

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17925

研究課題名(和文) 新規時間分解X線吸収分光法の開発とマイクロ秒電極反応観測への応用

研究課題名(英文) Developments of a new time resolved XAFS measurement scheme and its application for chemical reactions in microseconds on electrodes

研究代表者

上村 洋平 (UEMURA, Yohei)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：30723647

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シンクロトロン放射光での新規時間分解X線吸収分光(XAFS)実験法の確立を目指した。XAFS法は、燃料電池や蓄電池などの電極の化学状態を観測するのに有用であるが、時間分解能に制限があるために、電極反応の際に重要なマイクロ秒の時間領域の変化を測定することができない。本研究の手法では、試料にX線が照射されたときに生じる蛍光X線の発光時刻を記録する手法の開発を行い、原理的には本計測システムにおいて可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In this project, a new time resolved x-ray absorption fine structure (XAFS) method was tried to be established. XAFS is an important method to understand chemical states on electrodes of batteries or fuel cells. However, chemical reactions of the electrodes cannot be observed with XAFS since the time resolution of XAFS is much slower than the reaction time scales of the electrode chemical reaction. In this new system, a time stamp is decided at the same time each fluorescence x-ray photon from a sample is detected. It was confirmed that the principle of this measurement was plausible.

研究分野：分析化学

キーワード：X線吸収分光 時間分解

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会を形成するためには、化石燃料からの転換を図り、新たなエネルギー源を開発することが必要である。実用に耐えるクリーンなエネルギー源の創出は、現代科学技術の最重要課題の一つである。次世代エネルギー関連技術では、リチウムイオン電池・燃料電池・太陽電池などが注目を集めている。これら電池の性能を決めているのは、電極上での化学反応である。高効率かつ高耐久性の材料開発につながる電極上の反応メカニズム解明は、重要な研究課題の一つとなっている。

X線吸収微細構造(XAFS)によるその場観測(オペランド測定)は、電極反応メカニズムの解明において強力な研究手段となっている。XAFS法は物質中の特定元素のX線吸収強度を測定する事で、吸収元素の電子状態や局所構造情報が得ることが出来る。XAFS法は下記のような特徴を備えている。

- プロブ光である X 線は物質に対する透過力が高い。
- 物質の形態によらず構造解析が行える。
- ごく微量な元素でも観測が可能である

これらの利点から、多数の元素から構成される電池などのデバイス中の注目元素の情報のみを選択し、その物理的・化学的状態の情報を得ることができる測定手法である。特に電極上で起こる変化については、Quick XAFS法(QXAFS法)等の時間分解XAFS法の発達により、電極上の動的変化の観察も可能となっている。現在のQXAFS法では、1スペクトルあたり1ミリ秒未満の時間で測定でき、サブミリ秒以上の時間スケールで化学反応の進行に伴う電極上の変化を知ることが出来る[O. Segizawa et al. J. Phys. Conf. Ser. 430, 012020]。

今後、より電極上化学反応を理解するには、金属ナノ粒子電析過程の核形成や、色素増感太陽電池の色素分子の再還元過程等の個々の電極反応プロセスのメカニズム解明が必須であり、これらのプロセスはマイクロ秒の時間スケールで進行すると考えられている。残念ながら、従来の電極反応オペランド測定で用いられるQXAFS法などの手法では、測定システムの構造上マイクロ秒未満の時間分解能に到達することが出来ない。より短い時間分解能が期待出来る実験手法(ポンプ-プローブXAFS法)も存在するが、時間分解能はマイクロ秒で進行する反応を追跡するのに十分であるものの、実験の実施には特定のシンクロトロン運転モードが必要となり、十分な時間を確保することが難しい。このような状況から、シンクロトロン放射光の汎用的な運転モードにおいて、マイクロ秒オーダーの反応を捉えられる方法はないかと考えた。そこでX線の検出時刻にナノ秒の時間分解能で、タイムスタンプをつけ計測を行う新規時間分解XAFS測定法(time-stamp XAFS法)の着想に至った。

2. 研究の目的

タイムスタンプ XAFS 法を確立し、電極触媒反応メカニズムの解明を目指す。図 1 には time-stamp XAFS 法の概念図を示す。電極上の化学種は微量であり、十分な X 線吸光度を得ることが難しい。このような希薄試料では、X 線を試料に照射した時に発生する蛍光 X 線の強度を測定し、XAFS スペクトルを得る。蛍光 X 線は連続光ではなく、離散的にランダムなタイミングで発生し、単一の光子として検出できる。本計測システムでは、電位操作など試料に変化を加えた時刻を時間 0 とし、蛍光 X 線の発生頻度を計測する。同時に蛍光 X

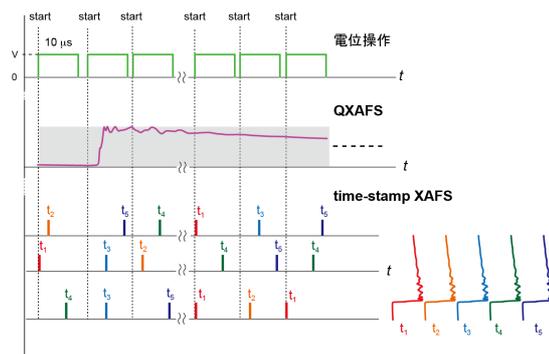


図 1 time stamp XAFS 測定法の概要

線が検出される時刻を記録する。検出される蛍光 X 線の量は 1 秒あたり $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 個で、平均で $10 \mu\text{s}$ に 1 回程度の頻度で蛍光 X 線が観測される。蛍光 X 線が計測されるタイミングはランダムなため、常に同じ時刻に観測されずバラバラな時刻で検出される。そのため、何度も測定操作を繰り返せば、電位操作からの任意の時間後の蛍光 X 線が得られ、全ての時間において XAFS スペクトルを得ることができる。本システムでの最小時間分解能は、放射光 X 線パルスの間隔 2 ns となる。

3. 研究の方法

本研究ではまず time-stamp XAFS 法の確率を目指し、検出器・デジタルパルスプロセッサの選定を行った。検出器には高感度・高速応答する光電子増倍管(浜松ホトニクス製)を採用し、プラスチックシンチレータで X 線を可視光に変換した後に検出を行うこととした。シンチレータの蛍光寿命は 5 ns 未満であり、蛍光 X 線が検出される時間よりも十分短く、蛍光 X 線を単一光子として検出可能である。光電子増倍管で検出された信号をデジタルパルスプロセッサ(テクノエーピー社製)で処理して、蛍光 X 線の検出時刻を決定させる。デジタルパルスプロセッサは最小 1 ns の時間間隔で時刻を決定することができる。

4. 研究成果

time stamp XAFS 法の測定システムの検証を行うため、実験室において模擬試料を用いた時間分解分光実験を行った。図 2 には、実験室で行った検証実験の模式図を示す。検証

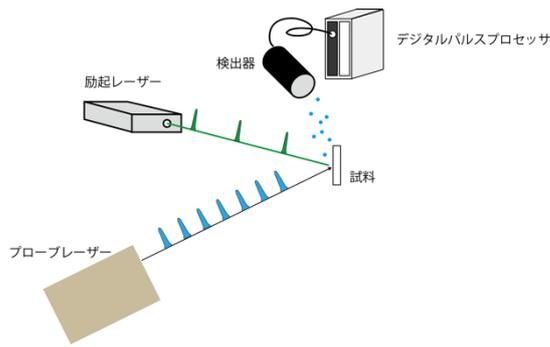


図2 二酸化バナジウム薄膜の反射率測定セットアップ

実験では試料として二酸化バナジウム薄膜を用い、パルスレーザーによる温度ジャンプを行った。二酸化バナジウムは、試料の温度によって相転移を起こし、その前後で可視~赤外光の反射率が変化することが知られている。パルスレーザーを用いて、試料を短時間で相転移温度を超えさせて、その時の反射率変化を time stamp XAFS 法で用いる光電子増倍管検出器とデジタルパルスプロセッサ(DSP)で追跡できるかを検証した。このとき反射光は蛍光 X 線と同様に温度ジャンプ時刻に対してランダムに発生するようにした。温度ジャンプさせるパルスレーザーには波長 1064 nm を用い、プローブ光には 800 nm のレーザーを用いた。

図3には、図2に示した測定システムで測定したときの二酸化バナジウム試料の反射率の変化を示す。約 1.5 μs のところで反射率が減少して、20 μs 程度かけてもとの強度に戻る様子が捉えられた。加熱レーザーからの基準信号を時間 0 と定義している。そのため、実際にレーザーが試料に照射され加熱された時

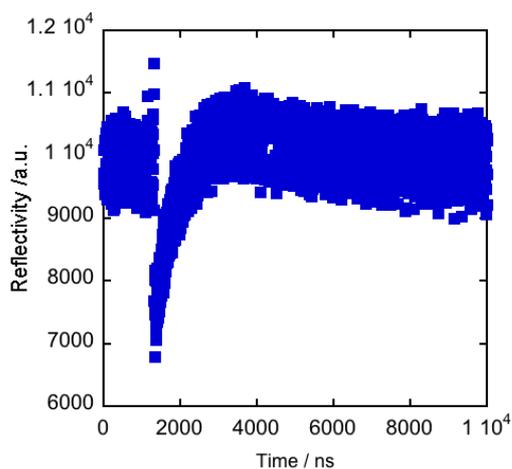


図3 二酸化バナジウム薄膜の反射率の時間変化

刻とは時間差がある。このとき加熱用の励起レーザーからは 80 kHz の基準信号が出力されており、その信号を基準として光電子増倍管で得られた信号を時系列順に並べ替えること

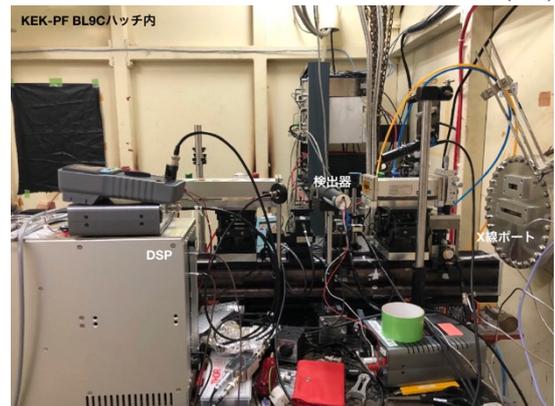
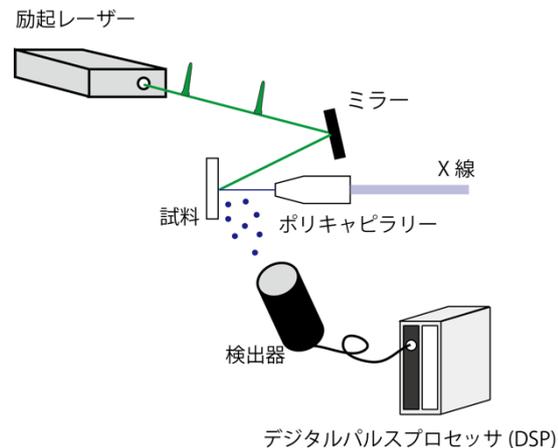


図4 KEK-PF BL9C での時間分解 XAFS 実験のセットアップ

で、図3のデータを得た。当初は、励起レーザーからの基準信号を DSP で記録し、検出器からの信号も記録を行い、2つの信号の時間差を求めていた。しかしながらこの方法では、データの処理が煩雑になってしまうため、DSP のクロックを励起レーザーの信号でリセットする方法を取ることにした。DSP のクロックリセット機能を利用すると、計測ができなくなることがわかった。製造元のテクニシャンに確認をしてもらったところ、DSP のファームウェアのエラーであることが判明し、ファームウェアを更新することで計測可能な状態にした実験室での検証実験が良好であったことから、放射光実験施設において時間分解 XAFS 実験を行った。実験では、検証実験と同様に二酸化バナジウム試料を用いた。図4には、用いた装置の配置概要図と実際の写真を示す。利用した放射光施設は、茨城県つくば市の高エネルギー加速器研究機構(KEK)のフォトンファクトリー(PF)である。試料を加熱するために、レーザーは試料上に 300 μm に集光した。放射光で得られる X 線は 1 mm 角程度の大きさであり、レーザーで加熱されていない部分の信号まで取得してしまう。そのため、X 線用のポリキャピラリーレンズによって、X 線をレーザーの集光サイズよりも十分に小さくした。(実際のサイズは 50 μm 程度であった)。

試料である二酸化バナジウムのスペクトルが相転移温度前後でどのような変化を示すか

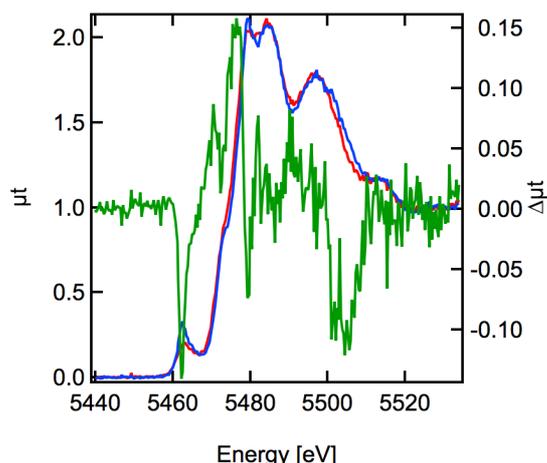


図 5 レーザー照射有無での二酸化バナジウム薄膜のスペクトル変化(赤: レーザーON, 青レーザーOFF, 緑: レーザーON/OFF の差分)

を確認するため、励起レーザーの周波数を 800 kHz に設定し、レーザーON 時と OFF 時の V K 吸収端スペクトルを測定した。図 5 にはレーザーON/OFF の V K 吸収端スペクトルを示す。レーザーOFF 時のスペクトルと比較すると、5460 eV 付近と 5475 eV 付近で顕著な差が見られた。

レーザーの周波数が 800 kHz の場合には、パルスレーザーにより加熱された試料が元の温度に戻る前に次のレーザーが来て、常に相転移状態が保たれている。このときに、レーザーの周波数を間引いていくことで、図 3 に示すような二酸化バナジウムの相転移に伴う過渡的な変化を観測できることが期待される。5460 eV の吸収について、レーザーを 80 kHz に設定し、DSP を用いて時分割測定を実施した。図 3 の反射率変化と同様に、レーザー導入後にスペクトル強度が減少することが期待された。残念ながら、X 線吸収での測定では、二酸化バナジウムの相転移に伴う X 線吸光度の変化を観測することができなかった。問題点として、実験室では観測されなかったノイズがあり、これにより時間変化の信号が観測できなかった。レーザーが試料に当たる時刻に観測されることから、励起レーザーによるノイズであると推察されるが、実験室では観測されていないため、その他の要因である可能性もある。実験室では良好な結果が得られ、また試料・検出器ともに X 線を利用した実験でも正常に動作することから、実験配置や DSP への信号などを確認することで、改善が見込めると考えている

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 1 件)

- ① 上村 洋平、脇坂 祐輝、城戸 大貴、高

草木 達、朝倉 清高、丹羽 尉博、SACLA による光触媒の超高速時間分解 XAFS 研究、日本結晶学会誌、査読有、59 巻、2017、24-28
DOI: <https://doi.org/10.5940/jcrsj.59.24>

[学会発表] (計 1 件)

- ① Y. Uemura, A. Koide, T. Yokoyama, D. Kido, Y. Wakisaka, S. Takakusagi, K. Asakura, Survey of the structural changes of photoexcited WO₃ using “larch”, Q2XAFS2017 (Diamond Light Source, United Kingdom), 2017 年

[図書] (計 2 件)

- ① 上村 洋平 他、Springer, XAFS Techniques for Catalysis, Nanomaterials and Surfaces 2017 556
② 上村 洋平 他、Springer, X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization, 2017, 830

[産業財産権]

- 該当なし
○出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

上村 洋平 (UEMURA Yohei)
分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教
研究者番号：30723647

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

横山 利彦 (YOKOYAMA Toshihiko)
分子科学研究所・教授
朝倉 清隆 (ASAKURA Kiyotaka)
北海道大学・触媒科学研究所・教授
和田 敬広 (WADA Takahiro)
東京医科歯科大学・助教