

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13941

研究課題名(和文) In situ時分割XPS測定法の開発と電極反応への展開

研究課題名(英文) Development of in situ time resolved XPS and its application for electrochemical reactions

研究代表者

増田 卓也 (Masuda, Takuya)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・グループリーダー

研究者番号：20466460

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：申請者はこれまで、独自の環境セル技術によって、従来、真空中でのみ測定が可能だったX線光電子分光法(XPS)を固液界面で起こる電気化学反応のその場観察に世界で初めて応用している。本研究ではこの手法をさらに発展させて、反応に付随した組成・酸化状態変化を時分割追跡するための測定系構築に関して検討を行った。XPSの二次元検出器が取得した生データを外部の時分割回路を介してオシロスコープに出力・演算することによって、検出感度の向上および計測時間の短縮を図り、現時点で、総カウント数およびピーク強度はおよそ2倍程度まで向上している。ロックインアンプの利用など、さらなる工夫により一層の機能向上を目指している。

研究成果の概要(英文)：Recently, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) which intrinsically requires vacuum was applied by our research group for in situ analyses of surface chemical states at solid/liquid interfaces during electrochemical reactions. In order to utilize this technique for a time resolved analysis of surface chemical states in situ in real time, a detection system of our laboratory base XPS was modified by utilizing an oscilloscope with a fast processing unit as a feasibility study. As a result, peak intensities and total counts of input electrons were improved by about two times, which can significantly improve the sensitivity and decrease the acquisition time. Now, further improvement is under consideration by using an external signal amplifier.

研究分野：電気化学、表面科学

キーワード：電気化学 表面科学 その場観察

### 1. 研究開始当初の背景

X線光電子分光法(XPS)は、X線照射により物質表面に存在する元素を励起し、放出する光電子の運動エネルギーを分析することによって、表面組成ならびに表面種の化学状態を非破壊的に、かつ再現性よく評価できる、いまや材料開発に欠くことのできないツールである。従来のXPSは真空を必要とするため、固液界面での電気化学反応をその場で観察することが不可能であった。

一方、最近申請者は、独自の環境セル技術を開発し、固液界面で起こる電気化学反応のその場計測を可能とする革新的XPS測定システムを開発した(T. Masuda, et al., Applied Physics Letters, 2013, 103, 111605.)。この手法では軽元素の薄膜を透過した光電子を検出するため、信号強度が大きく低下してしまい、解析に耐えるスペクトルを測定するためには長大な積算時間を要してしまう。このため、せつかく電気化学反応をその場観察できるという特長がありながら、反応の動的挙動を時分割で捉えることが不可能であり、より短時間でより高感度なスペクトルを得るための工夫が必要であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、電気化学反応のその場・実時間観察を目指して、XPS測定の高速度・高感度化に向けた検討を行った。具体的には、申請者が保有するXPS測定装置の二次元検出器に入力される信号を外部に取り出し、信号処理技術(信号分岐、マルチチャンネルロックイン検知など)を駆使して増幅検知することによって、低濃度あるいは低感度な元素についても高速度・短時間で検出することを可能とし、時々刻々と変化する電極表面の酸化状態、中間体・吸着種、溶液・溶媒の分解生成物をその場観察することが可能な検出系の構築を目指すこととした。

### 3. 研究の方法

申請者が保有するXPSでは、X線によって励起された光電子を静電半球型アナライザーによってエネルギー分解し、二次元検出器によって取得する。この二次元検出器の各チャンネルに入る信号情報が積算され、信号処理された結果のスペクトルのみが専用のソフトウェア上において表示される。このため、検出器の各チャンネルの生データを個別に取り扱うことができなかった。この検出系に手を加え、検出器の各チャンネルに入力される信号を直接取り出し、これらの信号を時分割回路を介してオシロスコープに出力・演算させた。オシロスコープによって、生データを解析し、高感度・高分解能化について検討を行った。

また、研究期間の後半においては、放射光施設の硬X線に依拠しない実験室型のその場XPS測定システムの構築に向けて、環境セルの構造の最適化を行った。

### 4. 研究成果

申請者が保有する装置では、二次元検出器としてディレイライン検出器が装備されている。この検出器では、図1に示すように縦横をそれぞれ一本ずつの導線が往復した網目のような構造をしている。

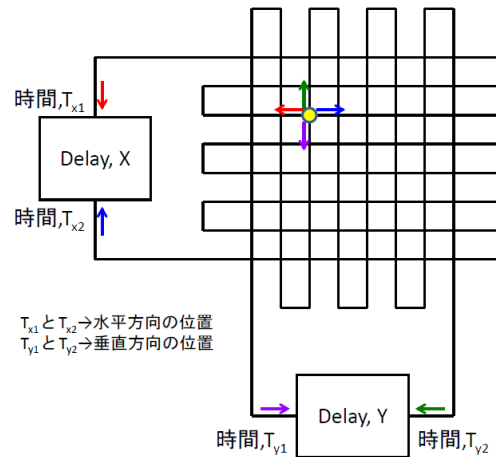


図1. ディレイライン検出器の模式図。

導線のある位置に電子が衝突すると(図1中に示した黄色の丸印)上下および左右両端に向かって電荷が流れ、「一方が機器に到達するまでの時間」と「もう一方が機器に到達するまでの時間」の「時間差」によって、「電子が導線のどの位置に衝突するか」を決めている。このうちx方向は、発生した光電子が静電半球型アナライザーによって曲げられる面に対して平行であるため、「光電子のエネルギー」すなわちスペクトルにおける横軸に対応する。(なお、y方向は測定試料のある方向での大きさに対応する。)

本研究では、まず既存装置の検出器の制御系を改造し、二次元検出器に入力された「積算される前の信号」すなわち生データ( $T_{x1}$ ,  $T_{x2}$ ,  $T_{y1}$ ,  $T_{y2}$ )をリアルタイムで取り出すことが可能な測定系の構築を行った。図2はオシロスコープによって記録した生データである。バックグラウンドから飛び出したひとつひとつのスパイクが電子の衝突によって生じた信号(=生データ)であり、ピンクの信号および青の信号はそれぞれ図1における $T_{x1}$ および $T_{x2}$ を示しており、両者の時間差が電子の持つエネルギーに換算される。これらの信号をできるだけ取りこぼしなく集め、電子が衝突した回数を時間差(=光電子のエネルギー)に対してヒストグラム化することによって、横軸が電子の運動エネルギー、縦軸がカウント数となり光電子スペクトルが得ら

れる。

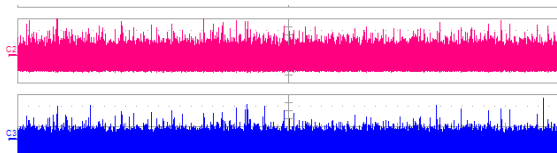


図2 . Au 4f 領域における計測信号の生データ .

このうちの一組の信号を切り取って拡大すると図3のようになる。ピンクの信号と青の信号の間にはナノ秒オーダーの時差があるが、この時間差（ナノ秒より小さな時間オーダー）が光電子のエネルギーに対応する。

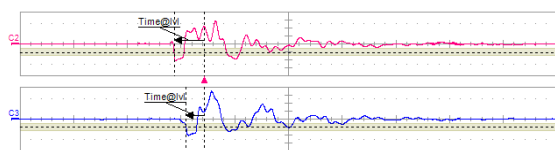


図3 . 図2の一部を拡大したもの .

ナノ秒オーダーの時間差の違いを選別することによって電子の持つエネルギーを決定しているため、回路の時間分解能がスペクトルにおける横軸の精度（=エネルギー分解能）を司っている。また、図2に示したような無数の入力信号の中から、このような高速な信号処理をリアルタイムで行っているため、数え落としによる計数効率の低下やエネルギー分解能の低下が生じてしまう。

そこで、この信号をより高性能な時分割回路を介してオシロスコープに出力・演算させることによって、生データを解析し、高分解能化の可能性について検討した。図4に既存装置ならびに、新規に開発した検出系による光電子スペクトルを示す。

研究の最終目標は反応中に時々刻々と変化する表面組成ならびに酸化状態変化をその場追跡することであるため、希薄な試料における微弱な信号変化を観察する必要がある。そこで本実験では、希薄試料の測定を模擬して、信号の入力頻度が比較的低い条件にて実験を実施した。\*通常より低い出力の X 線を Au 箔に照射し、微小なピンホールを通過する光電子を検出した。

通常、Au 4f<sub>7/2</sub> および 4f<sub>5/2</sub> に帰属される 84 eV および 89 eV のピーク強度比は 1.3 : 1 となるが、既存の検出系により取得された光電子スペクトルにおいてはこれが不明瞭である。一方、新規に開発した検出系によって測定した場合、明瞭にこの強度比にてピークが観察されている。さらに、このシステムではより広範な計測レンジを測定することが可能であり、バックグラウンドをより正しく取

り扱うことができるため、より定量的なスペクトルの議論が可能となる。

さらに、既存装置と比べて、信号を取りこぼしなく取得することができ、信号入力の際カウント数が 2 倍近くとなった。このため、同一の希薄試料の計測を行う場合、積算時間の大幅な短縮が見込まれる。データ取得および演算パラメータを変更することによって、既存の検出系（図4(a)）と比べて、ピーク強度 2 倍（図4(b)）あるいはエネルギー分解能 2 倍（図4(c)）といったさらなる高度計測も期待される。

以上、生データをありのままに取り出し、高速・高分解能処理することが可能になった。

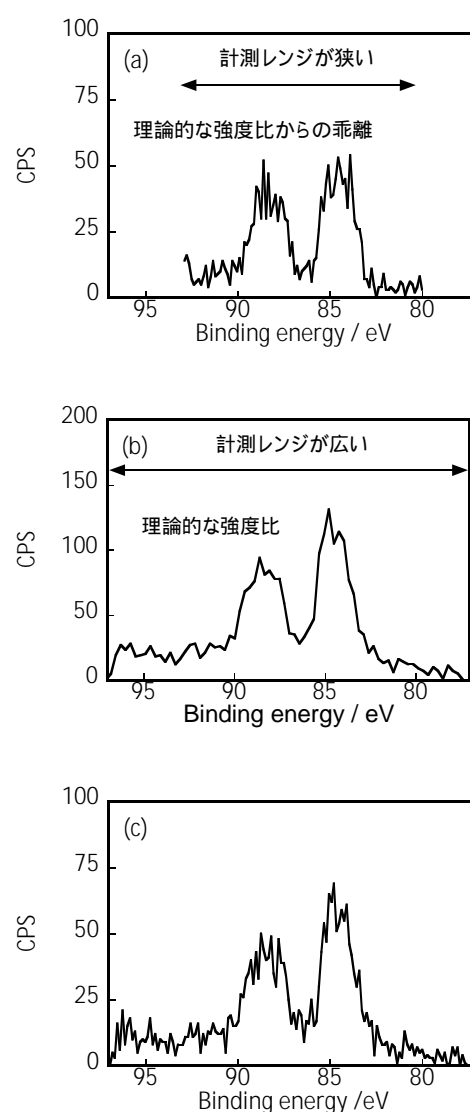


図4 . (a) 既存装置でデータ取得・演算した光電子スペクトル . (b, c) 新しく開発した検出系にてデータ取得・演算した光電子スペクトル . いずれも Au 箔を試料とし、X 線出力およびピンホールサイズを最小として実験を実施 .

次に、この新規検出系で取得した信号を多チャンネルの外部アンプに出力・増幅することによって、さらなる高感度・高分解能化を目指したが、多チャンネルの外部アンプを取得するための資金が不足した。このため、本研究課題における検出系の機能実証はここまでとして、化学反応その場観察のための測定系構築を先行させた。

申請者は過去に、放射光施設の硬 X 線を用いて、厚さ 15 nm のシリコン薄膜を X 線および電子の窓として利用する独自の配置によって、固液界面における光電子分光スペクトルの測定に世界で初めて成功している。一方、放射光施設を利用するためには、マシンタイムの確保が重要な課題であり、ハイスループットな実験を展開することは困難である。そこで本研究では、実験室型の XPS を基盤とした固液界面その場 XPS 測定システムを開発することとした。

まず、実験室型 XPS の入射 X 線源における輝度およびエネルギーの低さを補う目的で、X 線および電子の窓を 15 nm よりさらに薄層化し、透過率を向上させる必要がある。同時に、液体を真空中で隔離・保持するため、薄膜には十分な耐久性が求められる。窓材として数種類の薄膜を検討し、膜内部に保持した水の光電子検出を試みた結果、薄膜の厚さと強度の関係に加え、光電子の透過率に関して重要な知見が得られた。たとえば、厚さ 8 nm のカーボン薄膜を用いた場合、十分な透過率と強度が両立されることが示された。

現在、本研究により高感度化された検出系と、新たに最適化された環境セルを利用して、固液界面における電気化学反応を対象としたその場観察実験を推進中である。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

T. Masuda, K. Uosaki, "In situ determination of electronic structure at solid/liquid interfaces", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2017, 221, 88-98. (査読有, Invited Article)

T. Shirasawa, T. Masuda, W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa, T. Takahashi, K. Uosaki, T. Matsushita, "Fast Structure Determination of Electrode Surfaces for Investigating Electrochemical Dynamics Using Wavelength-Dispersive X-ray Crystal Truncation Rod Measurements", *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121, 24726-24732. (査読有)

〔学会発表〕(計 1 件)

T. Masuda, "X-ray Photoelectron Spectroscopy for Electrode/electrolyte Interfaces", 7th International Conference on Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES 2017), September 11-15, 2017, Lawrence Berkeley National Laboratory, USA. (招待講演)

増田卓也, "X 線を利用した固液界面その場観察", 日本化学会 第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 ~ 19 日, 慶應義塾大学. (招待講演)

増田卓也, "X 線および電子をプローブとした固液界面その場測定 -現状と課題", 触媒研究の最前線と未来, 2017 年 3 月 3 日, 東京大学. (招待講演)

T. Masuda, "in situ observation of electrochemical processes at solid/liquid interfaces", Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2016), organized by American Vacuum Society, December 11-15, 2016, Kohala Coast, Hawaii, USA. (招待講演)

T. Masuda, "in situ observation of electrochemical processes at electrode/electrolyte interfaces for energy conversion", KPS fall meeting, organized by Korean Physics Society, October 19-21, 2016, Gwangju, Korea. (招待講演)

〔図書〕(計 2 件)

T. Masuda, Chapter 21, "Electrochemical X-ray Photoelectron Spectroscopy", *Compendium of Surface and Interface Analysis*, edited by Surface Science Society of Japan, Springer, 2018, 119-125.

T. Masuda, K. Uosaki, Chapter 6, "Novel In Situ Techniques", *Electrochemical Science for a Sustainable Society A Tribute to J.O' M Bockris*, edited by Kohei Uosaki, Switzerland, Springer International Publishing, 2017, 147-174.

## 6 . 研究組織

(1) 研究代表者

増田 卓也 (MASUDA, Takuya)  
物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・グループリーダー  
研究者番号: 20466460