

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2016

課題番号：15H05489

研究課題名(和文) 大気圧硬X線光電子分光装置の開発と燃料電池電極触媒のオペランド測定

研究課題名(英文) The development of the ambient pressure hard x-ray photoelectron spectroscopy and the operand measurement for the electrode of the fuel cell.

研究代表者

高木 康多 (TAKAGI, Yasumasa)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：30442982

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,500,000円

研究成果の概要(和文)：我々はSPring-8のビームラインBL36XUに直径30 μmのアーチャーを持つ差動排気型の光電子分光装置を作成した。励起光としては縦20 μm×横20 μmに集光した8 keVの硬X線を用いた。作動距離を60 μmにしてAu(111)表面の光電子分光を行い、環境圧力を1 Paから100 kPaまで変化させてAu 4fとAu 3d_{5/2}のスペクトルを取得した。その結果、この装置が大気圧下でも光電子分光測定を実効ができることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have developed an ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy instrument equipped with a differential pumping system at BL36XU of SPring-8. Photoelectron spectra from an Au(111) surface were recorded using the excitation light of 8 keV focused to 20 μm × 20 μm and adapting an aperture diameter of 30 μm at the entrance of the electron lens and a working distance of 60 μm. The Au 4f and 3d_{5/2} spectra were measured with increasing the ambient pressure from 1 Pa to atmospheric pressure, which demonstrated that the instrument is capable of measuring the photoelectron spectrum under the atmospheric pressure.

研究分野：表面物理

キーワード：光電子分光 オペランド測定 in situ測定 放射光

1. 研究開始当初の背景

光電子分光法(XPS)は元素分析や化学状態を検出できるため表面分析のためによく使われている。しかし、XPS 装置はその性質上、試料を高真空中に設置する必要がある、ガス反応や液体の測定には適用できなかった。その制約を克服する研究は 1970 年代から始まっており、その手法は光電子の取り組み口(アパーチャー)の径を小さくすることで試料周囲のガスのエネルギー分析器への侵入を防ぎ、ガス雰囲気下の試料の XPS 測定を達成しようとするものである。

この手法は 2000 年代になって第三世代のシンクロトロン放射光を利用することにより発展した。放射光は従来の実験室の光源よりもはるかに強度が強く、さらに小さく集光できることから、径の小さいアパーチャーを用いても信号の強度の大きい測定が可能になる。さらに試料とエネルギー分析器の間に電子レンズを備えた差動排気槽を導入することにより、試料周囲の雰囲気ガス圧を高くすることが可能なら、小さいアパーチャーを用いても効率よく光電子を分光器に運べるようになった。これらの機構を備えた装置は雰囲気制御型もしくは準大気圧光電子分光装置(NAP-XPS)と呼ばれ、現在では世界各地の放射光施設に設置され、様々な分野の研究に利用されている。

主に NAP-XPS 装置の動作ガス圧は 3000 Pa 程度になっている。これは水の室温での飽和水蒸気圧に相当し、液体の状態の水を測定できることを示している。しかし、これよりも高い動作圧力を必要とする測定系も多く存在し、NAP-XPS 装置の動作圧力限界を引き上げるための開発研究も多くなされてきた。これまで報告されているものでは、50 μm のアパーチャー径を使用することにより 100 Torr の雰囲気ガス圧下で XPS 測定したものや 4 keV の励起光を用いることにより 100 μm のアパーチャー径で 110 Torr のガス圧下で XPS 測定を行ったものなどがある。ただし、大気圧下での XPS 測定は達成されておらず、大きな課題として残っていた。

2. 研究の目的

我々はこれまで NAP-XPS を開発してきており、5000Pa の水蒸気下での燃料電池触媒の反応状態の測定を行ってきた。この圧力でも燃料電池は動作し、その反応状態を測定することは可能である。しかしながら、現実の燃料電池は大気圧下で動作するものであり、制限された条件下での反応状態がどこまで現実に即しているかは不明な点もある。そこで現在の NAP-XPS の測定圧力限界を引き上げて、大気圧下での測定が可能なる XPS 装置を開発する事を本研究の目的とした。

3. 研究の方法

現在の NAP-XPS 装置は SPring-8 の BL36XU に設置されており、主に 7.94 keV

の励起光を用いて XPS 測定を行っている。NAP-XPS 装置は Sienta-Omicron 社製の R4000-Hipp2 を使っており、標準のアパーチャーの直径は 300 μm である。現状では、このアパーチャーを使うことにより 5000 Pa のガス圧下での XPS 測定が可能である。今回はアパーチャーの直径を小さくすることで測定圧力限界を上昇させる方法を採用した。

試料周囲のガス圧力の測定限界値を様々な直径のアパーチャーを用いて求めたところ、直径 70 μm 以下のアパーチャーならば試料周囲のガス圧を大気圧まで上昇させても、アナライザー内で放電が起こらず安全に運転できることが分かった。

一方、XPS 測定においては試料から放出される光電子を検出するが、電子はガス分子との相互作用が非常に強く、ガス中を通過すると光電子の信号強度は著しく減少する。例えば電子の窒素ガスに対する散乱断面積を考慮すると、大気圧の窒素ガス下では光電子が 50 μm 進む間に強度は約 0.1% になることがわかる。よって十分な XPS の信号強度を得るためには試料-アパーチャー間距離(作動距離: WD)を短くする必要がある。

しかしながら、アパーチャーが試料表面に近すぎるとアパーチャー内にガスが取り込まれるため試料表面付近の実効ガス圧がアパーチャーから十分に離れたところで測定した値と比べて大きく減少してしまうことが考えられる。アパーチャー径が小さくなればこの影響は少なくなると言われており、例えば分子流モデルの計算によると WD がアパーチャー径と同じ程度であれば実効ガス圧は 95%程度になると言われている。また過去の実験ではアパーチャー径の 2 倍の WD を取れば、試料表面付近のガス圧への影響がほとんどないという報告がなされている。

上記のことを考慮し、今回は直径 30 μm のアパーチャーを作製し、アナライザーに取り付けて、さらに WD をアパーチャー径の 2 倍の 60 μm に設定して、大気圧下での XPS 測定を行うこととした。

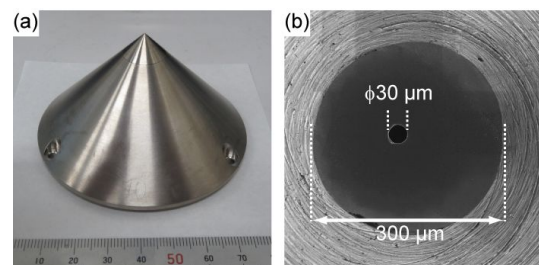


図 1 (a)フロントコーンの全体写真。(b)フロントコーン先端に作製した直径 30 μm のアパーチャーの走査電子顕微鏡像。

試料と正対するアナライザーの先端は図 1 (a)のようなフロントコーンと呼ばれる内部が空洞の円錐形の部品になっている。このフロントコーンは 20mm 程度の頂上部とそれ以外の部分のふたつの部品からなる。頂上

部の上部にイオンビーム集束法により直径 $30\ \mu\text{m}$ のアパーチャーを開けた (図 1.(b))。アパーチャーを作製後、ふたつの部品は接着材で固定され、さらに液状封止材でガスのリークを抑えた。

このフロントコーンをアナライザーの先端に取り付け、SPring-8 の BL36XU にて XPS 測定を行った。入射光は $7.94\ \text{keV}$ の硬 X 線を用いており、スポットサイズがサンプル位置で $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ になるまで集光してある。WD は $1\ \mu\text{m}$ 以下の分解能を持つ CCD 顕微鏡により測定し、ガス圧はアパーチャーから遠くに離れたキャパシタンスゲージにより測定している。雰囲気ガスは $0.5\ \mu\text{m}$ のフィルターを通して大気を導入しており、測定槽の上流と下流に制御バルブを導入して流量を調節し、測定中のガス圧が一定になるようにした。

試料は雲母上に成長させた Au(111) 薄膜を用いた。X 線の入射角は試料表面から 0.58° の斜入射であり、これは金の全反射臨界角 (0.55°) に近い値になる。この条件で雰囲気ガス圧を $1\ \text{Pa}$ から大気圧まで上昇させながら Au 4f の XPS スペクトルを測定した。測定中の試料温度は室温である。

4. 研究成果

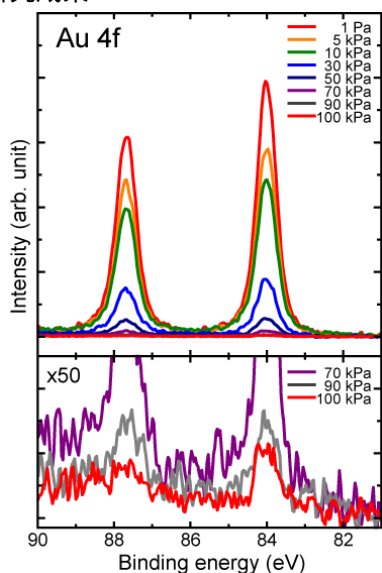


図 2 Au 4f の XPS スペクトルの圧力依存性。計測時間は 1 スペクトル 10 分である。

雰囲気ガス圧を $1\ \text{Pa}$ から大気圧まで変化させながら、同じ計測時間での Au 4f スペクトルの強度変化を図 2 に載せた。雰囲気ガス圧が増えるにしたがって、光電子のガスによる散乱が大きくなることにより、スペクトルの信号強度が減少していくのが分かる。実際、 $1\ \text{Pa}$ 時に比べて、大気圧 ($100\ \text{kPa}$) 時には信号強度は約 0.5% になっている。しかしながら図 2 の下段にあるように大気圧下でも Au 4f ピークがあることが確認できる。また、このスペクトルは計測時間を延ばすことにより S/N 比を改善できる。

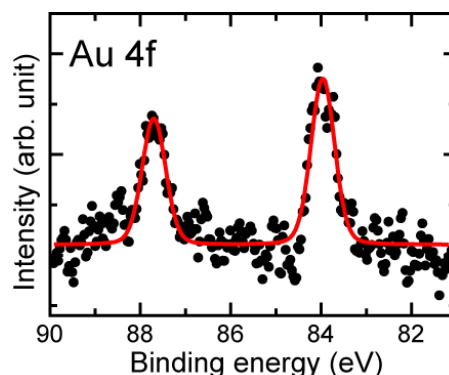


図 3 大気圧下での Au 4f の XPS スペクトル。計測時間 30 分。Shirley の式によりバックグラウンドを引いてある。赤線は Voigt 関数によりフィッティングしたものの。

図 1 と同じ条件で、計測時間を 30 分に延ばして XPS 測定を行った。大気圧下で Au 4f スペクトルが図 3 である。これを見ると明らかなふたつのピークが現れていることがわかる。さらに Shirley の式でバックグラウンドを除去し Voigt 関数によりフィッティングすることにより、ピーク間のエネルギー差が $3.7\ \text{eV}$ であり、強度比が $4:3$ になっていることが分かった。これは Au 4f の XPS スペクトルの標準的な値に等しい。この結果は、本装置を用いた場合には大気圧下でも正確な XPS 測定が可能であることを示している。

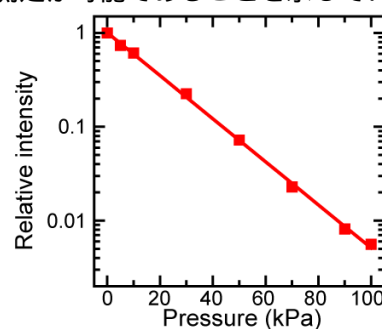


図 4 雰囲気ガス圧に対する Au 4f ピークの強度の変化。

雰囲気ガス圧に対して Au 4f スペクトルの減少度を $1\ \text{Pa}$ の時を 1 とした相対強度でプロットしたものが図 4 である。雰囲気ガス圧が増加するほど、ピークの相対強度は対数表示に対して直線的に、つまり指数関数的に減少していることが分かる。この時の減衰係数から電子のガス分子に対する散乱断面積を見積もることができる。測定時の WD などのパラメータを用いて計算すると、散弾断面積として $3.6 \times 10^{-21}\ \text{m}^2$ という値が求まった。この Au 4f のピークの場合、励起光のエネルギーが $7.94\ \text{keV}$ のため、放出された光電子の運動エネルギーは $7.86\ \text{keV}$ になる。つまり、この Au 4f のピーク強度の減少度から求められた散乱断面積の値は $7.86\ \text{keV}$ の運動エネルギーをもつ電子の大気に対する値ということになる。

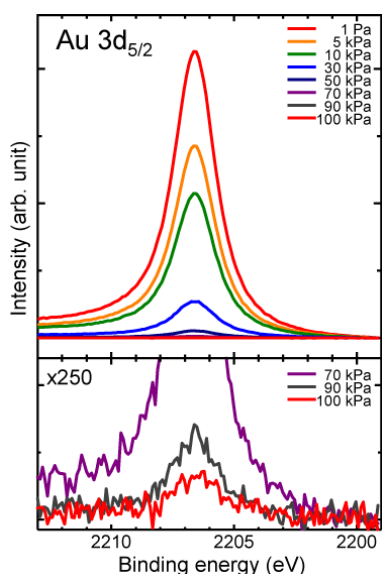


図5 Au 3d_{5/2} のXPSスペクトルの圧力依存性。計測時間は1スペクトル10分である。

一方、Au 3d_{5/2} ピークのXPS測定が図5である。Au 3d_{5/2} ピークは結合エネルギーが2207 eV程度になり、よって光電子の運動エネルギーは5.73 keVになる。Au 3d_{5/2} ピークにおいても図4と同様にガス圧に対してのピーク強度の減少をプロットすることができ、そこから散乱断面積を求めると5.0という値が求まった。この結果は電子の運動エネルギーが増加すると散乱断面積は小さくなるという事実と一致している。また8 keVの運動エネルギーを持つ電子の窒素分子および酸素分子に対する散乱断面積はそれぞれ $5.2 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ と $6.2 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ であり、大気成分は約80%が窒素で約20%が酸素であることを考えると、Au 3d_{5/2} のピーク強度の減衰から求めた散乱断面積の値は、これらの値と良い一致をしていると考えられる。

このことは本測定で用いられたアパーチャー径とWDの条件下では、試料表面付近のガス圧へのアパーチャーの影響が少ないことを示している。実際にWDをこれよりも短い30 μmにして同様の測定を行うとWDが60 μmの時に求めた散乱断面積の値よりも1.5倍ほど大きい値が求まった。これはWDが30 μmの場合にはアパーチャーの影響により試料表面付近の実効ガス圧が減少し、そのため散乱断面積が大きく見積もられてしまったためと考えられる。このように図1のような直径30 μmのアパーチャーを用いた場合には、アパーチャーによる実効ガス圧の減少を防ぐためにはWDをアパーチャー径の2倍である60 μm以上にすることが必要であることも明らかになった。

このように、7.94 keVの硬X線を励起光とし、直径30 μmのアパーチャーを使いWDを60 μmに設定することによって、Au(111)表面の完全大気圧下でのXPS測定を達成することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

Yasumasa Takagi, Heng Wang, Yohei Uemura, Takahiro Nakamura, Liwei Yu, Oki Sekizawa, Tomoya Uruga, Mizuki Tada, Gabor Samjeske, Yasuhiro Iwasawa and Toshihiko Yokoyama, In situ study of oxidation states of platinum nanoparticles on a polymer electrolyte fuel cell electrode by near ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有、19、2017、6013-6021

DOI: 10.1039/C6CP06634H

O. Sekizawa, T. Uruga, Y. Takagi, K. Nitta, 他 (計38名、3番目) SPring-8 BL36XU: Catalytic Reaction Dynamics for Fuel Cells, Journal of Physics: Conference Series, 査読有、712、2016、012142-4

DOI:10.1088/1742-6596/712/1/012142

高木康多、雰囲気制御型硬X線光電子分光による固体燃料電池電極のその場観察、表面科学、査読有、37巻、2016、14-18

DOI:10.1380/jsssj.37.14

[学会発表](計16件)

高木康多、固体高分子形燃料電池の雰囲気制御型光電子分光による分析、第5回SPring-8グリーンサスティナブルケミストリー研究会、2016年12月16日、AP品川(東京都港区)

Yasumasa Takagi, In Situ study of oxidation states of platinum nanoparticles on a PEFC electrode by near ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy, KPS Fall meeting, 2016.10.16, Gwangju (Korea)

高木康多、大気圧下での光電子分光測定に向けた装置開発、日本物理学会2016年秋季大会、2016年9月13日、金沢大学(石川県金沢市)

高木康多、光電子によるオペランド計測、2015年真空・表面科学合同講演会、2015年12月3日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高木 康多 (TAKAGI, Yasumasa)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号: 30442982