

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 2 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23655059

研究課題名（和文）固液界面光電子分光法の開発と電極反応への応用

研究課題名（英文）Solid Liquid Interface Photoelectron spectroscopy and application to electrode reaction

研究代表者

朝倉 清高 (ASAKURA KIYOTAKA)

北海道大学 触媒化学研究センター・教授

研究者番号：60175164

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は、これまでまったく不可能であった溶液と接したナノクラスターおよび金属薄膜の化学状態分析やマッピングを実現する光電子スペクトル（XPS）や光電子放出顕微鏡（PEEM）を開発するために、その鍵となる光電子透過窓作製に挑戦することである。

このために、以下の4つの点をおこなった

- (1) 窓中を透過する電子の軌道計算
- (2) 電子透過窓の試作とその性能チェック
- (3) 既存のEXPEEM装置の改良
- (4) 液体測定用セルの作製

困難と考えられた電子線透過窓付き溶液セルの開発に成功するとともに、PEEM像取得に成功した。また、既存のEXPEEM装置の改造を行った。電磁場重畳型し、絶縁体サンプルにも測定ができるようにするとともに、ピンホールを正確に入れられるようにすることで、万が一の事故にも対応できるようにした。その結果、溶液存在下でのEXPEEM像の測定に成功した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this project is to develop a new class of XPS and PEEM which can detect the interface structure contacting the liquid phase, which has been impossible for a long time. We have produced a cell window which can allow the transmission of electron.

We carried out

- (1) The electron trajectory calculation in the window.
- (2) The production of electron transmission window
- (3) Remodeling the PEEM system
- (4) Liquid measurement cell

We have successfully developed liquid measurement cell with electron transmission window. We obtain the PEEM image using electron transmission window. We have improved the PEEM with electromagnetic lens system to detect insulator samples and to set aperture accurately at the focal point to reduce the danger for the leakage accident. Consequently we got an image of Pt in the presence of water.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：表面分析

## 1. 研究開始当初の背景

近年脱炭素社会の要請を受け、2次電池、燃料電池などの開発が急ピッチに進んでいる。こうした研究において、電極表面に存在する触媒金属の価数、表面組成などの化学状態やその分布を解明することが、高機能化や劣化防止に重要である。しかし、触媒の化学状態を調べるもっとも有力な手法である XPS や化学状態の空間マッピングを知ることができる EXPEEM は高真空を必要とするため、電極表面のその場観察することは不可能とされてきた。これを可能にするには、液相と高真空を区切る XPS や EXPEEM に適した電子線透過窓を開発する必要があるが、その開発は非常にむずかしい。理由は2つある。一つは、XPS や EXPEEM に使われる光電子の運動エネルギーが 100-1000eV に限られていること。二つ目は、光電子を透過させるために窓の厚みを薄くすると、大気圧程度でも破損してしまうことである。われわれは、高压高温の触媒反応条件下で XAFS(X線吸収微細構造)分光法により触媒構造変化を観測するための X線透過窓を開発した。この経験を生かして、光電子透過窓の検討をおこなったところ、次ページに示す条件で 1 気圧に耐える可能性を見いだした。

## 2. 研究の目的

本研究では、いくつかの窓材料 (Si, SiNx, c-BN, C) を中心に光電子分光法に適した光電子透過窓を開発して、これまで不可能とされてきた溶液中に触媒ナノ金属粒子の化学状態やその空間分布を明らかにする手法開発を行うことを目的とする。この手法を電極表面でおこる化学反応の化学状態観察に応用し、電極反応化学の新しい知見を得る新手法を提案する。

## 3. 研究の方法

- (1) まず理論計算により、電子透過窓の開発を行う。
- (2) その結果、100 $\mu\text{m}$  四方の厚み 20nm が大気圧に耐え、電子を透過できることを見出したので、これを持つセルを作成した。
- (3) 100 $\mu\text{m}$  からの電子を効率よく集め、さらに焦点を結ばせその位置にアパーチャーを置くことで、差動排気と事故対策を施した。
- (4) 漏れチェック
- (5) 電子透過窓を通しての画像取得
- (6) 大気圧下での PEEM 像取得
- (7) 液体共存下での PEEM 像取得

## 4. 研究成果

以下の4点について研究成果をだした。

### (1) 窓中を透過する電子の軌道計算

Fig1. に窓を通るときの電子線の光路図を示す。窓の厚みは20nmである。加速電圧を少しずつ上昇させて、測定している。加速電圧が5kVの場合には、電子がかなり散乱されているが、10 kV以上に加速するとほとんどの電子が下側まで到達する。したがって、20 nmの窓厚であれば、十分に電子を通すことがわかった。

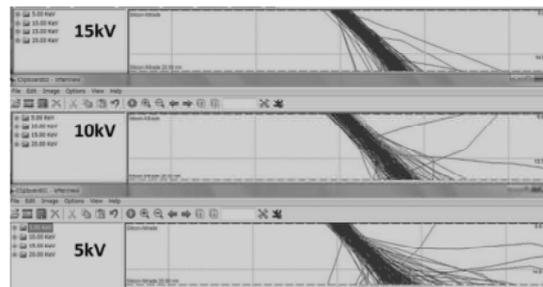


Fig.1 20nm 膜の透過シミュレーション  
黒線が電子の軌道 上から15 kV, 10 kV, 5kV に加速した場合, 45° で入射した場合を想定している。

さらに共同計算を実行した。まどの強度は、厚みと大きさによる。大きさが小さければ、小さいほど、薄くても耐圧はます。計算の結果、100 $\mu\text{m}$ 角の窓のサイズに対して、20 nmの厚みの窓であれば、1気圧の静水圧に耐えることがわかった。そこで、図に示すSiNx膜付きセルを制作した。

Fig. 2にSiNx付き窓と溶液セルの図面を示す。

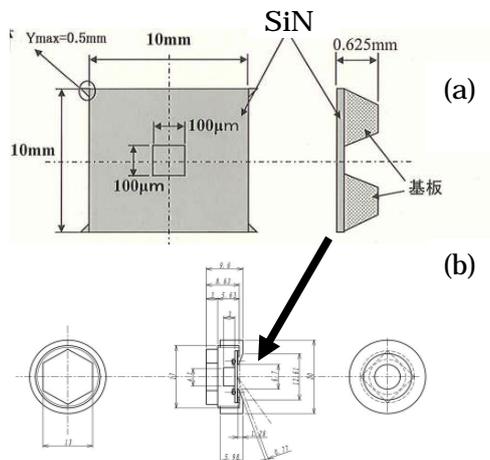


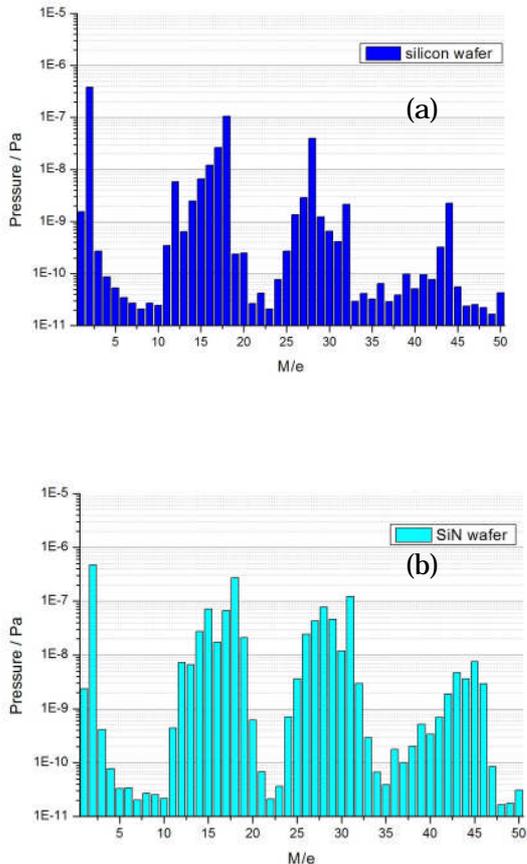
Fig.2 電子透過窓および溶液セル  
窓はオーリングでとめる。

## (2) 電子透過窓の試作とその性能チェック

さて、窓の耐リーク試験をおこなった。メタノールをFig. 2に示すセルに入れた。対照として厚いSi窓を用いた。両方のセルを真空容器に入れ、質量分析器により、メタノールのリーク量を測定した。

その結果、Fig. 3に示すように、1桁の圧力上昇を観測したが、全圧で $10^{-7}$  Pa台であった。この程度の圧力上昇は PEEM測定には問題がないレベルである。したがって、20nmの窓厚みで高真空を保つことができることがわかった。

また、数日放置してもメタノールの減少は観測されなかった。



**Fig.3** 液体セルの漏れチェックの結果  
質量分析を使用して、(a) は2mmのSi窓、(b) はSiN<sub>x</sub>窓である

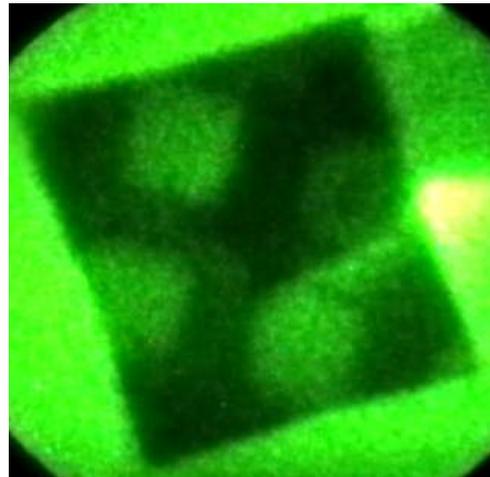
## (3) 既存のEXPEEM装置の改良

次に既存のEXPEEM装置の対物レンズの改良を行った。対物レンズを磁場型にすることで、高電圧をかけなくても光電子を集光できる

ようになり、導電性をもたない溶液試料の対応が可能になった。また、EXPEEM装置の改造を行った。ピンホールを正確に入れられるようにすることで、万が一の事故にも対応できるようにした。

## (4) 液体中のサンプルのイメージング

SiN<sub>x</sub>窓を通して、溶液につかったサンプルのPEEM像の取得を試みたAuを蒸着し、液体をいれて、PEEMを測定した。Fig. 4にその結果を示す。メタノール中のAuのアイランドである。これにより当初の目的を達成した。



**Fig.4** 溶液セル中にメタノールのAuアイランドPEEM像

## 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2件)

1. M. Muto, I. Suga, K. Tsuno and K. Asakura, あたらしい光電子顕微鏡 PEEM の開発とその特徴. 機能材料. 33, 51(2013). (査読なし)
2. T. Miyamoto, T. Wada, H. Niimi, S. Suzuki, M. Kato, M. Kudo and K. Asakura, A New Collinear-Type Energy-Filtered X-ray Photoemission Electron Microscope Equipped with a Multi-pole Aberration-Corrected Air-Core Coil Wien Filter Jpn. J. Appl. Phys. 1, 046701(2012). (査読あり)  
DOI: 10.113/JJAP.51.046701

〔学会発表〕(計7件)

1. K. Miyazaki, K. M., K. Tsuno and K. Asakura, Another challenge in a Wien filter type energy-filtered x-ray photoemission electron microscopy, IVC19, Palais des Congress de Paris, Paris, 2013年09月09日～2013年09月13日。(発表確定)
2. K. Miyazaki, T. Kitayama, T. Iwai, K. Tsuno, K. M., , H. Hiraiwa and K. Asakura, A new challenge of energy-filtered x-ray photoemission electron microscopy (EXPEEM) with a Wien filter, Hokkaido University, Sapporo, ISHHC16, 2013/8/4-9. (発表確定)
3. 朝倉清高, 触媒の表面科学的アプローチ — Pressure gap と Material gap を超えるために, 平成24年度日本表面科学会東北・北海道支部学術講演会, 日本大学工学部50周年記念館(ハットNE), 2013/3/12, [基調講演]
4. Kotaro Miyazaki, Takashige Iwai, Kiyotaka Asakura and Development of new PEEM CRC International Symposium on Green & sustainable catalysis, 北海道大学触媒化学研究センター, 2012. Jan. 26.
5. 朝倉清高, 光電子放出顕微鏡による化学マッピング第11回顕微鏡学会シンポジウム「ソフト・ハードマターの多様性を観る」, 北海道大学学術交流会館, 19-20, Nov 2012. [招待]
6. K. Miyazaki, T. Iwai and K. Asakura, Observation of the Side of the materials by PEEM; possibility for 3D PEEM, LEEM/PEEM8, Legal Kowloon Hotel, Hong Kong, 2012年11月11日～2012年11月15日.
7. 宮崎晃太郎, 朝倉清高, 試料電圧印加型PEEMの開発と調整(ポスター発表), 放射光表面科学部会・顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム, 大阪電気通信大学寝屋川駅前キャンパス, 2011. Nov. 26.

〔その他〕

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~q16691/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

朝倉清高 (ASAKURA KIYOTAKA)  
北海道大学 触媒化学研究センター・教授  
研究者番号: 60175164

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし