性を調べることが出来るが, 中でも触媒を観察する手法と

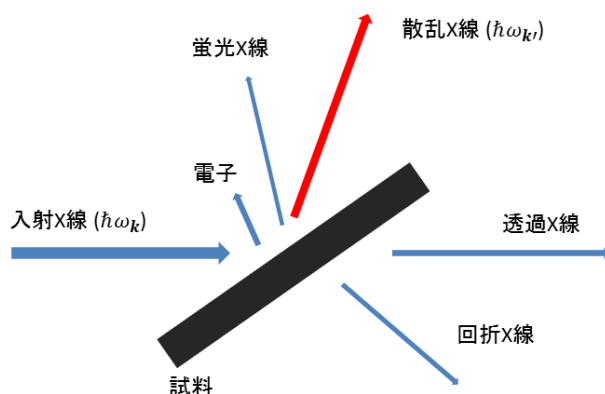


図 1.13: X 線入射による影響.

しては X 線吸収分光法 (X-ray Absorption Spectroscopy; XAS) がある。これは吸収端程度のエネルギーの X 線照射によって元素中の内殻電子が外殻の非占有軌道へと励起する現象を利用して、物質の構造や電子状態の情報を得る手法である。この現象は物質の三態 (固体・液体・気体) や構造に関係なく起こるため、様々な状態の試料に適用可能である。さらに複数の元素が含まれる物質に関しては、吸収端エネルギーの違いから対象とする元素に関する情報だけを得ることができるため、元素選択性も兼ね備えている。この元素選択性は様々な反応種が絡む電気化学反応を調べる上では最も必要な要素であるといえる。

1.5.2 X 線吸収微細構造 (XAFS)

XAS の中で広く知られているのが、XAFS と呼ばれるスペクトル構造である。図 1.14 に示すような X 線吸収スペクトルを測定すると、内殻電子励起によって吸収係数の不連続的な増大が起こるために吸収端が観測される。この時、励起された電子が光電子波として広がると同時に周囲の原子によって散乱されることで、光電子波と散乱波の干渉による定在波を

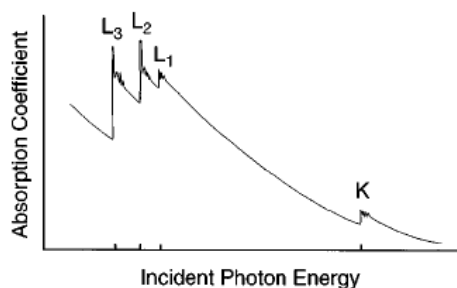


図 1.14: 吸収スペクトル。この図では K 吸収端から L₃ 吸収端における吸収端を示している [66].

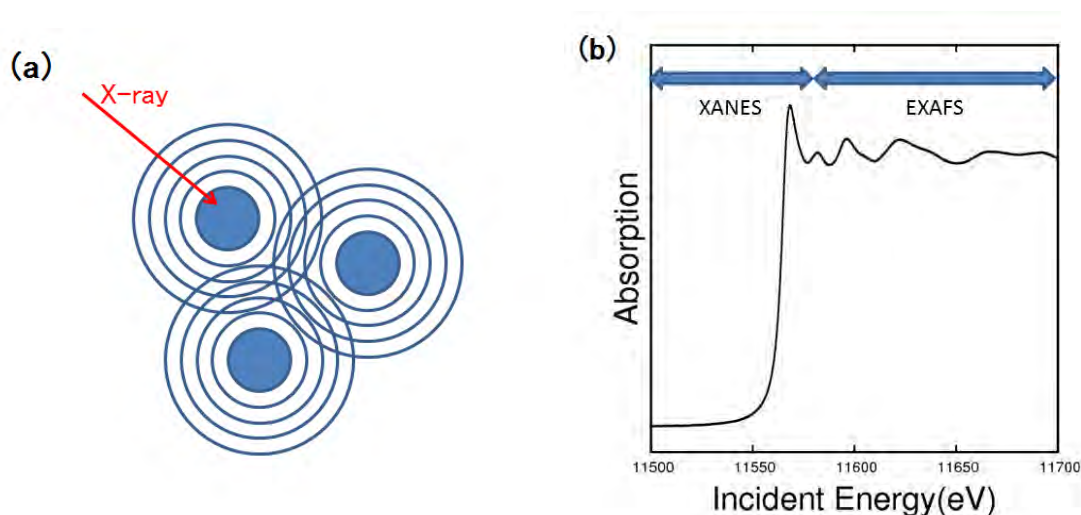


図 1.15: (a) X 線が物質に入射した際の光電子波と散乱波の様子. (b) XAFS スペクトルの例. この図では Pt L₃ 吸収端における XAFS スペクトルを示している.

形成する (図 1.15a). X 線の入射エネルギーを変化させた場合, 光電子のエネルギーも変化するるのでその定在波も変化し, 干渉による波の強め合いや弱め合いの効果によって電子の遷移確率も変化するるので, 吸収係数に振動構造が現れる XAFS スペクトルを観測することが出来る. XAFS は物質の X 線吸収スペクトルを測定した際に現れる 2 種類の微細構造であり, 吸収端付近の低エネルギー側における X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES) と高エネルギー側の広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure; EXAFS) とがある (図 1.15b). 前者の XANES からは電子状態の情報が, 後者の EXAFS からは局所構造の情報が得られるため, 化学反応における構造変化や価数変化を観測することが可能であり, 触媒分野の研究で広く利用されている [27, 44, 67, 68]. 過去には, 電位のステップ変化に対する電流応答の時間変化を時分割 XAFS と呼ばれる高速測定によって気固界面の Pt/C を観察した例もあり [62], 触媒の表面ダイナミクスを議論することも可能となっている.

また, 触媒表面の電子状態が吸着種によって異なることが知られており [69], 金属空気電池の ORR も同様に電子状態が議論されていることから [70], XANES を中心に議論を進めることが重要である. また, 近年では蛍光検出による高エネルギー分解能 X 線吸収分光 (High-energy-resolution fluorescence-detected XAS; HERFD-XAS) と呼ばれる測定法によって XANES スペクトルを高エネルギー分解能で測定することができるため, より精度の高い電子状態の議論が可能となり, 反応機構に関する有益な知見が得られている [44, 45, 71].

例として, 酸性溶液下での HERFD-XAS の結果では, 電位の変化に従って吸収端位置の変化と white line と呼ばれる吸収端直後のピークでの変化が報告されている (図 1.16) [44]. 高

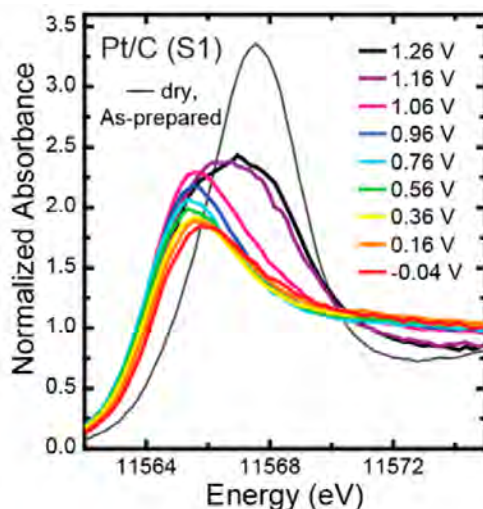


図 1.16: 0.1 M HClO₄ 中での Pt/C 触媒の高エネルギー分解能 XAS [44].

電位側では酸化膜の還元に従って、吸収端位置の低エネルギー方向へのシフトが観測され、低電位側では水素の吸着に伴って高エネルギー側へのシフトが観測されている。また、水素吸着に伴っては高エネルギー側に肩が現れるため、white line の広がりなどから吸着種の存在を議論することが出来る。

他にも、3d 遷移金属の XANES スペクトルに現れる吸収端前の pre-edge 領域では 3d 電子に関連した遷移を観測することができ、d 電子状態の観察にも応用できる利点がある。

1.5.3 X 線発光分光 (XES)

X 線発光分光 (X-ray emission spectroscopy; XES) はスピン状態を観察できるため [72], 超伝導体などの分野でも利用されている (図 1.17). K β X 線は 3d の磁気モーメントの大きさにより分裂する 3p 軌道を見ており、分裂の大きさは高スピンな程大きく、低スピンな程小さくなる。この性質を利用して、光化学系 II の酸素発生反応を起こす Mn 複合体の機構解明に用いられた報告もある [74]. また、M-N-C 触媒によく似た構造としてヘムが知られている (図 1.18). ヘムについては、酸素分子の結合により鉄が低スピンへと変化することが報告されており [75], 触媒も同様の変化をする可能性が高いと予想される。つまり、XES スペクトルを利用して反応中の触媒のスピン状態を議論することで、構造を同定できる可能性も高い。

さらに、アンモニア生成酵素である Nitrogenase の鉄に配位する原子が、C₄⁻, N₃⁻, O₂⁻ のいずれかであると考えられていたが、これらは XAFS では後方散乱振幅が近い (2.1.1 節, 式 2.9 参照), 見分けることが困難であった (図 1.19). しかし、valence-to-core (VtC) XES と呼ばれる図 1.20 のような極めて弱いスペクトルを観察することによって C₄⁻ であることが確認された [76]. そこで、図 1.12 のような構造を持つ Fe-N-C 触媒もこの VtC-XES によって構造を同定できる可能性が高い。

1.5.4 その他の手法について

Fe-N-C 触媒はメスバウアー分光 [77] でも調べられているが、鉄以外の触媒には応用できないというデメリットがある。また、XPS などでも議論されているが [49]、溶液中では電子の平均自由行程が極めて短くなってしまい、in situ 条件での観測に適さない。また、軟 X 線を利用する分光法の場合も、溶液中では吸収が大きくなってしまい、これも同様に in situ 条件

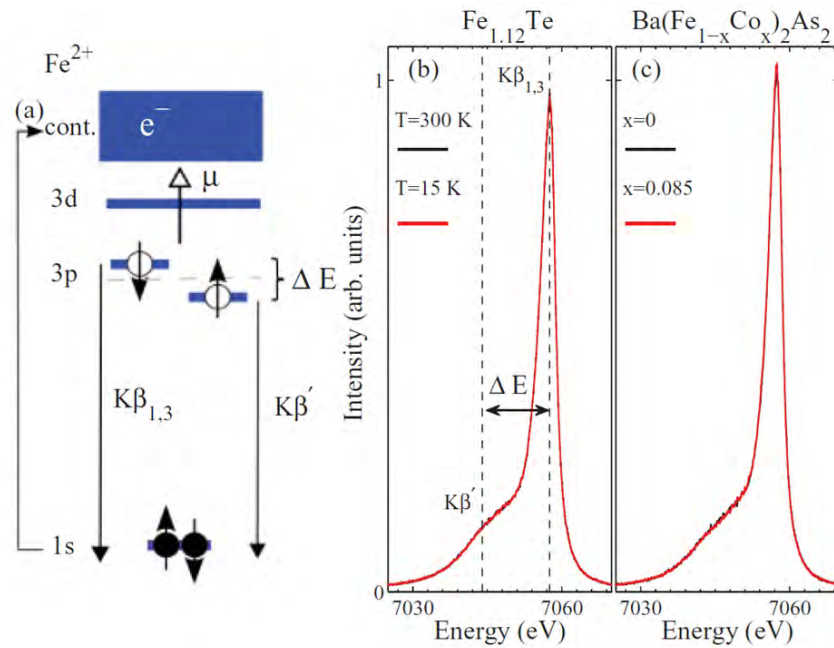


図 1.17: (a) Fe^{2+} の $K\beta$ X 線の発光過程 [73]. (b) $\text{Fe}_{1.12}\text{Te}$ の $K\beta$ 発光スペクトル. (c) BaFe_2As_2 の Co ドープの違う $K\beta$ 発光スペクトル

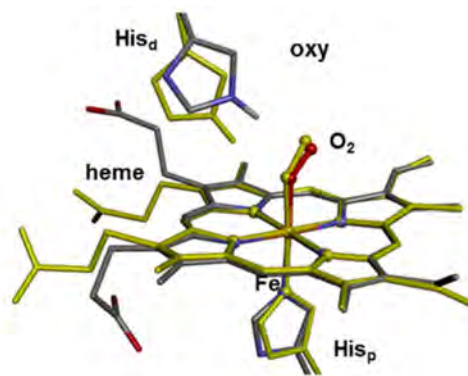


図 1.18: ヘムの構造 [75]. 図では酸素分子の吸着したオキシヘモグロビンを表している。

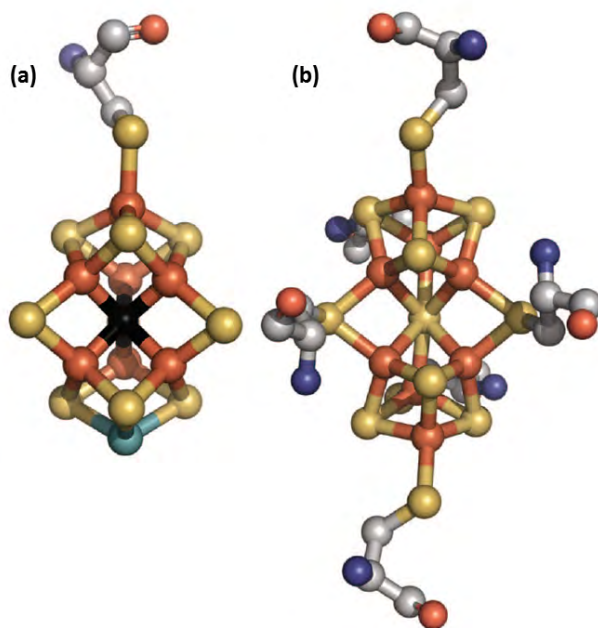


図 1.19: (A) 鉄モリブデン補因子と (B) リンククラスターの Nitrogenase の構造 [76]. オレンジは Fe, 黄色は S, 水色は Mo である. 黒色は C_4^- , N_3^- , O_2^- のいずれか分からなかったが, C だと判明した.

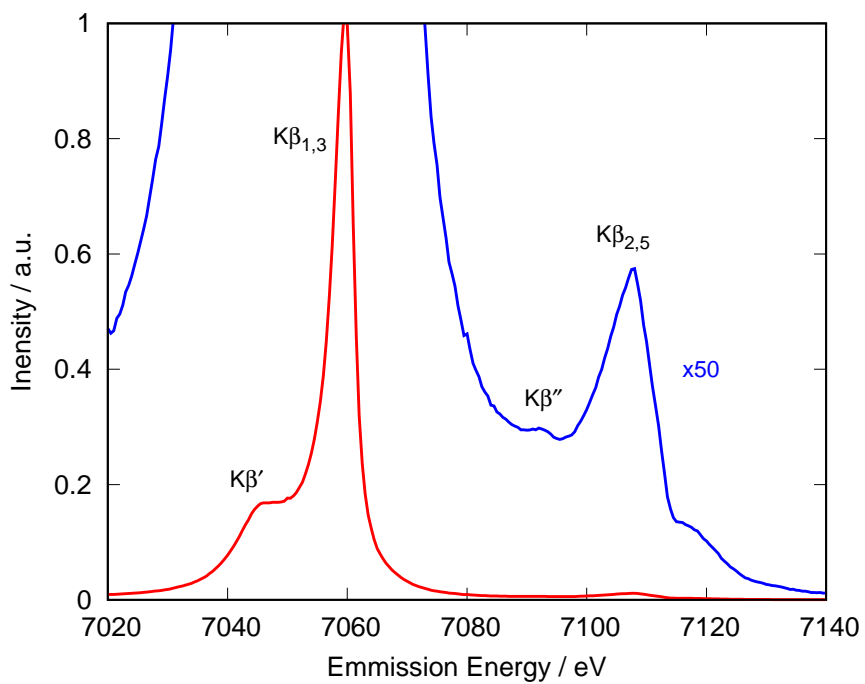


図 1.20: 鉄フタロシアニンの XES スペクトル

での観測に適さない。

1.6 研究の意義

1.6.1 研究課題

電極触媒反応を議論する上で、CV などの電気化学的手法は実際には得られる情報が多種多様で複雑な上、反応速度に関する情報しか得られないため、電極表面自身を観察しているわけではない。また、今まで述べた通り、電極表面反応には超酸化物イオン (O_2^-)、過酸化物 (OOH)、ヒドロキシ基 (OH)、酸素原子 (O) など、様々な吸着状態が存在するとされており [28, 36, 40, 43]、炭素電極のような触媒以外の部分にもこのような吸着反応が起こるため [78]、電極触媒反応の機構を調べる上では電気化学的手法だけでは議論が難しい状況にある。つまり、直接触媒を観察することのできる放射光技術の利用が不可欠であり、また動作中である *in situ* 条件での観察こそが触媒反応の真の姿を捉えることのできる唯一の条件である。

特に、アルカリ性環境中の ORR 反応の議論は、酸性環境中の議論と比べて電気化学的手法に依存したものが多く、直接触媒表面を観察する必要がある。また、非白金触媒はその構造が複雑であり、活性サイトが十分に同定されていない問題があり、触媒の活性・耐久性・反応選択性を改良するにはアルカリ性溶液中での ORR 反応機構の理解及びモデルに依存しない触媒構造の理解が不可欠である。

1.6.2 研究目的

これらの課題を解決する手段として CV 法と 1.5.1 で述べた XAFS 法を組み合わせること (CV-XAFS 法) によって、反応中での触媒表面の変化を調べることが可能だと考えた。つまり、電位変化に応じて XAFS を測定し、反応が起きているその場での表面状態について触媒そのものを観察することで、表面ダイナミクスを捉えるというものである。この CV-XAFS 法によって完全同時軸で固液界面と触媒反応を観察した例はこれまでに無く、新奇性の観点から見ても、十分議論する余地がある。また、HERFD-XAS スペクトルや XES スペクトルは電子状態を説明する上で有用であり、電子状態からの触媒設計がなされれば、触媒開発の技術革新が飛躍的に向上することにもつながる。特に、HERFD-XAS による厳密な吸着種の識別は、反応経路の同定から ORR 機構の理解が進むことも期待される。また、非白金触媒に関しても HERFD-XAS と XES によって構造を同定することが出来れば、今後の産業利用可能な燃料電池触媒開発に大きく貢献できる。

そこで本論文では、アルカリ性環境中の ORR 触媒開発に向けた基礎研究として、CV-XAFS 法と HERFD-XAS を導入することで一般的な Pt/C 触媒のアルカリ性溶液中における反応機構解明を目標に、ORR の議論を行う。また、燃料電池触媒の問題であるコスト削減に向けた非白金系触媒の構造と反応機構の解明に向け、Pt/C 触媒で培った知見と *in situ* X 線分光法を導入することによってモデルフリーな状態から構造の議論を行う。

第 2 章

原理

2.1 X 線吸収と散乱理論

XAS を理解するには量子力学を用いた散乱理論が必要となるため、これについて言及する。系の原子核の運動は電子よりも十分遅いとする Born-Oppenheimer 近似を導入して、X 線が入射した際の全電子のハミルトニアン H は j 番目の電子の運動量を \mathbf{p}_j として、

$$H = \sum_j \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 = \left(\mathbf{p}_j^2 - \frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\mathbf{r}_j) \right) \quad (2.1)$$

となる (m は電子の静止質量, c は光速, e は電気素量, $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$ は座標 \mathbf{r}_j における X 線のベクトルポテンシャルである)。よって、電子と光・電磁波との相互作用ハミルトニアン H_{int} は、

$$H_{int} = \sum_j \left(-\frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\mathbf{r}_j) \right) \quad (2.2)$$

と表される。ここで、始状態 $|i\rangle$, 終状態 $|f\rangle$ におけるエネルギーを $E_i = E_i + \hbar\omega_{\mathbf{k}}, E_f = E_f + \hbar\omega_{\mathbf{k}'}$ とする ($\hbar\omega_{\mathbf{k}}, \hbar\omega_{\mathbf{k}'}$ は入射 X 線, 散乱 X 線のエネルギー, \mathbf{k}, \mathbf{k}' は入射 X 線, 散乱 X 線の波数ベクトル) と, 摂動理論から Fermi の黄金律により遷移確率 w は、

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \langle f | H_{int} | i \rangle + \sum_n \frac{\langle f | H_{int} | n \rangle \langle n | H_{int} | i \rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \times \delta(E_f - E_i) \quad (2.3)$$

である (E_n は中間状態 $|n\rangle$ におけるエネルギー) [79]。

2.1.1 X 線の吸収

一つの内殻電子が X 線吸収によって非占有軌道へ遷移するとき、遷移に関与しなかった電子は全く状態を変えない傍観者であるとする一電子近似を用いて吸収のみを考慮する。その様子を図 2.1 に示す。この時、散乱 X 線は観測されないため 2.3 式第 1 項より X 線吸収係数 μ

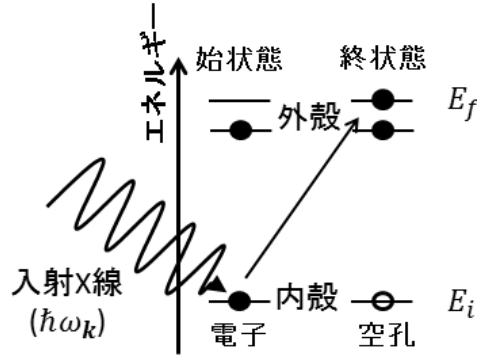


図 2.1: X 線吸収による非占有軌道への遷移.

は,

$$\mu \propto \sum_f |\langle f | H' | i \rangle|^2 \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_k) \quad (2.4)$$

で与えられる. H' は, 2.2 式において一光子吸収近似している. 故に, X 線と一電子との相互作用に関するハミルトニアンであり,

$$H' = -\frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} \quad (2.5)$$

と書ける. さらに, X 線の波長は原子の大きさと同程度であり, 内殻電子の波動関数の広がりよりも十分に大きく, $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{e}} A_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ ($\hat{\mathbf{e}}$ は偏光方向の単位ベクトル) において, $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cong 1$ と見なせる. よって, 交換関係 $[\mathbf{r}, H] = (i\hbar/m) \mathbf{p}$ から,

$$\begin{aligned} \langle f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle &= -\frac{im}{\hbar} \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle f | [\mathbf{r}, H] | i \rangle \\ &= -\frac{im}{\hbar} \hat{\mathbf{e}} \cdot \left\{ \langle f | \mathbf{r} \sum_j | j \rangle \langle j | H | i \rangle - \langle f | H \mathbf{r} | i \rangle \right\} \\ &= -\frac{im}{\hbar} \hat{\mathbf{e}} \cdot \left\{ \langle f | \mathbf{r} \sum_j | j \rangle E_i \langle j | i \rangle - E_f \langle f | \mathbf{r} | i \rangle \right\} \\ &= im\omega_k \langle f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \end{aligned} \quad (2.6)$$

と与えられるので, 2.4 式は,

$$\mu \propto \sum_f |\langle f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_k) \quad (2.7)$$

の形で与えられる (双極子近似) [67].

2.7 式より, XAFS の理論式が求められている. 1.5.1 節で述べたように, XAFS には 2 種類の構造が存在し, 前者の XANES の理解にはさらに多重散乱理論が必要になってくるが, 後

者の EXAFS は 1 回散乱, 平面波近似を導入することで, XAFS 関数 $\chi(k)$ が,

$$\chi(k) \equiv (\mu - \mu_0) / \mu_0 \quad (2.8)$$

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kR_j + \delta_j(k_j)) \quad (2.9)$$

と与えられている [66, 67]. なお, 2.8 式中の μ_0 は孤立原子の吸収係数を表す. 2.9 式中の文字はそれぞれ, S_0 が多体効果の補正, N_j , R_j , F_j , σ_j^2 , δ_j が j 番目の原子の配位数, 吸収原子からの距離, 散乱振幅, Debye-Waller 因子, 位相シフトを表す.

2.1.2 多重散乱理論

光電子が吸収原子も含めて周囲の原子からなるポテンシャル V と相互作用するとき, 系の一電子ハミルトニアンは $H = H_0 + V$ (H_0 は光電子の運動エネルギー) となる. ここで簡単のため原子単位を用いて, エネルギーを E , 終状態 ψ_f におけるエネルギーを E_f , 寿命幅を Γ として, 一電子 Green 関数を演算子の形で,

$$G^\pm \equiv \frac{1}{E - H \pm i\Gamma} = \sum_f \frac{|\psi_f\rangle \langle \psi_f|}{E - E_f \pm i\Gamma} \quad (2.10)$$

と定義する. $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \equiv \langle \mathbf{r} | G^\pm | \mathbf{r}' \rangle$ と, G^\pm の \mathbf{r}, \mathbf{r}' 成分をとることと定義すると,

$$\langle \mathbf{r} | G^\pm | \mathbf{r}' \rangle = \sum_f \frac{\langle \mathbf{r} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \mathbf{r}' \rangle}{E - E_f \pm i\Gamma} \quad (2.11)$$

となる. $V = 0$ の時の自由電子の Green 関数 $G^{0\pm}$ は,

$$G^{0\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = -\frac{1}{2\pi} \frac{e^{\pm i\mathbf{k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (2.12)$$

と計算され, \mathbf{r}' から \mathbf{r} へと伝わる外向き球面波が G^{0+} , 内向き球面波が G^{0-} を表す [67]. また, 状態密度 $\rho(\mathbf{r})$ は Fermi 準位を E_F として,

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \quad (2.13)$$

と表される [80]. さらに 2.10 式は,

$$G^\pm \equiv \frac{1}{E - H \pm i\Gamma} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\Gamma} + \frac{1}{E - H_0 \pm i\Gamma} V \frac{1}{E - H \pm i\Gamma} \\ = G^{0\pm} + G^{0\pm} V G^\pm \quad (2.14)$$

と展開できる. 右辺の G^\pm にもう一度 $G^\pm = G^{0\pm} + G^{0\pm} V G^\pm$ を代入する逐次展開を繰り返す (Born 近似) と,

$$G^\pm = G^{0\pm} + G^{0\pm} V G^{0\pm} + G^{0\pm} V G^{0\pm} V G^\pm \\ = G^{0\pm} + G^{0\pm} V G^{0\pm} + G^{0\pm} V G^{0\pm} V G^{0\pm} + G^{0\pm} V G^{0\pm} V G^{0\pm} V G^{0\pm} + \dots \quad (2.15)$$

となる。ここで、

$$T^\pm = V + VG^{0\pm}V + VG^{0\pm}VG^{0\pm}V + \dots \quad (2.16)$$

を導入して、

$$G^\pm = G^{0\pm} + G^{0\pm}T^\pm G^{0\pm} \quad (2.17)$$

$$T^\pm = \sum_i t_i + \sum_{j \neq i} t_i G^{0\pm} t_j + \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq j}} t_i G^{0\pm} t_j G^{0\pm} t_k + \dots \quad (2.18)$$

が得られる。ただし、 t_i は原子 i による散乱過程を記述する演算子である [67, 80]。つまり、これは多重散乱を表している (図 2.2)。

この Green 関数を使って 2.7 式を書き直すと、

$$\begin{aligned} \mu &\propto \sum_f \langle i | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | f \rangle \langle f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_{\mathbf{k}}) \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle i | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}' | i \rangle \theta(E - E_F). \end{aligned} \quad (2.19)$$

ここで、 $\theta(x)$ は階段関数を表す。つまり、2.13 式や 2.19 式より電子の状態密度や吸収係数を理論的に求めるには、グリーン関数を求めればよいという帰結になる。以下、2.19 式を全多重散乱理論に基づき、吸収原子や散乱波の Green 関数から XAFS 関数が求められる。また、展開公式を用いることで方位量子数 l 毎の吸収係数などが算出される [67]。

実験的には、この多重散乱の影響によって吸着によるスペクトルの変化が観測される。

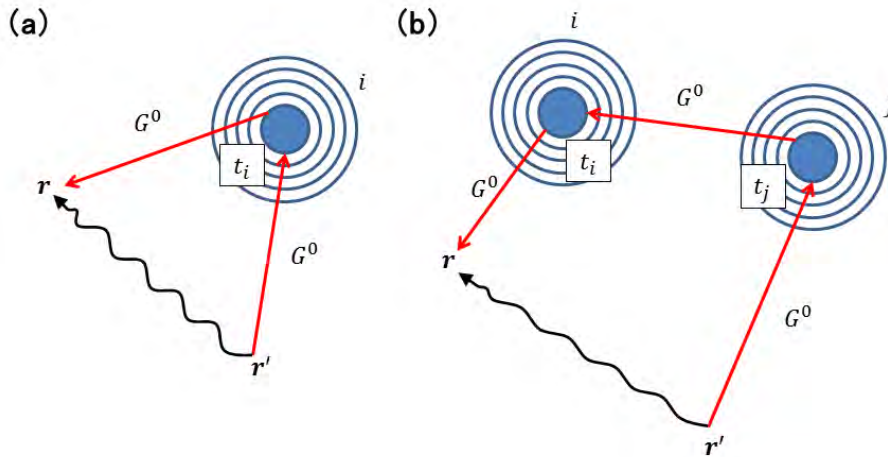


図 2.2: 多重散乱の様子。この図では (a) 一回散乱及び (b) 二回散乱のを通じて r' から r への波の伝搬を示している [67, 80]。

2.1.3 非弾性 X 線散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering; RIXS)

X 線が入射すると、それよりもエネルギーが低い散乱 X 線が観測される場合がある。これは、非弾性散乱 (Inelastic X-ray Scattering; IXS) と呼ばれている。その様子を図 2.3 に示す。非弾性散乱の微分散乱断面積は光の入射と出射が伴う 2 次の過程なので、2.1 式の右辺第 3 項の 1 次摂動と第 2 項の 2 次摂動から、2.3 式を用いて計算すると、

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\hbar\Omega_{\mathbf{k}'} d\omega_{\mathbf{k}'}} &= r_e^2 \left(\frac{\omega_{\mathbf{k}'}}{\omega_{\mathbf{k}}} \right) \sum_f \left| \langle f | \sum_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | i \rangle (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'}) \right. \\ &+ \left(\frac{\hbar}{m_e} \right) \sum_n \sum_{jj'} \left[\frac{\langle f | (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{p}_j) e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_j} | n \rangle \langle n | (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{p}_{j'}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{j'}} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}} - i\Gamma_n/2} \right. \\ &+ \left. \left. \frac{\langle f | (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{p}_j) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} | n \rangle \langle n | (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{p}_{j'}) e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_{j'}} | i \rangle}{E_i - E_n - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}} \right] \right|^2 \\ &\times \delta(E_i - E_f + \hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

と表される (Ω は立体角, $\hbar\mathbf{q} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ は移行運動量, E_n は中間状態 $|n\rangle$ のエネルギー) [79, 81, 82]. この内、第 2 項が共鳴散乱に寄与する。つまり、散乱 X 線を観測することで第 2 項で表される X 線を測定することが出来る。

2.20 式に含まれる寿命幅 Γ_n は、測定におけるエネルギー分解能に関わってくる。これは、測定におけるエネルギー分解能が装置分解能 Γ_{EXP} と中間状態の寿命幅 Γ_n を重ね合わせた正味の寿命幅であることに起因している。つまり、より内殻の電子励起による電子の中間状態での寿命 τ は短く、寿命幅 $\Gamma \approx \hbar/\tau$ が大きくなってしまふことで分解能を下げ的原因になる。具体的な例として、Pt L₃ 吸収端の一般的な XAFS 測定の場合で考えると、どれほど装置分解能

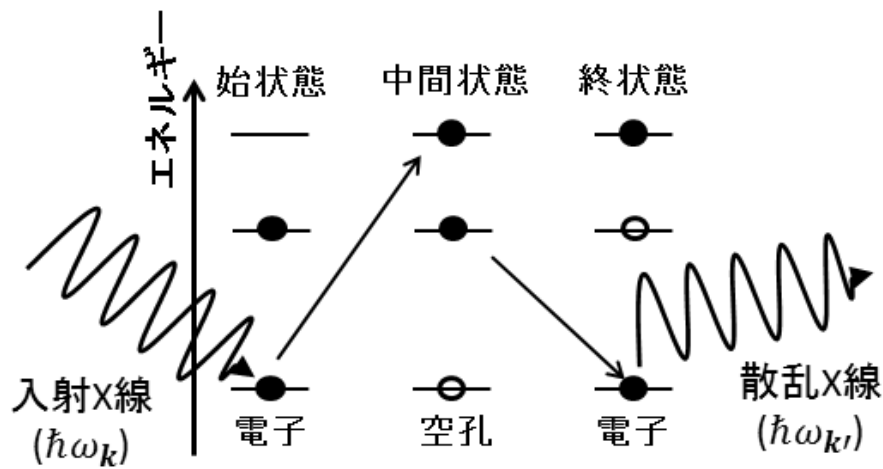


図 2.3: 非弾性散乱の様子。

を上げて中間状態の寿命幅 Γ_{2p} が効いてくるため、エネルギー分解能は Γ_{2p} 以上上がらないことになる。これを解決するのが HEFD-XAS であり、部分蛍光収量法 (Partial Fluorescence Yield method; PFY method) とも呼ばれる。

通常の XAFS 測定でも、先に述べたような 2 次の過程を測定する手法があり、それは図 1.13 に示したような蛍光 X 線を測定する蛍光 XAFS 法である。これは、非占有軌道への内殻電子励起が起きると、内殻の空孔を埋めようと外殻電子が遷移してくる時、余剰エネルギーを X 線として放出するため、蛍光 X 線の強度を測定することで実質的に吸収係数を測定していることになることを利用した手法である。この手法をさらに応用し、散乱 X 線を特定の外殻電子からの遷移による発光に絞ったものが HERFD-XAS である。HERFD-XAS は、Pt L_3 吸収端の場合であれば、散乱 X 線として $L\alpha$ 線を選択することで、 Γ_{2p} よりも寿命幅の小さい Γ_{3d} を選ぶことができ、分解能の限界である寿命幅を克服することが可能になる。つまり、高分解能 XAFS スペクトルを測定することが出来る。このような点から、HERFD-XAS によって観測された XANES は寿命幅フリー XANES とも呼ばれる。

触媒を電子状態から議論するためには、反応機構に関わる d バンドの電子状態の情報を得る必要があるため、分解能 1 eV 程度で XAFS スペクトルを観測する必要がある。そのため、この非弾性 X 線散乱を利用するメリットは極めて高い [81]。

2.2 放射光

物質の構造や電子状態を観測する手段として、X 線が広く実験室系でも導入されているが XAFS や非弾性散乱のような弱い信号を測定するためには高輝度な連続スペクトルが必要となる。そこで、兵庫県佐用郡にある SPring-8 のような大規模放射光施設では、非常に高輝度な X 線である放射光を発生させて物性研究を行っている。SPring-8 は世界三大放射光施設の 1 つであり、2018 年 4 月現在は 57 本のビームラインが稼働中である。

大型放射光施設では電子を高速に加速し、偏向電磁石で電子の軌道を曲げることで、その接線方向に放射光を発生させている (図 2.4a) [83, 84]。これを応用したものがアンジュレーターである (図 2.4b)。アンジュレーターと呼ばれる装置は、磁石を多数並べることで電子を振動させ、電子が振動する度に X 線を放出させることで、強力な X 線を発生させる装置である。これにより、偏向電磁石で作る X 線よりも非常に高輝度な X 線を発生させることが出来る。

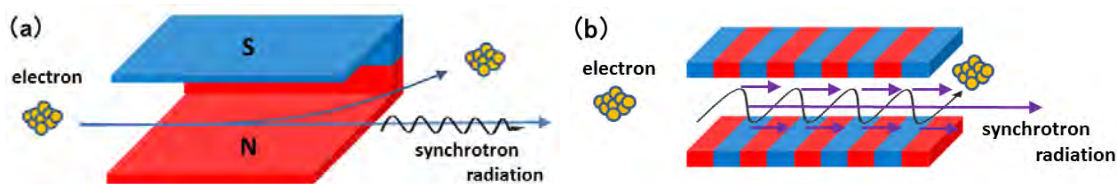


図 2.4: (a) 偏向電磁石, (b) アンジュレーターによる放射光の発生。

2.2.1 X線吸収微細構造 (XAFS)

一般的な XAFS 測定は、試料の前後にイオンチャンバーを用いて入射光強度 I_0 と透過光強度 I を測定する。この時、透過光強度は X 線吸収係数 μ を用いて、

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.21)$$

と表される。この式から、X 線吸収係数を求めることが出来る。この吸収係数から XANES 領域では式 2.19 に対応したスペクトルが、EXAFS 領域では式 2.9 に対応したスペクトルが得られる。

2.2.2 分散型 XAFS(DXAFS)

CV 法のような速い測定系と対応させるには時分割 XAFS と呼ばれる時間変化に対応した XAFS 測定が必要となる。通常、X 線のエネルギーを変化させるには分光結晶を逐次停止させて測定するが、その分光結晶を高速で動かす Quick XAFS (QXAFS) 法というものがある。しかし、これには通常の XAFS 測定をそのまま適用できるメリットはあるものの、分光結晶の駆動に時間を要するため速い反応系では観測にタイムラグが生じるので不向きである。そこで、タイムラグを発生させない手法としては波長分散型 XAFS (Dispersive XAFS; DXAFS) 法が存在する [85]。

通常では単色 X 線を試料に入射させるが、DXAFS は白色 X 線を利用している。DXAFS の光学配置を図 2.5 に示す。DXAFS 法は分光結晶を用いる代わりに湾曲結晶 (polychromator) を使用する。これは、湾曲させた単結晶に白色 X 線を当てることで、回折した X 線の Bragg

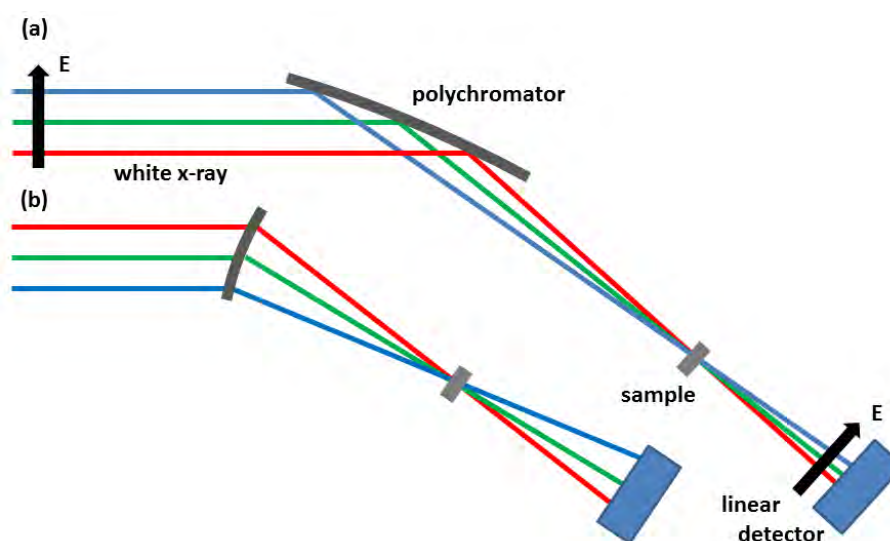


図 2.5: (a) Bragg 型, (b) Laue 型 DXAFS の光学配置.

角の違いから1次元検出器により連続的なスペクトルを同時かつ一瞬で得る手法である。反射分光を使う Bragg 型 (図 2.5a) と透過分光を利用する Laue 型 (図 2.5b) に分けられるが、Bragg 角の深い低エネルギー側では Bragg 型を、Bragg 角の浅い高エネルギー側では Laue 型を用いる。この方法によって、CV の速い電位変化に対応する XAFS スペクトルの変化を観測することができる。

2.2.3 蛍光検出による高エネルギー分解能 X 線吸収分光法 (HERFD-XAS)

2.20 式で示した非弾性散乱の情報を得るには、弾性散乱の信号を除去する必要がある。入射 X 線が水平方向に直線偏光している場合、入射 X 線に対して水平面内垂直方向に出てきた X 線を観測することで原理的には弾性散乱を除去できる。しかし、散乱 X 線を全て観測しては全蛍光収量による通常の蛍光 XAFS と変わらない。そこで、その散乱 X 線をさらに分光することで、目的のエネルギーを持った X 線のみを抽出できる。この時分光に使用する結晶をアナライザーと呼び、高面指数の結晶を球面状に湾曲させて、ほぼ 90° の Bragg 角を使用することで分解能を高めている。(図 2.6)。そうして得られた非弾性成分は、同一円周 (ローランド円) 上に配置されたピクセル検出器で測定する。同じエネルギーの X 線は同じ角度で反射するため、アナライザーで反射された X 線は円周角の定理に従って検出器の同じ位置に集光される。このようにして、非弾性散乱成分を抽出することが出来る。

2.2.4 X 線発光分光 (XES)

XES の場合においても同じ光学系を利用することが可能であり (図 2.6)、この場合 HERFD-XAS では入射 X 線のエネルギーを走査するのに対して、XES ではアナライザーや検出器を動かすことで出射 X 線を分光し、発光スペクトルを測定する。

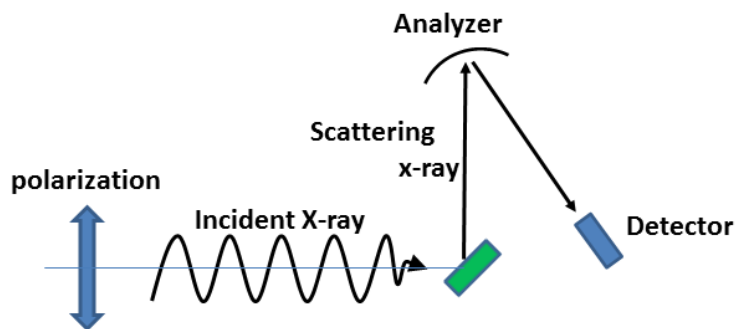


図 2.6: HERFD-XAS(及び XES) 実験の光学配置。

2.3 電気化学測定

電池系の電気化学反応では2つの電極で酸化反応と還元反応が同時に進行するため、どちらか一方の電極で進む反応だけに注目しなければ反応を正しく理解することができない。その上、電位差の情報は陽極と陰極の情報が混ざっているため両者を分離することができないが、もしもどちらか一方の電極電位が正確に分かれれば、どのような反応が起きているかを理解することが出来る [41, 42]。そこで考案されたのが、図 2.7 に示すようなポテンシostatを用いた3電極系の測定である。つまり、測定対象である作用電極 (Working electrode; WE)、電位の基準となる基準電極 (Reference electrode; RE)、反応電流を流す対極 (Counter electrode; CE) を利用する方法である。これは、非分極性の基準電極によって電位を正確に決め、その基準電極の電位は熱力学的に求めることが出来るので、作用電極との電位差から作用電極の電位を正確に決めることが出来る。また、基準電極に電流を流してしまうと溶液抵抗の影響で電圧降下が起こってしまうが、それを防ぐため電流を流すための対極を用意することで解決している。

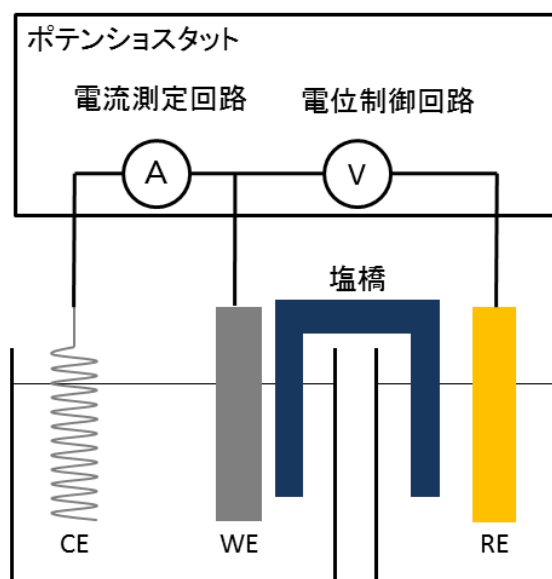


図 2.7: 3 電極を利用する電気化学測定の原理 [42].

第3章

Pt/C 触媒の研究

3.1 試料と電気化学セル

電気化学セルには、ダイハツ工業により製作されたガラスエポキシ樹脂製のセルを用いた (図 3.1a). この電気化学セルと一体化した炭素電極上に幅 10 mm, 縦 2 ~ 3 mm の大きさにカットした触媒を配置し, ガasket, ポリプロピレン製の窓材, ガラスエポキシ樹脂製の外枠で挟むことによって溶液の漏出を防ぐと同時に, X 線が透過できるようにした (図 3.1b). 触媒には粒径が 2 ~ 4 nm [86,87] の Pt(50 wt.%) / C の微粒子担持触媒 (TEC10E50E, Tanaka Kikinzoku Kogyo) を使用し, ダイハツ工業でカーボンペーパー上に塗付されたものを使用した. 炭素電極は作用電極とし, 基準電極には 1M KOH で満たした Hg/HgO 電極 (XR440, Radiometer), 対極にはコイル状にした白金線 ($\phi 0.50$ mm, 99.98%, PT-351385, Nilaco) を使用した. 基準電極の電極電位は Hg/HgO (0.129 V ± 0.005 V vs SCE) に対して,

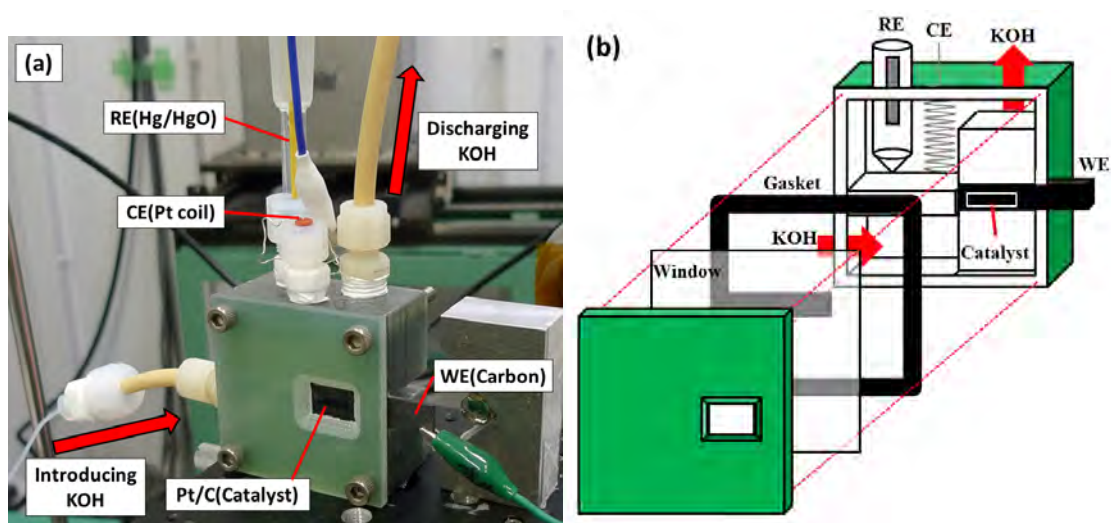


図 3.1: (a) 電気化学セル. (b) 電気化学セルの構成.

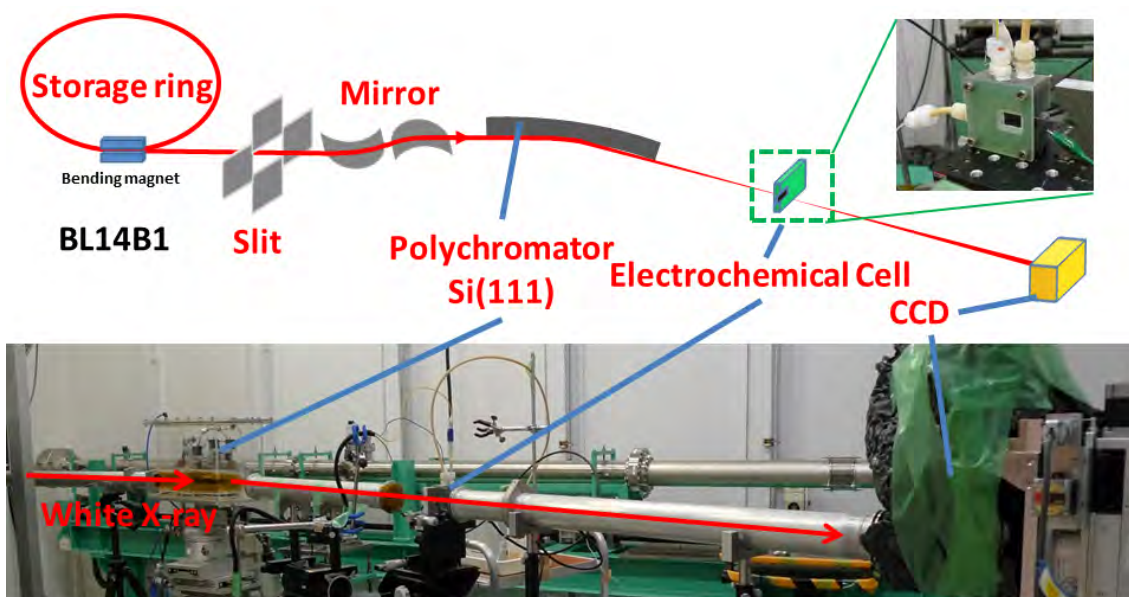


図 3.2: DXAFS 実験の光学系

1 MKOH を pH 14, SCE が 0.2444 V vs SHE [41] として可逆水素電極 (Reversible hydrogen electrode; RHE) に変換した (0.94 V vs RHE). 電解液には 1 MKOH を使用し, 常に N_2 または O_2 ガスをバブリングして飽和させた溶液 (以下, 窒素雰囲気下または酸素雰囲気下と呼称する) をセルに循環させながら実験を行った. これは窒素雰囲気下では ORR が起きていない状況を想定し, 酸素雰囲気下では ORR が起きている状況を想定している. なお, 各測定に移る前に 0.04~1.19 V(vs RHE) の電位範囲を 50 mV/s の掃引速度で 100 サイクル以上 CV 測定を繰り返し, 電気化学的前処理を行った.

3.2 CV-XAFS 実験

3.2.1 DXAFS の光学系

DXAFS 実験の光学系を図 3.2 に示す. SPring-8 の BL14B1 にて, 290 mm 長の Si(111) 結晶を湾曲させた Bragg 型配置のポリクロメーターを使用することで, Pt L_3 吸収端近傍のエネルギーを持つ X 線を 250 eV 程度の幅で検出した. 検出器には蛍光体 $Gd_2O_2S(Tb)$ と CCD カメラを用い, 蛍光体に白色 X 線が当たるように配置することで発生した可視光を CCD カメラによって画像として記録した. なお, 高エネルギー成分は Rh でコーティングされたミラーを用いて入射 X 線から除去されている. 測定に際しては, 測定の最初に白色 X 線を 8 ms の間隔で 200 本測り, それを積算したものを入射光強度とした. また, Pt 箔の XAFS スペクトルを 30 ms の間隔で 200 本測り, それを積算したものを利用してエネルギー補正を行った. 試料測定に関しては 15 ms の間隔で 50 本ずつ積算したものをそれぞれ 1 本のスペクトルとして解

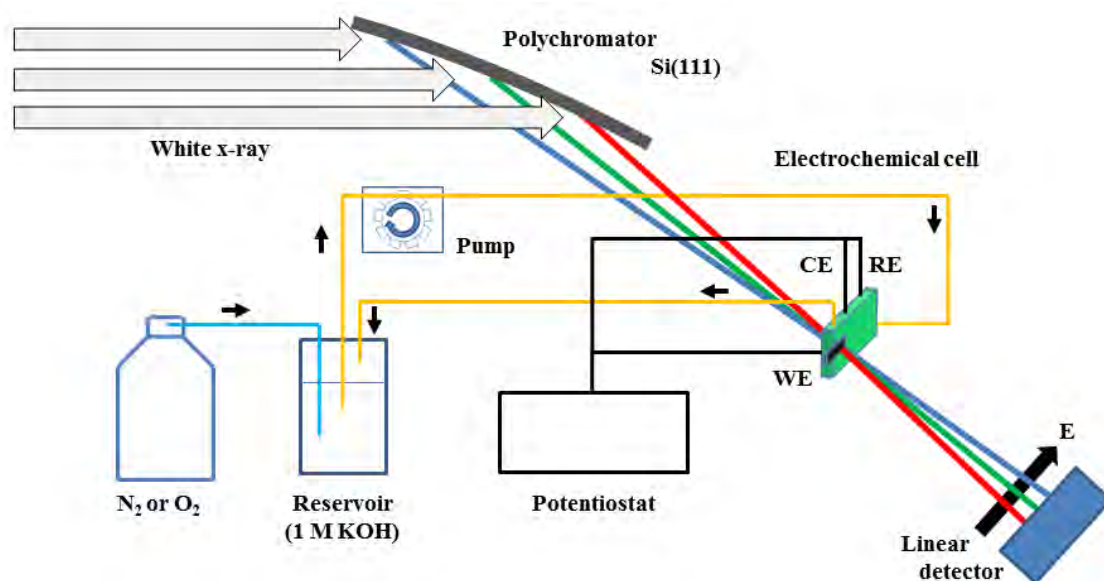


図 3.3: CV-XAFS の実験装置図

析した。3.1 節でも述べたように、ポンプによる循環を行いながら CV 測定と XAFS 測定を同時に行うため、セル周りは図 3.3 のような実験配置で測定を行った。電気化学測定にはポテンシostat (ALS Electrochemical Analyzer, model 611E) を使い、0.04 ~ 1.19 V(vs RHE) の範囲を掃引速度 2 mV/s で電位操作を行い、応答電流を測定することで CV 曲線を取得した。

3.2.2 CV-XAFS の解析

Pt/C の CV 曲線及び DXAFS スペクトルの一例を図 3.4 に示す。図 3.4a における CV の電位と DXAFS スペクトルは完全な時間対応をしており、これらの XAFS スペクトルについて、連続帯のバックグラウンドと white line ピークをそれぞれ誤差関数と Gaussian の足し合わせによって表されると仮定し、以下の式でフィッティングを行った。

$$\begin{aligned} \mu(E) = & \frac{A_{bg}}{2} \left[1 + \int_0^{(E-E_{edge})/\Delta E_{bg}} e^{-t^2} \right] \\ & + P_h \exp \left[-\frac{(E - E_{edge})^2}{2 \left\{ \frac{\Delta E}{\sqrt{2 \ln 2}} + \xi (E - E_{edge}) \right\}^2} \right] + O. \end{aligned} \quad (3.1)$$

ここで、第 1 項及び第 2 項の E_{edge} は吸収端の位置、第 1 項誤差関数成分において A_{bg} はエッジジャンプ、 ΔE_{bg} はステップ幅を表し、第 2 項 Gaussian 成分において P_h はピーク強度、 ΔE はピークの半値半幅 (Full width at half maximum; FWHM)、 ξ は非対称度 (asymmetry) を、第 3 項 O はオフセットを表す。エッジジャンプ、ピーク強度及び非対称度は可変、ステッ

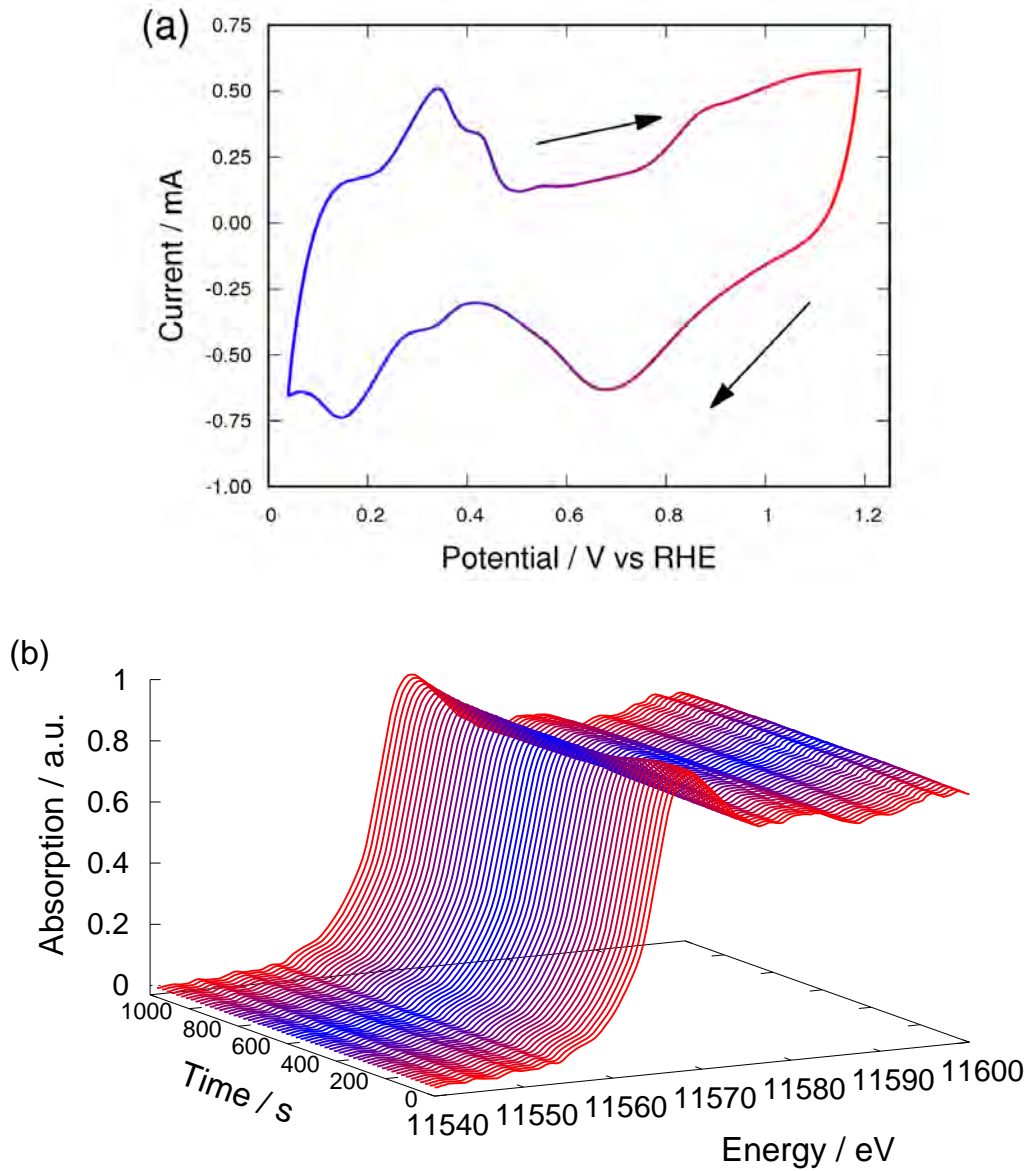


図 3.4: CV 1 サイクルにおける (a) CV 曲線. (b) DXAFS のスペクトルの例. 図中の赤は高電位側, 青は低電位側を表す. b については, 実際の 4700 本のスペクトルの内, 部分的に抽出して表示している. 条件は窒素雰囲気下, 2 mV/s である.

幅のみ 2.85 eV に固定して解析を行った。なお、式 3.1 の通り、吸収端の位置と Gaussian ピークの位置は共通化させている。

3.3 CV-XAFS 測定の結果と議論

3.2.2 節で解析した CV-XAFS の結果を図 3.5 に示す。図 3.5 において、(a) は CV 曲線、(b) はピーク幅、(c) は吸収端位置の変化を表す。なお、1 サイクル目の初期状態に依存した酸化還元反応を除くため、2 サイクル目のみを抽出しており、青線は窒素雰囲気下、赤線は酸素雰囲気下を表す。(c) については後述で述べるように、Pt の表面が金属状態の 0.38 V の吸収端位置である 11564.92 eV を基準とした吸収端の変化を図示した。これらのフィッティング結果の再現性に関しては、図 A.1 で確認されている。また、図 3.5a の CV 曲線においてピークが広がりを持つ理由は、ポンプによる循環を行っていることで反応種の供給と反応生成物の除去が常に行われており、1.2.2 節で述べた物質輸送を補助しているためである。

図 3.5c では、負方向スキャンの際に 0.38 V の破線領域に至るまで酸素雰囲気では吸収端の位置が変化し続けている。1.5.2 節でも述べたように吸収端の位置は元素の価数変化に対応しており、Pt の還元が 0.38 V まで進んでいることが分かる。また、図 3.5a では破線領域よりも低電位側で何らかの反応による電流ピークが観測されている。これは、1.4.2 節で述べた水素の UPD と後述 (3.3.1 節) のヒドロキシ基の可逆吸着であると考えられるため、純粋な金属表面は 0.38 V の状態であると考えられる。そのため、0.38 V における吸収端位置 11564.92 eV を Pt 金属状態の吸収端位置として図 3.5c の縦軸を吸収端位置の変化 (edge shift) で表すことにした。

3.3.1 0.38 V より低電位側における ORR の挙動

図 3.5c から分かるように、0.38 V より低電位側では 0.04 V に至るまで吸収端位置がほとんど変化しない。つまり、Pt 自身を酸化させるような吸着種が存在しないことを示している。また、この電位領域は水素吸着が起こることが知られており [40]、水素吸着は white line の強度を下げて高エネルギー側の幅を広くするとされている [88]。これは、水素の多重散乱由来の shoulder ピークが高エネルギー側に生じることによるもので、図 1.16 に示したような white line の非対称度に寄与すると考えられる [44]。故に、図 3.5b の窒素雰囲気におけるピーク幅の増加はこの水素吸着に由来するものと考えられる。なお、white line 強度の減少と非対称度の変化は同様に観測されている (図 A.2)。これらの変化から、電解液中の水由来の水素吸着である



の反応が起きていると考えられる [40]。この水素吸着は、DXAFS ではない通常の XAFS 測定においても、図 A.5, A.6 で観測されるような (疑似) 等吸収点からのずれで確認できる。さらに、図 3.5b に見られるように、0.21 V の破線の前後で曲線の傾きが変化していることが読

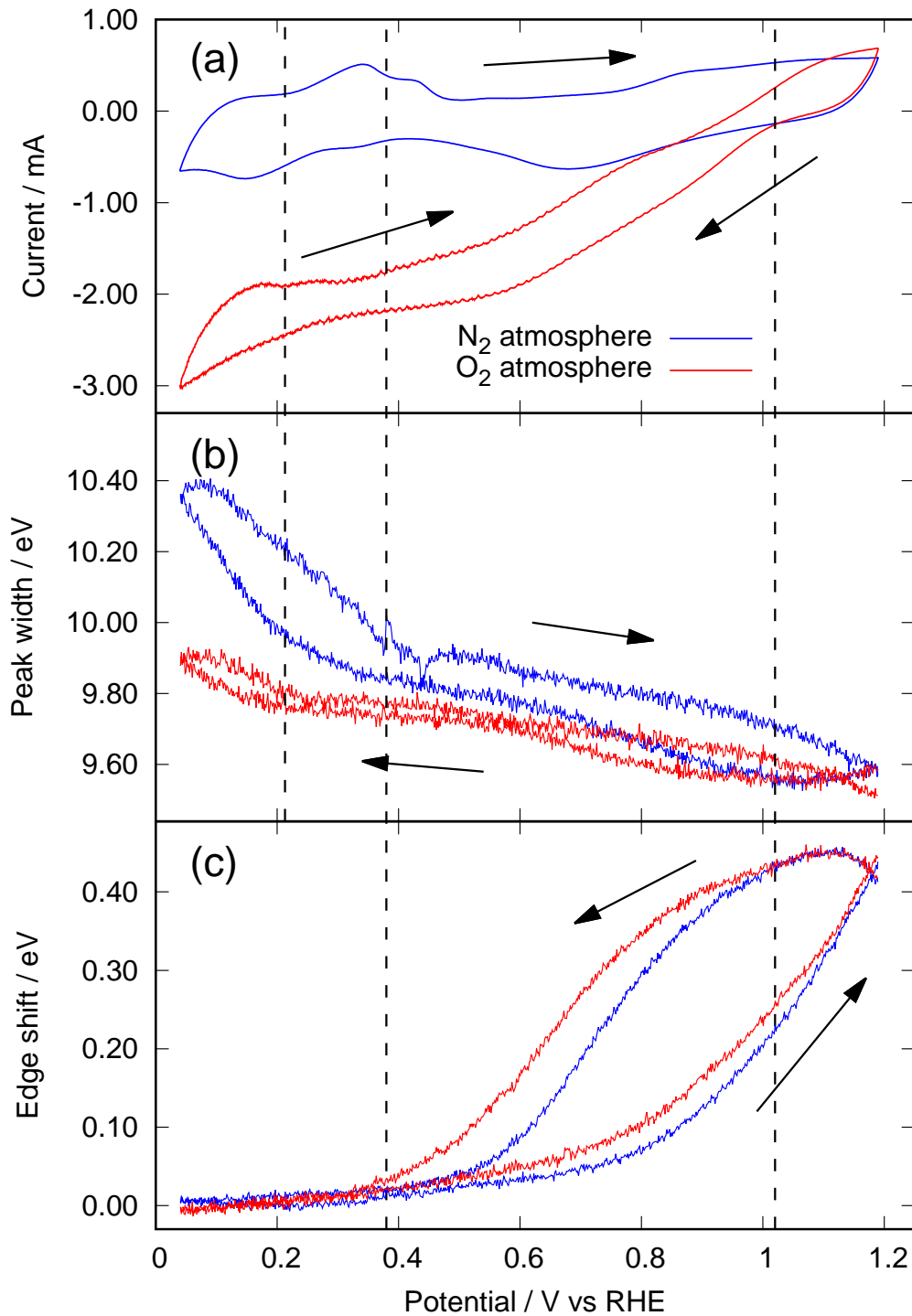
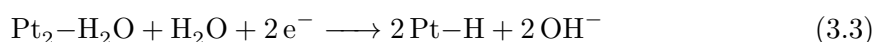


図 3.5: CV-XAFS の結果. (a) CV 曲線, (b) ピーク幅, (c) 11564.92 eV からの吸収端位置の変化. 電気化学条件は 1M KOH 溶液下, 窒素雰囲気 (青線) または酸素雰囲気 (赤線), 電位掃引速度は 2 mV であり, CV の 2 サイクル目のみ示している.

み取れる。これは、ヒステリシスを伴った 2 段階の水素吸着を表していると考えられ、0.21 V よりも低電位側では水素吸着量が増加していることを示唆している。

これについては、電極表面電荷から考察する。1.4.2 節でも述べたようにこの電位領域は水素の UPD 領域であるが [40], 同時に “butterfly region” と呼ばれており、ヒドロキシ基の可逆吸着が起こるとされている [36]。実験では、吸収端位置は変化していないことから、OH 吸着による酸化はほとんど起きていないことが分かる (図 3.5c)。そのため 0.21 ~ 0.38 V の領域では式 3.2 の可逆反応が進むと考えられる。また、 0.3 ± 0.05 V の電位は “potential of zero charge” (pzc) と呼ばれており [89], Pt の電極表面は電荷がほとんどない状態となり、電気二重層の厚さも最小となる [90]。そのため、それよりも低い電位領域では水分子の配向が変化することが指摘されており [89], 電極表面に局在する水の水分子が、酸素原子が電極に吸着 (“flip-up”) していた状態から水素原子が電極に吸着 (“flip-down”) できるようになる。これによって Pt 表面に水分子中の 2 つの水素原子が吸着して電離することで、水素吸着量が増えたと推測する (式 3.3)。



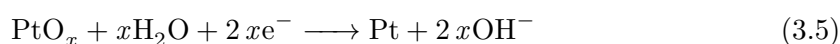
2 段階の水素吸着機構は窒素雰囲気、酸素雰囲気両方に共通するが、酸素雰囲気ではピーク幅の増加が窒素雰囲気に比べて小さい (図 3.5b)。この違いは、図 A.2b の非対称度の変化でも確認されており、明らかに水素の吸着量が少なくなっていることが分かる。つまり、溶存酸素の存在が水素吸着を不安定化させていることになる。溶存酸素がどのようにして水素吸着を不安定化させているかは 2 つの理由が挙げられる。1 つは水素が吸着しても直ちに溶存酸素と反応するため吸着しにくい場合である。この場合、水由来の水素と酸素の反応によって、



の反応が起きているとすれば、OOH 吸着が存在する可能性がある。もう 1 つは ORR によって発生した最終生成物である OH や OOH が吸着していることで、Pt の活性サイトを阻害し、水素吸着を妨げている場合である。しかし、前述の議論同様に OH による酸化は起きていないのであれば可能性として残されるのは OOH である。これについては 3.5.1 節で論じる。

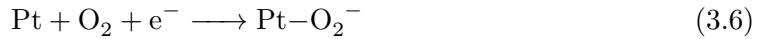
3.3.2 0.38 V より高電位側における ORR の挙動

負方向スキンの高電位側に注目すると、窒素雰囲気と酸素雰囲気、すなわち ORR の起きていない場合と起きている場合では、1.02 V の破線位置から還元電流の大きさが異なっている (図 3.5a)。これは ORR による反応電流の違いを表しており、この電位が ORR の開始電位であることが分かる。この時、ORR の起きていない場合の還元電流は表面酸化膜の還元を表し、

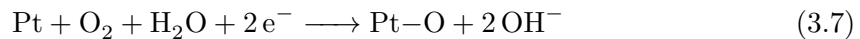


の反応が起き始める。しかし、この電位において図 3.5c の吸収端位置はまだ十分高エネルギー側にあることから、Pt はほとんど酸化膜で覆われていることが分かる。つまり、ORR は酸化

膜の存在する表面でも開始されることから、酸化膜の存在が酸素還元に参加していることが読み取れる。しかし、0.94 V を切り始めてから ORR(溶存酸素)の有無によって吸収端位置(価数)の変化量に違いが生じ始めており、ORR の起きている場合の方が還元が遅く、0.38 V 付近まで酸化膜が残っていることを示している。これは、酸素の吸着によって還元反応が遅れているためであると考えられ、



または、



の表面反応が起きていると推測される。つまり、この 0.38 ~ 0.94 V の電位範囲では吸着種が直ちに還元されないため、ORR は酸素の電荷移動反応が律速段階であると考えられる。

次に正方向スキャンに注目すると、0.75 V よりも高電位側では、吸収端位置が高エネルギー側に急激に変化していることになる(図 3.5c)。これは窒素雰囲気でも観測されることから、電解液由来の酸化膜が増加していることを示しており、式 3.5 の逆反応が進行していることを示している。また、0.75 V より低電位側では吸収端位置がわずかに変化しており、窒素雰囲気では溶存酸素がないことから



の吸着反応が進行していると考えられる。酸素雰囲気でも同様の変化が確認されるが、0.75 V より低電位側では負方向スキャンとは違い、窒素雰囲気での価数変化にほとんど追従している。これは、表面状態の違いが関与していると考えられる。このことについて考察するため、スキャン方向の違いを議論する。負方向スキャンと正方向スキャンを比べると、0.38 V 以上の電位では価数変化にヒステリシスが存在することが分かる(図 3.5c)。これは、酸化膜量の違いを反映しており、CV の負方向スキャンでは部分的に酸化された表面で、正方向スキャンでは酸化物が無い表面で、ORR を観測しているという予測に合致する [39]。さらに、酸化膜が存在する(負方向スキャンの場合)に比べて、酸化膜のほとんど無い(正方向スキャンの場合)では図 3.5a の還元電流値(絶対値)も小さくなっており、酸化膜が無い状態では ORR 活性が低くなったと捉えることができる。すなわち、酸化膜が存在することで酸素吸着し易かった部分が低電位を経て酸化膜除去されたことで、酸素吸着活性が減少し、窒素雰囲気と酸素雰囲気での価数変化量の違いがほとんど同じになったと考えられる。0.75 V 以上ではこのような違いは見られず、式 3.6 または式 3.7 の反応電位が 0.75 V 付近であることが予想される。これに関しては、3.5.1 節で論じる。

3.4 In situ HERFD-XAS 実験

CV-XAFS では、表面ダイナミクスの議論から Pt の表面状態と反応を議論したが、吸着種の特定期間まではできなかった。吸着に伴う電子状態の変化を XANES の変化から観察するには、

エネルギー分解能が低い状態では識別が難しい。電池反応における電位変化は 1 V 程度なので、1 eV 以下の分解能での測定が求められる。CV-XAFS に関しては連続的な変化が得られるため高相対精度で議論できたが、高分解能化という観点からは 2.2.3 節で紹介した非弾性 X 線散乱測定が最適であるため、HERFD-XAS 実験を行った。なお、電気化学セルと試料は 3.1 節と同じものを利用した。

3.4.1 HERFD-XAS の光学系

HERFD-XAS 実験は SPring-8 の BL11XU にて図 2.6 のような配置で測定を行った (図 3.6)。アンジュレーターによって得られた X 線を Si(111) の二結晶分光器で分光し、さらに Si(400) のチャンネルカットモノクロメーターで高分解能化した。この入射光強度をイオンチャンバーで測定し、触媒で発生した出射 X 線は入射光に対して垂直方向にある Si(733) のアナライザーでさらに分光した。この時、Pt の $L\alpha_1$ 線を PILATUS 検出器に入るように角度を調整し、HERFD-XAS 測定では検出器を固定して、入射 X 線のエネルギーを変えながら測定を行った。なお、X 線のエネルギーとしては Pt L_3 吸収端を使用した。

また、HERFD-XAS, 通常の XAFS, DXAFS 法による Pt 箔の吸収スペクトルを図 3.7 に示す。図 3.7 を見て分かるように、通常型 XAFS と DXAFS は White line のピークが広いのに対

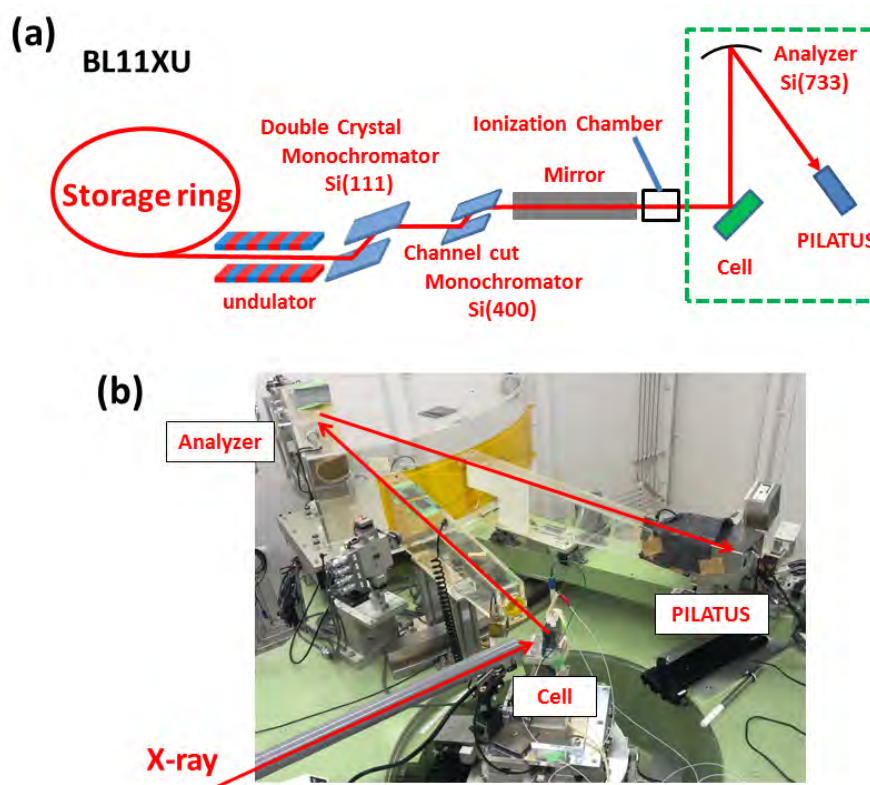


図 3.6: HERFD-XAS の (a) 実験装置図, (b) 出射 X 線を分光する光学系

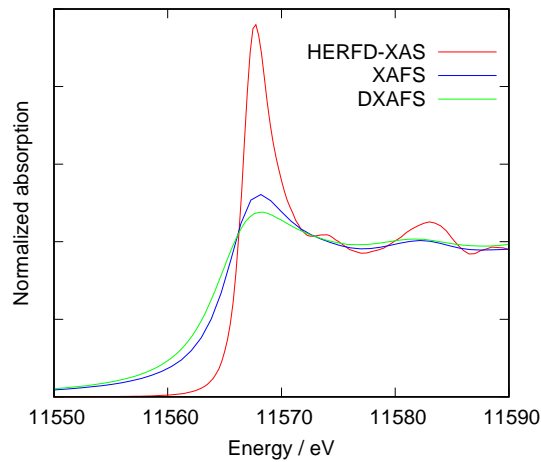


図 3.7: それぞれの測定法による Pt 箔の吸収スペクトル. なお, この図においてエネルギー分解能の比較のため, 測定の違いで生じたエネルギーの差は White line のピーク位置に合わせてるように補正した.

して HERFD-XAS では狭く鋭いピークとなっている. これは分解能の差によるもので, White line のピーク幅から分かるようにエネルギー分解能は $\text{HERFD-XAS} > \text{XAFS} > \text{DXAFS}$ となっている. これより, HERFD-XAS が XANES の特徴を掴むための極めて有用な手段であることが分かる.

HERFD-XAS の場合は時間変化を追うことが出来ないため, 測定の度に測定電位に変えてから 10 分待ち, 電流値が落ち着いてから測定を行うことで定電位でのスペクトルを観察した. また, 電気化学的前処理は CV-XAFS と同様に行った.

3.4.2 差分スペクトルの変化率 (RCD) 解析

図 3.8 に HERFD-XAS の結果を示す. これらのスペクトルは, (疑似) 等吸収点である 11573 eV 周辺で規格化している [27, 46]. このスペクトルを解析するために, 数学的な観点から考察する.

X 線の吸収係数は, 電位によって変化する i 番目の成分比 a_i とエネルギーによって変化する吸収係数 μ_i の積で表される.

$$\mu(E, V) = \sum_i a_i(V) \cdot \mu_i(E) \quad (3.9)$$

この時, 成分比の合計は 1 とする.

$$\sum_i a_i(V) = 1 \quad (3.10)$$

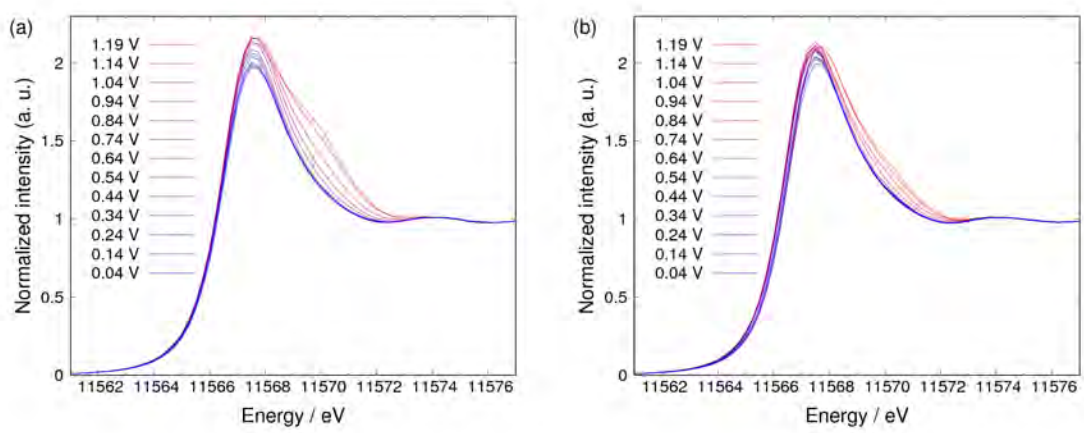


図 3.8: (a) N_2 飽和, または (b) O_2 飽和した 1 M KOH 中の Pt/C 触媒における Pt L_3 吸収端における HERFD-XAS スペクトル.

今, Pt 微粒子の電気化学反応を調べているため, 主に変化するのは表面の Pt であり, バルクの Pt は変化しないと仮定できる. そのため, 表面の Pt の電子状態を捉えるには, バルクの Pt 成分を除去する必要がある. そこで, 吸着敏感な $\Delta\mu$ 解析法 [28, 43, 46] を導入し, 金属状態の Pt の X 線吸収係数との差分スペクトルを求めると,

$$\Delta\mu(E, V) \equiv \mu(E, V) - \mu_{Pt}(E) = \sum_{i \neq Pt} a_i(V) \cdot \mu_i(E) - (1 - a_{Pt}(V))\mu_{Pt}(E) \quad (3.11)$$

$$\because \sum_i a_i(V) = \sum_{i \neq Pt} a_i(V) + a_{Pt}(V) = 1 \quad (3.12)$$

と表される. すなわち, i 番目の成分の差分スペクトルを $\Delta\mu_i$ と定義すると,

$$\Delta\mu(E, V) = \sum_{i \neq Pt} a_i(V) \cdot \{\mu_i(E) - \mu_{Pt}(E)\} \equiv \sum_{i \neq Pt} a_i(V) \cdot \Delta\mu_i(E) \quad (3.13)$$

つまり, CV-XAFS の結果から, Pt は 0.38 V 付近で金属状態になるため, 最も近い 0.34 V との差分スペクトルを計算するとバルクの成分が除去できるとみなせる (式 3.14).

$$\Delta\mu(E, V) \equiv \Delta\mu_p(E) = \mu_p(E) - \mu_{0.34V}(E) \quad (3.14)$$

ここで差分スペクトルの電位変化を考えるため, 差分スペクトル $\Delta\mu$ の任意の 2 電位間 (V_{ref}, V_{norm}) の変化率 RCD (Rate of change of $\Delta\mu$) を計算する. すなわち,

$$\begin{aligned} \text{RCD}(E, V) &\equiv \frac{\Delta\mu(E, V) - \Delta\mu(E, V_{ref})}{\Delta\mu(E, V_{norm}) - \Delta\mu(E, V_{ref})} \\ &= \frac{\sum_{i \neq Pt} \Delta\mu_i(E) \{a_i(V) - a_i(V_{ref})\}}{\sum_{i \neq Pt} \Delta\mu_i(E) \{a_i(V_{norm}) - a_i(V_{ref})\}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

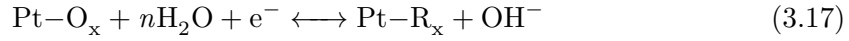
と表せば, RCD は V_{ref} と V_{norm} でそれぞれ 0 と 1 に収束する.

今, Pt 表面に 1 種類の吸着種 ad の吸着量のみが電位変化する場合を考えると,

$$\text{RCD}(E, V) = \frac{\Delta\mu_{ad}(E)\{a_{ad}(V) - a_{ad}(V_{ref})\}}{\Delta\mu_{ad}(E)\{a_{ad}(V_{norm}) - a_{ad}(V_{ref})\}} = \frac{a_{ad}(V) - a_{ad}(V_{ref})}{a_{ad}(V_{norm}) - a_{ad}(V_{ref})} \quad (3.16)$$

と表され, エネルギーに依らず変化率 RCD は一定となるため, 任意のエネルギーにおける電位-RCD 曲線は収束する. 逆に, 2 種類以上の吸着種が存在し, 複数の成分が吸収係数に作用すると, エネルギーに依存する. この考え方を利用して吸着種を類推することができる.

しかし, 2 種類以上の吸着種が存在する場合でも, RCD 曲線がエネルギーに依存しない場合がある. これについて考えるため, 酸化体 O_x が Pt の表面で吸着した状態で還元体 R_x に変化する場合を考える (式 3.17).



RCD は Pt 以外の成分として酸化体 O_x と還元体 R_x が存在するため, 以下のように表される.

$$\text{RCD}(E, V) = \frac{\Delta\mu_{O_x}(E)\{a_{O_x}(V) - a_{O_x}(V_{ref})\} + \Delta\mu_{R_x}(E)\{a_{R_x}(V) - a_{R_x}(V_{ref})\}}{\Delta\mu_{O_x}(E)\{a_{O_x}(V_{norm}) - a_{O_x}(V_{ref})\} + \Delta\mu_{R_x}(E)\{a_{R_x}(V_{norm}) - a_{R_x}(V_{ref})\}} \quad (3.18)$$

$$\because \sum_{i \neq \text{Pt}} a_i(V) = a_{O_x}(V) + a_{R_x}(V) = c \quad (3.19)$$

この時, 境界条件を

$$\begin{cases} a_{O_x}(V_{ref}) = 0 \\ a_{R_x}(V_{ref}) = c \end{cases} \quad (3.20)$$

とする. すなわち, ある電位 V_{ref} まで存在しなかった酸化体 O_x が, それ以上の電位で成分比 c の還元体 R_x が変化することで現れるとする. そうすると, 3.18 は,

$$\begin{aligned} \text{RCD}(E, V) &= \frac{\Delta\mu_{O_x} a_{O_x}(V) + \Delta\mu_{R_x}(E)\{a_{R_x}(V) - c\}}{\Delta\mu_{O_x}(E)a_{O_x}(V_{norm}) + \Delta\mu_{R_x}(E)\{a_{R_x}(V_{norm}) - c\}} \\ &= \frac{\Delta\mu_{O_x} a_{O_x}(V) - \Delta\mu_{R_x}(E)a_{O_x}(V)}{\Delta\mu_{O_x}(E)a_{O_x}(V_{norm}) - \Delta\mu_{R_x}(E)a_{O_x}(V_{norm})} \\ &= \frac{a_{O_x}(V)}{a_{O_x}(V_{norm})} \end{aligned} \quad (3.21)$$

と書き換えられ, 式 3.16 のようにエネルギーに依存しない変数となる.

つまり, ほとんど金属状態である 0.34 V 前後では式 3.15 を計算することで吸着種が 1 種類か 2 種類以上かを検討することができ, 0.34 V から十分離れている電位においても式 3.17 のように表面で吸着種が変化すれば 2 種類の吸着種をある程度予測することが可能となる. このことを利用して HERFD-XAS を議論する.

3.5 In situ HERFD-XAS 測定の結果と議論

式 3.14 によって計算した差分スペクトルを図 3.9, 3.10 に示す。これらの差分スペクトルから RCD を計算する上で電位範囲を選ぶ必要がある。CV-XAFS の結果を考慮すると、0.34 V 以下では水素吸着、0.34 V 以上では OH 吸着などが存在し、0.84 V 以上では酸化物が生成されるため、0.04~0.34 V、0.34~0.74 V、0.74~1.19 V のそれぞれの領域で RCD を計算するのが尤もらしいことが分かる。

また、選択するエネルギーについては差分スペクトルのピーク位置から適切なエネルギーを選ぶ必要がある。窒素雰囲気での差分スペクトル (図 3.9) より、0.34 V 未満で 11566.75 eV に負のピークが存在することから、これが水素吸着に由来していることが分かる。また 11567.50 eV では広い正のピークが 0.54~0.94 V にかけて存在しており、11569.75 eV では非常に鋭いピークが 0.84~1.19 V で観測された。また、酸素雰囲気での図 3.10 でも同様に、0.34 V 未満で 11566.75 eV に負のピークが存在する。しかし、0.34 V より高い電位では、0.44~1.04 V にかけて同じエネルギー位置で鋭い正のピークが観測された。そして、11569.75 eV では N₂ 雰囲気と同様に 0.84~1.19 V の範囲でピークが観測された。以上の結果から、0.74 V 以下の領域で 11566.75 eV、11567.50 eV を選ぶのが最も良いが、11567.50 eV に関しては 11566.75 eV の変化の影響を受ける可能性があるため、ピークの裾である 11568.00 eV を採用する。また、0.74 V

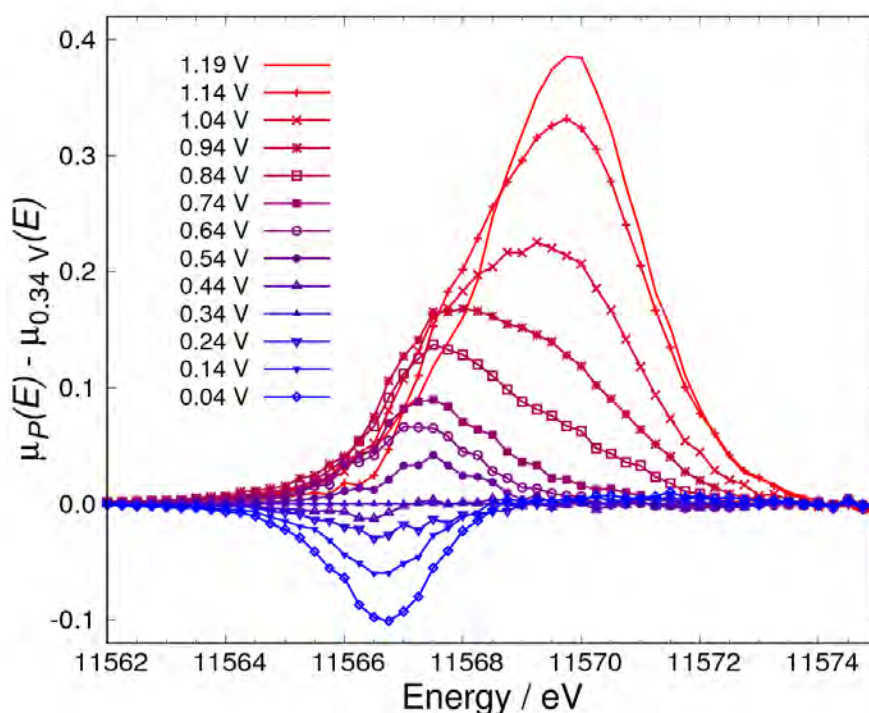


図 3.9: 窒素雰囲気での 1 M KOH 中の Pt/C 触媒における差分スペクトル。

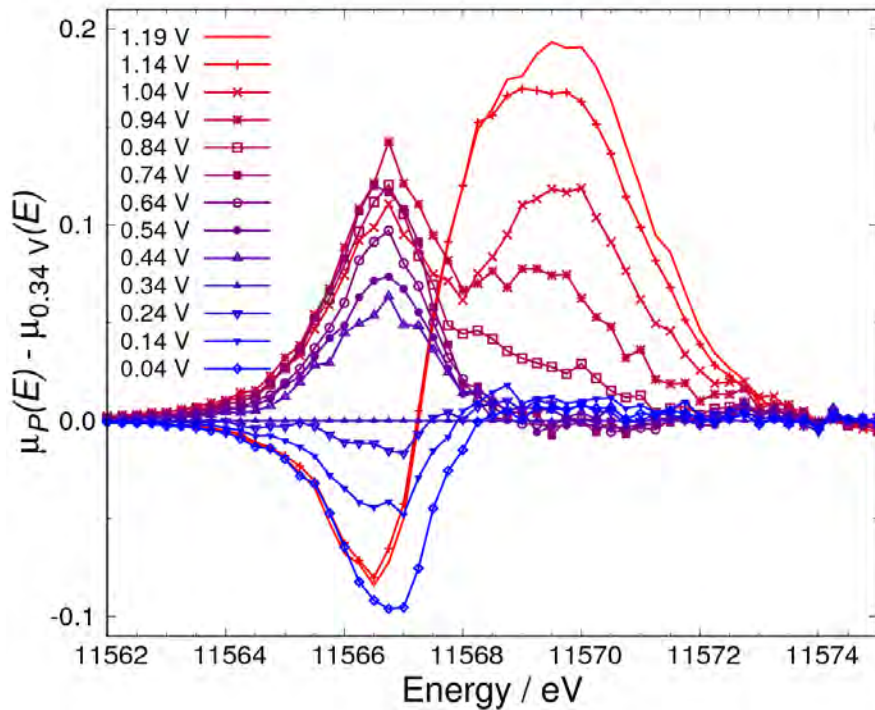


図 3.10: 酸素雰囲気中の 1M KOH 中の Pt/C 触媒における差分スペクトル。

以上の領域では 11569.75 eV を選択した。これら 11566.75 eV, 11568.00 eV, 11569.75 eV の電位依存性を補足するために、11566.00 eV, 11567.50 eV, 11569.00 eV, 11572.00 eV の RCD も考慮することにする。

3.5.1 0.74 V 以下での Pt/C の表面状態

3.4.2 節の考察より、0.04~0.34 V, 0.34~0.74 V のそれぞれの領域で RCD を計算したものを図 3.11, 3.12 に示す。なお補足的なエネルギーは破線で表し、エラーバーは(疑似)等吸収点近傍における強度のずれから算出している。

まず、酸素雰囲気注目する(図 3.11)。0.34 V 以下では 11566.75 eV に負のピークが存在している。この時に、他のエネルギーでの RCD 曲線が一致しており、RCD 曲線がエネルギーに依存していないことと、0.34 V が金属状態であることを考慮すると式 3.16 から 1 種類のみ吸着種の存在を示している。これは、CV-XAFS の結果にも一致するように、この電位領域では水素吸着のみであることが分かる(式 3.2)。

0.34 V 以上の電位領域では水素は完全に脱離しており、また butterfly region よりも高電位側で、CV-XAFS の結果から得られた酸化物生成の 0.75 V よりも低電位側であることから、ヒドロキシ基(OH)の吸着に伴う変化だと考えられる(式 3.8)。しかし、0.34 V 以上の領域では、11566.00 eV の RCD 曲線が 0.64 V で他の曲線とわずかに一致しないことが分かる。これ

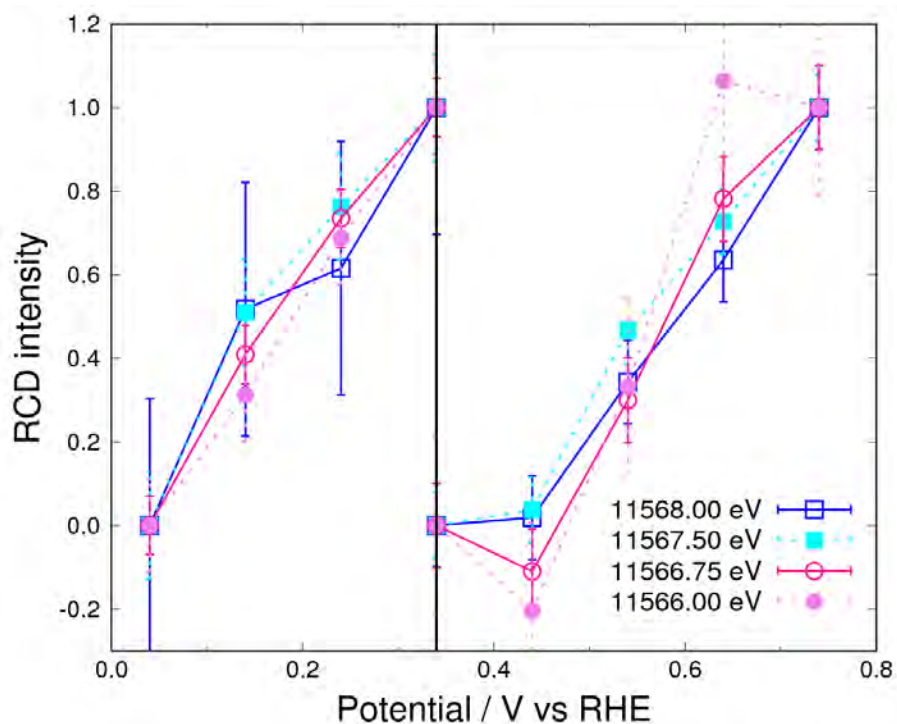


図 3.11: 窒素雰囲気中の 1 M KOH 中の Pt/C 触媒における差分スペクトルの変化率.

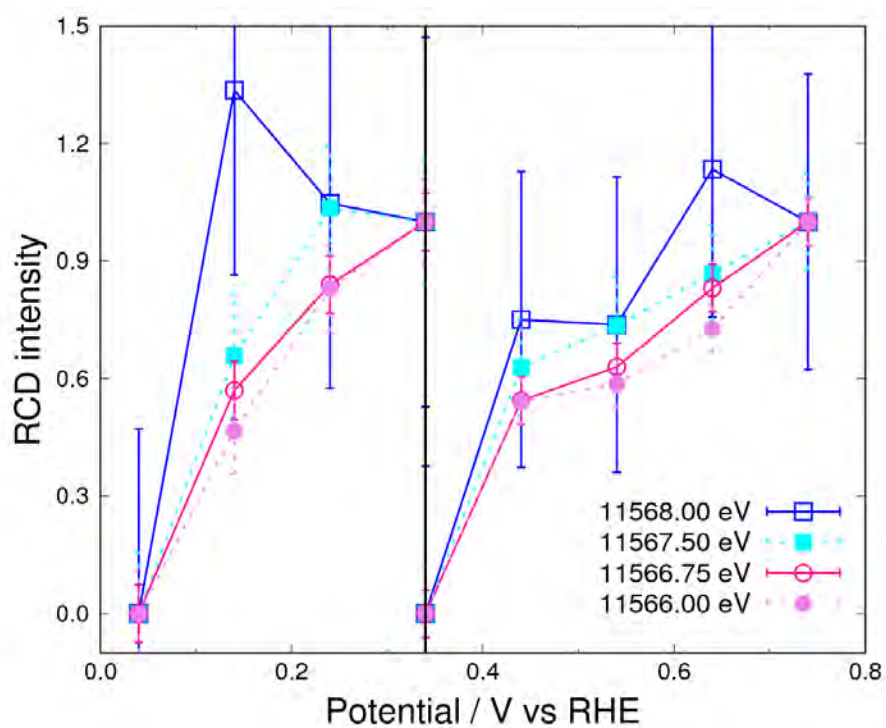


図 3.12: 酸素雰囲気中の 1 M KOH 中の Pt/C 触媒における差分スペクトルの変化率.

は、式 3.16 から 2 種類以上の吸着種の存在を示唆していることになるが、その違いはエラーバーの重なりから極めて近い電子状態であることが推測される。さらに、溶存酸素が存在しないこと、酸化膜形成の電位ではないことを考慮すると、異なる面指数や吸着サイトへの OH 吸着によるものと推測する [40].

次に、酸素雰囲気注目する (図 3.12). 0.34 V 以下では、11568.00 eV の場合のみ他のエネルギーでの RCD 曲線の電位依存性が一致しないことから、2 種以上の吸着種の存在を示している。これは、低電位側では Pt(111) 表面に OH 吸着が起きにくいことが DFT 計算で分かっていることから [91], ORR による OH 吸着の可能性は低い。ただし少なくとも吸着種の 1 つは、窒素雰囲気の知見から水素吸着であることが分かる。これについて考察するため、図 3.13 に、窒素雰囲気の 0.34 V を基準とした Pt/C 触媒の差分スペクトルを示す。図 3.13 によると、0.34 V において酸素雰囲気では 11567.00 eV に正のピークが存在する。つまり、酸素雰囲気では金属表面状態は厳密には存在せず、0.34 V でも何らかの吸着種が存在することが分かる。そこで、0.34 V 以上の表面状態からの変化を追うことで、吸着種の判別が可能であると予測される。

そこで、一度 0.34 V 以上の電位領域に注目すると、図 3.10 は図 3.9 とは違い、11566.75 eV に鋭い正のピークが存在しており、窒素雰囲気のピークである 11567.50 eV よりも低エネルギー側に存在している。Ramaker ら [28] によると、FEFF による差分スペクトルのシミュレーションでは、OH よりも低エネルギー側に OOH の吸着が存在するとされている (図 3.14).

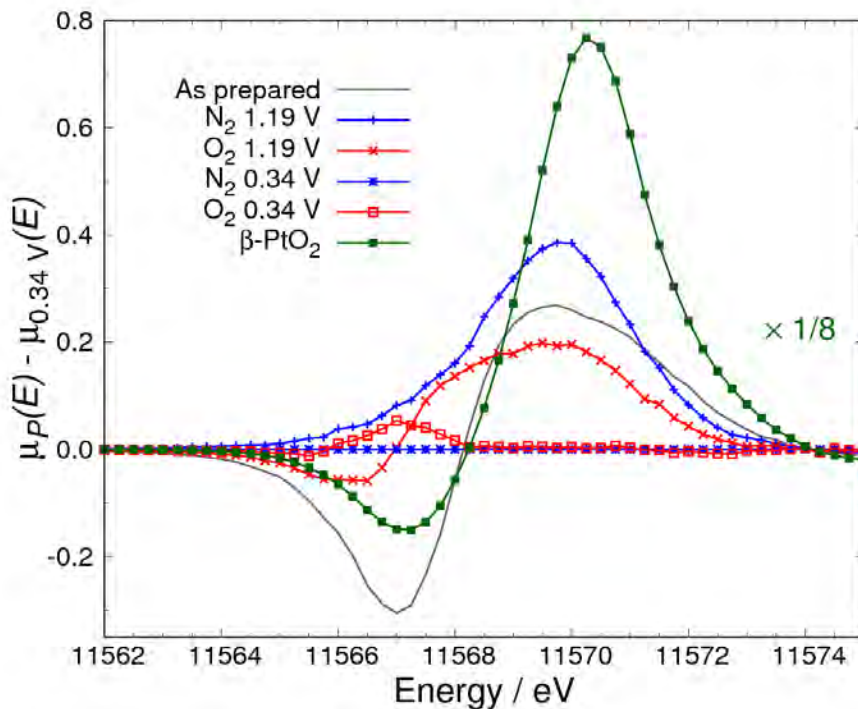


図 3.13: 窒素雰囲気の 0.34 V を基準とした場合の Pt/C 触媒の差分スペクトル。

このシミュレーションは、実際には H 原子を除いた OO であり、この吸着種は酸素分子の可能性も考えられる。この差分スペクトルの違いについては、XAS が非占有軌道への電子遷移を観測していることから、非占有軌道である反結合性軌道を観察していることに対応しているためだと考えられる。すなわち、共有結合性の弱い吸着種は反結合性軌道が低エネルギー側に存在するため (図 3.15), O, OH, OOH(OO) の順に結合が強くと、この順に差分スペクトルのピーク位置が低エネルギー側へと変化する。図 3.10 を改めて見ると、窒素雰囲気中で観察された OH 種由来のピーク位置よりも低エネルギー側に存在するこのピークは、OOH または OO

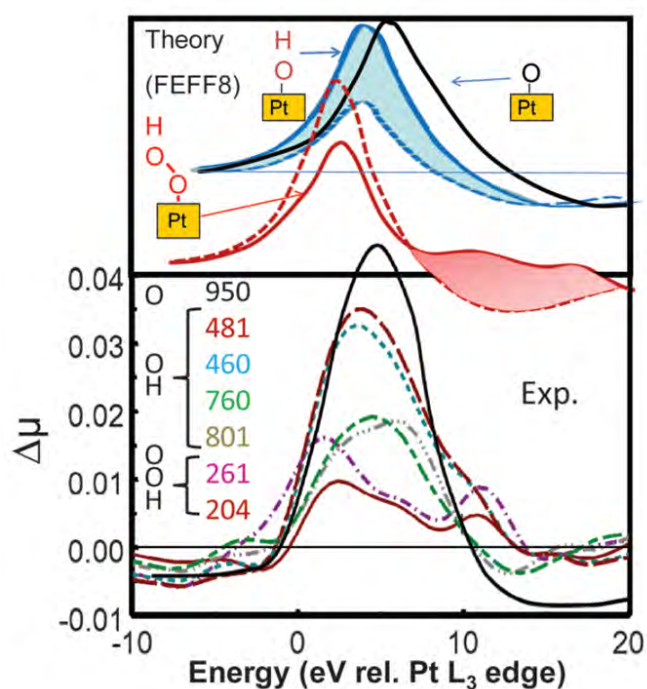


図 3.14: FEFF による差分スペクトルのシミュレーション結果 [28]. 下部分は PEM を使った MEA の実験結果である。

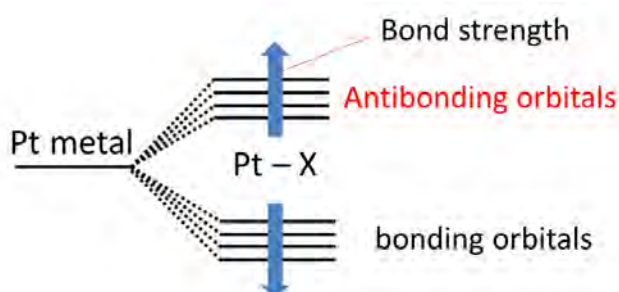


図 3.15: Pt と X の結合による結合の強さに応じた Pt の結合性軌道と反結合性軌道の分裂の概念図。

吸着だと考えられる。また、アルカリ性溶液中で過酸化水素 (OOH) ではなく超酸化水素イオン (O_2^-) の吸着を赤外分光で観測した報告があり [92], 0.34 V 以上の電位領域でスペクトルが変化している (電位に依存している) ことから酸素分子吸着ではなく, 式 3.6 に由来する超酸化水素イオン O_2^- の吸着だと考えられる。これは, 高濃度のアルカリ性溶液ではしばしば超酸化水素イオンが議論されており [93], OH 濃度が高いことで電極表面の水分子が少なくなり, 式 3.4 の反応よりも式 3.6 の反応が進みやすいことでも説明できる [36]. さらに, 0.4 V 以下では過酸化水素の脱離が進むと予想されており [94], 式 3.4 の反応が起きても,



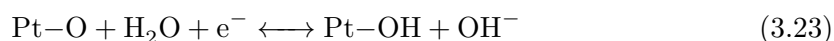
の反応によってただちに脱離すると考えられる。つまり, CV-XAFS の酸素雰囲気での水素吸着量が少ない理由は, この超酸化水素イオンの吸着によって水の反応サイトの減少と超酸化水素イオンと水の反応が影響していることが分かった。

以上から, 0.34 V で存在した吸着種は超酸化水素イオンであると考えられる。また, 0.34~0.74 V の電位範囲では, ヒドロキシ基が窒素雰囲気下で観測されたため, 酸素雰囲気では超酸化水素イオンとヒドロキシ基が存在するはずである。しかし, 0.34 V の時点で超酸化水素イオンは吸着しているので, 式 3.20 の境界条件を満たさないため, 式 3.16 で RCD を議論する必要がある。そして, 図 3.12 では RCD 曲線がその電位範囲で重なっていることから, 酸素雰囲気では超酸化水素イオンの 1 種類のみが吸着していることになる。これは, ヒドロキシ基の脱離が超酸化水素イオンの反応よりも速いことを意味する。つまり, 超酸化水素イオンの還元反応 (電子移動反応) が律速状態であることを示している。

3.5.2 0.74 V 以上での Pt/C の表面状態

0.74~1.19 V の領域で RCD を計算したものを図 3.16, 3.17 に示す。これらを比較すると, どちらも RCD 曲線が一致していない。前節 3.5.1 の結果から, 0.74 V の時に窒素雰囲気ではヒドロキシ基が, 酸素雰囲気では超酸化水素イオンが吸着しているため, RCD の比較には式 3.21 を用いる必要がある。RCD 曲線が一致していないということは, 電位範囲の選び方に問題があるか, 3 種類以上の吸着種の存在を示している。この点について追及するため, 11566.75 eV の RCD 曲線が 0.94 V を境に変化している点に注目して, 0.74~0.94 V 及び 0.74~1.19 V の電位範囲で RCD 曲線を計算した (図 A.7, A.8)。

窒素雰囲気では, 0.74~0.94 V で RCD 曲線がほぼ一致したため, 窒素雰囲気では 0.74 V まで吸着していた OH が何らかの物質に変化したと考えられる (式 3.17 と同じ反応)。11569.75 eV の RCD 曲線は 0.84 V 以上の電位領域での差分スペクトルの鋭いピークに対応しており, 3.5.1 節で議論したように OH 吸着よりも高エネルギーな位置であるから, O が吸着していると考えられる (図 3.14)。すなわち, 反応としては



が起きていると考えられる。

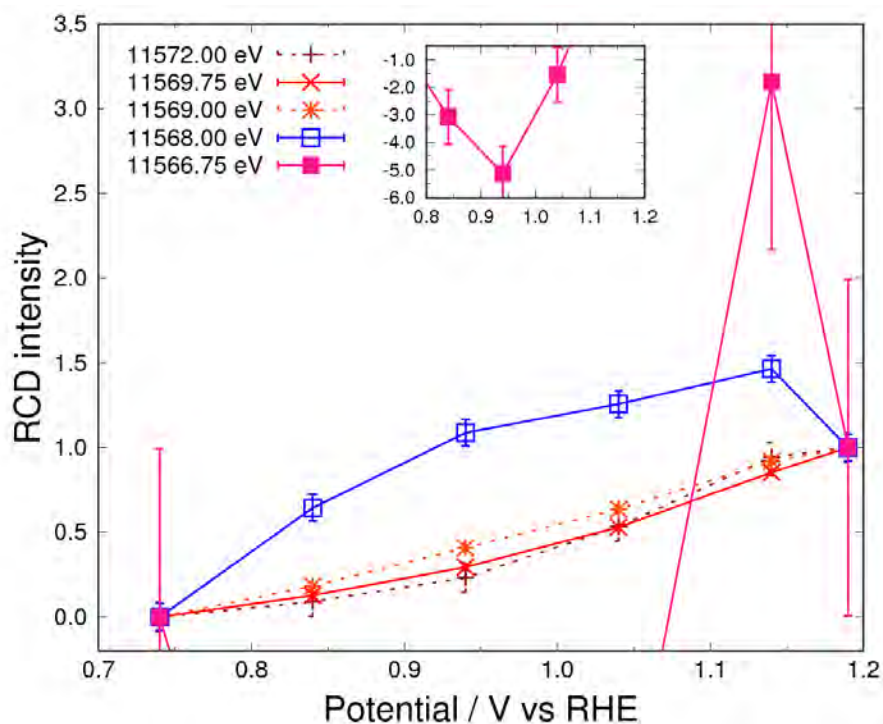


図 3.16: 窒素雰囲気中の 1 M KOH 中の Pt/C 触媒における差分スペクトルの変化率.

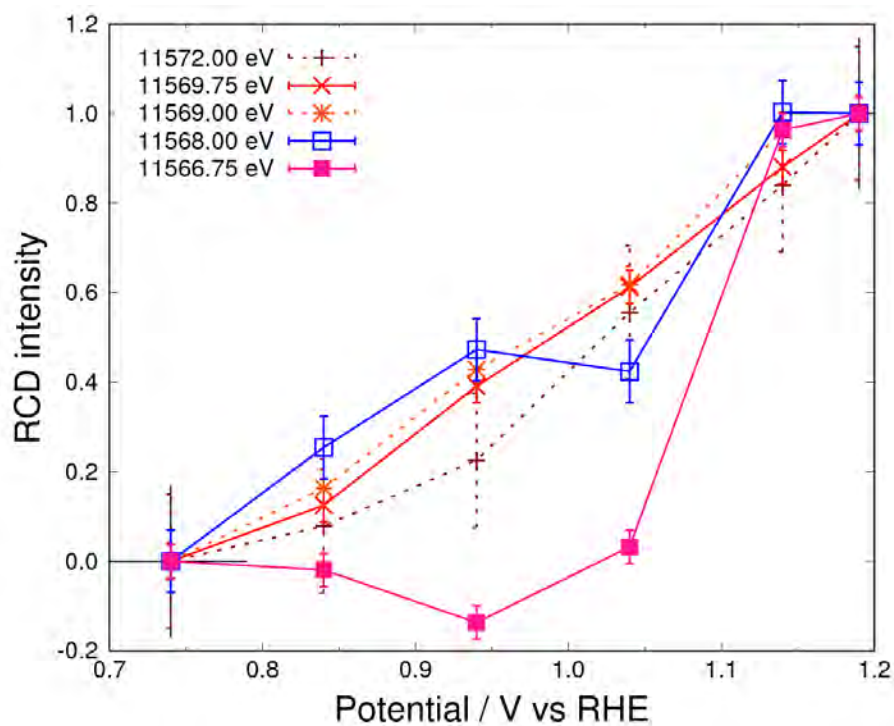
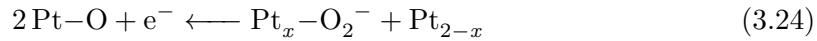
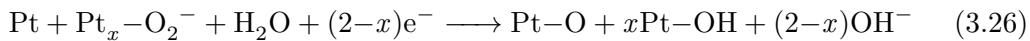
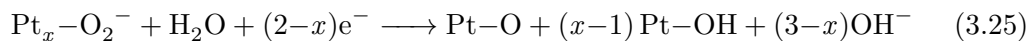


図 3.17: 酸素雰囲気中の 1 M KOH 中の Pt/C 触媒における差分スペクトルの変化率.

一方、酸素雰囲気では超酸化物イオンの吸着が存在したこと、窒素雰囲気では Pt-O が生成されていることから、

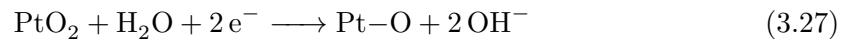


の反応が予想される。ここで、超酸化物イオンは $x = 1$ の時に “end-on” 吸着し、 $x = 2$ の時に “side-on” 吸着するとしている。なお、“end-on” 吸着は酸素分子の片方の酸素原子が吸着する場合を、“side-on” 吸着は酸素分子の両方の酸素原子が吸着する状況を表す。式 3.24 は、より厳密には



のどちらかの反応と同時に式 3.23 の反応が起きることで、全体としては式 3.24 の反応が起きていると予想する。これは、酸素分子の O-O 結合が解離する際に、反応式 3.25 では吸着サイトのみで反応が進むことを、反応式 3.26 は超酸化物イオンが吸着している近傍の金属表面で反応が進むことを想定している。この予想が正しいとすると、もしも $x = 1$ の場合に吸着サイトのみで反応が進むと (式 3.25), OH 脱離 (式 3.8) が速いため式 3.18 と同じ反応となり、RCD 曲線は一致しなければならない。しかし、実際には RCD 曲線は重なっておらず (図 A.8), 少なくとも 2 サイト以上の Pt 原子が関わる反応が起きていると考えられる。CV-XAFS の結果では、1.02 V の ORR 開始電位において、Pt 表面が十分酸化されていたことから、金属表面が無くても反応が進む式 3.25 の可能性が高いと考えられる。この場合、超酸化物イオンは “side-on” で吸着していることになるが、断定はできない。

また、0.94 V よりも高電位側では窒素雰囲気も酸素雰囲気も RCD 曲線が一致しておらず、Pt の表面状態がさらに変化していることになる。11566.75 eV の RCD 曲線は 0.94 V を境に急激に上昇しているが (図 3.16, 3.17), これは 0.74 V から 1.19 V への差分スペクトルの変化量が負のため (図 3.9), 変化の方向が逆転していることに注意すると、差分スペクトルの低エネルギー側の強度が減少し、沈み込むことに対応している。この変化は、過去の文献でも報告されており、“place-exchange” と呼ばれる Pt 内部への酸素の侵入だと報告されている (図 3.18)。つまり、この電位領域では表面吸着した酸素原子が Pt 内部へ侵入することで酸化物が生じる反応が起きていると考えられる。



また、Pt の酸化は、 $\alpha\text{-PtO}_2$ から $\beta\text{-PtO}_2$ に進行していくことが知られており [61,63], 図 3.13 を見ると最高電位の 1.19 V において、“place-exchange” のスペクトル変化は酸素雰囲気でも顕著であり、また高エネルギー側ではどちらの雰囲気もピーク位置が $\beta\text{-PtO}_2$ とずれていることから、この酸化物形成は $\alpha\text{-PtO}_2$ であると推測する。

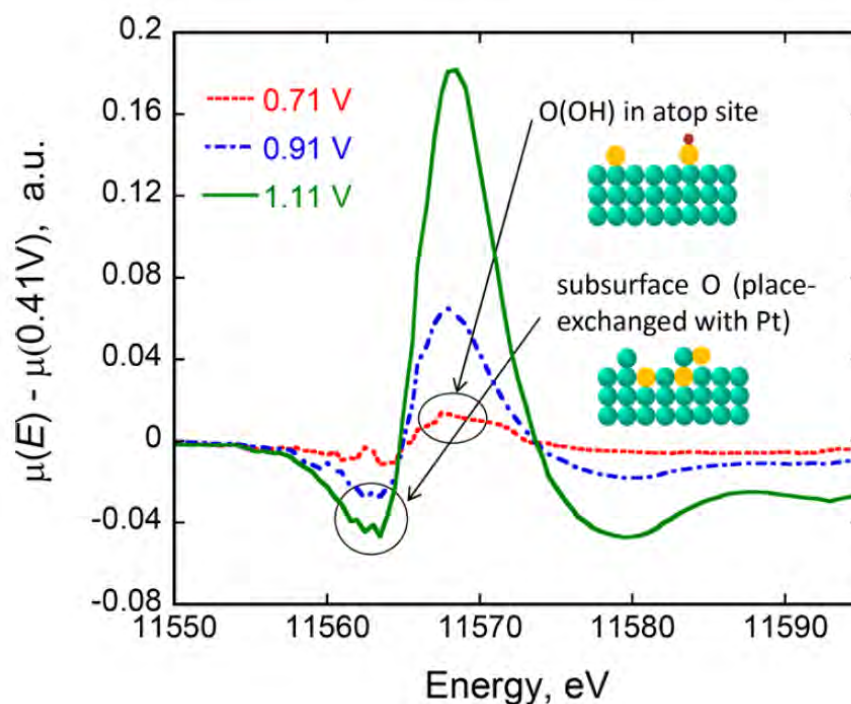


図 3.18: 酸素雰囲気中の 1 M HClO₄ 中の Pt/C 触媒における差分スペクトルの変化率 [46].

3.6 結論

以上の議論を踏まえて、CV-XAFS, HERFD-XAS の結果から、アルカリ溶液中での Pt/C 触媒の表面吸着状態の変化を観察することに成功した。Pt/C 触媒の CV 走査における電位変化のモデルを模式的に表したものを図 3.19 に示す。まず、高電位 (1.02 V 以上) では触媒表面を酸化膜 (主に α -PtO₂ と酸素原子吸着) が覆っており、1.02 V から ORR が開始される。この際、酸化膜 (酸素原子吸着も含む) が酸素吸着活性を持ち、ORR は電荷移動が律速段階であるため、酸素吸着による酸化で表面還元が遅れる。0.38 V に達すると、水吸着に由来する水素化が始まるが、溶存酸素の影響で水素化は十分進行しない。そのため本格的な水素化は水分子の配向が変化する 0.21 V から始まる。電位掃引方向が反転すると、水素の脱離が始まり、0.38 V まで続く。その後、ORR に寄与する酸化膜が除去されているため、ORR 活性がわずかに減少する。この電位領域では金属表面で ORR が進行し、0.84 V 付近から表面酸化が本格的に進むと考えられる。

また、Pt 表面の ORR 機構については、主に 3 つの領域に反応が分かれることが分かった。

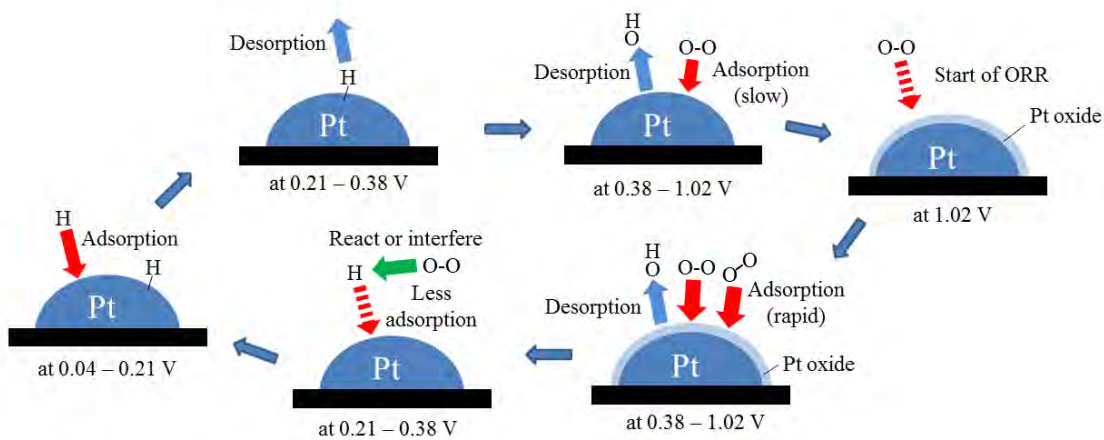
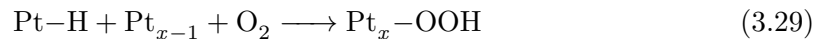
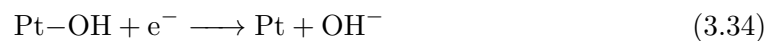
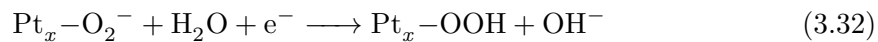
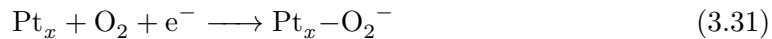


図 3.19: Pt/C 触媒の電位変化 [95].

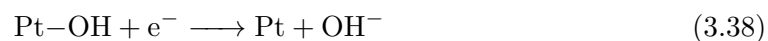
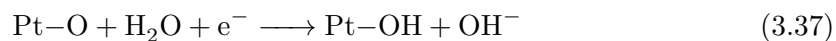
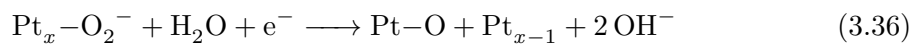
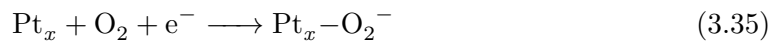
I. 水分子の解離が起点の場合



II. O-O 結合の直接解離が起こらない場合



III. O-O 結合の直接解離が起こる場合



なお、この時の x の値は I と II, III では異なると考えられる。このうち、I は電位が低く、高い出力電圧が得られない。そして、式 3.30 の反応速度が速く、溶液中に過酸化水素イオンが流れてしまい、セル寿命の低減を招くと考えられる。

II は理想的な反応の 1 つで、式 3.31 と 3.33 の反応が迅速に進むと考えられる。しかし、 O_2^- 吸着を観測したことから、式 3.32 の反応が極めて遅いと推測される。すなわち、 Pt-O_2^- の結合が弱くなるような改良か、 H_2O 種が電極表面に多く存在できるようにするために OH 濃度、つまり pH を下げる必要があると推測される。III は電位が高く、高い出力電圧が得られ

る。また，式 3.38 の反応が迅速に進む。CV-XAFS の結果とも比較して，OH 吸着が酸素雰囲気では観測されなかったことから，式 3.36 と 3.37 の反応が遅いことが分かる。電位の高さを考慮すると，O 吸着が起こり易くなるように表面状態を調整するか，II の改良案と同様に超酸化物イオンの結合が弱くなるような改良が必要であると考えられる。

第 4 章

Fe-N-C 触媒の研究

4.1 ノイズリムーバーの開発

4.1.1 溶液供給実験の改善すべき点

鉄触媒は Pt 触媒と比べて非常に濃度が低く、in situ での観察には溶液の影響を強く受ける。特に、溶液循環を行いながら観察する際には、電池セルの窓部分が不連続的な流量変化 (非定常流) によって膨張収縮することで有効厚みが時間変化する問題や (図 4.1a), 反応種濃度の不連続的な変化によって、観察する電流値や窓を透過した X 線強度にノイズが生じることが予測される。この問題は図 3.5 の低電位側のノイズとしても観察されている。そこで、この問題を解決するために溶液供給を定常流化させることで (図 4.1b), 窓の厚み変化を無くし、反応種濃度も一定に保つことができると考えられることから、“ノイズリムーバー”という定常流化装置の開発を行った。この装置は、図 3.3 のような配管の電気化学セルとポンプの間に接続することで、ポンプの脈動由来の非定常流を定常流にでき、また装置内へガス供給もできるため空気雰囲気以外での実験も可能としている。次節 4.1.2 では、この装置の性能を確認するための試験結果について述べる。

4.1.2 性能試験

放射光実験用セル (図 3.1) に Pt/C 触媒を取り付け、約 1300 mL/h の流量で 1 MKOH を供給した場合の CV 測定を空気雰囲気下で行うことで、ノイズリムーバーの有無によるノイズの変化を確認した。窓の大きさは 7×16 mm で、窓材にはポリプロピレン (厚さ 0.2 mm) を用いた。また使用したポンプは、東京理化学器械の定量送液ポンプ (MP-2000) である。この時の CV 試験の結果を図 4.2 に示す。チューブのみの場合に比べてノイズリムーバーを利用した場合には電流ノイズが 20 分の 1 程度まで低減されていることが確認できた。

次に、窓部分の厚みの変化を調べた。CV 試験と同様に Pt/C 触媒を取り付けたセルに、超純水を約 1300 mL/h の流量で供給した際のノイズリムーバーの有無による X 線透過光強度変化を観察した。この時の透過光強度の時間変化の結果を図 4.3 に示す。図 4.3 では、通常の配

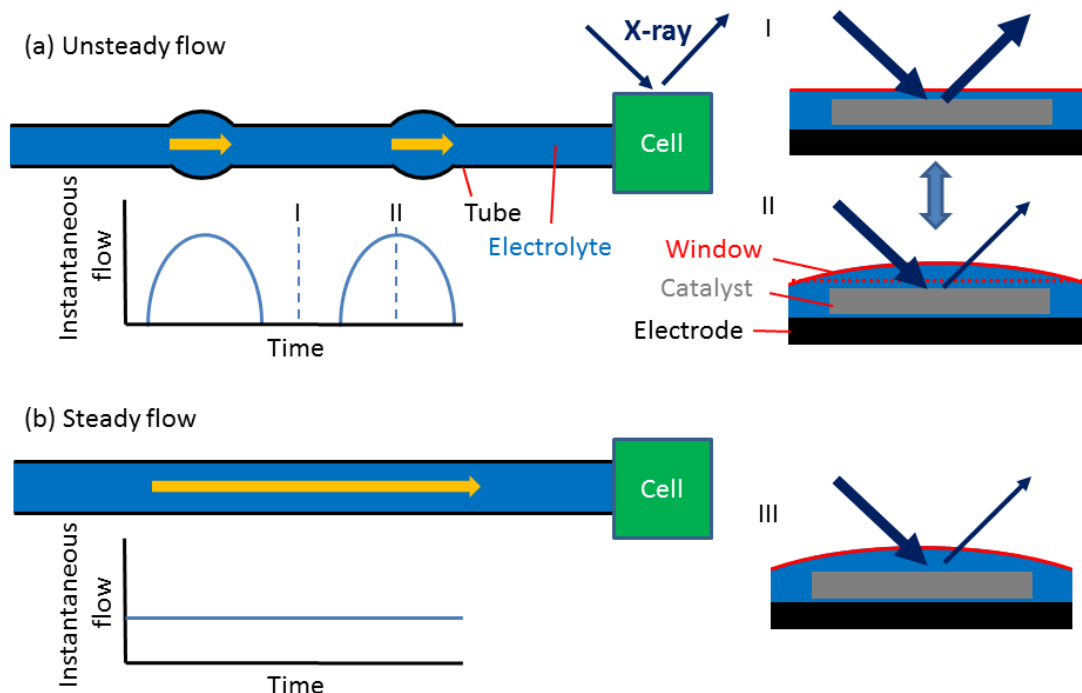


図 4.1: (a) 非定常流または (b) 定常流の場合における瞬間流量の時間変化。また, (I) 瞬間流量が 0 のとき, (II) 瞬間流量が最大のとき, (III) 瞬間流量が一定の時の窓部分の断面図。(a) では I と II の状態が交互に繰り返される。

管の場合と比べてノイズリムーバーを使用した場合の方が透過光強度の変化が小さくなっている。つまり窓部分の厚みが変化していないことが分かる。

以上の結果から、ノイズリムーバーは溶液供給を定常化させることができる装置、すなわち Fe-N-C 触媒を *in situ* 測定する際に有用な装置であることが分かった。そこで、本節以降の全ての溶液供給実験では、このノイズリムーバーを使用することにした。

4.2 触媒の製法

触媒の作成には、マイクロ細孔を増加させる [96] とされる *sacrificial support method* (SSM) と呼ばれる手法を用い (図 4.4) [52–54], 前駆体にピペミド酸, アミノアンチピリン, ナイカルバジンを使用した Fe-PPM, Fe-AAP, Fe-NCB を触媒として用意した。これらの触媒はシリカに担持させて焼成した後、酸処理などでシリカを除くことで作成している。なお、Fe-PPM は 2 種類用いた (Fe-PPM1 及び Fe-PPM2)。

なお、触媒の種類については、Fe-NCB は Fe-PPM よりも ORR 活性が低く (図 4.5), 他の触媒には存在しない Fe-Fe 結合を含有するため反応選択性が悪いことが知られている。

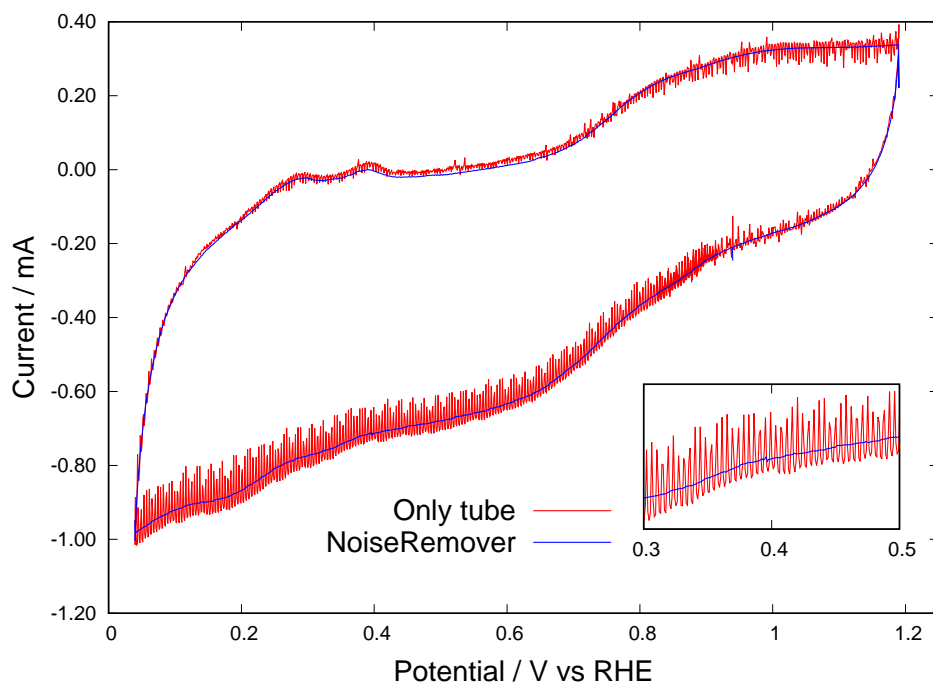


図 4.2: 空気雰囲気下での KOH 中での Pt/C の Cyclic Voltammetry. 赤色は通常の配管のみで実験を行った結果. 青色はノイズリムーバーを導入して実験を行った結果.

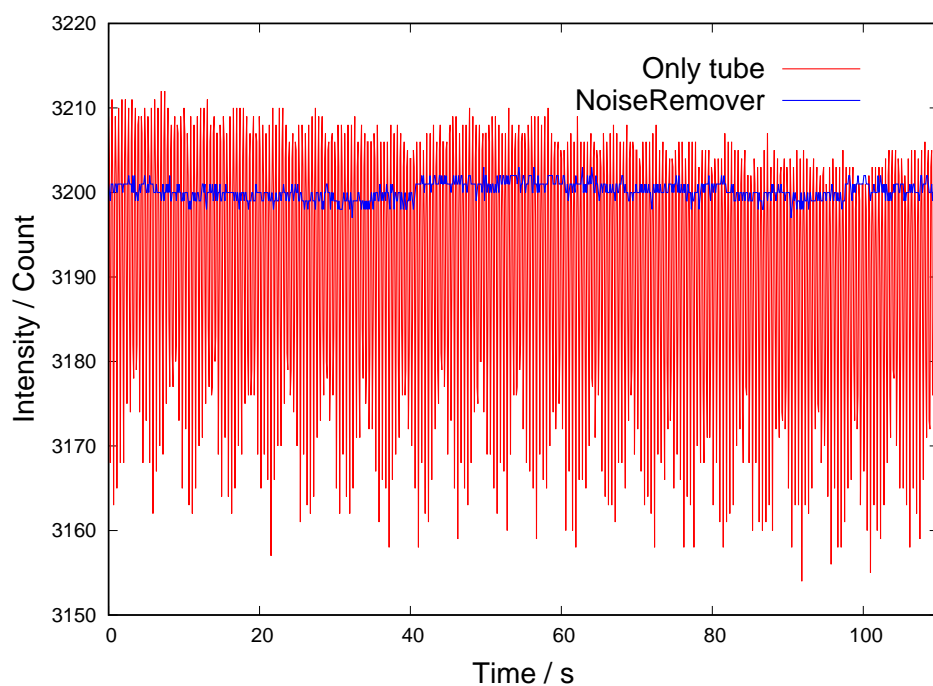


図 4.3: 透過 X 線強度の時間変化. 赤色は通常の配管のみで実験を行った結果. 青色はノイズリムーバーを導入して実験を行った結果.

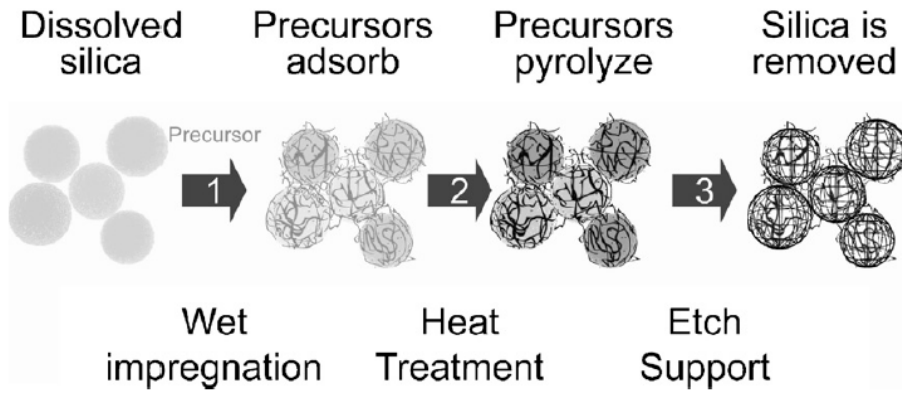


図 4.4: SSM による触媒の作成 [52].

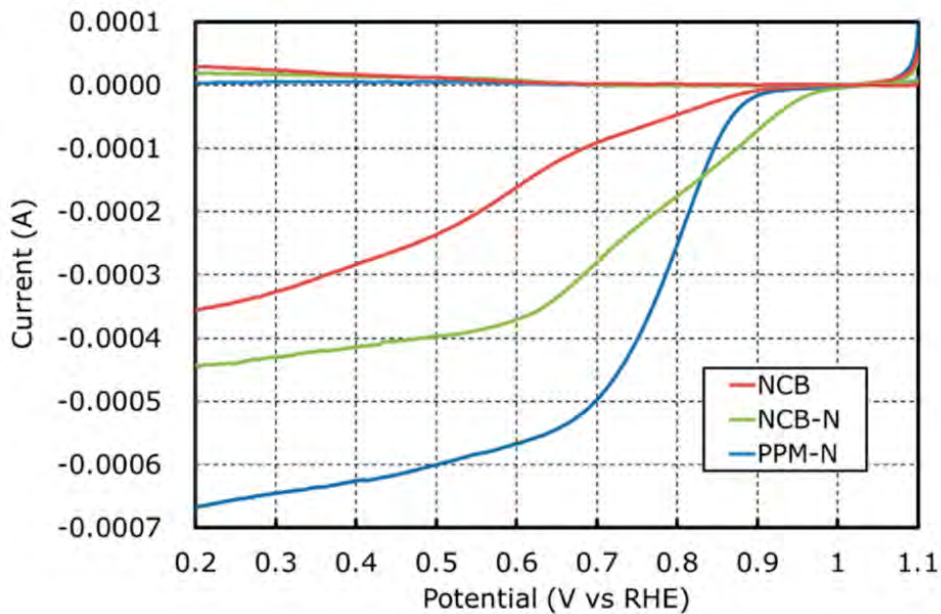


図 4.5: RRDE による ORR 触媒活性の比較 [65].

4.3 放射光実験

XAFS 実験は SPring-8 の BL14B1 で図 4.6 の光学系で実験を行った。吸収係数の測定には、入射光強度の観測にイオンチャンバーを用い、出射光強度を半導体検出器 (Solid-state detector; SSD) によって観測することで算出した。

また、XES 実験及び、HERFD-XAS 実験は SPring-8 の BL11XU にて、図 4.7 の光学系で

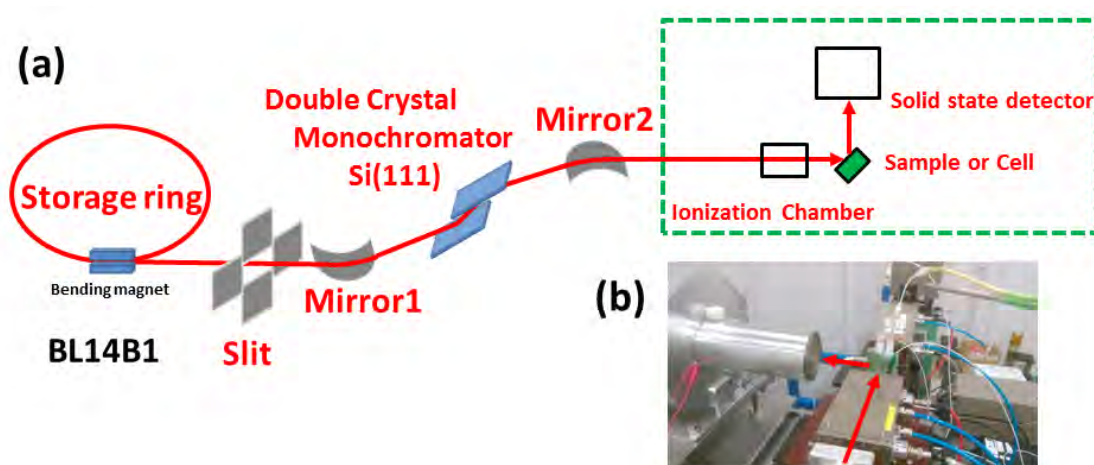


図 4.6: (a)XAFS 実験の光学系と (b) セル周りの写真. 矢印は入射 X 線, 出射 X 線を表す.

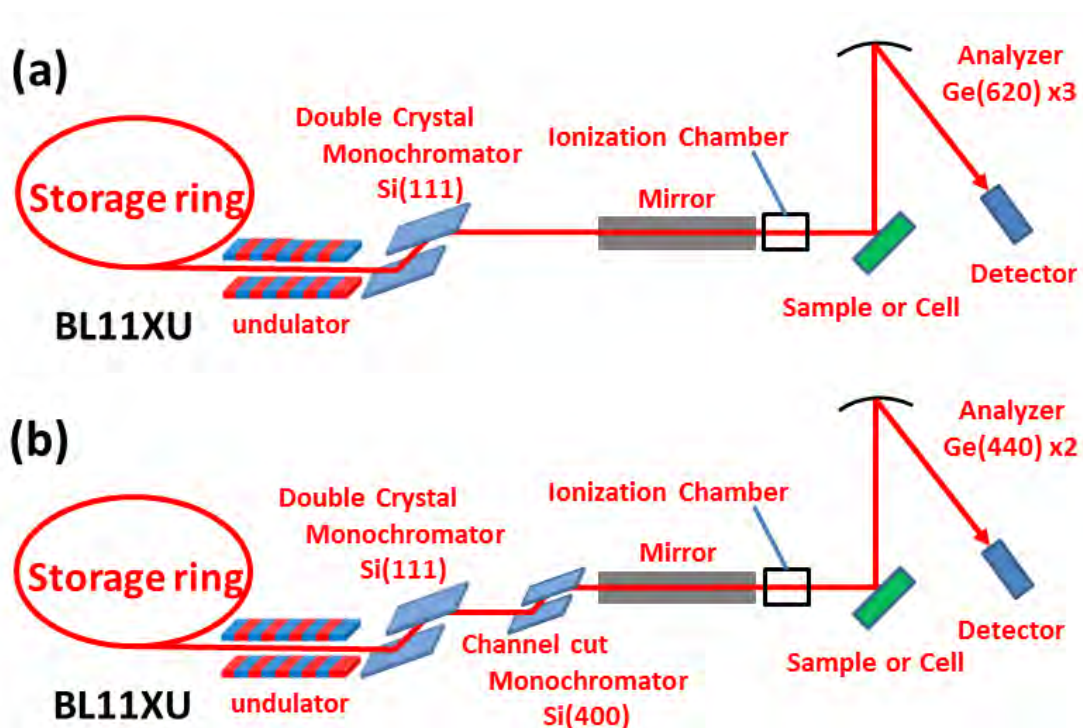


図 4.7: (a)XES 実験の光学系と (b)HERFD-XAS 実験の光学系.

実験を行った。電気化学セルは Pt 触媒の時と同じものを利用した (図 3.1a)。XES 実験では入射 X 線のエネルギーを鉄の K-edge よりも十分高い 8.1 keV に固定し、出射 X 線は Ge(620) 面を利用した 3 つのアナライザーを用いて分光した後、検出器で測定した (図 4.7a)。なお、Si(400) 面のチャンネルカット分光結晶は用いずに測定することで、入射光強度を強くした。HERFD-XAS 実験では、Si(400) 面のチャンネルカット分光結晶を加え、出射 X 線を Ge(110) 面を持つ 2 つのアナライザーで分光することで、Fe $K\alpha_1$ 線を検出器で測定した (図 4.7b)。測定した XES スペクトルについては、 $K\beta_{1,3}$ の最大強度で規格化した。

4.4 XAFS 測定の結果と議論

4.4.1 参照試料について

触媒の XAFS の結果を図 4.8 に示す。なお、EXAFS のフィッティングはモデル依存性があるため、フーリエ変換までに留めた。EXAFS の結果を見ると、Fe-NCB のみ鉄-鉄結合が存

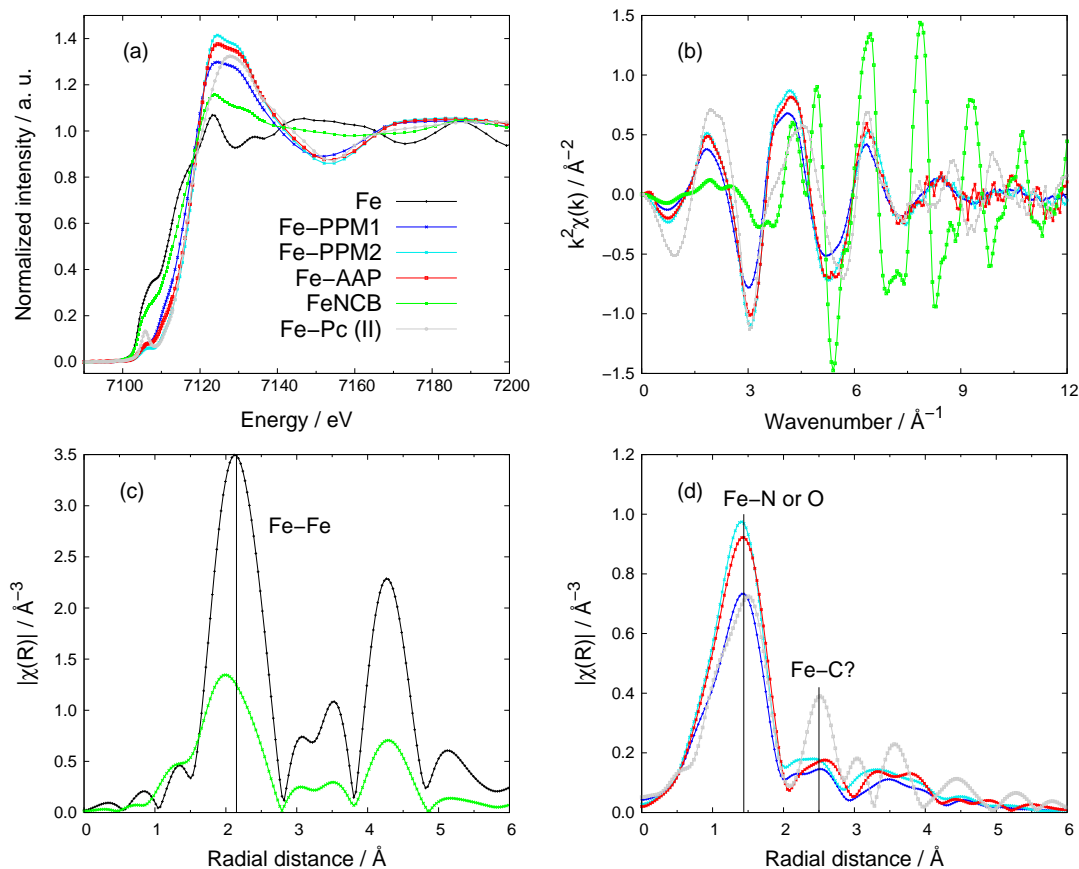


図 4.8: Fe-N-C 触媒における (a)XANES スペクトル, (b)EXAFS 振動, (c) 鉄と Fe-NCB の動径分布関数, (d) それ以外の動径分布関数。

在していることが分かる (図 4.8c). これは鉄の微粒子が存在していることを示し, 過去の報告に一致する [65]. それ以外の触媒については, 鉄の微粒子が存在しないことを示しており (図 4.8d), 動径分布関数のピーク強度の違いから Fe-PPM2 や Fe-AAP は Fe-PPM1 と比べて配位数が多いことが分かった. しかし, これは焼成の過程で吸着した酸素原子の可能性もあり, ここから触媒構造を断定するのは難しい. これは, 酸素配位を示す酸化鉄の第一ピークと窒素配位を示す窒化物及び Fe-Pc の第一ピークが同じ位置にあることが原因である (図 B.1). そこで, in situ 条件での実験結果から構造を議論する.

4.4.2 In situ 条件

Fe-PPM1 の In situ 条件での XAFS スペクトルの結果を図 4.9, 4.10 に示す. 窒素雰囲気 (図 4.9) と酸素雰囲気 (図 4.10) のどちらも電位が下がるに従って動径分布関数のピーク強度が弱くなっており, 配位数の減少が予想される. これは, 溶液由来の OH 結合か溶存酸素の影響だと考えられる. これらを比較するため, 窒素, 酸素雰囲気下で動径分布関数を算出したも

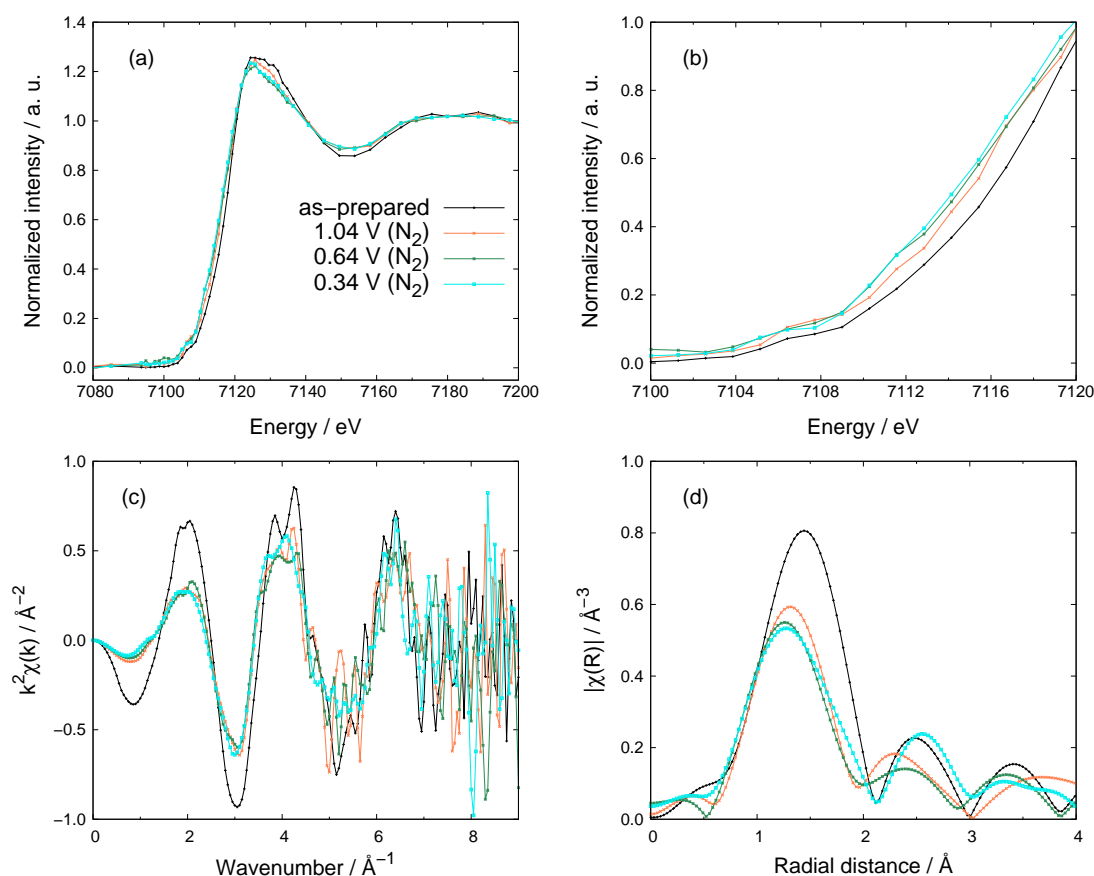


図 4.9: in situ 条件における Fe-PPM1 触媒の (a)XANES スペクトル, (b)pre-edge 領域のスペクトル, (c)EXAFS 振動, (d) 動径分布関数.

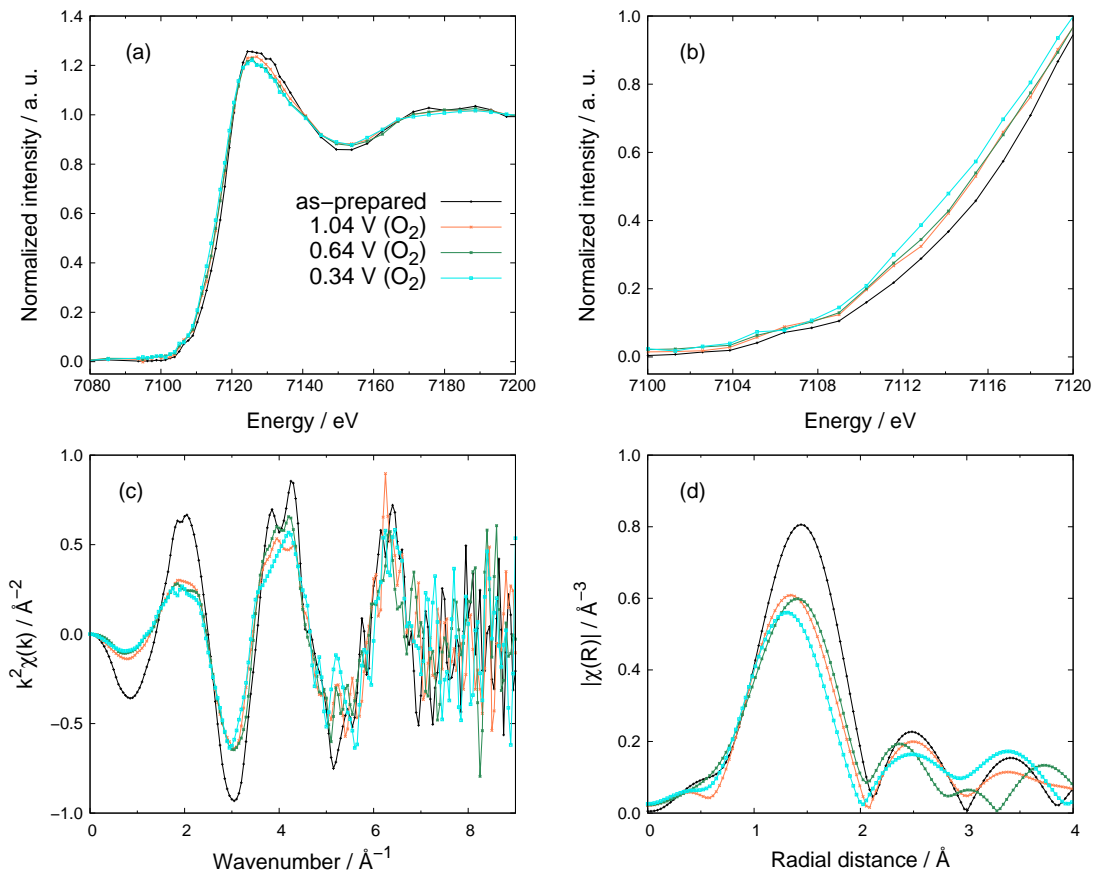


図 4.10: in situ 条件における Fe-PPM1 触媒の (a)XANES スペクトル, (b)pre-edge 領域のスペクトル, (c)EXAFS 振動, (d) 動径分布関数.

のを図 4.11 に示す. この結果を見ると, 窒素雰囲気よりも酸素雰囲気の方が結合距離が長くなっていることが分かる. これは, 溶存酸素の吸着によって鉄原子が酸素側に引っ張られて元の構造からずれた可能性が高いと考えられる. しかし, 酸素と窒素の散乱振幅が近いため分類が難しいこと (1.5.3 節), 光電子の波数空間でスペクトルの S/N 比が非常に悪いことから (図 4.9c, 4.10c), これ以上の解析は難しい.

そこで次節では, XES 測定によって配位子の種類とスピン状態を議論する.

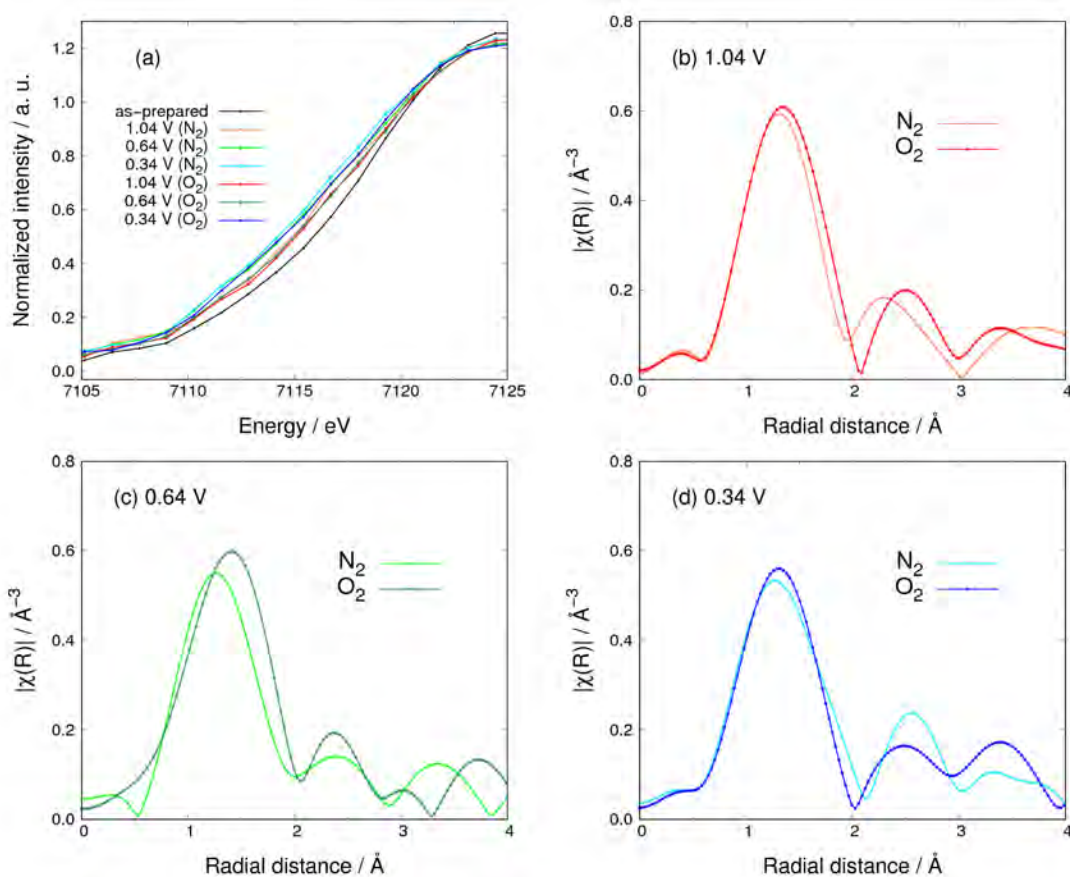


図 4.11: in situ 条件における Fe-PPM1 触媒の (a) 吸収端近傍の XANES スペクトル, (b)1.04 V の時の動径分布関数, (c)0.64 V の時の動径分布関数, (d)0.34 V の時の動径分布関数。

4.5 XES 測定の結果と議論

触媒の議論に入る前に参照試料の XES 測定の結果からスペクトルの特徴を議論し, そこで得た知見を基に触媒について考察する。

4.5.1 参照試料について

鉄の炭化物, 窒化物, 酸化物の参照試料についての XES スペクトルを図 4.12, 4.13, 4.14 に示す。この結果を見ると, 炭化物及び窒化物は金属鉄の含有量が多いためスピン状態の議論は避けるが, $K\beta''$ のピーク位置はそれぞれ 7099 eV, 7094 eV である (図 4.12b, 4.13b)。 $K\beta_{2,5}$ のピークは金属鉄由来のもの以外に 7106 eV にピークが存在している。これは, N 2p からの遷移である [76]。また, 酸化物は $K\beta_{1,3}$ のピーク位置が金属鉄と比べて高エネルギー側に移動

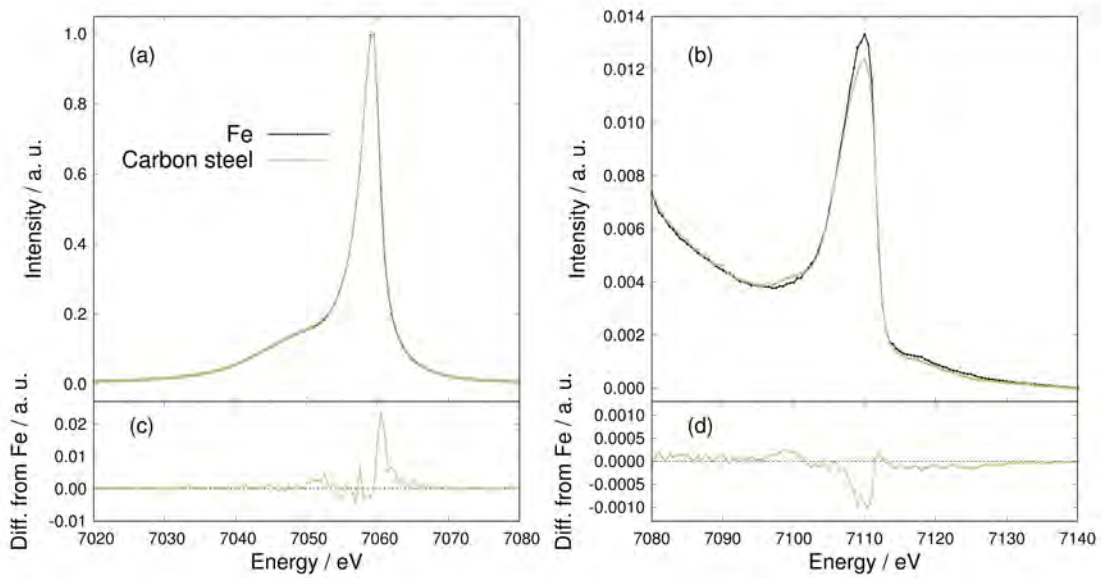


図 4.12: Fe-C 結合を持つ (a) $K\beta'$ 及び $K\beta_{1,3}$ 発光スペクトル, (b) $K\beta''$ 及び $K\beta_{2,5}$ 発光スペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは鉄のスペクトルからの差分を表す.

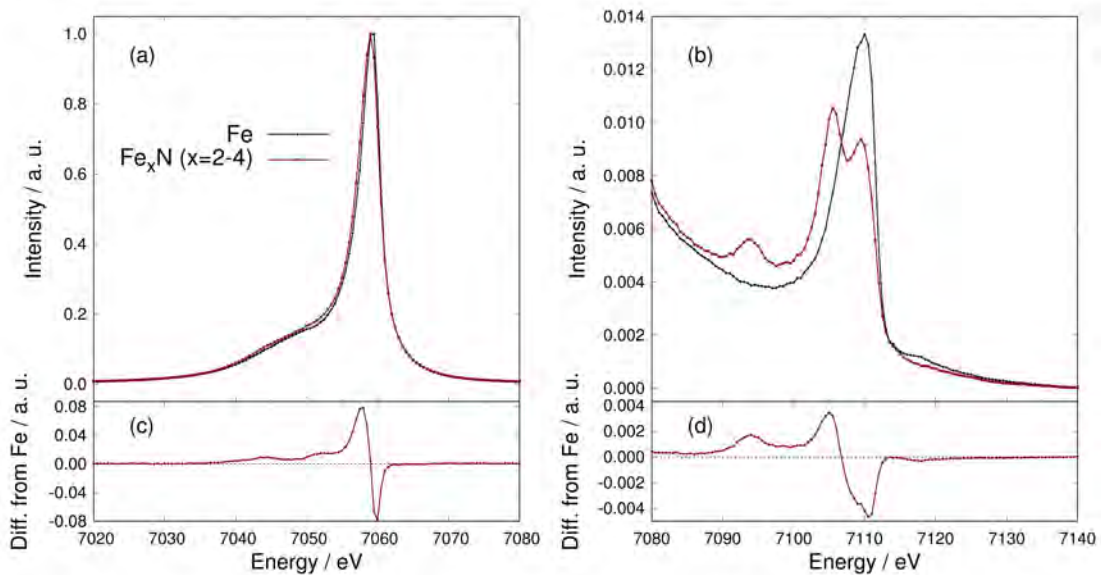


図 4.13: Fe-N 結合を持つ (a) $K\beta'$ 及び $K\beta_{1,3}$ 発光スペクトル, (b) $K\beta''$ 及び $K\beta_{2,5}$ 発光スペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは鉄のスペクトルからの差分を表す.

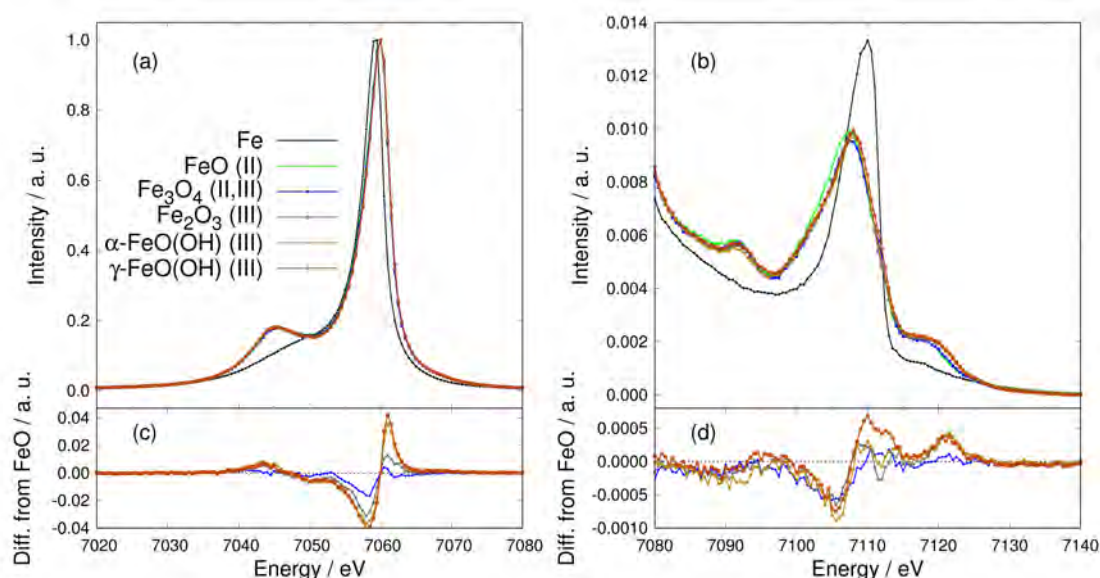


図 4.14: Fe-O 結合を持つ (a) $K\beta'$ 及び $K\beta_{1,3}$ 発光スペクトル, (b) $K\beta''$ 及び $K\beta_{2,5}$ 発光スペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは FeO のスペクトルからの差分を表す.

し, $K\beta'$ の強度が増加しているという特徴から, 高スピン状態であることが分かる. また, 価数が高くなればなるほど $K\beta_{1,3}$ のピーク位置も高エネルギー側に変化しており, これは $S = 2$ の 2 価と $S = 5/2$ の 3 価の違いを反映している. さらに, $K\beta''$ のピーク位置は 7092 eV であり, 軽元素である C, N 及び O の元素について鉄周りの配位子を硬 X 線で分類することに成功した. また, $K\beta_{2,5}$ のスペクトル形状は完全に金属状態とは異なっており, O 2p からの遷移による広いピークが存在している. しかしながら, 様々な構造, 価数の異なる酸化物間でスペクトルが非常に類似していることから, 構造や価数には敏感ではないと判断できる.

次に, ヘキサシアノ鉄酸カリウムの XES スペクトルを図 4.15 に示す. ヘキサシアノ鉄酸カリウムは, 配位子場の強いシアノ基を持つため, 低スピン状態になっていることから $K\beta_{1,3}$ のピーク位置が低エネルギー側に存在している (図 4.15a). また, どちらも対称性は同じ O_h であることから, スペクトルの違いは価数の違いのみに影響していると推測できる. そのことを踏まえると, Fe^{3+} の方は Fe^{2+} よりも d 電子が 1 つ少ないため, $S = 1/2$ を持つことでわずかに高スピン状態に近づいており, $K\beta_{1,3}$ のピーク位置は高エネルギー側に変化している. さらに, $K\beta''$ 及び $K\beta_{2,5}$ の形状はほとんど同じであり, $K\beta''$ のピーク位置は Fe-O 結合の参照試料と同じ 7092 eV だが, 広い幅を持つピークとなっている. $K\beta_{2,5}$ に関しては, Fe^{3+} の方が強度が高く, 価数が上がったことで配位子からの電子の流入が増えたためと推測する. 酸化物においてこの違いが現れなかったのは, 鉄原子がイオンとして存在するためだと推測する. また, $K\beta_{2,5}$ には, 2 つか 3 つのピークが確認できる. もしも, Mn のシアノ化合物と同様の議論 [97] が可能ならば, これらのピークは低エネルギー側から $CN2s2s\sigma^*$ 軌道と $CN2p2p\sigma$ 軌

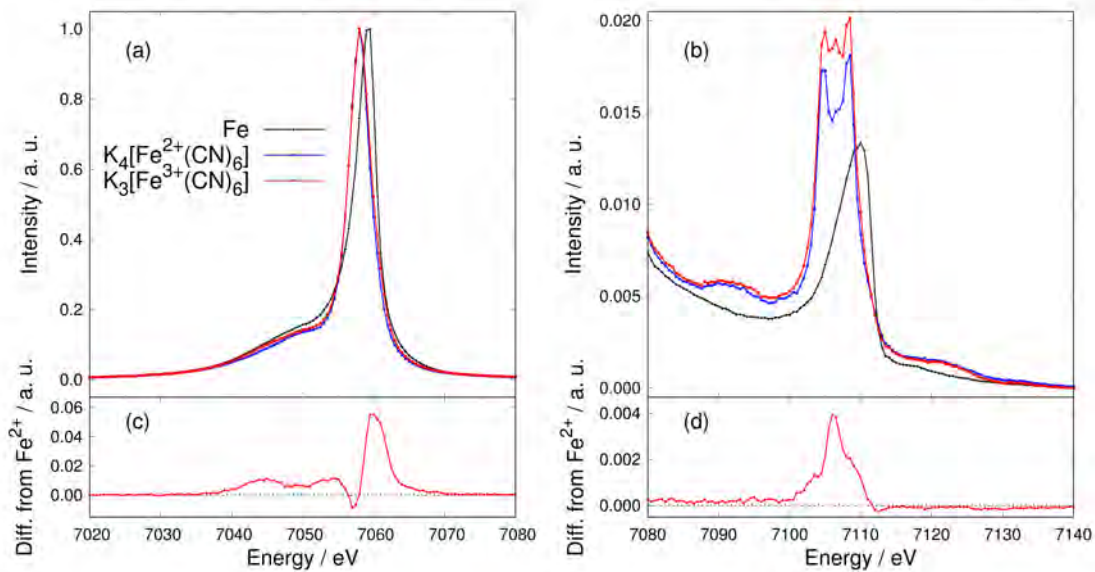


図 4.15: Fe-CN 結合を持つ (a)K β' 及び K $\beta_{1,3}$ 発光スペクトル, (b)K β'' 及び K $\beta_{2,5}$ 発光スペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは K $_4$ [Fe(CN) $_6$] のスペクトルからの差分を表す.

道に由来すると考えられる.

Fe-NC 結合を持つ参照試料の XES スペクトルを図 4.16 に示す. 鉄フタロシアニン (Fe-phthalocyanine; Fe-Pc) のスピン状態は, 中間スピン ($S = 1$) であることが知られており [98, 99], K $\beta_{1,3}$ の位置や K β' の強度は酸化鉄やシアノ鉄のおよそ中間の値を取っている (図 4.16a). また, ヘモグロビンは低スピン状態であり, 酸素種が吸着している可能性も存在する. 図 4.15b に注目すると, Fe-Pc が 7093 eV に明確な K β'' ピークを持つことが分かり, これが Fe-N $_4$ 構造に由来すると考えられる. ヘモグロビンにはそのような明確なピークは存在しないが, K $\beta_{2,5}$ のピーク強度が強く, 酸素吸着による影響かヒスチジン由来の窒素の影響 (図 1.18) かは判別がつかないが, それらの 2p 由来の遷移によって強度が強くなっている可能性が考えられる.

4.5.2 Fe-N-C 触媒について

次に, Fe-N-C 触媒の XES スペクトルを図 4.17 に示す. 図 4.17 では, Fe-NCB に前述の XAFS スペクトル (図 4.8) でも確認されている鉄-鉄結合を示す金属成分による K $\beta_{2,5}$ ピークが観測された. さらに, Fe-Fe 結合以外に Fe-C 結合由来である 7099 eV の位置の K β'' ピークを示している. このことは, EXAFS 解析から特定することは困難であり, VtC XES スペクトルによって初めて明らかになった. これは, グラフェンシートの下に鉄微粒子が存在する [65] ことを支持する結果でもある. また, Fe-PPM1 は Fe-PPM2 や Fe-AAP に比べ

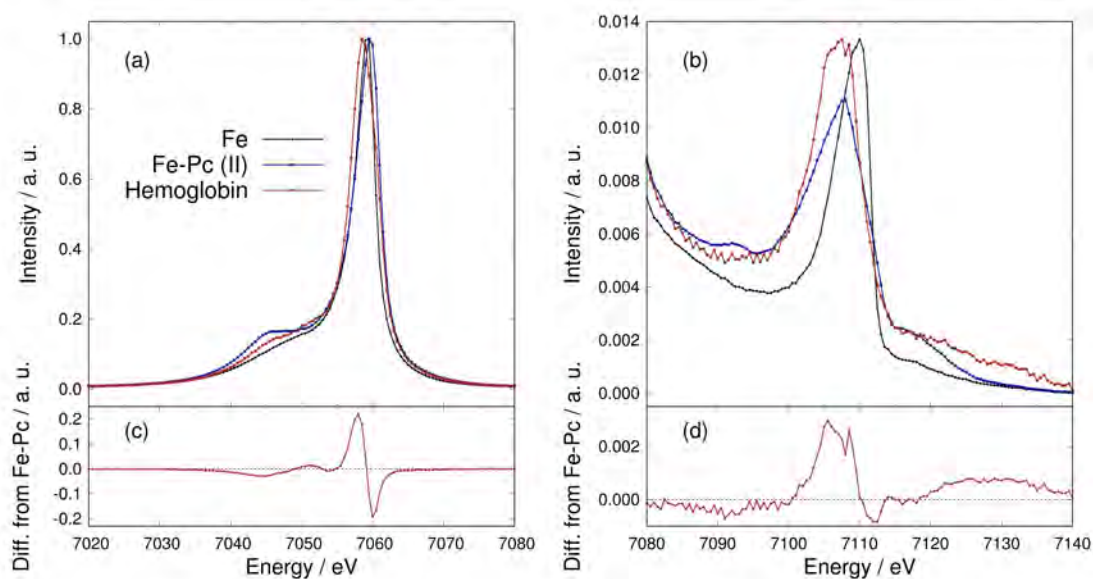


図 4.16: Fe-NC 結合を持つ (a) $K\beta'$ 及び $K\beta_{1,3}$ 発光スペクトル, (b) $K\beta''$ 及び $K\beta_{2,5}$ 発光スペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは Fe-Pc のスペクトルからの差分を表す.

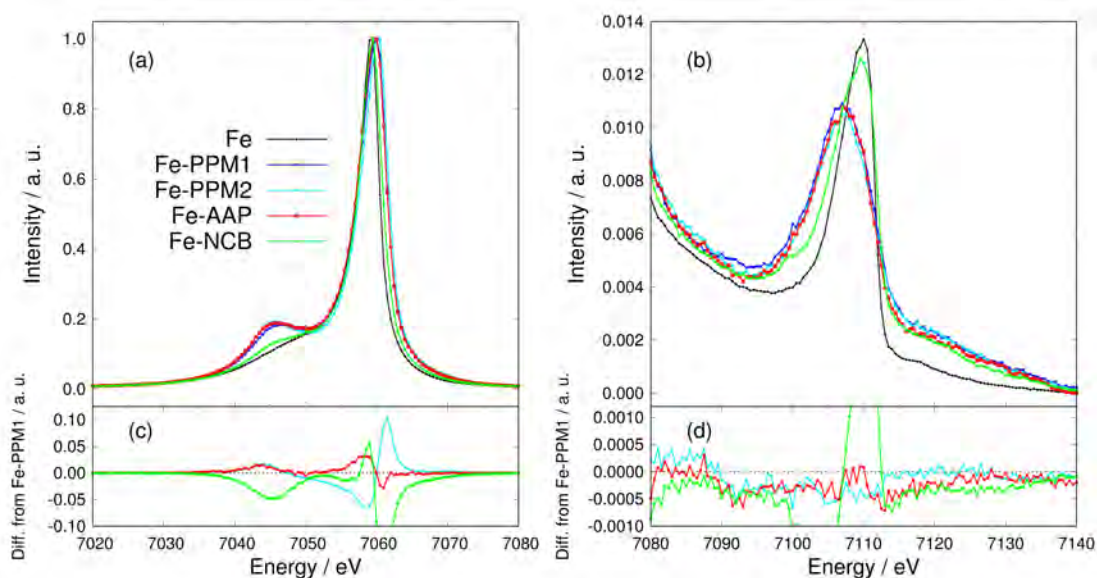


図 4.17: Fe-N-C 触媒の (a) $K\beta'$ 及び $K\beta_{1,3}$ 発光スペクトル, (b) $K\beta''$ 及び $K\beta_{2,5}$ 発光スペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは Fe-PPM1 のスペクトルからの差分を表す.

て Fe-Pc と同じ 7093 eV に $K\beta'$ と推測される強度の増加が確認される。これは、他の触媒に比べて Fe-N₄ 結合の量が多いことを示している可能性が高い。

4.5.3 In situ 条件について

Fe-PPM は Fe-AAP に比べて反応電子数が高いことが知られている [100]。また、Fe-N₄ 結合が多い触媒とそうでない触媒の構造を比較するため、Fe-PPM1 と Fe-PPM2 の in situ 実験を行った (図 4.18, B.2)。この結果から Fe-PPM1 は酸素雰囲気の高電位で $K\beta_{1,3}$ ピークの高エネルギー側への移動との $K\beta'$ ピーク強度の減少が観測されたため、相対的に低スピン状態に変化していることが分かった。この条件以外では明確な変化が確認できず、スピン状態はほとんど変わっていない。逆に Fe-PPM2 は窒素雰囲気の高電位側を除き高スピン状態になっていることが分かる。しかし、酸素雰囲気の高電位側は全体的に強度が増加しているが、高エネルギー側へのシフトが大きいためこれも高スピン状態となっていると考えられる。少なくとも 2 つの触媒でスピン状態の違いが確認されたことは、電子状態が異なることに対応しており、それぞれの触媒で構造と ORR 機構が異なっていることを示す重要な結果である。

Pt で議論したように溶存酸素が存在すると超酸化イオンの吸着が起こると予想されるが、もしも Fe-N₄ 構造を持っている場合には超酸化イオンの吸着によって対称性が崩れ、仮に窒素平面 4 配位モデルで考えると D_{4h} から C_{4v} に変化すると考えられる。他にも、これらの対称性に関しては元々の触媒が焼成過程により窒素 5 配位モデルである可能性もあり [64]、こ

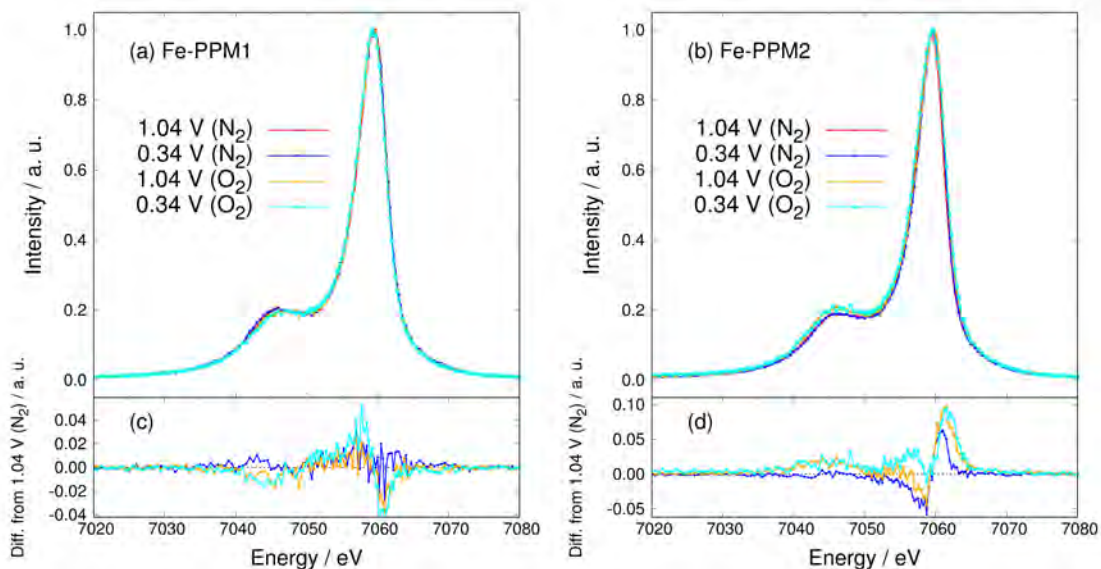


図 4.18: in situ 条件における (a)Fe-PPM1 触媒, (b)Fe-PPM2 触媒の $K\beta'$ 及び $K\beta_{1,3}$ 発光スペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル。差分スペクトルは窒素雰囲気下の 1.04 V のスペクトルからの差分を表す。

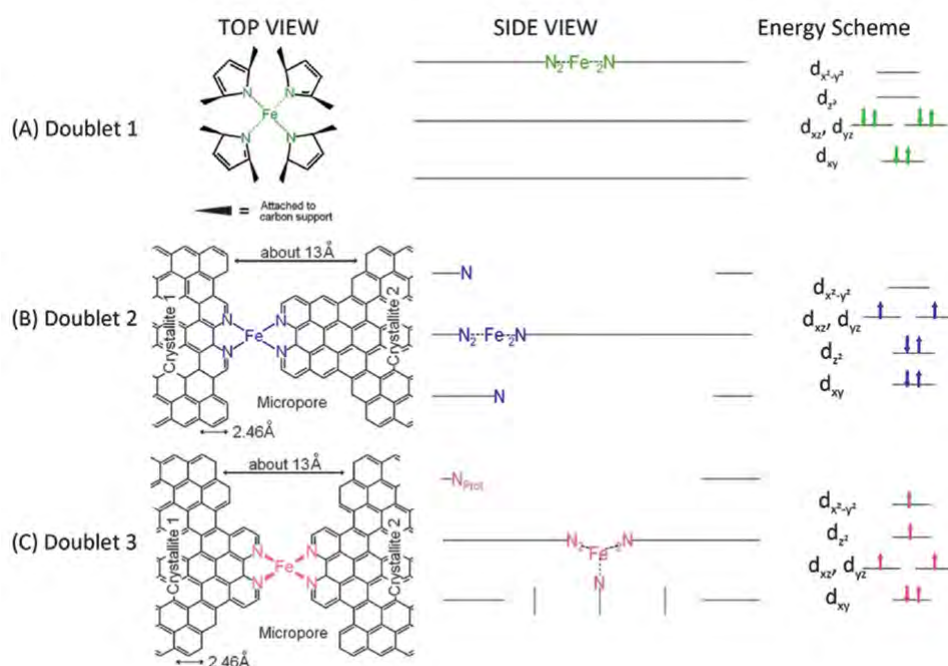


図 4.19: 構造の違いにおける電子状態の違い [98]. (a) は通常の Fe-N_4 構造. (b) ミクロ細孔の存在する Fe-Pc に近い構造. (c) ミクロ細孔の存在する鉄に窒素が 5 配位した構造

の場合には高スピン状態になることが知られている (図 4.19c). これは, 対称性で決まる電子状態であるため, 窒素の代わりに酸素の吸着でも高スピン状態になると予想される. つまり, 吸着種の存在が想定される高電位側では高スピン状態になる Fe-PPM1 はある程度この構造で説明可能ではあるが, Fe-PPM2 では別なモデルが必要である. この問題については, 後述の HERFD-XAS の結果で再検討する.

なお, 図 B.2 から $\text{K}\beta''$ を議論するのは困難だが, Fe-PPM1 に関しては複数回測定しており, 別日に測定したものを図 4.20 に示す. この結果では, $\text{K}\beta_{1,3}$ の再現性が確認されている. また, $\text{K}\beta_{2,5}$ に関しては, ノイズが少ないことから溶存酸素の有無に関わらず低電位で $\text{K}\beta_{2,5}$ の強度が増加していることが確認できた. 価数が下がると予想される低電位での $\text{K}\beta_{2,5}$ 強度の増加はヘキサシアノ鉄の場合とは逆の変化であり, 単なる価数変化だけではない別の効果が存在すると考えられる.

4.6 HERFD-XAS 測定の結果と議論

XES スペクトルの結果から, 配位子の種類や d 電子の状態と構造の関係性に関する知見が得られた. そこで HERFD-XAS から, 対称性に関する議論を行い, 触媒構造の同定に向けた議論を行う.

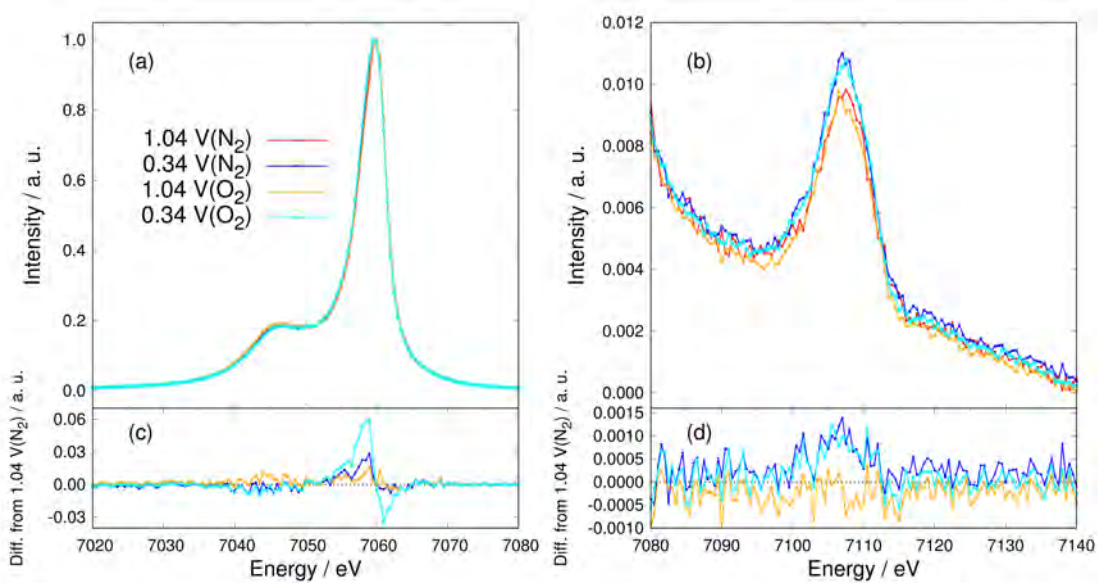


図 4.20: in situ 条件における Fe-PPM1 触媒の (a) $K\beta'$ 及び $K\beta_{1,3}$ 発光スペクトル, (b) $K\beta''$ 及び $K\beta_{2,5}$ 発光スペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは窒素雰囲気下の 1.04 V のスペクトルからの差分を表す.

4.6.1 参照試料について

参照試料の HERFD-XAS 測定の結果を図 4.21 に示す. この参照スペクトルで特に顕著なのは, pre-edge 領域と white line の違いである. pre-edge 領域は $1s - 3d$ 遷移として知られているが, 実際には $4p$ 軌道と混成した $3d$ 軌道への遷移である [68, 101]. 本来は双極子禁制のため四重極子遷移として扱われるが, この遷移は極めて弱く, $3d$ 軌道を通じて混成した $4p$ 軌道への双極子遷移が主要であるとされている [101]. そこで, スペクトルを比較すると, O_h であるヘキサシアノ鉄酸カリウムが最も強度が弱い. これは, 点群における指標表 (表 B.8) を参考にすると, O_h の $3d$ 軌道は $4p$ 軌道と混成しないことが分かる. この対称性の影響により, pre-edge 領域のピーク強度が弱いと考えられる. 同様の理由で酸化鉄 (II) も強度が弱いと考えられる. 酸化鉄 (III) に関しては, O_h 以外に T_d が存在するため混成が強まり, 先に述べた鉄化合物よりも pre-edge ピーク強度が強まったと考えられる.

反対に, Fe-Pc の pre-edge ピーク強度は非常に強い. Rossi らによると pre-edge ピークは LUMO への遷移とされている [102] が, Fe-Pc の点群は D_{4h} であり, D_{4h} の指標表 (表 B.5) を参考にすると, やはり $3d$ 軌道と $4p$ 軌道は混成しない. 7180 eV で規格化していることも原因のひとつであるが, それでもこのピーク強度の強さは説明がつかない. さらに, HERFD-XAS であることも要因ではあるが, Jae らの報告 [103] の pre-edge ピークの位置が異なる. 以上のことから, この pre-edge ピークは $1s - 4p_z$ 遷移由来 [51, 64, 104], すなわち

$1s - 4p_{\pi}$ 遷移由来か、第 3 近接の窒素原子によって電子状態が変わり $3d - 4p$ 混成が増えたことによると推測される。なお、ビームにより酸化が進行した可能性については、4.4.1 節の入射光強度の弱い XAFS 測定でも同様の pre-edge ピークが観測されていることから可能性は低い (図 B.1)。

white line については、CoPc 系では $1s - 4p_{xy}$ 遷移 [105]、すなわち $1s - 4p_{\sigma}$ 遷移だとされており、ヘキサシアノ鉄酸カリウムが最も強く、低エネルギー側に存在する。これは、 O_h 群によって $4p$ 軌道が縮退したことが関係していると考えられる (表 B.8)。実際、 O_h 群ではない他の構造では高エネルギー側に変化しており、 $4p$ 軌道の縮退が解けている事が原因であると考えられる。

4.6.2 in situ 条件について

in situ 条件の結果を図 4.22, 4.23, 4.24, 4.25 に示す。これらのスペクトルを議論するために、以下に示すような 1 つの誤差関数と 8 つの擬フォークト関数 [44] を用いて、表 B.9 に示すパラメータでフィッティングを行った。

$$\mu(E) = \frac{A_{bkg}}{2} \left[1 + \int_0^{(E-\varepsilon_{bkg})/\Delta E_{bkg}} e^{-t^2} \right] + \sum_i A_i \exp \left[-4 \ln(2) (1 - m_i) \left(\frac{E - \varepsilon_i}{\Delta E_i} \right)^2 \right] \cdot \frac{1}{4m_i \cdot \left(\frac{E - \varepsilon_i}{\Delta E_i} \right)^2 + 1} \quad (4.1)$$

この時のフィッティング結果の一例を図 4.26 に示す。図 4.26 に示すそれぞれのピークと誤

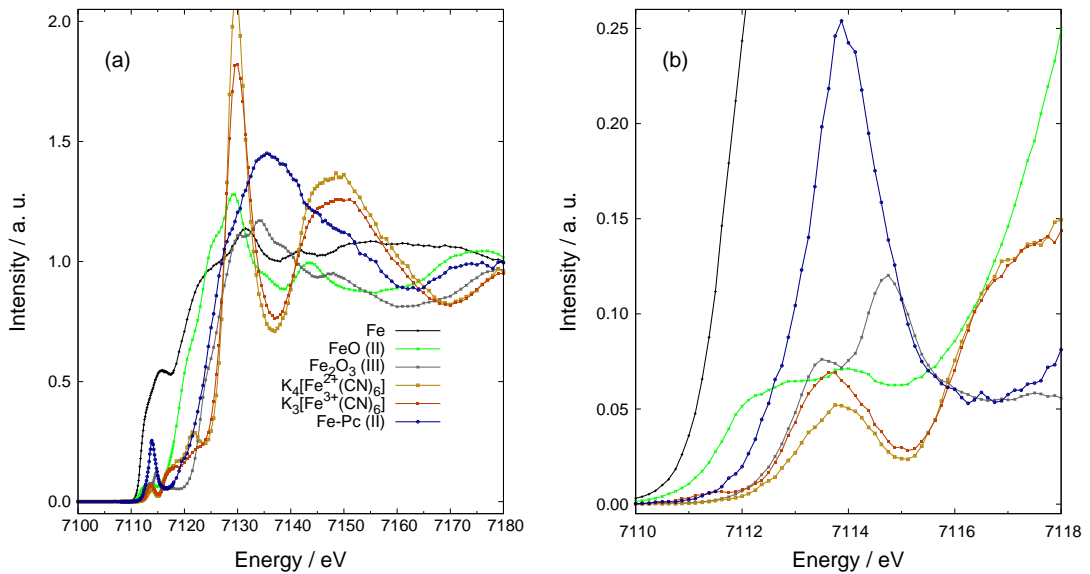


図 4.21: 参照試料の (a)HERFD-XAS スペクトル, (b)pre-edge 領域のスペクトル。

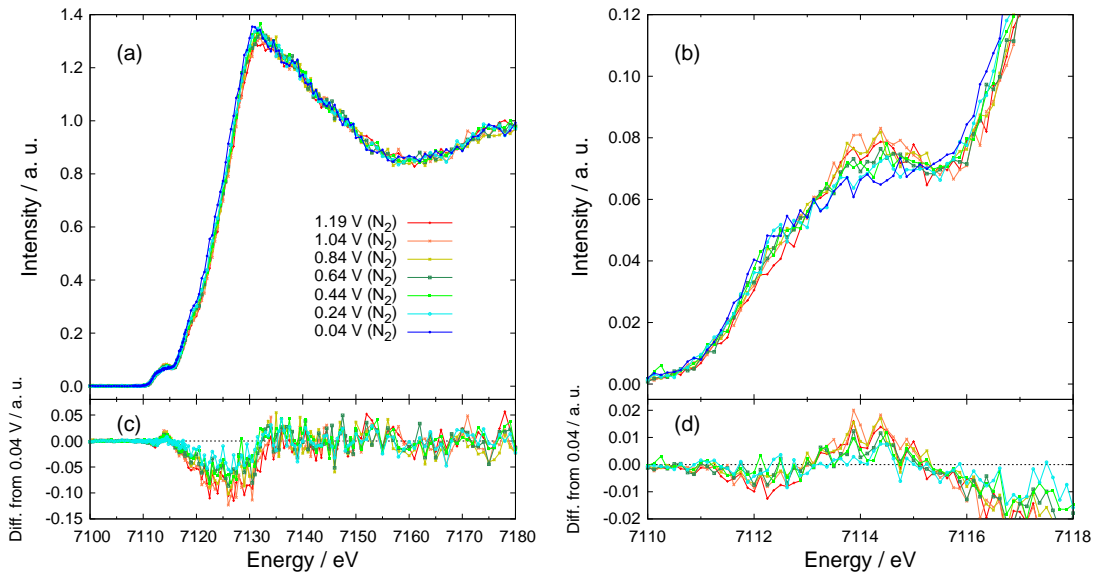


図 4.22: in situ 条件における Fe-PPM1 触媒の窒素雰囲気下における (a)HERFD-XAS スペクトル, (b)pre-edge 領域のスペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは 0.04 V のスペクトルからの差分を表す.

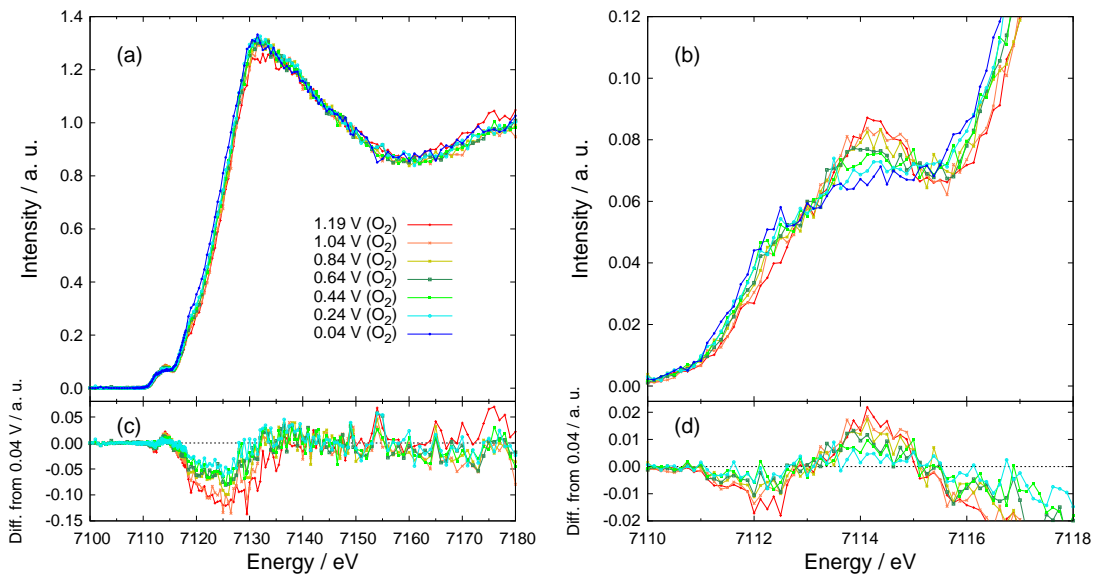


図 4.23: in situ 条件における Fe-PPM1 触媒の酸素雰囲気下における (a)HERFD-XAS スペクトル, (b)pre-edge 領域のスペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは 0.04 V のスペクトルからの差分を表す.

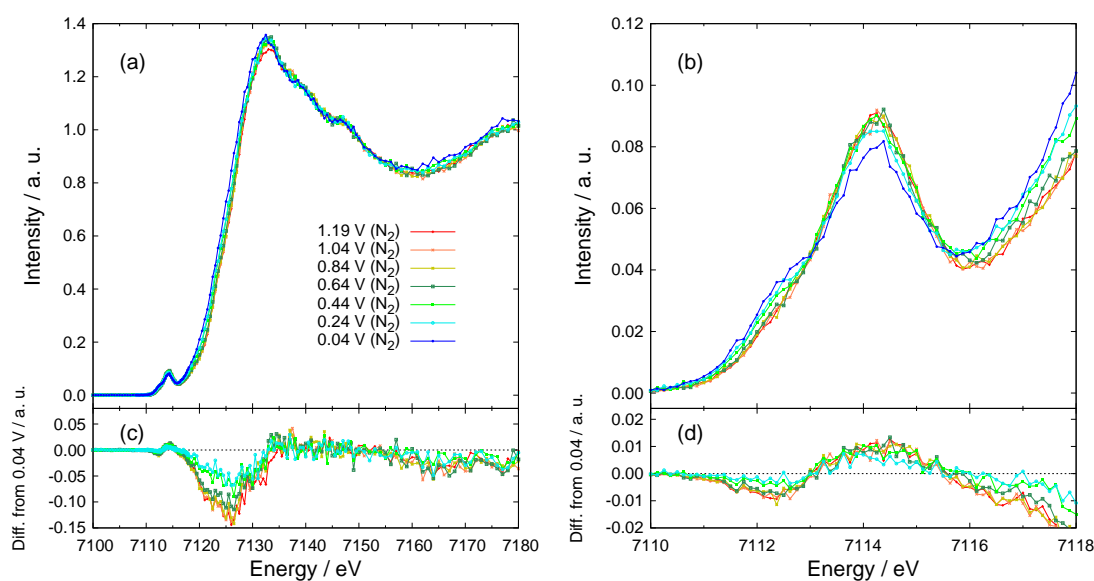


図 4.24: in situ 条件における Fe-PPM2 触媒の窒素雰囲気下における (a)HERFD-XAS スペクトル, (b)pre-edge 領域のスペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは 0.04 V のスペクトルからの差分を表す.

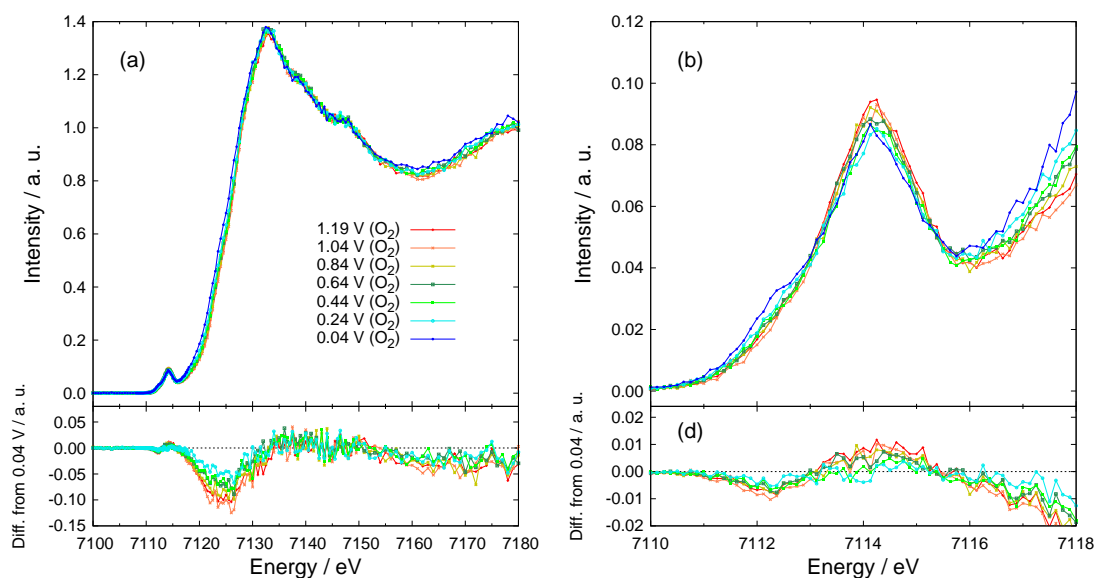


図 4.25: in situ 条件における Fe-PPM2 触媒の酸素雰囲気下における (a)HERFD-XAS スペクトル, (b)pre-edge 領域のスペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは 0.04 V のスペクトルからの差分を表す.

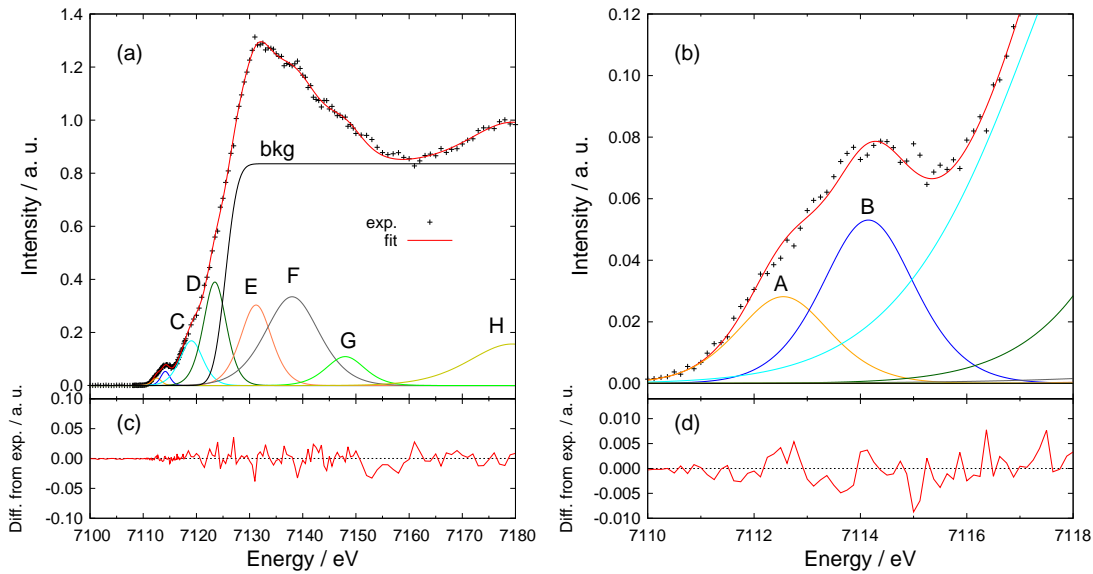


図 4.26: in situ 条件における Fe-PPM1 触媒の窒素雰囲気下における (a)HERFD-XAS スペクトル, (b)pre-edge 領域のスペクトル, (c)(d) それぞれのフィッティング結果の差分スペクトル.

差関数は、bkg:連続帯への遷移, A 及び B:1s – 3d 遷移, C:1s – 4p_z 遷移, D:価数変化に対応するピーク, E:white line, F~H:周辺構造に由来するピークとしてフィッティングしている. このうち, C については edge 直前の領域が 1s – 4p_z 遷移として報告されていることから [51, 64, 104], D についてはヘキサシアノ鉄酸カリウム及び酸化鉄の 7122 eV あたりで 2 価のみピークが強くなっていることから (図 4.21), F~H については Fe-Pc の XANES の報告 [102] からそれぞれ考慮されている.

このフィッティングによる各パラメータの電位変化を図 4.27 に示す. これらを比較すると, 低電位側でピーク A の強度の増大 (図 4.27a) とピーク B の強度の減少 (図 4.27b) が観測された. 強度自体はピーク A では Fe-PPM1 が, ピーク B では Fe-PPM2 が強く, pre-edge 全体の強度としては Fe-PPM2 が強いことが確認できる (図 4.27c). pre-edge 全体の強度は前述のとおり対称性に依存しており, O_h や D_{4h} のような対称性が高い構造では pre-edge 強度が減少することから, Fe-PPM1 の方が対称性が高いと推測される. 同様の議論によって Fe-PPM1 の高電位側では対称性が低くなっていることも読み取れる. 仮に, C_{4v} の対称性の場合, d_{xz} と d_{yz} が p_x と p_y と混成できるため (表 B.3), pre-edge 強度は増加するため, 矛盾しない. また, Fe-PPM2 の pre-edge 強度は, 窒素雰囲気ではどの電位でも強く対称性が悪いことを示している.

ピーク A に関しては, pre-edge ピークが 2 つ以上の状態の重ね合わせである可能性が高く, 低エネルギー側が強くなるのは d 軌道の分裂が大きくなったと考えられる. 分裂の大きさによっては低スピン状態になる可能性が高く, 最も強度の強い Fe-PPM1 の酸素雰囲気下の低

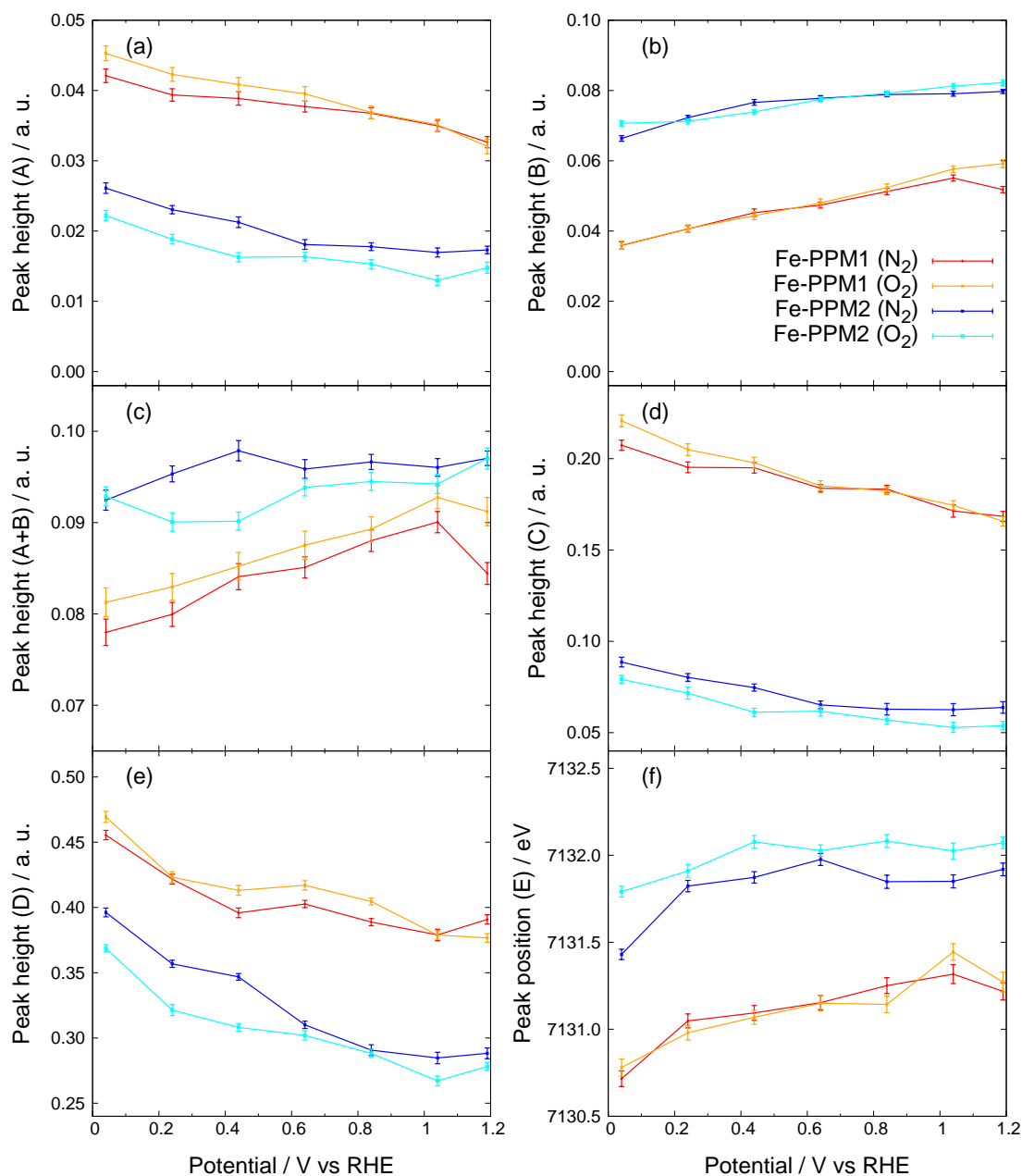


図 4.27: Fe-PPM 触媒の HERFD-XAS スペクトルのフィッティング結果. (a) ピーク A の強度, (b) ピーク B の強度, (c) pre-edge ピークの強度の和, (d) ピーク C の強度, (e) ピーク D の強度, (f) white line (ピーク E) のピーク位置の電位変化.

電位では、実際低スピン状態になっており、矛盾しない。また、最も強度の弱い Fe-PPM2 の酸素雰囲気下の低電位でも高スピン状態になっており、同様に矛盾しない。

ピーク B に関しては、酸素雰囲気下、窒素雰囲気下で大きな差は無い。これは、溶存酸素 (または吸着種) の有無によって高エネルギー側の d 軌道の状態が変化していないと考えられる。高エネルギー側の d 軌道としては D_{4h} の対称性であれば $d_{x^2-y^2}$ であり、窒素配位軸方向のため、酸素吸着の影響を受けていないとするならば、“end-on”吸着か窒素配位軸方向ではない “side-on”吸着であると推測される。そして、高電位になるにつれて強度が増大するのは、pre-edge 全体の強度変化と対応しており、対称性の低下が原因と考えられる。

ピーク C の強度が Fe-PPM2 よりも Fe-PPM1 が強い事から、Fe-PPM1 では $1s - 4p_z$ 遷移が強く、 $4p_z$ 軸方向への吸着量が少ないと考えられる。また、どちらの触媒も電位の上昇に従って強度は減少しており、 $4p_z$ 軸方向への吸着量の増大が関係していると考えられる。

ピーク D の強度は低電位になるにつれて強度が増加しており、Pt 触媒と同様に低電位で価数が下がっていることが確認できる。ピーク E の位置については、電位の増加に伴い高エネルギー側に変化している。Pt 触媒と同様に考察するならば、これは吸着種の変化に対応していると考えられるが、触媒構造が断定されていないためここでの議論は避ける。

4.7 Fe-N-C 触媒構造の考察

放射光実験の結果から Fe-N-C 触媒の特徴が分かった (表 4.1)。この結果から鉄に窒素が 3 配位 ~5 配位している構造を候補として考え、構造を考察する。なお、Fe-NCB を除き明確な鉄と炭素の結合が確認されなかったため、図 1.12 のような炭素との結合が形成されると考えられる窒素 2 配位構造については候補から除外した。図 4.28 に Fe-N-C 触媒の構造の候補を示す。まず、図 4.28a は平面窒素 4 配位モデル以外の窒素 4 配位モデルである。この構造では最も近い対称性は C_{2v} であり、これに酸素が吸着して図 4.28b の構造になるモデルである。この場合、最も近い対称性は D_{3h} であり、これらの対称性の指標表 (表 B.1, B.4) を参考にすると、どちらも 3 つ以上の d 軌道が d-p 混成するため、pre-edge ピーク強度は強い状態を維持すると考えられる。しかし、どちらの触媒も pre-edge ピーク強度は 0.1 以下と強いわけではなく、また C_{2v} と D_{3h} は d 電子状態が大きく異なるため、ピーク位置が大きく変化する

表 4.1: 放射光実験から得られた Fe-N-C 触媒の特徴。

method		XAFS		XES		HERFD-XAS			
Catalyst	Atmosphere	Coordination	Bond length	Spin 0.34 V	1.04 V	Symmetry 0.34 V	1.04 V	4p _z coordination 0.34 V 1.04 V	
Fe-PPM1	O ₂	High	Long	Low	High	Highest	Low	Lowest	High
	N ₂	Low	Short	High	High	High	Low	Low	High
Fe-PPM2	O ₂	-	-	High	High	Low	Lowest	High	Highest
	N ₂	-	-	High	Low	Low	Low	High	High

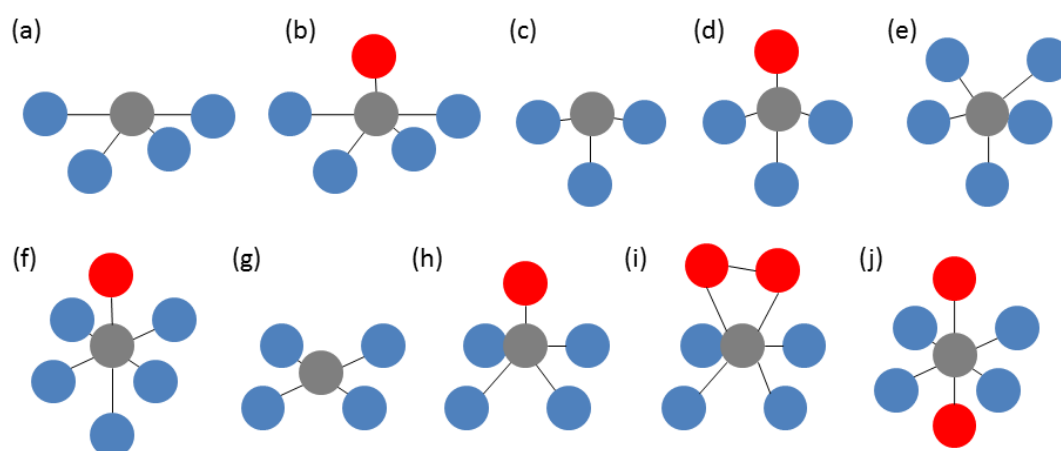


図 4.28: Fe-N-C 触媒の構造の候補. 最も近い点群は (a) C_{2v} , (b) D_{3h} , (c) C_{3v} , (d) T_d , (e) C_{4v} , (f) O_h , (g) D_{4h} , (h) C_{4v} , (i) C_{4v} , (j) O_h . 赤色は酸素原子, 青色は窒素原子, 灰色は鉄原子を表す. ここでは, OH 吸着の水素原子, “end-on”吸着における超酸化物イオンの第二酸素原子は省略している.

ると予想されるが, そのような変化は観測されていない (図 4.22~4.25). さらに, この構造を作るには周囲のグラフェン状構造も大きく歪む必要があるため, 可能性は低い.

次に, 図 4.28c は窒素 3 配位による構造であり, 図 1.12 でも想定された構造である. この場合, 窒素が囲む環状構造は 4 配位に比べて狭く, 鉄原子は浮き上がると予想されるため, C_{3v} の対称性を持つと考えられる. この場合, 酸素が “end-on” 吸着すると疑似的には T_d の対称性へと変化する. しかし, 前述のモデルと同様に指標表 (表 B.2, B.7) を参考にすると, どちらの対称性でも $d-p$ 混成するため pre-edge ピーク強度が強くなってはならないがそのような結果は観測されておらず, このモデルの可能性も低い.

図 4.28e の窒素 5 配位はヘムと同じモデルであり, C_{4v} の対称性が酸素が吸着することで疑似的に O_h (図 4.28f) の対称性に変化するモデルである. この場合, ヘムと同様に C_{4v} では高スピン, O_h では低スピンになるとすると, XES で議論したように Fe-PPM1 がこの変化に対応する. また, O_h の対称性では $d-p$ 混成しないため, pre-edge ピーク強度が減少することも説明できる. しかし, その場合には HERFD-XAS の結果から低電位側で O_h となる必要があり, 低電位側で酸素吸着軸方向である $1s-4p_z$ 遷移が増加していることは矛盾する. また, XAFS の結果から各電位において, 酸素雰囲気の方が窒素雰囲気下と比べて結合距離が長くなっており, ヘムのモデルでは説明がつかない. これは, 酸素吸着した低スピン状態のヘムの結合距離が短くなるため矛盾するからである [106].

図 4.28g は一般的な Fe-N-C 触媒のモデルで, 平面上に窒素 4 配位した D_{4h} の対称性を持つ構造である. これに酸素が吸着することで C_{4v} (図 4.28h または 4.28i) に変化するモデルで, 低電位側で吸着が少なく, 高電位側で吸着が多いと考えると, pre-edge ピーク強度は $d-p$ 混

成しない D_{4h} が弱く, C_{4v} で強まることから電位変化も説明できる. なお, 図 4.28i に関しては, ミクロ細孔が存在する場合, “side-on”吸着が許容されることが報告されているためである [96].

このモデルから考察すれば, Fe-PPM1 については元々グラフェン層の中にある窒素 4 配位構造で D_{4h} の対称性を持っており, 高電位では鉄の $4p_z$ 軸上に吸着種が存在することで C_{4v} に対称性が変化し, $1s - 4p_z$ 遷移が弱くなるとともに高スピン状態となることで説明できる. さらに窒素雰囲気中の低電位においても OH 吸着が存在しており, C_{4v} の対称性によって高スピン状態が維持されているとすると, 図 4.18c 及び, 図 4.20c の窒素雰囲気の変化は説明がつく. また吸着種の存在は窒素 4 配位平面上から鉄原子を浮き上がらせるため, EXAFS で観測される結合距離は長くなる. そして, EXAFS は平均構造を観察しているため, 高電位の環境の方が OH 吸着量が増加しており, 結合距離と配位数が増加することは矛盾なく説明できる. しかし, 酸素雰囲気中の低電位での低スピン状態のみ説明がつかない. 例えば, 図 4.28j のような 2 酸素吸着モデルを立てると, 低電位での酸素吸着で低スピンの O_h の対称性となったと考えれば辻褄は合うが, やはり酸素吸着軸方向である $1s - 4p_z$ 遷移が酸素雰囲気中の低電位側で増加していることは矛盾する上, EXAFS で観測された結合距離の増加も矛盾する.

そこで, 他の効果や要因を検討する必要があるが, スピン状態に関しては金表面に吸着した Fe-Pc が低スピン状態になることが知られており [107, 108], また図 4.19 から分かるように窒素 4 配位平面上にある構造は電子状態を変化させることが分かる. この考えを導入すると, 酸素雰囲気中の低電位では Pt と同様に超酸化イオンが存在しており, 窒素 4 配位平面上の上下層との相互作用 (ここでは上下層効果と呼ぶことにする) によって超酸化イオンが鉄の $4p_z$ 軸上以外の場所に吸着し, この吸着が結果的に OH 吸着を防ぎ, D_{4h} の対称性を持つことで $1s - 4p_z$ 遷移の増大に繋がったと考えられる. 吸着位置は窒素 4 配位平面上にあるミクロ細孔部分 (図 4.19) からの吸着が候補として考えられる (図 4.29a). また, スピン状態に関しては, 上下層との相互作用または D_{4h} の対称性によって低スピンまたは中間スピン状態に

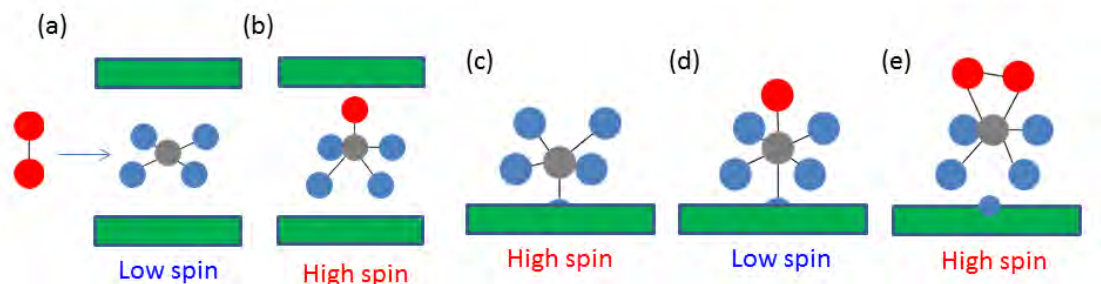


図 4.29: Fe-N-C 触媒の構造. 最も近い点群は (a) D_{4h} , (b) C_{4v} , (c) C_{4v} , (d) O_h , (e) C_{4v} . 赤色は酸素原子, 青色は窒素原子, 灰色は鉄原子, 緑色は上下層を表す. ここでは, OH 吸着の水素原子, “end-on”吸着における超酸化イオンの第二酸素原子は省略している.

変化したため XES スペクトルで相対的な低スピン状態への変化を測定したと考えられる。この場合、結合距離の増加は鉄原子の浮き上がりでなく窒素 4 配位の環状構造がこの酸素吸着によって拡大することが要因であるとすれば説明がつく。高電位や窒素雰囲気では、OH 吸着が上下層の影響を受けずに吸着すると考えれば矛盾しない (図 4.29b)。

Fe-PPM2 についても同様で、窒素雰囲気下の低電位側で高スピン状態になる理由はこの上下層効果による対称性の低さが原因であると考えられる。ここで最も近い構造モデルとしては図 4.28e の窒素 5 配位モデルで (図 4.29c)、高電位側では OH 吸着量の増加によって O_h の対称性に近づいたために低スピン状態になったと考えられる (図 4.29d)。また、酸素雰囲気では上下層効果またはマイクロ細孔構造によって超酸化物イオンが“end-on”吸着ではなく“side-on”吸着し、より強く鉄原子を引き付けたことで窒素 4 配位平面から浮き上がり (図 4.29e)、 C_{4v} への対称性の変化によって高スピン状態になったと考えれば矛盾しない。また、as-prepared な試料の状態での EXAFS の結果から (図 4.8d)、Fe-PPM1 のよりも Fe-PPM2 の配位数が多いことも同様に矛盾しない。1s - 4p_z 遷移については、Fe-PPM1 に比べて 4p_z 軸方向への配位が増えたことでピーク C が減少していると考えればこれも矛盾しない。as-prepared の試料の VtC-XES スペクトルの $K\beta$ ピークに関しては (図 4.17b)、同じ窒素 5 配位であるヘモグロビンも窒素に由来する明確なピークが存在しないことから (図 4.16b)、窒素 5 配位モデルを否定する材料にはならない。

その他の構造の候補としては、炭素配位の無い窒素 2 配位の直線構造で $D_{\infty h}$ の対称性から吸着によって D_{3h} の対称性に変化するもので、指標表 (表 B.6) を参考にすると $D_{\infty h}$ は d - p 混成しないため、HERFD-XAS の変化を説明することは可能である。しかし、スピン状態の議論については電子状態の理論計算的考察が必要なため、候補の 1 つに留めるとしてここでの議論は避ける。

4.8 結論

以上の議論を踏まえて、Fe-N-C 触媒は窒素 4 配位平面構造を持つ可能性が非常に高いことが分かった。しかし、平面構造だけでは説明のつかない電子 (スピン) 状態の変化が確認されていることから上下層効果を考える必要があることも分かった。また、上下層効果によってはさらに窒素が配位している可能性も存在する。また、活性の低い触媒は鉄微粒子が炭素と結合している構造を持っており、過去の研究報告にあるグラフェンシートの下層にある鉄微粒子の構造を支持する結果も得られた。今後は、構造モデルについての電子状態に対する理論計算的側面から、構造モデルの正当性を議論していく必要がある。

こうした実験事実から、XES 測定と HERFD-XAS 測定は in situ 条件での物質の電子状態を調べる有用な測定法であることが分かった。また、 $K\beta$ からは配位子の種類を同定することができる強力なプローブであることも改めて確認できた。これらの事実は、他の触媒や他分野の in situ 実験にも応用可能な事を示している。

第 5 章

総括

CV-XAFS 測定は電気化学反応に対応した表面状態の変化を顕著に捉えることのできる有用な手法であることが本研究の結果から分かった。特に、電位変化に応じた水素吸着、酸化物形成 (超酸化物イオン吸着, ヒドロキシ基吸着, 酸素原子吸着) を的確に捉えていた。このことは、ORR だけではなく様々な電気化学分野での応用が可能であることを示している。

HERFD-XAS 測定は表面の吸着状態を敏感に捉え、電子状態の変化から吸着種の特特定を可能にすることも分かった。白金触媒の ORR においては、酸性環境ではほとんど議論されていない超酸化物イオンの存在がアルカリ性環境では重要であることが新たに示された。この事実は、HERFD-XAS 測定による電子状態の解析の重要性を示しており、化学反応に関わる物質研究で主要な測定法となることが期待される。また、HERFD-XAS スペクトルを説明するために導入した数学的な解析法である RCD 解析は、簡単な計算によって状態数を特定するための有用な解析法であり、状態数の変化する境界点を決定する効果は *in situ* 実験の指針を与えると共に、簡易解析によるスペクトル解釈の迅速化にも繋がると予想する。

XES 測定に関しては、スピン状態を介して電子状態に関する情報を抽出することができる優れた手法であり、物性物理分野だけでなく本研究のような物理化学分野への発展も十分期待される。特に VtC-XES スペクトルは配位子敏感な特徴から、*in situ* 条件であっても軽元素の情報を分類できる強力な測定法である。実際、本研究では ORR に対して低活性な Fe-N-C 触媒が鉄-炭素結合と鉄-鉄結合を有し、過去の報告のようにグラフェンシートの下に鉄の微粒子が存在する可能性を示した。そして、高活性な Fe-N-C 触媒には平面窒素 4 配位構造が存在する可能性が高いことも示し、触媒開発に有意義な知見が得られた。

さらに、XES スペクトルから得られるのスピン状態の情報と HERFD-XAS スペクトルの pre-edge 領域から得られる対称性の情報を合わせて評価することで、Fe-N-C 触媒のような複雑な構造を持つ物質についての電子状態と構造情報に関する指標を得ることができた。特に、電位変化によって鉄原子の電子状態が変化している事実は、ORR における鉄原子の重要性を示すだけでなく、数多くの研究が議論している平面構造以外に 3 次元的な構造を考慮する必要があることも示している。今後は、理論計算的側面からこれらの妥当性を確認する必要がある。有り、実験と理論の両面から触媒性能と電子状態の関係を議論すべきである。

本研究を通じて CV-XAFS, HERFD-XAS, XES を利用した研究が活性化していくことを期待するとともに, 本研究から得られた ORR に対する触媒性能の新たな知見が, より良い触媒開発に活かされることを期待する.

参考文献

- [1] NASA. Carbon Dioxide. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>.
- [2] K. M. Abraham and Z. Jiang. A Polymer Electrolyte - Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 1, pp. 1–5, 1996.
- [3] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke. Lithium-air battery: Promise and challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 1, No. 14, pp. 2193–2203, 2010.
- [4] Toshihiko Yoshida and Koichi Kojima. Toyota MIRAI Fuel Cell Vehicle and Progress Toward a Future Hydrogen Society. *The Electrochemical Society Interface*, Vol. 24, No. 2, pp. 45–49, 2015.
- [5] TOYOTA. MIRAI. <http://toyota.jp/mirai/>.
- [6] 荒又明子. 燃料電池の電極触媒. 2005.
- [7] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc, December 2001.
- [8] Zhong-Li Wang, Dan Xu, Ji-Jing Xu, and Xin-Bo Zhang. Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 43, pp. 7746–7786, 2014.
- [9] Mark K. Debe. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*, Vol. 486, pp. 43–51, 2012.
- [10] Fangyi Cheng and Jun Chen. Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 41, pp. 2172–2192, 2012.
- [11] C.K. Yap, W.C. Tan, S.S. Alias, and A.A. Mohamad. Synthesis of zinc oxide by zinc-air system. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 484, No. 1, pp. 934 – 938, 2009.
- [12] 西川尚男. 燃料電池の技術 固体高分子形の課題と対策. 2010.
- [13] 坂本友和, 朝澤浩一郎, 田中裕久. 水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池自動車の開発 (特集水素キャリアにかかわる触媒技術の新展開). *触媒*, Vol. 57, No. 1, pp. 27–32, jan 2015.

- [14] 神谷信行, 梅田実. 小型燃料電池の最新技術 Innovative Technologies of Small Fuel Cells. 2008.
- [15] S. Suwarno, J.K. Solberg, J.P. Maehlen, B. Krogh, and V.A. Yartys. Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich Ti-V-Cr alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 9, pp. 7624 – 7628, 2012.
- [16] 松岡三郎, 本間紳浩, 田中裕之, 福島良博, 村上敬宜. 900 MPa 級低合金鋼 SCM435 の引張特性に及ぼす水素の影響. 日本金属学会誌, Vol. 70, No. 12, pp. 1002–1011, 2006.
- [17] J. R. Varcoe and R. C. T. Slade. Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells. *Fuel Cells*, Vol. 5, No. 2, pp. 187–200, 2005.
- [18] John R. Varcoe, Robert C. T. Slade, Graham L. Wright, and Yanling Chen. Steady-State dc and Impedance Investigations of H₂/O₂ Alkaline Membrane Fuel Cells with Commercial Pt/C, Ag/C, and Au/C Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 42, pp. 21041–21049, 2006.
- [19] John R. Varcoe, Robert C. T. Slade, Eric Lam How Yee, Simon D. Poynton, Daniel J. Driscoll, and David C. Apperley. Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-Derived Radiation-Grafted Anion-Exchange Membrane with Properties Specifically Tailored for Application in Metal-Cation-Free Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Chemistry of Materials*, Vol. 19, No. 10, pp. 2686–2693, 2007.
- [20] Koji Yamada, Koichiro Asazawa, Kazuaki Yasuda, Tsutomu Ioroi, Hirohisa Tanaka, Yoshinori Miyazaki, and Tetsuhiko Kobayashi. Investigation of PEM type direct hydrazine fuel cell. *Journal of Power Sources*, Vol. 115, No. 2, pp. 236 – 242, 2003.
- [21] Koichiro Asazawa, Koji Yamada, Hirohisa Tanaka, Akinori Oka, Masatoshi Taniguchi, and Tetsuhiko Kobayashi. A Platinum-Free Zero-Carbon-Emission Easy Fuelling Direct Hydrazine Fuel Cell for Vehicles. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 46, No. 42, pp. 8024–8027, 2007.
- [22] Tomokazu Sakamoto, Hirofumi Kishi, Susumu Yamaguchi, Daiju Matsumura, Kazuhisa Tamura, Akihiro Hori, Yousuke Horiuchi, Alexey Serov, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov, and Hirohisa Tanaka. Mechanism Study of Hydrazine Electrooxidation Reaction on Nickel Oxide Surface in Alkaline Electrolyte by In Situ XAFS. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 163, No. 10, pp. H951–H957, 2016.
- [23] Tomokazu Sakamoto, Teruyuki Masuda, Koji Yoshimoto, Hirofumi Kishi, Susumu Yamaguchi, Daiju Matsumura, Kazuhisa Tamura, Akihiro Hori, Yousuke Horiuchi, Alexey Serov, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov, and Hirohisa Tanaka. NiO/Nb₂O₅/C Hydrazine Electrooxidation Catalysts for Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, No. 4, pp. F229–F234, 2017.

-
- [24] Tomokazu Sakamoto, Alexey Serov, Teruyuki Masuda, Masaki Kamakura, Koji Yoshimoto, Takuya Omata, Hirofumi Kishi, Susumu Yamaguchi, Akihiro Hori, Yousuke Horiuchi, Tomoaki Terada, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov, and Hirohisa Tanaka. Highly durable direct hydrazine hydrate anion exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, Vol. 375, pp. 291 – 299, 2018.
- [25] Kenneth A. Mauritz and Robert B. Moore. State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews*, Vol. 104, No. 10, pp. 4535–4586, 2004.
- [26] Taro Kinumoto, Minoru Inaba, Yoko Nakayama, Kazuhito Ogata, Ryota Umebayashi, Akimasa Tasaka, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi. Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide. *Journal of Power Sources*, Vol. 158, No. 2, pp. 1222 – 1228, 2006.
- [27] Shin'ichi Nagamatsu, Takashi Arai, Masakuni Yamamoto, Takuya Ohkura, Hiroyuki Oyanagi, Takayuki Ishizaka, Hajime Kawanami, Tomoya Uruga, Mizuki Tada, and Yasuhiro Iwasawa. Potential-Dependent Restructuring and Hysteresis in the Structural and Electronic Transformations of Pt/C, Au(Core)-Pt(Shell)/C, and Pd(Core)-Pt(Shell)/C Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Characterized by in Situ X-ray Absorption Fine Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, No. 25, pp. 13094–13107, 2013.
- [28] D. E. Ramaker, A. Korovina, V. Croze, J. Melke, and C. Roth. Following ORR intermediates adsorbed on a Pt cathode catalyst during break-in of a PEM fuel cell by in operando X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 16, pp. 13645–13653, 2014.
- [29] Wenchao Sheng, Hubert A. Gasteiger, and Yang Shao-Horn. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 11, pp. B1529–B1536, 2010.
- [30] A.V Tripković, K.D Popović, B.N Grgur, B Blizanac, P.N Ross, and N.M Marković. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, Vol. 47, No. 22, pp. 3707 – 3714, 2002.
- [31] J. Prabhuram and R. Manoharan. Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. *Journal of Power Sources*, Vol. 74, No. 1, pp. 54 – 61, 1998.
- [32] Latifah A. Adams, Simon D. Poynton, Christelle Tamain, Robert C. T. Slade, and John R. Varcoe. A Carbon Dioxide Tolerant Aqueous-Electrolyte-Free Anion-Exchange Membrane Alkaline Fuel Cell. *ChemSusChem*, Vol. 1, 1 - 2, pp. 79–81, 2008.
- [33] John R. Varcoe and Robert C.T. Slade. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells. *Elec-*

- trochemistry Communications*, Vol. 8, No. 5, pp. 839 – 843, 2006.
- [34] Wenjiao Huang, John M. Ahlfield, Xinsheng Zhang, and Paul A. Kohl. Platinum Supported on Functionalized Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction in PEM/AEM Hybrid Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, No. 4, pp. F217–F223, 2017.
- [35] John M. Ahlfield, Lisha Liu, and Paul A. Kohl. PEM/AEM Junction Design for Bipolar Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, No. 12, pp. F1165–F1171, 2017.
- [36] Wei Jin, Hao Du, Shili Zheng, Hongbin Xu, and Yi Zhang. Comparison of the Oxygen Reduction Reaction between NaOH and KOH Solutions on a Pt Electrode: The Electrolyte-Dependent Effect. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 114, No. 19, pp. 6542–6548, 2010.
- [37] Eric J. Coleman, Muntasir H. Chowdhury, and Anne C. Co. Insights Into the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt/C and PtCu/C Catalysts. *ACS Catalysis*, Vol. 5, No. 2, pp. 1245–1253, 2015.
- [38] P. Quaino, N. B. Luque, R. Nazmutdinov, E. Santos, and Wolfgang Schmickler. Why is Gold such a Good Catalyst for Oxygen Reduction in Alkaline Media? *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 51, No. 52, pp. 12997–13000, 2012.
- [39] Nenad M. Marković, Hubert A. Gasteiger, and Philip N. Ross (Jr.). Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring DiskPt(hkl) Studies. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, No. 16, pp. 6715–6721, 1996.
- [40] N.M. Marković and P.N. Ross Jr. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports*, Vol. 45, No. 4-6, pp. 117 – 229, 2002.
- [41] 電気化学会（編）．電気化学測定マニュアル．2002．
- [42] 日本化学界（編）．電子移動の化学-電気化学入門．1996．
- [43] N. Ramaswamy and S. Mukerjee. Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. *Advances in Physical Chemistry*, Vol. 2012, p. 17, 2012.
- [44] Lindsay R. Merte, Farzad Behafarid, Daniel J. Miller, Daniel Friebel, Sangwan Cho, Felix Mbuga, Dimosthenis Sokaras, Roberto Alonso-Mori, Tsu-Chien Weng, Dennis Nordlund, Anders Nilsson, and Beatriz Roldan Cuenya. Electrochemical Oxidation of Size-Selected Pt Nanoparticles Studied Using in Situ High-Energy-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy. *ACS Catalysis*, Vol. 2, No. 11, pp. 2371–2376, 2012.
- [45] Yi-Tao Cui, Yoshihisa Harada, Hideharu Niwa, Tatsuya Hatanaka, Naoki Nakamura, Masaki Ando, Toshihiko Yoshida, Kenji Ishii, Daiju Matsumura, Hiroshi Oji, Hironori Ofuchi, and Masaharu Oshima. Wetting Induced Oxidation of Pt-based

- Nano Catalysts Revealed by In Situ High Energy Resolution X-ray Absorption Spectroscopy. *Scientific Reports*, Vol. 7, No. 1482, pp. 1–8, 2017.
- [46] Kotaro Sasaki, Nebojsa Marinkovic, Hugh S. Isaacs, and Radoslav R. Adzic. Synchrotron-Based In Situ Characterization of Carbon-Supported Platinum and Platinum Monolayer Electrocatalysts. *ACS Catalysis*, Vol. 6, No. 1, pp. 69–76, 2016.
- [47] Hoon T. Chung, David A. Cullen, Drew Higgins, Brian T. Sneed, Edward F. Holby, Karren L. More, and Piotr Zelenay. Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst. *Science*, Vol. 357, No. 6350, pp. 479–484, 2017.
- [48] Gang Wu, Karren L. More, Christina M. Johnston, and Piotr Zelenay. High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *Science*, Vol. 332, No. 6028, pp. 443–447, 2011.
- [49] I. Kruusenberg, L. Matisen, Q. Shah, A.M. Kannan, and K. Tammeveski. Non-platinum cathode catalysts for alkaline membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 5, pp. 4406 – 4412, 2012.
- [50] Baosheng Li, Lili Zhang, Luwei Chen, Xiaoyi Cai, Linfei Lai, Zhan Wang, Zexiang Shen, and Jianyi Lin. Graphene-supported non-precious metal electrocatalysts for oxygen reduction reactions: the active center and catalytic mechanism. *J. Mater. Chem. A*, Vol. 4, pp. 7148–7154, 2016.
- [51] Huilong Fei, Juncai Dong, Yexin Feng, Christopher S. Allen, Chengzhang Wan, Boris Voloskiy, Mufan Li, Zipeng Zhao, Yiliu Wang, Hongtao Sun, Pengfei An, Wenxing Chen, Zhiying Guo, Chain Lee, Dongliang Chen, Imran Shakir, Mingjie Liu, Tiandou Hu, Yadong Li, Angus I. Kirkland, Xiangfeng Duan, and Yu Huang. General synthesis and definitive structural identification of MN_4C_4 single-atom catalysts with tunable electrocatalytic activities. *Nature Catalysis*, Vol. 1, pp. 63–72, 2018.
- [52] Alexey Serov, Michael H. Robson, Mayat Smolnik, and Plamen Atanassov. Templated bi-metallic non-PGM catalysts for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, Vol. 80, pp. 213 – 218, 2012.
- [53] Alexey Serov, Michael H. Robson, Barr Halevi, Kateryna Artyushkova, and Plamen Atanassov. Highly active and durable templated non-PGM cathode catalysts derived from iron and aminoantipyrine. *Electrochemistry Communications*, Vol. 22, pp. 53 – 56, 2012.
- [54] Shayna Brocato, Alexey Serov, and Plamen Atanassov. pH dependence of catalytic activity for ORR of the non-PGM catalyst derived from heat-treated Fe-phenanthroline. *Electrochimica Acta*, Vol. 87, pp. 361 – 365, 2013.
- [55] Urszula Tylus, Qingying Jia, Kara Strickland, Nagappan Ramaswamy, Alexey Serov,

- Plamen Atanassov, and Sanjeev Mukerjee. Elucidating Oxygen Reduction Active Sites in Pyrolyzed Metal-Nitrogen Coordinated Non-Precious-Metal Electrocatalyst Systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, No. 17, pp. 8999–9008, 2014.
- [56] Masaki Kobayashi, Hideharu Niwa, Yoshihisa Harada, Koji Horiba, Masaharu Oshima, Hironori Ofuchi, Kiyoyuki Terakura, Takashi Ikeda, Yuka Koshigoe, Jun ichi Ozaki, Seizo Miyata, Shigenori Ueda, Yoshiyuki Yamashita, Hideki Yoshikawa, and Keisuke Kobayashi. Role of residual transition-metal atoms in oxygen reduction reaction in cobalt phthalocyanine-based carbon cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No. 20, pp. 8346 – 8351, 2011.
- [57] Jing-Ying Gu, Zhen-Feng Cai, Dong Wang, and Li-Jun Wan. Single-Molecule Imaging of Iron-Phthalocyanine-Catalyzed Oxygen Reduction Reaction by in Situ Scanning Tunneling Microscopy. *ACS Nano*, Vol. 10, No. 9, pp. 8746–8750, 2016.
- [58] Kateryna Artyushkova, Alexey Serov, Santiago Rojas-Carbonell, and Plamen Atanassov. Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal-Nitrogen-Carbon Electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, No. 46, pp. 25917–25928, 2015.
- [59] Frederic Jaouen, Michel Lefevre, Jean-Pol Dodelet, and Mei Cai. Heat-Treated Fe/N/C Catalysts for O₂ Electroreduction: Are Active Sites Hosted in Micropores? *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 11, pp. 5553–5558, 2006.
- [60] Frederic Jaouen, Juan Herranz, Michel Lefevre, Jean-Pol Dodelet, Ulrike I. Kramm, Iris Herrmann, Peter Bogdanoff, Jun Maruyama, Toru Nagaoka, Arnd Garsuch, Jeff R. Dahn, Tim Olson, Svitlana Pylypenko, Plamen Atanassov, and Eugene A. Ustinov. Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 1, No. 8, pp. 1623–1639, 2009.
- [61] D. J. Miller, H. Öberg, S. Kaya, H. Sanchez Casalongue, D. Friebe, T. Anniyev, H. Ogasawara, H. Bluhm, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson. Oxidation of Pt(111) under Near-Ambient Conditions. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 107, p. 195502, Nov 2011.
- [62] Sutasinee Kityakarn, Takahiro Saida, Aya Sode, Nozomu Ishiguro, Oki Sekizawa, Tomoya Uruga, Kensaku Nagasawa, Takashi Yamamoto, Toshihiko Yokoyama, and Mizuki Tada. In Situ Time-Resolved XAFS of Transitional States of Pt/C Cathode Electrocatalyst in an MEA During PEFC Loading with Transient Voltages. *Topics in Catalysis*, Vol. 57, No. 10, pp. 903–910, 2014.
- [63] Hideto Imai, Koichi Izumi, Masashi Matsumoto, Yoshimi Kubo, Kazuo Kato, and Yasuhiko Imai. In Situ and Real-Time Monitoring of Oxide Growth in a Few Monolayers at Surfaces of Platinum Nanoparticles in Aqueous Media. *Journal of the*

- American Chemical Society*, Vol. 131, No. 17, pp. 6293–6300, 2009.
- [64] Ruiguo Cao, Ranjit Thapa, Hyejung Kim, Xiaodong Xu, Min Gyu Kim, Qing Li, Noejung Park, Meilin Liu, and Jaephil Cho. Promotion of oxygen reduction by a bio-inspired tethered iron phthalocyanine carbon nanotube-based catalyst. *Nature Communications*, Vol. 4, No. 2076, 2013.
- [65] Hirofumi Kishi, Tomokazu Sakamoto, Koichiro Asazawa, Susumu Yamaguchi, Takeshi Kato, Barr Zulevi, Alexey Serov, Kateryna Artyushkova, Plamen Atanassov, Daiju Matsumura, Kazuhisa Tamura, Yasuo Nishihata, and Hirohisa Tanaka. Structure of Active Sites of Fe-N-C Nano-Catalysts for Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells. *Nanomaterials*, Vol. 8, No. 12, 2018.
- [66] J. J. Rehr and R. C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 72, pp. 621–654, Jul 2000.
- [67] 太田俊明 (編). X線吸収分光法 -XAFS とその応用-. 2002.
- [68] 日本XAFS研究会. XAFSの基礎と応用. 2017.
- [69] Pieter Glatzel, Jagdeep Singh, Kristina O. Kvashnina, and Jeroen A. van Bokhoven. In Situ Characterization of the 5d Density of States of Pt Nanoparticles upon Adsorption of CO. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 8, pp. 2555–2557, 2010.
- [70] Jin Suntivich, Hubert A. Gasteiger, Naoaki Yabuuchi, Haruyuki Nakanishi, John B. Goodenough, and Yang Shao-Horn. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. *Nature Chemistry*, Vol. 3, pp. 546–550, 2011.
- [71] Daniel Friebel, Daniel J. Miller, Christopher P.O’ Grady, Toyli Anniyev, John Bargar, Uwe Bergmann, Hirohito Ogasawara, Kjartan Thor Wikfeldt, Lars G. M. Pettersson, Anders Nilsson. In situ x-ray probing reveals fingerprints of surface platinum oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 13, pp. 262–266, 2011.
- [72] Gyorgy Vanko, Thomas Neisius, Gabor Molnar, Franz Renz, Szilvia Karpati, Abhay Shukla, and Frank M. F. de Groot. Probing the 3d Spin Momentum with X-ray Emission Spectroscopy: The Case of Molecular-Spin Transitions. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 24, pp. 11647–11653, 2006.
- [73] H. Gretarsson, A. Lupascu, Jungho Kim, D. Casa, T. Gog, W. Wu, S. R. Julian, Z. J. Xu, J. S. Wen, G. D. Gu, R. H. Yuan, Z. G. Chen, N.-L. Wang, S. Khim, K. H. Kim, M. Ishikado, I. Jarrige, S. Shamoto, J.-H. Chu, I. R. Fisher, and Young-June Kim. Revealing the dual nature of magnetism in iron pnictides and iron chalcogenides using x-ray emission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, Vol. 84, p. 100509, Sep 2011.
- [74] Katherine M. Davis, Mark C. Palenik, Lifen Yan, Paul F. Smith, Gerald T. Seidler, G. Charles Dismukes, and Yulia N. Pushkar. X-ray Emission Spectroscopy of

- Mn Coordination Complexes Toward Interpreting the Electronic Structure of the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, No. 6, pp. 3326–3333, 2016.
- [75] Nils Schuth, Stefan Mebs, Dennis Huwald, Pierre Wrzolek, Matthias Schwalbe, Anja Hemschemeier, and Michael Haumann. Effective intermediate-spin iron in O₂-transporting heme proteins. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 114, No. 32, pp. 8556–8561, 2017.
- [76] Kyle M. Lancaster, Michael Roemelt, Patrick Ethenhuber, Yilin Hu, Markus W. Ribbe, Frank Neese, Uwe Bergmann, and Serena DeBeer. X-ray emission spectroscopy evidences a central carbon in the nitrogenase iron-molybdenum cofactor. *Science*, Vol. 334, No. 6058, pp. 974–977, 2011.
- [77] Ulrike I. Kramm, Iris Herrmann-Geppert, Jan Behrends, Klaus Lips, Sebastian Fiechter, and Peter Bogdanoff. On an Easy Way To Prepare Metal-Nitrogen Doped Carbon with Exclusive Presence of MeN₄-type Sites Active for the ORR. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 138, No. 2, pp. 635–640, 2016.
- [78] Hsueh - HuiYang, Richard L. McCreery. Elucidation of the Mechanism of Dioxygen Reduction on Metal - Free Carbon Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 147, No. 9, pp. 3420–3428, 2000.
- [79] Luuk J. P. Ament, Michel van Veenendaal, Thomas P. Devereaux, John P. Hill, and Jeroen van den Brink. Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 83, pp. 705–767, Jun 2011.
- [80] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, pp. 7565–7576, Sep 1998.
- [81] 林久史. X線非弾性散乱分光の現在. 分光研究, Vol. 53, No. 5, pp. 283–294, 2004.
- [82] Kenji Ishii, Takami Tohyama, and Jun'ichiro Mizuki. Inelastic X-ray Scattering Studies of Electronic Excitations. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 82, No. 2, p. 021015, 2013.
- [83] SPring-8. Generation of Synchrotron Radiation. http://www.spring8.or.jp/en/about_us/whats_sr/generation_sr/.
- [84] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, New York, NY, 2001.
- [85] 稲田康宏, 丹羽尉博, 野村昌治. 波長分散型 XAFS 法による時間分解 X線吸収分光. 放射光, Vol. 20, No. 4, pp. 242–249, jul 2007.
- [86] Kimihisa Yamamoto, Takane Imaoka, Wang-Jae Chun, Osamu Enoki, Hideaki Kato, Masahiro Takenaga, and Atsunori Sonoi. Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions. *Nature Chemistry*, Vol. 1, pp.

- 397–402, 2009.
- [87] Markus Nesselberger, Melanie Roefzaad, R. Faycal Hamou, P. Ulrich Biedermann, Florian F. Schweinberger, Sebastian Kunz, Katrin Schloegl, Gustav K. H. Wiberg, Sean Ashton, Ueli Heiz, Karl J. J. Mayrhofer, and Matthias Arenz. The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters. *Nature Materials*, Vol. 12, pp. 919–924, 2013.
- [88] A L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. J. Low, and S. R. Bare. Pt *L*-edge XANES as a probe of Pt clusters. *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 8, No. 2, pp. 578–580, Mar 2001.
- [89] Nagappan Ramaswamy and Sanjeev Mukerjee. Influence of inner- and outer-sphere electron transfer mechanisms during electrocatalysis of oxygen reduction in alkaline media. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 36, pp. 18015–18026, 2011.
- [90] 伊藤正時. 電極表面における水の構造と電極電位の関係. *表面科学*, Vol. 30, No. 3, pp. 130–139, 2009.
- [91] Leandro M. C. Pinto, Paola Quaino, Mauricio D. Arce, Elizabeth Santos, and Wolfgang Schmickler. Electrochemical Adsorption of OH on Pt(111) in Alkaline Solutions: Combining DFT and Molecular Dynamics. *ChemPhysChem*, Vol. 15, No. 10, pp. 2003–2009, 2014.
- [92] Min-hua Shao, Ping Liu, and Radoslav R. Adzic. Superoxide Anion is the Intermediate in the Oxygen Reduction Reaction on Platinum Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, No. 23, pp. 7408–7409, 2006.
- [93] Cunzhong Zhang, Fu-Ren F. Fan, and Allen J. Bard. Electrochemistry of Oxygen in Concentrated NaOH Solutions: Solubility, Diffusion Coefficients, and Superoxide Formation. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 1, pp. 177–181, 2009.
- [94] Shizhong Liu, Michael G. White, and Ping Liu. Mechanism of Oxygen Reduction Reaction on Pt(111) in Alkaline Solution: Importance of Chemisorbed Water on Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, No. 28, pp. 15288–15298, 2016.
- [95] Shogo Kusano, Daiju Matsumura, Koichiro Asazawa, Hirofumi Kishi, Tomokazu Sakamoto, Susumu Yamaguchi, Hirohisa Tanaka, and Jun'ichiro Mizuki. Study of Catalytic Reaction at Electrode-Electrolyte Interfaces by a CV-XAFS Method, journal = *Journal of Electronic Materials*. Vol. 46, No. 6, pp. 3634–3638, 2017.
- [96] Kexi Liu, Gang Wu, and Guofeng Wang. Role of Local Carbon Structure Surrounding FeN₄ Sites in Boosting the Catalytic Activity for Oxygen Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 121, No. 21, pp. 11319–11324, 2017.

- [97] Eleanor R. Hall, Christopher J. Pollock, Jesper Bendix, Terrence J. Collins, Pieter Glatzel, and Serena DeBeer. Valence-to-Core-Detected X-ray Absorption Spectroscopy: Targeting Ligand Selectivity. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136, No. 28, pp. 10076–10084, 2014.
- [98] Ulrike I. Kramm, Juan Herranz, Nicholas Larouche, Thomas M. Arruda, Michel Lefevre, Frederic Jaouen, Peter Bogdanoff, Sebastian Fiechter, Irmgard Abs-Wurmbach, Sanjeev Mukerjee, and Jean-Pol Dodelet. Structure of the catalytic sites in Fe/N/C-catalysts for O₂-reduction in PEM fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 14, pp. 11673–11688, 2012.
- [99] Meng-Sheng Liao and Steve Scheiner. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 114, No. 22, pp. 9780–9791, 2001.
- [100] 家護谷隆秀. RDE を用いた AEMFC Cathode 触媒の反応電子数探索. 関西学院大学大学院修士論文, 2019.
- [101] 山本孝. 3d 遷移金属の X 線吸収スペクトルのプレエッジピークは電気四重極遷移か電気双極子遷移か? X 線分析の進歩, Vol. 38, pp. 45 – 65, 2007.
- [102] G. Rossi, F. d’Acapito, L. Amidani, F. Boscherini, and M. Pedio. Local environment of metal ions in phthalocyanines: K-edge X-ray absorption spectra. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 18, pp. 23686–23694, 2016.
- [103] Hyuk Jae Choi, Gwanghoon Kwag, and Sunghyun Kim. Electrochemical and XAFS investigation of nitrite reduction by heat-treated μ -oxo derivative of iron phthalocyanine supported on high area carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 508, No. 1, pp. 105 – 114, 2001.
- [104] Hikaru Takaya, Sho Nakajima, Naohisa Nakagawa, Katsuhiro Isozaki, Takahiro Iwamoto, Ryuji Imayoshi, Nicholas J. Gower, Laksmikanta Adak, Takuji Hatakeyama, Tetsuo Honma, Masafumi Takagaki, Yusuke Sunada, Hideo Nagashima, Daisuke Hashizume, Osamu Takahashi, and Masaharu Nakamura. Investigation of Organoiron Catalysis in Kumada-Tamao-Corriu-Type Cross-Coupling Reaction Assisted by Solution-Phase X-ray Absorption Spectroscopy. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 88, No. 3, pp. 410–418, 2015.
- [105] M. C. Martins Alves, J. P. Dodelet, D. Guay, M. Ladouceur, and G. Tourillon. Origin of the electrocatalytic properties for oxygen reduction of some heat-treated polyacrylonitrile and phthalocyanine cobalt compounds adsorbed on carbon black as probed by electrochemistry and x-ray absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, No. 26, pp. 10898–10905, 1992.
- [106] 高木淳一 (編) . ポストゲノム時代のタンパク質科学 -構造・機能・ゲノミクス. 2007.
- [107] Zhenpeng Hu, Bin Li, Aidi Zhao, Jinlong Yang, and J. G. Hou. Electronic and Mag-

- netic Properties of Metal Phthalocyanines on Au(111) Surface: A First-Principles Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 35, pp. 13650–13655, 2008.
- [108] Maria Grazia Betti, Pierluigi Gargiani, Riccardo Frisenda, Roberto Biagi, Albano Cossaro, Alberto Verdini, Luca Floreano, and Carlo Mariani. Localized and Dispersive Electronic States at Ordered FePc and CoPc Chains on Au(110). *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, No. 49, pp. 21638–21644, 2010.
- [109] P. W. (Peter William) Atkins, Julio De Paula, 千原秀昭, 中村亘男. アトキンス物理化学. 東京化学同人, 第 8 版, 2009.

研究業績

論文発表

主著論文 (査読付き)

- [1] ○Shogo Kusano, Daiju Matsumura, Koichiro Asazawa, Hirofumi Kishi, Tomokazu Sakamoto, Susumu Yamaguchi, Hirohisa Tanaka, Jun'ichiro Mizuki "Study of Catalytic Reaction at Electrode-Electrolyte Interfaces by a CV-XAFS Method" Journal of Electronic Materials, June 2017, Volume 46, Issue 6, pp 3634-3638.

学会発表 (丸印は発表者を表す)

国際学会 (口頭)

- [1] ○S. Kusano, D. Matsumura, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, K. Ishii, H. Tanaka and J. Mizuki "Observation of Electronic State Related to Fe Bonding in Fe-N-C Catalyst by X-ray Emission Spectroscopy" 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, 23rd July Session: X-ray scattering, electron spectroscopy, photon-in & photo-out spectroscopy O-3, Jagiellonian University, Krakow, July 2018.

国際学会 (ポスター)

- [1] ○S. Kusano, D. Matsumura, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Tanaka and J. Mizuki "Development of CV-XAFS method for studying electrode/electrolyte reactions on catalysts" 14th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering, P-37, Stony Brook University, New York, July 2016.
- [2] S. Kusano, D. Matsumura, K. Asazawa, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Tanaka and ○J. Mizuki "Study of catalytic reaction at electrode/electrolyte interfaces by newly developed CV-XAFS" International Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology 2016, P5-1, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, November 2016.
- [3] ○S. Kusano, D. Matsumura, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, K. Ishii, H. Tanaka and J. Mizuki "In Situ Observation of Electronic State Related to Adsorption State on Pt/C Surface by X-ray Absorption Spectroscopy" International Symposium on Novel

Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, 2P-31, The University of Electro-Communications, Tokyo, October 2017.

- [4] ○M. Mizumaki, K. Yoshii, D. Matsumura, S. Kusano, J. Mizuki, N. Hayashi and M. Takano “Structural properties of a magnetocaloric compound BaFeO₃ studied by EXAFS measurements” The 8th International Symposium on Surface Science, 6PN-44, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, November 2017.

国内学会（口頭）

- [1] ○草野翔吾, 松村大樹, 宮崎達也, 岸浩史, 坂本友和, 朝澤浩一郎, 山口進, 田中裕久, 水木純一郎, 「CV-XAFS 連動測定法を中心とした Pt 電極触媒の表面ダイナミクスの観察」, 第 18 回 XAFS 討論会, 1C09, 高エネルギー加速器研究機構, 2015 年 7 月
- [2] ○草野翔吾, 松村大樹, 岸浩史, 坂本友和, 山口進, 石井賢司, 田中裕久, 水木純一郎 「CV-XAFS 連動測定法による Pt/C 触媒の表面ダイナミクスの観察 II」『第 19 回 XAFS 討論会』, 3-03, 名古屋大学, 2016 年 9 月
- [3] ○草野翔吾, 松村大樹, 岸浩史, 坂本友和, 朝澤浩一郎, 山口進, 田中裕久, 水木純一郎 「In situ 高分解能 X 線吸収分光法による Pt 電子状態の電位依存性」『第 20 回 XAFS 討論会』, 4-06, 西はりま地場産業センター, 2017 年 8 月
- [4] ○草野翔吾, 松村大樹, 吉元光児, 石井賢司, 田中裕久, 水木純一郎 「X 線発光分光による非白金系触媒の電子状態の観察」『第 21 回 XAFS 討論会』, O203, 北海道大学, 2018 年 9 月

国内学会（ポスター）

- [1] ○ 黒澤源太, 草野翔吾, 松村大樹, 石井賢司, 吉元光児, 田中裕久, 水木純一郎 「アニオン型燃料電池の負極触媒反応の XAFS による研究」『第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム』, 10P061, 福岡国際会議場, 2019 年 1 月
- [2] ○ 庄内星加, 草野翔吾, 石井賢司, 松村大樹, 吉川浩史, 藤原明比古, 水木純一郎 「XAS/XES 法による分子クラスター電池の電極反応のオペランド観測」『第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム』, 11P084, 福岡国際会議場, 2019 年 1 月

謝辞

本研究での放射光実験は SPring-8 にて行われました。非弾性散乱実験に関しては国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 (QST) 極限量子ダイナミクス I ビームライン BL11XU で測定を行いました (課題番号 : 2012B3506, 2013A3506, 2014A3506, 2014B3506, 2015B3506, 2016A3556, 2016B3506, 2017A3556, 2017B3508, 2018A3508, 2018B3508)。また, XAFS 関連実験に関しては QST 極限量子ダイナミクス II ビームライン BL14B1 で測定を行いました (課題番号 : 2012B3609, 2013A3610, 2014A3609, 2014B3609, 2015A3609, 2015B3609, 2016A3609, 2016B3609, 2017A3609, 2017B3609)。関係した皆様に御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたって, 学校生活から研究に関する議論などを最も近くで支えてくださった水木純一郎教授に感謝申し上げます。常に私たちを見守って下さり, 研究や進路の相談などを聞いて下さいました。充実した研究生生活を送ることができたのは, 水木純一郎教授のご尽力によるものです。重ねて, 心より深く感謝申し上げます。

XAS に関する議論, 触媒反応に関する議論など様々な形で指導して下さいました日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター 研究主幹の松村大樹博士には非常にお世話になりました。積極的に関西学院大学にもお越し下さり, データの解釈や反応機構のモデル提案, また学会や博士論文作成にあたってのアドバイスなどその他様々なことまで研究に関してご協力下さいました。色々な実験に参加させていただき色々な経験も積ませて頂きました。ここに深く感謝申し上げます。また, 同所属研究員の辻卓也博士には XAFS 実験のセットアップに際して色々ご協力下さり, 助けて頂きました。ありがとうございました。

燃料電池触媒に関する共同研究や研究の議論に協力して下さいました田中裕久教授には大変お世話になりました。電気化学反応や触媒に対する知識及び提案を与えて下さり, とても勉強になりました。また, ダイハツ工業株式会社の皆様との協力には田中裕久教授の協力が不可欠でもありました。ここに深謝致します。

さらに, この実験を進める上で電気化学セルの製作や触媒の提供などをして下さったダイハツ工業株式会社の皆様にも大変お世話になりました。吉元光児氏, 岸浩史氏, 坂本友和氏, 朝澤浩一郎氏, 山口進氏, 加藤豪士氏は, XAS 実験の際に燃料電池について色々ご指導して下

さり，また学会発表に関しては内容の添削などもして下さり，とても勉強になりました．この場をお借りして，深くお礼申し上げます．

HERFD-XAS 及び XES 実験に際しては，量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター 磁性科学研究グループ 上席研究員の石井賢司博士にも大変お世話になりました．非弾性散乱実験についてのセッティングや実験装置の指導，またデータ解釈のアドバイスなど実に様々なことをお教え頂きました．厚くお礼申し上げます．

関西学院大学大学院進学を支えてくれた家族にも感謝の気持ちでいっぱいです．その他この研究に関わって下さった全ての方々，また本博士論文に興味を持って読んで下さった方々も含めて，心よりお礼申し上げます．

2019 年 1 月

草野翔吾

付録

A Pt/C 触媒の補足

A.1 CV-XAFS の結果について

図 A.1 に CV-XAFS の電流，ピーク幅，吸収端位置の変化に対する時間変化を示す。また，図 A.2 に CV-XAFS の非対称度とピーク強度の結果を示す。(a) は CV 曲線，(b) は非対称度，(c) はピーク強度を表し，図 3.5 と同様に 2 サイクル目のみ抽出している。この再現性については，その時間変化である図 A.3 で確認されている。

A.2 XAFS の結果について

図 2.5 から分かるように，1 次元検出器と試料の距離を近づけることで検出器に入る X 線の幅が小さくなるためエネルギー範囲が広がり，高エネルギー側の EXAFS 領域まで測定することは原理的には可能である。しかし，EXAFS 領域まで測定しようとすると同様の理由で検出器に入る X 線の幅が小さくなるためエネルギー分解能が低くなる。その上，今回の CV-XAFS のような溶液系での高速測定では S/N 比が通常型の XAFS 程良くはなく，2.9 式で得られるような EXAFS 領域の局所構造に関する情報を十分に引き出せない。そこで，各電位での EXAFS に関する情報を得る目的で，一定電位で時間を掛けて高エネルギー領域まで測定できる通常型 XAFS 測定も行った。

XAFS 測定の実験は SPring-8 の BL14B1 にて透過型の XAFS 測定配置で行った (図 A.4)。二結晶分光器には Si(311) を使用し，Pt L₃ 吸収端近傍のエネルギーの X 線を使用した。イオンチャンバーを電気化学セルの前後に配置して，2.21 式から吸収係数を求めた。バックグラウンドの除去及び規格化は XAFS 解析用ソフトの Athena を用いた。

図 A.5, A.6 に窒素雰囲気，酸素雰囲気の XAFS スペクトルを示す。

A.3 HERFD-XAS の結果について

0.74~0.94 V 及び 0.74~1.19 V の電位範囲で RCD 曲線を計算したグラフを図 A.7, A.8 に示す。

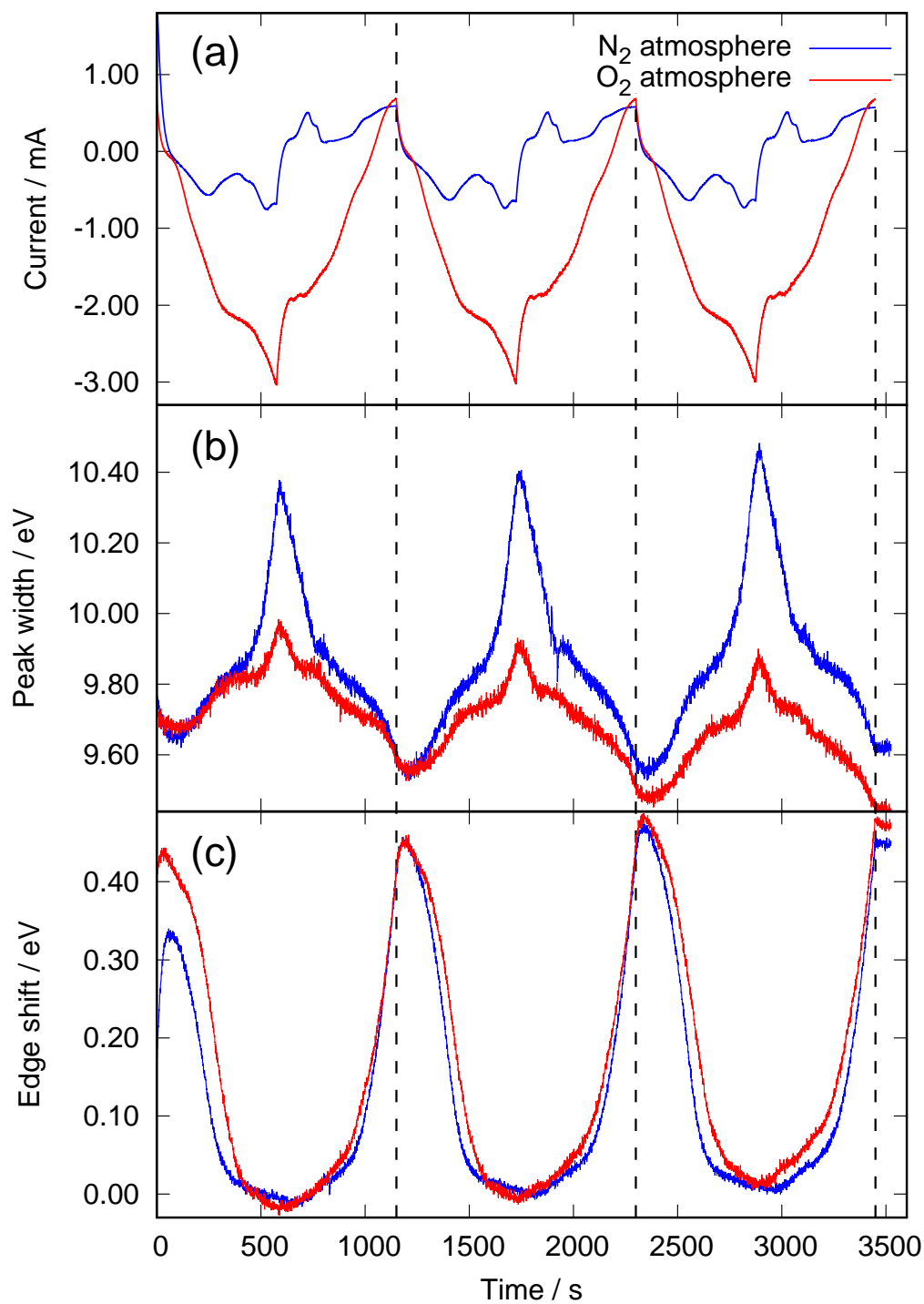


図 A.1: CV-XAFS の時間変化の結果. (a) CV 曲線, (b) ピーク幅, (c) 11564.92 eV からの吸収端位置の変化. 電気化学条件は 1 M KOH 溶液下, 窒素雰囲気 (青線) または酸素雰囲気 (赤線), 電位掃引速度は 2 mV であり, 図中の破線はサイクルの区切りを表す.

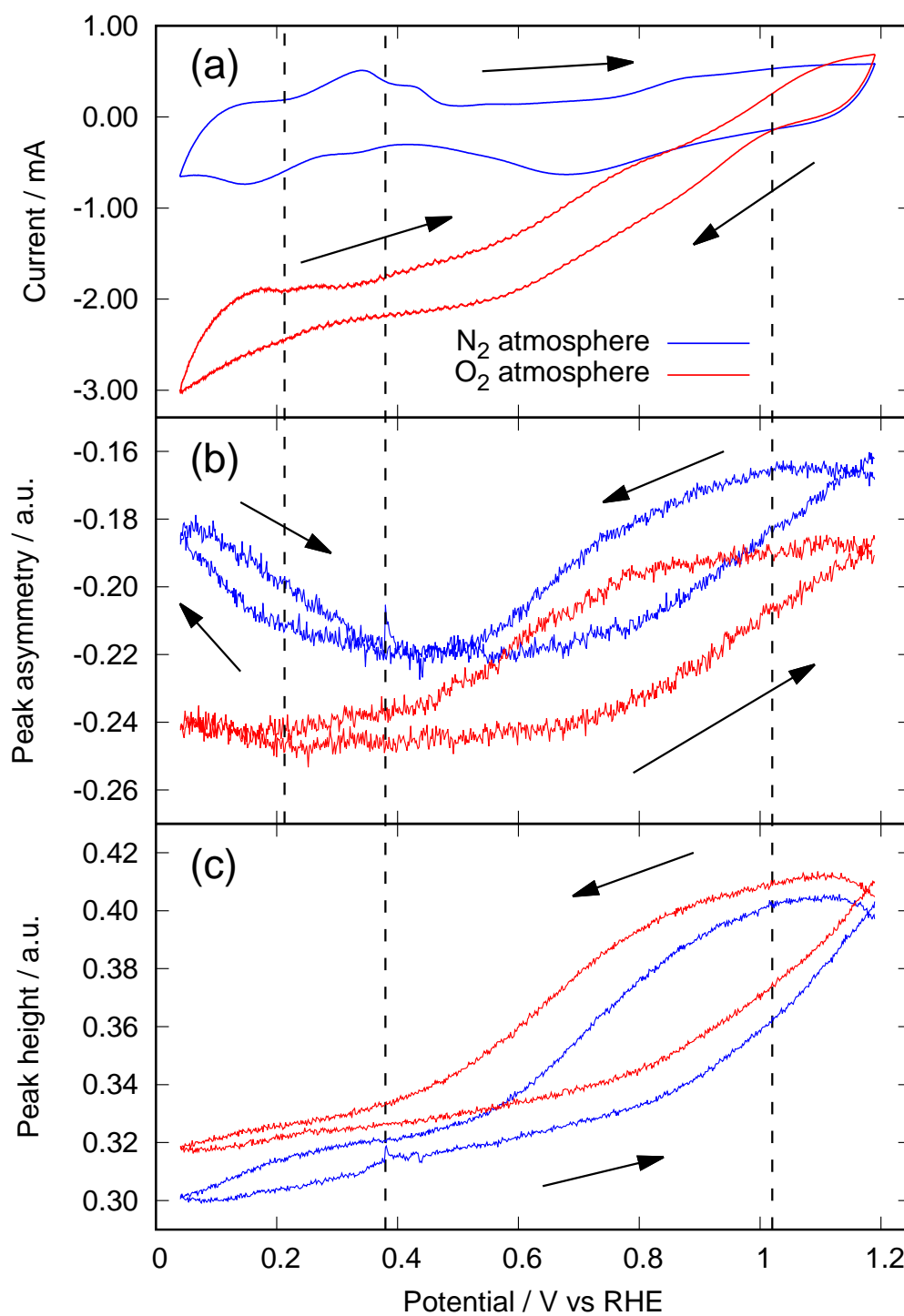


図 A.2: CV-XAFS の結果. (a) CV 曲線, (b) 非対称度, (c) ピーク強度. 電気化学条件は 1 M KOH 溶液下, 窒素雰囲気 (青線) または酸素雰囲気 (赤線), 電位掃引速度は 2 mV であり, 図中の破線はサイクルの区切りを表す.

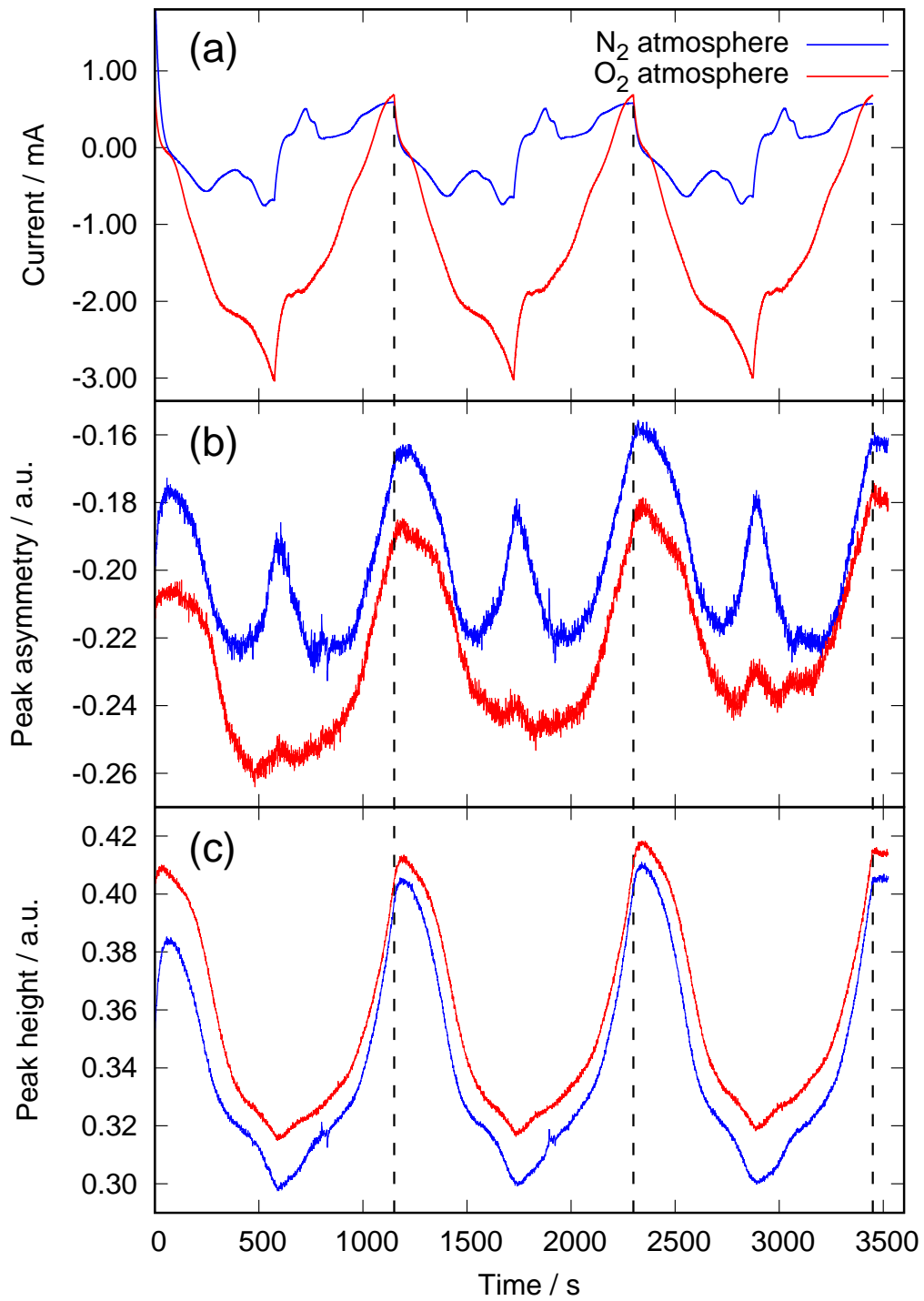


図 A.3: CV-XAFS の時間変化の結果. (a) CV 曲線, (b) 非対称度, (c) ピーク強度. 電気化学条件は 1M KOH 溶液下, 窒素雰囲気 (青線) または酸素雰囲気 (赤線), 電位掃引速度は 2mV であり, 図中の破線はサイクルの区切りを表す.

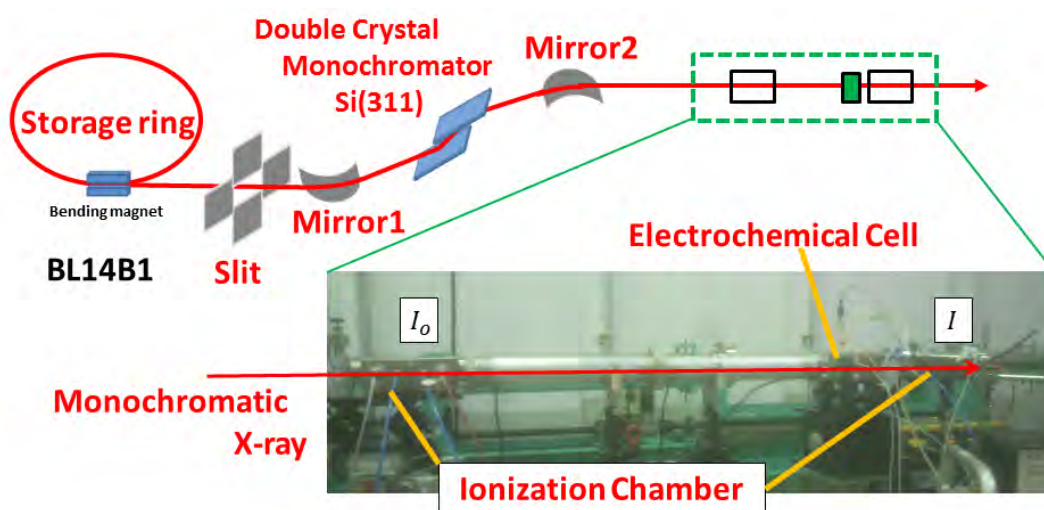


図 A.4: XAFS の実験装置図

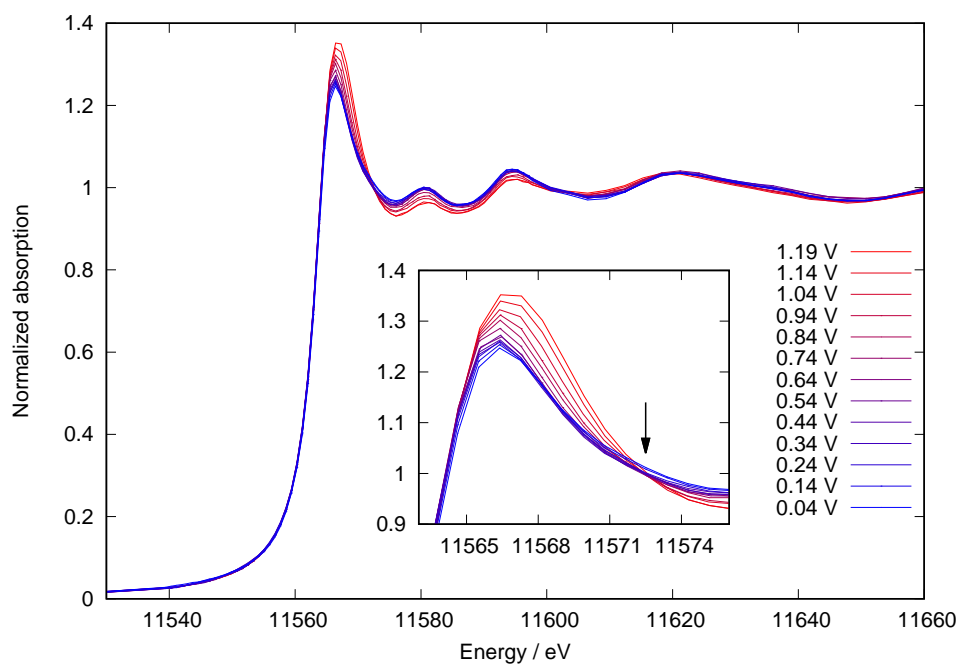


図 A.5: 窒素雰囲気における XAFS スペクトル. 挿入図は white line の拡大図. 矢印は (疑似) 等吸収点を示す.

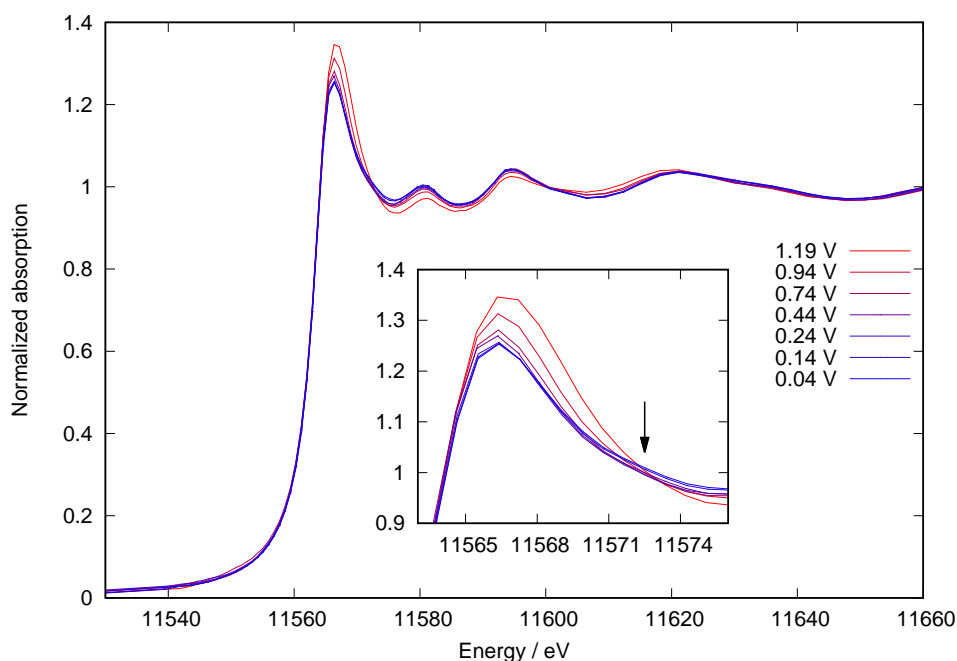


図 A.6: 酸素雰囲気における XAFS スペクトル。挿入図は white line の拡大図。矢印は (疑似) 等吸収点を示す。

B Fe–N–C 触媒の補足

参照試料の HERFD-XAS の結果を図 B.1 に示す。図 B.1c からは窒化鉄に鉄同士の結合に由来するピークが観測されたことから、それを除く第一ピークが鉄と窒素の結合に由来すると考えられる。この位置は、Fe–Pc の第一ピークと窒化鉄の第一ピークが一致することからも確認できる (図 B.1d)。しかし、酸化物の第一ピークは Fe–Pc の第一ピークとほとんど同じ位置にあるため、窒素原子と酸素原子は区別することが出来ない。また、Fe–Pc の第二ピークは第二近接の炭素原子由来のピークであると考えられる。

C_{nv} 群の指標表を表 B.1, B.2, B.3 に示す。また、 D_{nh} 群の指標表を表 B.4, B.5, B.6 に示す。最後に、立法群の指標表を表 B.7, B.8 に示す。

Fe–PPM1 と Fe–PPM2 の in situ 実験の XES スペクトルを図 B.2 に示す。また、in situ HERFD-XAS スペクトルのフィッティングパラメータを B.9 に示す。

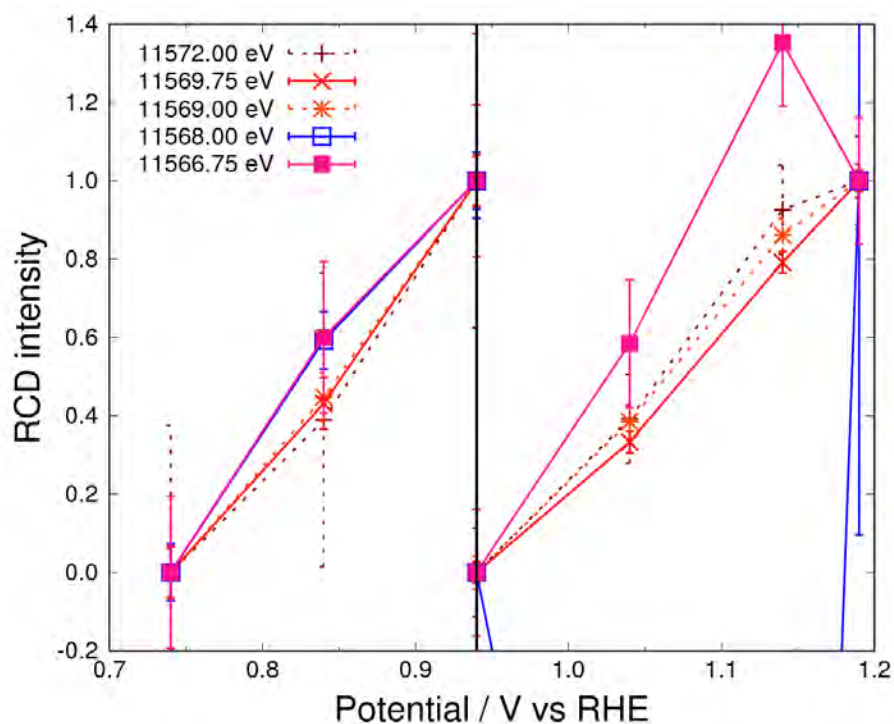


図 A.7: 窒素雰囲気中の 1 M KOH 中の Pt/C 触媒における差分スペクトルの変化率.

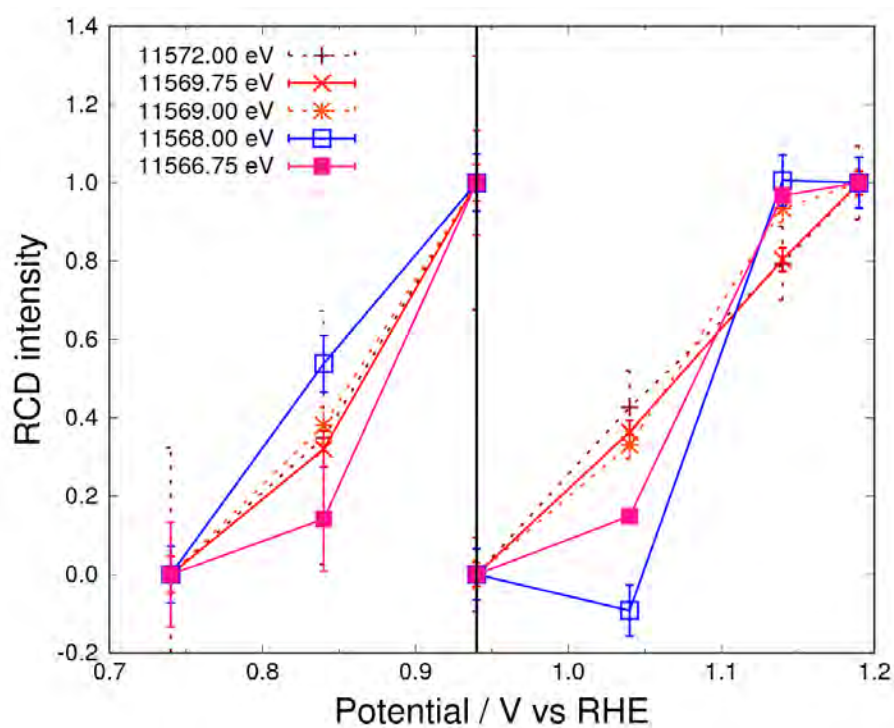


図 A.8: 酸素雰囲気中の 1 M KOH 中の Pt/C 触媒における差分スペクトルの変化率.

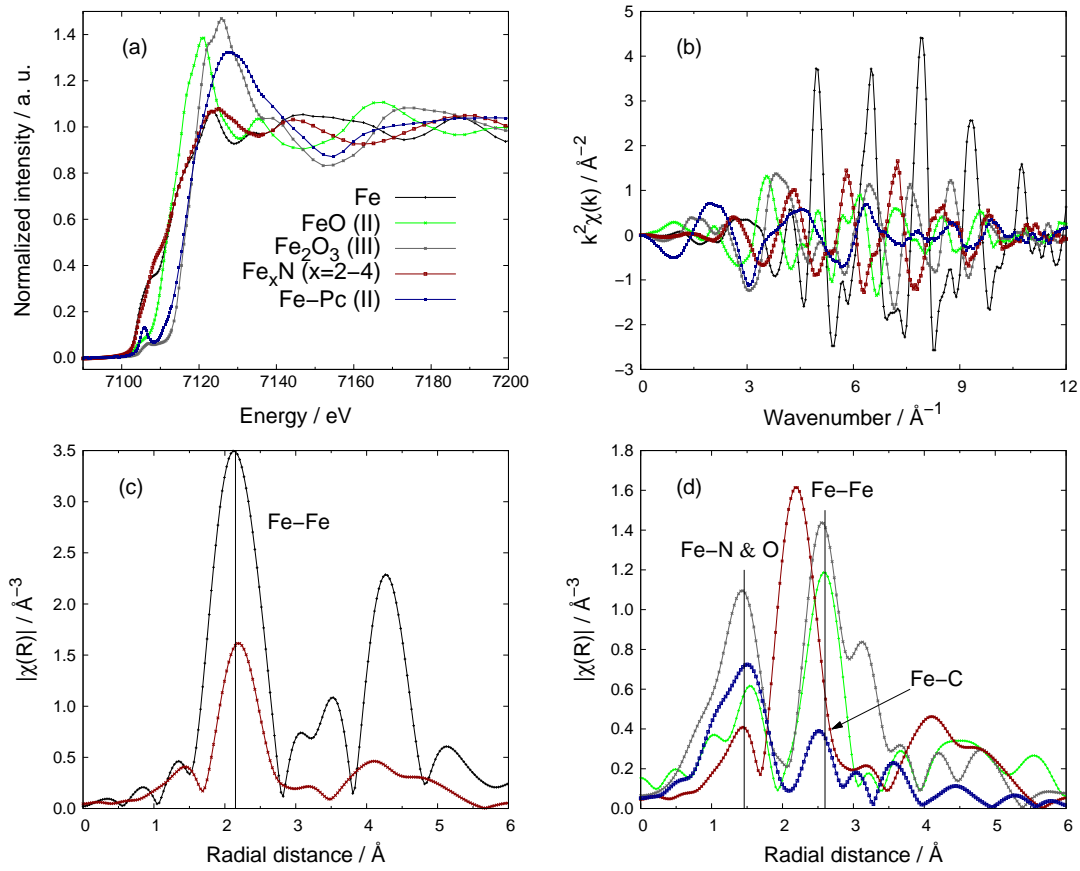


図 B.1: 参照試料における (a)XANES スペクトル, (b)EXAFS 振動, (c) 鉄と窒化鉄の動径分布関数, (d) 鉄以外の動径分布関数.

表 B.1: C_{2v} の指標表 [109].

$C_{2v}, 4mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	xy R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, xz R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, yz R_x

表 B.2: C_{3v} の指標表 [109].

$C_{3v}, 3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2), (xz, yz)$ (R_x, R_y)

表 B.3: C_{4v} の指標表 [109].

$C_{4v}, 4mm$	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 8$	
A_1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$	
A_2	1	1	1	-1	-1		R_z
B_1	1	1	-1	1	-1	$x^2 - y^2$	
B_2	1	1	-1	-1	1	xy	
E	2	-2	0	0	0	$(x, y), (xz, yz)$	(R_x, R_y)

表 B.4: D_{3h} の指標表 [109].

$D_{3h}, \bar{6}2m$	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2'$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$	
A_2'	1	1	1	1	-1	-1		R_z
A_1''	1	-1	1	-1	1	-1		
A_2''	1	-1	1	-1	-1	1	z	
E'	2	2	-1	-1	0	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2)$	
E''	2	-2	-1	1	0	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)

表 B.5: D_{4h} の指標表 [109].

$D_{4h}, 4/mmm$	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 16$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		R_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

表 B.6: $D_{\infty h}$ の指標表 [109].

$D_{\infty h}$	E	$2C_\phi$	$\infty C'_2$	i	$2iC_\phi$	iC'_2	$h = \infty$
$A_{1g}(\sum_g^+)$	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
$A_{1u}(\sum_u^+)$	1	1	1	-1	-1	-1	z
$A_{2g}(\sum_g^-)$	1	1	-1	1	1	-1	R_z
$A_{2u}(\sum_u^-)$	1	1	-1	-1	1	1	
$E_{1g}(\prod_g)$	2	$2 \cos \phi$	0	2	$-2 \cos \phi$	0	(xz, yz) (R_x, R_y)
$E_{1u}(\prod_u)$	2	$2 \cos \phi$	0	-2	$2 \cos \phi$	0	(x, y)
$E_{2g}(\Delta_g)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	2	$2 \cos 2\phi$	0	$(xy, x^2 - y^2)$
$E_{2u}(\Delta_u)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	0	
\vdots							

表 B.7: T_d の指標表 [109].

$T_d, \bar{4}3m$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$h = 24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	-1	1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	1	-1	$(x, y, z), (xy, xz, yz)$

表 B.8: O_h の指標表 [109].

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$
$(m\bar{3}m)$					$(= C_4^2)$						
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

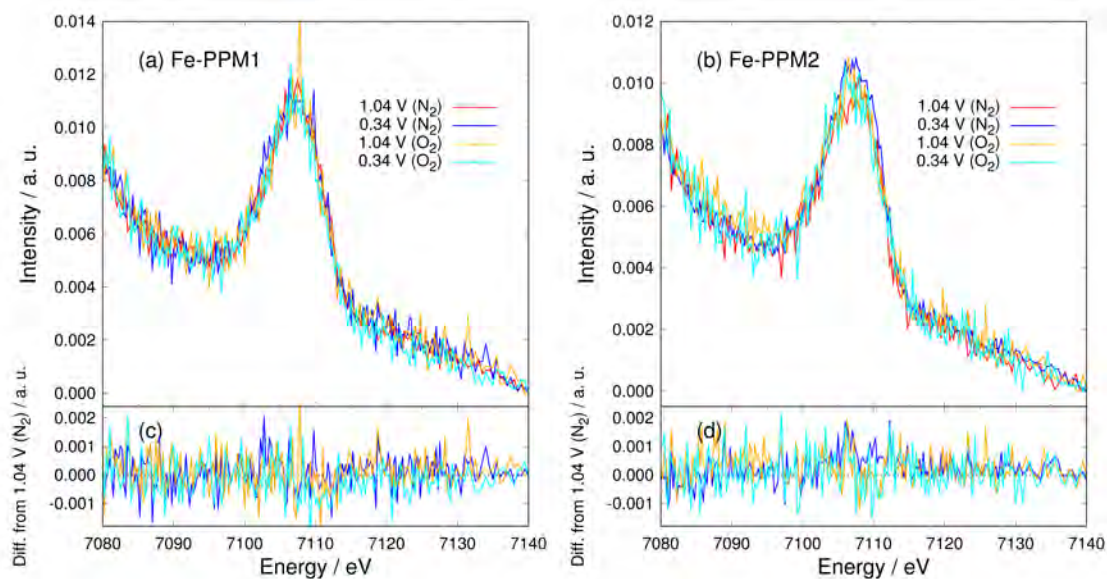


図 B.2: in situ 条件における (a)Fe-PPM1 触媒, (b)Fe-PPM2 触媒の $K\beta''$ 及び $K\beta_{2,5}$ 発光スペクトル, (c)(d) それぞれの差分スペクトル. 差分スペクトルは窒素雰囲気下の 1.04 V のスペクトルからの差分を表す.

表 B.9: フィッティングのパラメータ. variable はそのパラメータがフィッティング中に可変であることを表す.

Function	A	ε [eV]	ΔE [eV]	m
bkg	variable	7125.48	2.55	-
A	variable	7112.60	1.95	0.5
B	variable	7114.20	1.95	0.5
C	variable	variable	5.30	0.5
D	variable	7123.47	5.30	0.5
E	variable	variable	7.20	0.5
F	variable	7138.00	12.50	0.5
G	variable	7148.00	9.00	0.5
H	variable	variable	variable	0.5