

Title	極端軟X線大気圧表面XAFSの開発と大気圧下触媒反応のオペランド観測への展開
Sub Title	Development of ambient-pressure ultrasoft x-ray surface XAFS and application to operando observation of catalytic reactions under ambient pressure conditions
Author	近藤, 寛(Kondō, Hiroshi)
Publisher	
Publication year	2021
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2020. )
JaLC DOI	
Abstract	<p>極端軟X線表面XAFS法は表面に存在する炭素・窒素・酸素などの軽元素やチタンや鉄などの第4周期金属の局所的な構造や電子状態を調べることができる有用な手法であるが、大気圧下での測定は困難とされている。本研究では、転換電子収量法による大気圧下での極端軟X線XAFSの測定ができるようになることを目指し、簡便に大気圧極端軟X線表面XAFSを測定することができる装置を開発することができた。さらに本手法をいくつかの材料の大気圧下測定に応用した。</p> <p>Although the ultrasoft x-ray surface XAFS is a useful technique which enables us to obtain information on local geometric and electronic structures of surface species composed of light elements such as carbon, nitrogen and oxygen and the 4th-period metals such as titanium and iron, it has been assumed to be difficult to use this technique under atmospheric conditions. In this study, we aimed to be able to measure ultrasoft x-ray surface XAFS spectra under ambient-pressure conditions based on the conversion electron yield method and successfully developed an apparatus with which we can easily conduct ambient-pressure ultrasoft x-ray surface XAFS measurements. Furthermore we applied this technique to in-situ measurements for several materials under ambient-pressure conditions.</p>
Notes	<p>研究種目：挑戦的研究 (萌芽) 研究期間：2018～2020 課題番号：18K19064 研究分野：表面化学</p>
Genre	Research Paper
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_18K19064seika">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_18K19064seika</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19064

研究課題名（和文）極端軟X線大気圧表面XAFSの開発と大気圧下触媒反応のオペランド観測への展開

研究課題名（英文）Development of ambient-pressure ultrasoft x-ray surface XAFS and application to operando observation of catalytic reactions under ambient pressure conditions

研究代表者

近藤 寛（Kondoh, Hiroshi）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：80302800

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：極端軟X線表面XAFS法は表面に存在する炭素・窒素・酸素などの軽元素やチタンや鉄などの第4周期金属の局所的な構造や電子状態を調べることができる有用な手法であるが、大気圧下での測定は困難とされている。本研究では、転換電子収量法による大気圧下での極端軟X線XAFSの測定ができるようになることを目指し、簡便に大気圧極端軟X線表面XAFSを測定することができる装置を開発することができた。さらに本手法をいくつかの材料の大気圧下測定に応用した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで主に硬X線領域で用いられてきた転換電子収量法を軽元素や第4周期元素の解析に有効な極端軟X線領域に導入し、適切な測定セルを用いることで大気圧下の表面XAFSを測定することが簡便にできるようになった。これにより、特にこれまで例が少なかった軽元素からなる材料の大気圧下での表面敏感な測定が可能になるので、触媒や機能性材料の機能部位が軽元素で構成される物質表面である場合に、その作動条件下でのその場計測に有効に用いることができる。

研究成果の概要（英文）：Although the ultrasoft x-ray surface XAFS is a useful technique which enables us to obtain information on local geometric and electronic structures of surface species composed of light elements such as carbon, nitrogen and oxygen and the 4th-period metals such as titanium and iron, it has been assumed to be difficult to use this technique under atmospheric conditions. In this study, we aimed to be able to measure ultrasoft x-ray surface XAFS spectra under ambient-pressure conditions based on the conversion electron yield method and successfully developed an apparatus with which we can easily conduct ambient-pressure ultrasoft x-ray surface XAFS measurements. Furthermore we applied this technique to in-situ measurements for several materials under ambient-pressure conditions.

研究分野：表面化学

キーワード：X線吸収微細構造 極端軟X線 大気圧 触媒・化学プロセス 表面・界面物性 量子ビーム 化学物理

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

近年、機能材料や電子デバイスが動作する状態を直接観測する「オペランド計測」のニーズが年々高まっている。内殻電子をプローブとして特定元素周囲の局所構造や電子状態を調べることができる X 線吸収微細構造 (XAFS) は、以前から、測定環境の制約が少ない化学分析手法としてその場観測に広く用いられてきた。その測定 of の多くに透過法や蛍光収量法が用いられるが、物質表面でプロセスが進む固体触媒のような機能材料に対しては、表面を選択的に観測できる電子収量表面 XAFS が有用になる。1000 eV 以下の極端軟 X 線領域の XAFS は C、N、O などの軽元素や Ti、Fe などの第 4 周期の金属元素の観測に適しているが、極端軟 X 線の物質透過力が低いため、適用できる環境は大きな制約を受け、その中でも電子収量 XAFS は放出される電子が環境中のガスの影響を強く受けることから、適用圧力範囲は、実用上、数 Torr オーダーまでになることが多い。そのような中で、最近は大気圧下での表面観測への要望が強まっており、例えば燃料電池などのように常圧での動作を基本とする触媒の表面観測には大気圧雰囲気での表面 XAFS の測定が強く求められている。極端軟 X 線領域の大気圧表面 XAFS の測定ができれば、軽元素から成る表面種の振る舞いや第 4 周期金属元素を含む触媒表面の変化を実作動環境下でオペランド観測できる手法を得ることになり、触媒化学、表面化学の発展に寄与するところは大きい。

電子収量法の一つである転換電子収量法はこれまで主に硬 X 線 XAFS の測定に用いられてきたが、これを極端軟 X 線領域に適用した例はほとんどなかった。測定セルを工夫して極端軟 X 線に適合した測定システムを立ち上げれば、原理的には転換電子収量による極端軟 X 線表面 XAFS の測定が可能になるはずである。

### 2. 研究の目的

本研究では、極端軟 X 線領域の表面 XAFS の測定には用いて来られなかった転換電子収量法のための測定セルを設計し、極端軟 X 線大気圧表面 XAFS の測定ができるシステムを開発して、それを大気圧下で種々の触媒材料表面のその場観測に応用することを目的とする。

### 3. 研究の方法

これまでの *in situ* XAFS の測定システムの製作経験を土台にし、極端軟 X 線に顕著な減衰距離の短さを考慮した光路設計と、X 線吸収に誘起される電子を効率よく検出する集電電極の配置と集電条件の検討を行う。高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 BL-13A のフリーポートに測定システムを接続して試験測定を行い、測定結果を測定システムの改良にフィードバックしながら、大気圧下で転換電子収量による極端軟 X 線表面 XAFS を簡便にかつ S/N よく測定できるシステムを立ち上げる。測定システムが立ち上がったら、種々の材料の大気圧下表面 XAFS の測定を行い、本手法の特性を調べる。

オペランド観測を行うターゲットとして、軽元素に感度が高い特性を活かして、窒素ドーピンググラフェンをカソード触媒とする燃料電池を選び、本手法にコンパクトな燃料電池セルを立ち上げて実験を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 主な成果

##### ① 測定システムの立ち上げ

短波長軟 X 線 (テンダー) 領域の *in situ* XAFS では、He で満たしたチェンバーの中に測定セルを入れ、モータードライブを使ってセルの位置を調整する方法をとってきたので、当初そのような配置を用いたが、操作性を考慮して、図 1 のように測定セルをチェンバーの外に出し、システム最末端に位置調整用マニピュレーターを介して接続する形に変更した。これにより測定セルの操作性が格段に上がり、試料や隔膜の交換も容易になった。測定セルの上流には 3 段の差動排気システムを挿入してビームラインに接続した。差動排気系初段の真空が悪化した場合は直

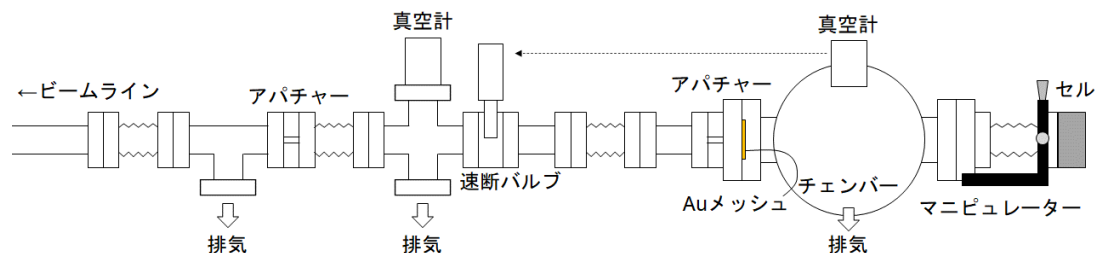


図 1 : ビームラインに接続する作動排気システムと測定セルの配置の模式図。

ちに速断バルブが閉まるように設定した。これらの作動排気システムにより、セルに大気圧のガスを流して実験している最中に隔膜が破れてもビームラインへのガス流入の影響は非常に低く抑えることができるようになった。また、初段の作動排気の中に Au メッシュを設置して  $I_0$  信号をモニターするようにした。

次に測定セルの部分については、100 nm 厚の金でコートした SiC 膜 (SiC(100 nm)/Au(100 nm)) を大気と真空を仕切る隔膜および集電電極として用いた。大気圧下で測定データはとれたものの、隔膜が破れやすく安定した測定ができなかったため、隔膜の上流にコンパクトな He パスを設けることによって隔膜を保護した。作製した測定セルの内部断面図を図 2 に示す。セルに入射した極端軟 X 線は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (200 nm) の隔膜を通して He を満たした空間 (He パス) に入り、さらに SiC(100 nm) の隔膜を透過して試料室に入る。試料台上の試料と SiC 膜の距離は 1 mm 程度であり、N-K 端 (400 eV) での透過率は、大気圧の He で 98%、He 中 20%  $\text{O}_2$  で 90% 以上である。試料に照射された極端軟 X 線が吸収されると Auger 電子とその 2 次電子が放出される。それが試料室中のガスをイオン化し、陽イオンと電子を生じさせる。SiC 窓の周りを被覆した Au 薄膜電極には可変電圧電源で電位をかけた。プラス電位にすれば電子が加速されてさらにガスをイオン化しながら Au 電極に集電される。負電位にすれば陽イオンが集電される。このように集電電極に集まった電荷をアースとの間に挿入したピコアンメーターで測定した。この信号を  $I_0$  信号で割って XAFS スペクトルを得た。

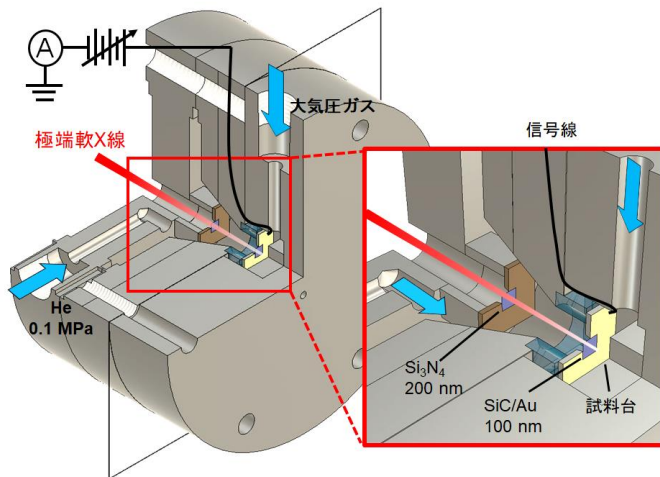


図 2 : 測定セルの内部断面図。

## ② 大気圧極端軟 X 線表面 XAFS の測定

上記の測定システムを用いていくつかの材料の大気圧下の極端軟 X 線表面 XAFS の測定を行った。図 3 に大気圧 He 存在下での SUS 表面の Fe-L 端 XAFS の測定結果を示す。比較のために、真空中で全電子収量法によって測定したスペクトルも併せて示した。これを見ると、大気圧 He 下でも、真空中で測定したものと同一表面 XAFS スペクトルが測定できている。集電電極に印加する電圧が正でも負でも同等の測定ができていたので、イオンに転換しても電子に転換してもどちらでも良好なスペクトルが得られることがわかった。印加電圧依存性も調べたが、10 V 以下の電圧でも良好なスペクトルが得られ、印加電圧を上げてスペクトルには変化が見られなかった。印加電圧は 10 V あるいはそれ以下でも十分であることがわかった。なお、図 3 のスペクトルは鉄が 2 価および 3 価の状態をとっていることを示しているが、同じ試料に対して蛍光収量法で XAFS スペクトルを測定すると、主に金属状態の鉄のスペクトルが得られることから、酸化された SUS の表面を表面敏感に測定できていることがわかる。

SUS 以外にも TiN、Cu、Nafion、テフロンなどの材料の表面 XAFS スペクトルの測定を試みたところ、大気圧下で問題なく測定できることが確認できた。特に絶縁体であるテフロン F-K 端の測定ができたことは予想外であった。これは、テフロン表面から電子が出ていくことによるチャージアップを大気圧ガスが緩和するとともに、放出された電子、もしくはそれによって生じたイオンが集電電極で捕集できていることを示している。絶縁体でも電子収量法で表面敏感な XAFS 測定ができるのは転換電子収量法のメリットである。

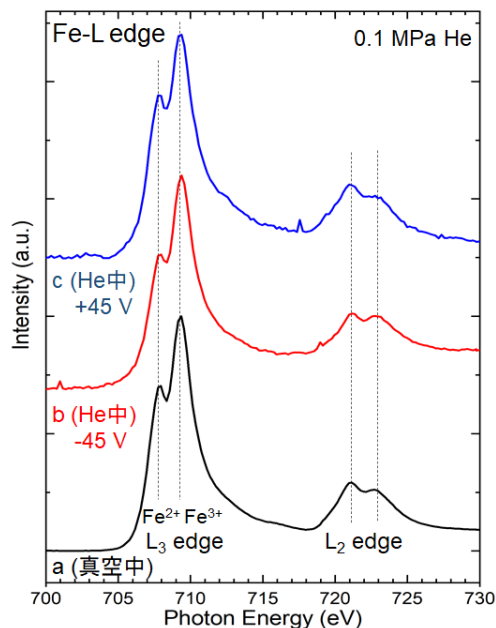


図 3 : 真空中(a)および大気圧 He 中(b, c) の SUS 表面の Fe-L 端 XAFS.

### ③ 大気圧表面 XAFS 測定用燃料電池セルの立ち上げ

大気圧極端軟 X 線表面 XAFS を実触媒のオペランド計測に応用するために、窒素ドーピンググラフェンを酸素極触媒とする燃料電池セルを作製した。図 4 に作製した燃料電池セルの組み図を示す。ガス導入ブロック、水素極、酸素極、MEA、集電電極ブロックから成り、集電電極ブロックには金でコートした SiC 膜 (SiC(100 nm)/Au (100 nm)) と金コート膜からの信号線が取り付けられている。ガス導入ブロックには水素を水素極に流す流路と、He 中 20% O<sub>2</sub> を酸素極に流す流路が設けられている。X 線が通る穴が開いたガス拡散層 (GDL) とガスケットを挿入して組み上げた。

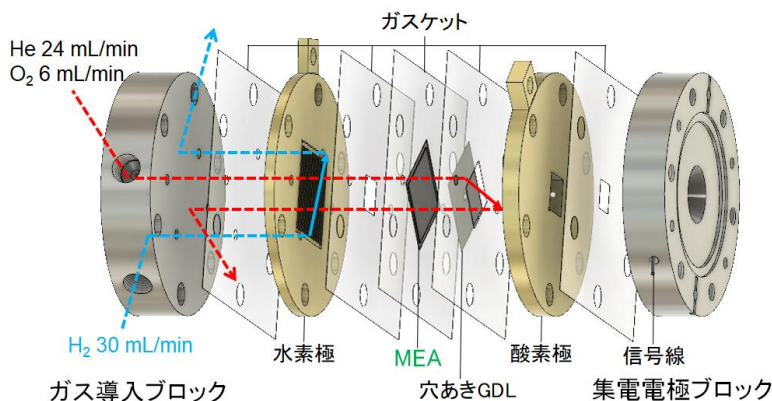


図 4 : 大気圧表面 XAFS 測定用燃料電池セルの組み図。

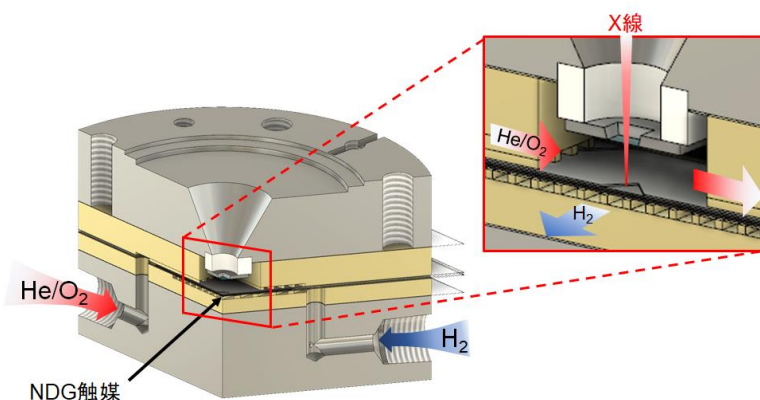


図 5 : 大気圧表面 XAFS 測定用燃料電池セルの内部断面図。

組み上げたセルの内部断面図を図 5 に示す。SiC 膜を透過した X 線は大気圧の He/O<sub>2</sub> ガスを通り、GDL の穴を通過して、酸素極の触媒に照射される。触媒と SiC 膜の距離は約 1 mm である。酸素極の触媒には窒素ドーピンググラフェン(NDG)を使い、水素極には Pt/C 触媒を用いて水素と He/酸素を流してこのセルの発電試験を行った。図 6 に起電力の時間変化をプロットしたものを示す。これを見ると、酸素ガスを導入すると起電力が立ち上がり、約 0.65 V の一定の起電力が生じていることがわかる。このように、極端軟 X 線大気圧表面 XAFS によるオペランド計測用に開発した燃料電池セルに水素・酸素ガスを流すことによって発電状態にできることを確認した。

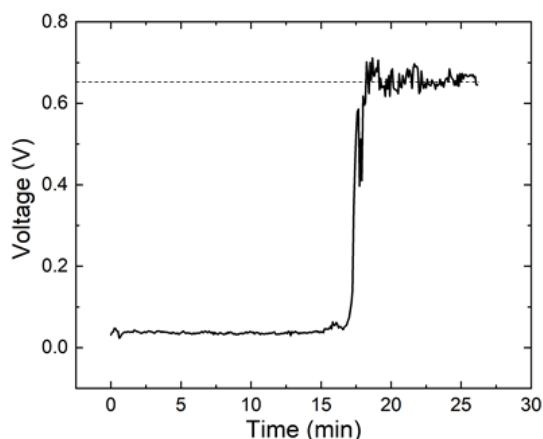


図 6 : 窒素ドーピンググラフェンを酸素極触媒とした図 5 の燃料電池セルにおけるガスフロー時の起電力の時間変化。

#### (2) 得られた成果の国内外における位置づけ

大気圧下で XAFS を測定することは硬 X 線領域では日常的に行われているが、極端軟 X 線領域での XAFS 測定は限られており、特に転換電子収量法による表面敏感な XAFS 測定の例は極めて少ない。本研究により、試料をアース電位にし、試料近傍に配置した集電電極にバイアス電圧をかけることで、大気圧 He 下で比較的簡便に極端軟 X 線領域での表面 XAFS を測定できることがわかった。これにより、軽元素や第 4 周期元素からなる様々な材料の表面 XAFS を大気圧下で測定する研究を促進することが期待される。

#### (3) 今後の展望

軽元素材料を触媒とする燃料電池のオペランド計測を目標にして、現在までに本手法で計測

できる燃料電池セルを開発し、発電状態を確認している。今後は、実際にこの燃料電池のオペランド計測を試みて、その有用性を確認するとともに、問題点を洗い出して改良していく必要があると考えている。極端軟 X 線に誘起される試料のダメージや化学的変化に十分注意を払う必要がある。そのような問題点を解決することで、様々な試料の表面 XAFS 測定に応用できるようになると考えられる。触媒はもちろん、電子デバイスのオペランド計測や環境試料・生体試料など幅広い分野の試料の表面 XAFS のその場測定が可能になることを期待している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kazuhisa Isegawa, Daehyun Kim, Hiroshi Kondoh	4. 巻 8
2. 論文標題 Chemical state changes of Nafion in model polymer electrolyte fuel cell under oxygen/hydrogen gas atmosphere observed by S-K XANES spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 38204-38209
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c8ra06426a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 清水啓史, 伊勢川和久, 市川理世, 豊島遼, 武安光太郎, 中村潤児, 間瀬一彦, 近藤寛
2. 発表標題 極端軟X線転換電子収量大気圧XAFS測定セルの開発
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(JSR2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水啓史, 伊勢川和久, 市川理世, 豊島遼, 武安光太郎, 中村潤児, 間瀬一彦, 近藤寛
2. 発表標題 大気圧極端軟X線転換電子収量XAFS測定システムの開発
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ 第38回PFシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水啓史, 伊勢川和久, 市川理世, 豊島遼, 武安光太郎, 中村潤児, 間瀬一彦, 近藤寛
2. 発表標題 軟X線転換電子収量大気圧表面XAFS測定セルの開発
3. 学会等名 2019年度量子ビームサイエンスフェスタ 第37回PFシンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------