

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 23 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390120

研究課題名(和文) 化学反応“その場”観測のための光電子透過窓を用いた実作動環境制御セルの開発

研究課題名(英文) Development of operando cell with membrane for "in-situ" observations of electronic states in chemical reactions

研究代表者

池永 英司 (Ikenaga, Eiji)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：90443548

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高真空内に湿潤な試料環境を保てる雰囲気制御セルを開発に成功し、SPring-8の硬X線光電子分光(HAXPES)を用いて、湿潤試料における電子状態観測を実現した。開発したセルを用いて、実作動条件である反応ガスを制御した燃料電池触媒の電極反応中の各元素の化学結合状態や電子状態を直接観測した結果を報告した。Pt微粒子への酸素表面吸着に起因して強い軌道混成が起きることを明らかにし、水分子よりも酸素分子が触媒劣化に強く影響することを実験検証した。

研究成果の概要(英文)：I have developed the operando controlling cell which could keep the environment for wet sample within a high vacuum successfully and realized observation in the wet sample of the electronic states using hard X-ray photoemission spectroscopy (HAXPES) in SPring-8. To improve the efficiency of Pt-based cathode catalysts in polymer electrolyte fuel cells, understanding of the oxygen reduction process at surfaces and interfaces in the molecular level is essential. In this study with this operando cell, H₂O and O₂ adsorption and dissociation of the reduction process were investigated by HAXPES. Pt 5d valence band and Pt 3d, Pt 4f core HAXPES spectra of Pt nanoparticles upon H₂O and O₂ adsorption revealed that H₂O adsorption has negligible effect on the electronic structure of Pt, while O₂ adsorption has significant effect, reflecting the weak and strong chemisorption of H₂O and O₂ on the Pt nanoparticle, respectively.

研究分野：放射光光電子分光

キーワード：硬X線光電子分光 湿潤環境 化学反応

1. 研究開始当初の背景

硬X線光電子分光（HAXPES）は固体表面から深さ約 20nm までの界面電子状態を非破壊で得る点でバルク感性性に優れている。今日、実用化されている携帯電話、タブレット端末や 55 インチ大型有機 EL-TV のフレキシブル TFT 材料である透明アモルファス酸化半導体 a-InGaZnO (a-IGZO) で研究成果を報告している[1,2]。a-IGZO 半導体（熱処理なし）では、薄膜表面に近いほど、価電子帯近傍（裾準位：2.9-3.1eV）に大きな電子状態密度が観測され、この状態密度が実デバイスにおいて P 型半導体化および電界反転動作を困難にしていることを議論した。また湿潤酸素雰囲気にて熱処理した a-IGZO では、酸素欠損準位を大幅に低減できることも見出し、熱処理前後および酸素雰囲気有無の違いにおける電子伝導特性を見出した。この様に、HAXPES を用いた深さ分析は IGZO 高品質化開発に大きく貢献したが、これまで、酸素ガス雰囲気中での熱処理反応途中で、反応を停止させ真空状態に戻した後の間接測定に制約される問題があった。

また近々のターゲットとして、水分子（溶液）の化学結合状態や燃料電池の電極ガス反応過程にも着目し、本研究開発を進めた。燃料電池では陽極と陰極をつなぐ電解質には高いプロトン導電性が必要であるため、反応時には両極の触媒は強酸状態にさらされ、特に陽極表面の触媒劣化が深刻な問題となっている。従来は IGZO の事例と同様に反応を停止させ間接的な測定をおこなっており、燃料電池実作動条件における各種現象を直接捉えて電子状態の情報を提供できるアプローチは殆どなく、劣化問題解決に繋がる要因は殆ど分かっていない。上記制約を解消し、実作動条件である反応ガスを制御した燃料電池触媒の電極反応中の各元素の化学状態や電子状態を直接観測することが可能となる雰囲気制御セルを開発する。

2. 研究の目的

高真空内に湿潤な試料環境を保てる雰囲気制御セルを開発し、反応中の化学状態や電子状態の“その場”観測を行う。従来の光電子分光は測定試料環境に高真空（ 10^{-6} Pa 以上）が必要で、湿潤な試料に適応できない。本研究では、我々が大型放射光施設 SPring-8 で開発した硬 X 線光電子分光法を湿潤試料測定法へと高度化し、この問題を解決する。湿潤試料の界面電子状態分析は、燃料電池等の高効率な次世代クリーンエネルギー開発や高価な元素の大量消費を回避させる低炭素型社会の構築が求められる現状で、重要な課題である。光電子透過窓を用いた実作動環境セル開発を行い、実デバイスへの応用実現に必要な要素技術を確認し、高い汎用性を図る。

硬 X 線を用いることで、特にソフトマターに対する X 線照射ダメージを顕著に軽減できる点は HAXPES の利点の 1 つである[3]。本雰囲気制御セルの開発は、高価な差動排気型アナライザーを必要としない。また光電子分析アナライザーと分離した装置であるため独自性が高く、簡便な構造であるため、他の手法とも組み合わせることが可能であることも利点である。

3. 研究の方法

すべての実験および開発は SPring-8 で行った。図 1 に Kirkpatrick-Baez (KB) ミラー集光および広角対物レンズと組み合わせたビビームライン(BL)47XU の外観を示す。湿潤環境セルを用いた光電子分光計測で微弱な検出信号を高精度で検出実現するためには、とくに以下 2 つの主要素技術が必要である。KB 配置型集光ミラーを用いた光学系による空間分解能 $1\mu\text{m}$ 集光。また微弱な信号を統計精度良く計測するため、光電子の広角度検出が望める対物レンズ（立体角 $\pm 32^\circ$ 、角度分解能 1.32° ）。両要素技術は、SPring-8 の高輝度光で既に実現している[4]。これらの技術を本研究で開発した環境セルに適応させることで、高効率な光電子検出を可能とした。

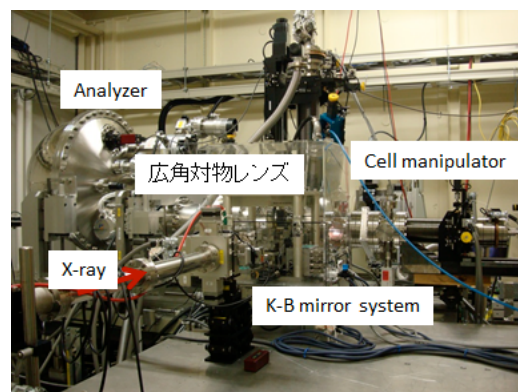


図 1 湿潤環境セルを KB ミラー集光および広角対物レンズと組み合わせた BL47XU の外観

4. 研究成果

研究開発したセル機構はポリイミド膜厚 $10\mu\text{m}$ および Si_3N_4 -メンブレン薄膜（厚： 15nm ）を用いることで高真空槽内（ 5×10^{-6} Pa）にリークなく保持することに成功した（図 1 参照）。光電子透過窓と試料位置間の距離を $15\mu\text{m}$ と短くした「ガス用セル機構」を開発し、KB ミラーを用いた $1\mu\text{m}$ 集光に本開発環境セルを適応させた。この機構を用いて、酸素雰囲気下の金属ナノ微粒子における量子サイズ効果に関する知見を得た。また実作動条件である反応ガスを制御した燃料電池触媒の電極反応中の各元素の化学結合状態や

電子状態を直接観測した結果を報告した[5]。Pt 微粒子への酸素表面吸着に起因して強い軌道混成が起きることを明らかにし、水分子よりも酸素分子が触媒劣化に強く影響することを実験検証した。

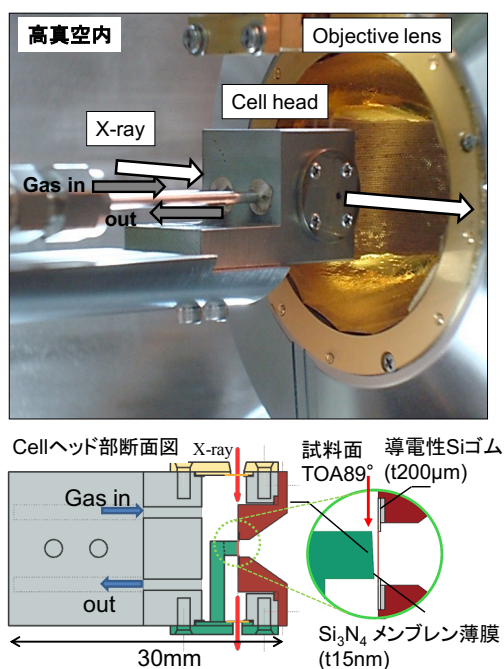


図1 雰囲気環境セル機構の計測配置図 (下流側からの外観および機構断面図)

また液体試料を対象としたセルの開発にも成功している。エタノール(C_2H_5OH) 溶液の角度分解計測した深さ依存結果から、明瞭なケミカルシフトした2つのC1s ピーク(エタノールに由来)を観測し、溶液自体の化学結合状態観測が可能となった。溶液実験では、突発的にメンブレン膜が壊れ真空を悪化するトラブルも発生したので、さらにX線照射ダメージを調査し、微量溶液循環機構の製作やインターロックの構築等の安全対策を図り、固気、固液界面におけるオペランド HAXPES 計測技術を確立した。

本開発における波及は、従来の HAXPES では計測が困難であった固体-気体界面、固体-液体界面、ガス・液体分子線のような湿潤な試料界面における研究が促進される。具体的な応用材料としては、上述した IGZO のような次世代エレクトロニクス材料作製におけるガス雰囲気熱処理中の“その場”電子状態を観測し、キャリア濃度特性等のデバイス性能向上に役立つことができる。加えて環境分子・生体科学の“生もの”へ適応を拡大できる。

<引用文献>

[1] K.Nomura *et al.*, Nature 432, 488-492 (2004).
 [2] K.Nomura *et al.*, J Appl. Phys. 109, 073726

(2011).

[3] E. Ikenaga, *et al.*, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.156-158, 336-339 (2007).

[4] E. Ikenaga *et al.*, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. 190, 180-187 (2013).

[5] Y. Cui *et al.*, J. Phys. Chem. C, 120 (20), pp 10936–10940 (2016).

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)

Y. Cui, Y. Harada, E.Ikenaga, R. Li, N. Nakamura, T. Hatanaka, M. Ando, T. Yoshida, G.-Ling Li, and M. Oshima, “*In Situ Hard X-ray Photoelectron Study of O_2 and H_2O Adsorption on Pt Nanoparticles*”, J. Phys. Chem. C, **120** (20), pp 10936–10940 (2016).

[学会発表] (計 3件)

① 池永英司 “その場”観測のための光電子透過窓を用いた溶液セルの開発 第29回日本放射光学学会 (2016.1月)

② 池永英司 硬X線光電子分光によるその場観測のための実作動環境制御セル開発 「革新的分子集積マテリアル研究会・軟X線による実環境下反応その場計測研究会」 SPRUC: 放射光を用いたその場観察研究の最前線 (2015.2月)

③ 池永英司 化学反応“その場”観測のための光電子透過窓を用いた循環型制御セルの開発 第29回日本放射光学学会 (2015.1月)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池永 英司 (Ikenaga, Eiji)
(公財) 高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門・研究員
研究者番号：90443548

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()