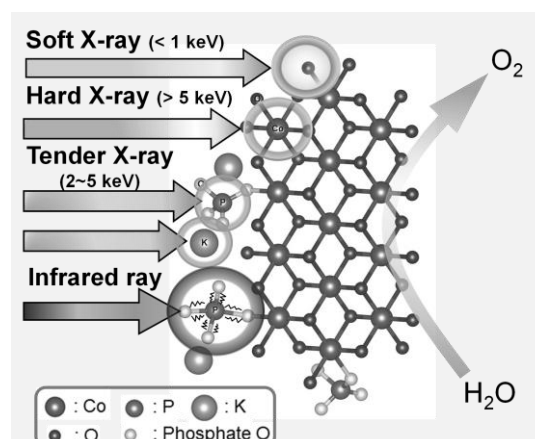


様々な水分解触媒のオペランド全元素 XAFS 観測 Operando XAFS Observations of All Elements for Various Water Splitting Electrocatalysts

恒川舜、荒木優作、坂井ありす、○吉田真明
山口大学

[はじめに] 近年、持続可能社会の構築に向け、再生可能エネルギーを用いた水電解による水素製造法の開発が進められている。そのために、これまで多くの高効率な酸素生成触媒の研究・開発が進められており、中でも Mn・Fe・Co・Ni を用いた遷移金属酸化物は効率的に水電解できる触媒として注目されている。そこで我々は、硬 X 線・テンダー X 線・軟 X 線を用いたオペランド XAFS 測定装置を独自に開発し、それらの装置で複合解析することで、触媒内に含まれる全元素の役割を詳細に明らかにすることを目的に実験を行っている。

[実験] 硬 X 線(>5 keV)及びテンダー X 線($2 \text{ keV} \leq E \leq 5 \text{ keV}$)を用いた XAFS 測定は PF BL9A、軟 X 線(<2 keV)を用いた XAFS 測定は PF BL7A 及び BL16A で行った。テンダー X 線の実験はヘリウム雰囲気チャンバーを、軟 X 線の実験は真空チャンバーを用いて、チャンバー内に電気化学セルを配置して蛍光法で測定を行った。



[結果と考察] これまで様々な Mn・Fe・Co・Ni 触媒に対して XAFS 測定を行い、有機分子添加 Ni 触媒(ACS Appl. Nano Mater. 2020, J. Phys. Chem. C 2017) および Co 触媒(Anal. sci. 2020)、光触媒上の Co 触媒(Chem. Sci. 2019)、ナノマイクロ構造 Fe 触媒(Anal. sci. 2020)などを研究してきた。本年度は、K 含有 Mn 触媒(J. Phys. Chem. C 2020)、水分解 Mn 鉱物触媒の開発、ナノマイクロ構造を持つ Co 触媒の開発などを行っており、XAFS 測定によって機能解明を行っている(研究室の学生達が発表予定)。そのため当日の発表では、オペランド分光測定装置と様々な触媒に関する分析結果について紹介することを予定している。

[謝辞] 本研究は BL7A・16A(2019G674)と BL9A(2020G654)で実験を行わせていただきました。ビームライン担当者の先生方に心より感謝申し上げます。

低温偏光全反射蛍光 XAFS によるヘテロ金属多孔性配位高分子(PCP/MOFs)薄膜の計測

Heterometallic PCP/MOFs thin film measured by Low-temperature Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence XAFS

田 旺帝¹、阿野大史²、椿俊太郎²、遠藤理³、仁谷浩明⁴

1 国際基督教大学、2 東京工業大学、3 東京農工大学、4 KEK-IMSS-PF

XAFS は、触媒活性の重要な支配因子の一つである「金属-担体相互作用」に結合論的な情報を与えると期待されている。しかし、一般的な XAFS 法では 1 次元空間に投影した構造情報しか得られない。一方、偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS)は、単結晶などの平滑な表面を用い、基板の向きを変えることで偏光依存測定が可能となり、3 次元的な構造情報が取得できる[1]。

本研究では、こうした PTRF-XAFS のさらなる高度化を目指し、低温雰囲気下 PTRF-XAFS 装置開発とその応用を進めている。これまで、利便性やコストの観点から液体窒素を寒剤とした超小型低温(80 K) PTRF-XAFS 測定装置を開発し、単結晶 TiO₂(110)表面における Au ナノ粒子を計測した[2]。その結果、熱的 Debye-Waller 因子による EXAFS 振動の減衰が抑えられ、EXAFS 振動の S/N が向上し、フーリエ変換後の動径構造関数においても長い結合長側までのピークを取得することが可能になった。

本シンポジウムでは、新たな計測事例として、ヘテロ金属多孔性配位高分子薄膜の他に PtO_x ナノ粒子の計測事例を報告する。一般的に PCP/MOFs は一種類の金属イオンで構成されている。一方、機能のチューニングを目的に、異なる金属イオンを既存の金属サイトへ置換したヘテロタイプの PCP/MOFs がある。しかし、バルクの合成研究が主で、薄膜化 PCP/MOFs の局所構造や各金属サイトの化学状態に関する研究例は乏しい。本研究では光触媒としての可能性を示す PPF-3-Co/Mn-TCPP[3]を TiO₂(110)表面に薄膜化し、LT-PTRF-XAFS により検討した。その結果、EXAFS での S/N に大きな改善は認められないものの、XANES 領域の温度依存性が見られた。今後、再現性や偏光依存測定などを行い、より詳細な構造解析を進める。

[1] Chun, W.-J. et al., *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998) 9006–9014.

[2] Chun, W.-J. et al., *Photon Factory Activity Report 2019 #37* (2020).

[3] Burnett, Brandon J. et al., *CrystEngComm*, **14**, (2012) 3839–3846.

(謝辞)本研究は JSPS 科研費 19K05509 の助成を受けたものです。

全反射中性子線を利用した薄膜の元素分析 Elemental analysis in thin films using neutron total reflection

水沢まり¹, 桜井健次², 山崎大³, 及川健一³, 原田正英³, 伊藤崇芳¹,
CROSS1, NIMS2, JAEA/ J-PARC3

電解質として水溶液を用いる電気化学系では、導電率を保持するため溶液中にナトリウムやカリウム塩を支持電解質として添加する。溶液中のナトリウムイオンやカリウムイオンは水和して電極／電解質界面に吸着し、反応物質の電荷授受や拡散過程に影響を及ぼす。電極反応を制御するためにはこれら軽元素イオンの吸着構造を理解する必要があるが、直接観察は困難である。そこで、中性子線をプローブとして用い中性子と試料との核反応で生じるガンマ線を検出する全反射中性子線利用ガンマ線分析法 (Total reflection neutron induced Gamma spectroscopy, TN- γ) を開発している。中性子は透過能が高いが斜入射で試料に照射することにより界面に敏感な分析が可能となる。この過程で得られるガンマ線は蛍光 X 線よりもエネルギーが高いため、固液界面に存在する軽元素であっても検出可能である。

この方法を実証するため、試料表面に全反射を生じる条件で中性子線を照射し、バルク表面及び薄膜中の元素分析を行った。InP ウエハ試料では、¹⁵⁵In を起源とする 85、90、162、186、および 416keV のガンマ線を検出した。一方、シリコン基板上に作製した膜厚約 100 nm の ITO 薄膜では In からのガンマ線は観察されなかった。これらの試料のガンマ線スペクトルは、特に 100keV 以下の領域では非弾性散乱やガンマ線励起の蛍光 X 線等により S/N 比が低下している。今後はバックグラウンドを下げることにより微量成分の検出を可能にし、界面吸着種の分析に適用する。

本研究の実施にあたり JAEA の松江秀明博士に助言を頂いたことに感謝する。実験は J-PARC MLF の一般課題 2018B0245、2019A0005、2019B0325、2020A0255 により行った。

BL28 におけるトポロジカル物質の μ -ARPES マッピング μ -ARPES mapping of topological materials at BL28

相馬清吾^{1,2}、本間飛鳥³、北村未歩⁴、堀場弘司^{4,5}、川上竜平³、渡辺夏芽³、
中山耕輔³、菅原克明^{2,3}、高橋 隆^{1,2,3}、組頭広志^{5,6}、佐藤宇史^{1,2,3}
1 東北大 CSRN、2 東北大 WPI-AIMR、3 東北大院理、4 高工研物構研、
5 量研機構、6 東北大多元研

現在、世界各国の高輝度放射光施設における高分解能 ARPES エンドステーションにおいて、低エミッタンス光源などを用いた測定スポットの微小化が精力的に進められている。その適用例として、種々のトポロジカル物質においてエッジやヒンジに発現する擾乱に強い電子状態の解明が大きく注目されており、そのような試料微小空間のバンド構造の可視化を実現するために世界中で装置開発が行われている。この状況下において、我々は国内放射光の ARPES 研究をさらに高度化すべく、BL28A において真空紫外領域用の KB ミラーを建設した。これを DA30 アナライザーの直前に敷設して調整を行った結果、測定焦点上で $15 \mu\text{m}$ (H) \times $20 \mu\text{m}$ (V) の微小スポットを得ることに成功した。さらに、この微小スポットを用いて試料の電子状態を高い空間精度で測定するには、高精度位置情報とその制御が必要であることから、我々は 5 軸試料マニピュレーターにエンコーダーを設置し、直交する x , y , z 軸の振動状態を評価した。その結果、振幅が 50 nm 以下の低周波振動がマニピュレーターに流入していることを見出し、これがスポットサイズに比べ遥かに小さい値であることから、マイクロ ARPES 実験の遂行に実際的な支障はないと判断した。我々はさらに、アナライザーとマニピュレーターの同期制御プログラムを作成し、試料から射出した光電子の空間分布を測定することに成功した。図 1 に、典型的なトポロジカル絶縁体である Bi_2Se_3 の Bi $5d$ 準位の光電子スペクトル強度を空間スキャンした結果を光学写真と共に示す。図から明らかなように、試料の形状や段差、劈開面の光沢度などが、光電子強度に如実に反映されていることが分かる。発表では、試料マニピュレーターや周辺装置開発についての詳細と、実際のトポロジカル物質についての測定例について報告を行う。

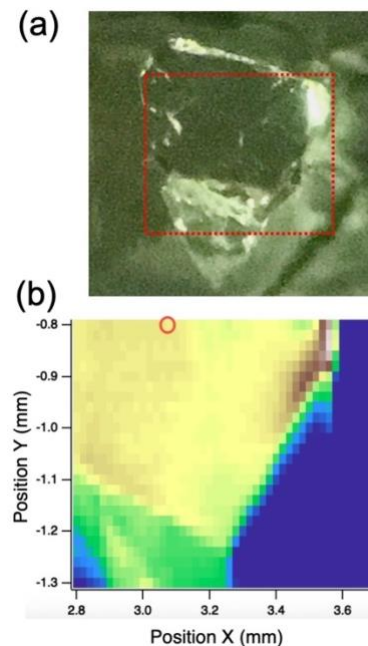


図 1: Bi_2Se_3 の (a) 光学顕微鏡写真と (b) ARPES 強度の空間マップ

触媒活性化過程における Rh/Re モデル触媒のその場測定 In situ investigation of a Rh/Re model catalyst during activation process

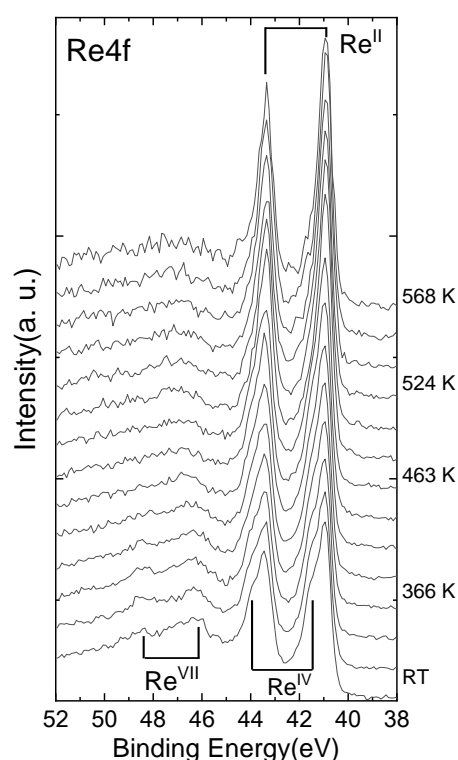
河井淳平¹、豊島遼¹、小澤広聖¹、間瀬一彦²、中山哲³、田村正純⁴、
中川善直⁵、富重圭一⁵、近藤寛¹

1 慶大、2 KEK 物構研、3 東大、4 大阪市大、5 東北大

バイオディーゼル燃料の経済性向上のため、生産時に副生するグリセロールの資源化が求められている。例えば、グリセロールを水素化分解して得られる1, 3-プロパンジオールは強度に優れた高機能繊維の原料となる。近年、グリセロール水素化分解に対してロジウム上にレニウムなどの卑金属元素の酸化物を担持した触媒(ex. Rh-ReO_x/C)が高い活性を示すことが報告された[1]。この触媒は空气中で自然酸化され高酸化状態にあるため、反応直前に水素還元処理によって活性化する必要がある。先行研究より、水素還元処理後の各元素の平均価数は判明しているが、その価数分布や価数の変化は明らかでない。より高性能な触媒開発に向けて、活性化過程における構成元素の価数変化の詳細説明が求められている。特に、ロジウム上に担持する卑金属の種類が触媒性能を左右するため、卑金属元素の状態説明が重要である。

本研究では、Rh-ReO_x/C 触媒の Re に注目し、表面状態を模擬したモデル触媒について、準大気圧 X 線光電子分光(AP-XPS)を用いた水素還元過程のその場測定を実施した。モデル触媒は Rh(111)単結晶表面に Re をスパッタリング蒸着して作製した。

図に水素還元過程における Re の価数変化を示す。47 eV 付近には基板由来の Rh4pの幅広いピークが存在する。Re の 7 価などの高価数成分は 2 価まで還元されるが、573 K まで加熱しても 2 価から 0 価の金属状態への還元は進行しないことが判明した。参考として空気酸化した Re 箔を同様に還元すると、2 価の還元の進行がみられた。以上より、触媒上の Re は Rh との直接結合によって、電子的または構造的な変調を受けて、単体の Re とは異なる還元特性を有していると考えられる。



図：水素還元過程での
Re4f スペクトル変化

[1] Tomishige, K. et al. ChemCatChem 2010, 2, 547-555.

大気圧極端軟X線転換電子収量XAFS測定システムの開発 The Development of Ultrasoft X-ray Conversion Electron Yield Ambient Pressure XAFS System

清水啓史¹, 伊勢川和久¹, 市川理世¹, 豊島遼¹, 武安光太郎², 中村潤児²,
間瀬一彦³, 近藤寛¹

1 慶大理工, 2 筑波大数理物質, 3 KEK-放射光

X線吸収微細構造(XAFS)法は測定環境の制約が少ない化学分析手法であり, 様々な分野で活用されている. 中でも転換電子収量(CEY)法は表面敏感な測定手法である. CEY法では, He中に置いた試料へのX線照射で生じるオージェ電子がHeガスを電離することで発生した二次電子を捕集する. しかし, 軽元素の測定に用いられる極端軟X線領域では環境中のガスによる減衰が著く, 大気圧で動作する軽元素触媒の表面分析例は限られている. 本研究では極端軟X線を使用し, 大気圧ガス存在下で触媒表面のその場分析が可能なCEY XAFS測定セルの開発を目的とした.

今回開発した測定セルは2枚のフランジ(ICF70規格)で構成されており, 上流側のフランジに取り付けたX線窓(200 nm厚, Si₃N₄)で試料室(大気圧)と真空領域を仕切っている(図1). 下流側のフランジにはアクリル製の試料ステージを取り付けた. Au蒸着した集電電極をX線窓と試料の間に取り付け, 電極との距離が約1 mmになるように試料位置を調整した. 集電電極を外部の可変バイアス電圧源及びピコアンメータに接続し, 二次電子を捕集, 計測する.

開発したセルを用いて, 0.1 MPa He中でステンレスのFe-L端XAFS測定を行った.(図2). 真空中で試料電流を測定した場合(a)と比べ, バイアス電圧が負の場合(b, He⁺イオンを捕集)ではFe²⁺の酸化が, 正の場合(c, 電子を捕集)ではFe³⁺の還元が観測された. 電子及びHe⁺が電荷キャリアとなり, 電気化学的な酸化/還元が起きた可能性がある.

今後は酸化/還元の原因を特定し, 試料への影響を抑える方法を検討する. また, 非Pt系燃料電池触媒として注目される窒素ドーピンググラフェンのオペランド計測を目指し, 検出感度向上のための装置改良を行う.

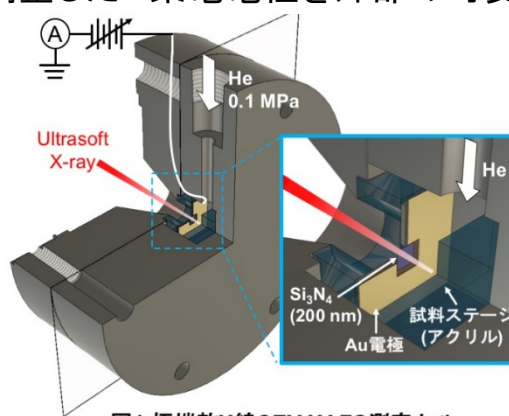


図1 極端軟X線CEY XAFS測定セル

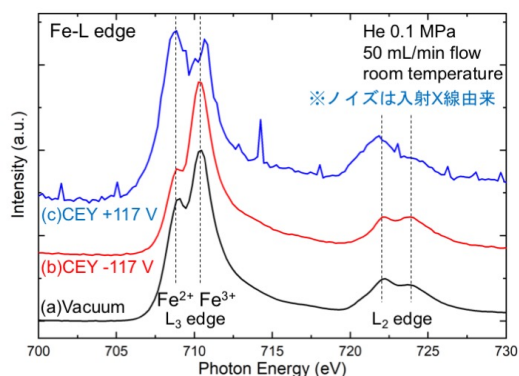


図2 ステンレスFe-L端XAFSスペクトル

Ir/Re モデル触媒の活性化処理過程におけるその場観測 In situ investigation of Ir/Re model catalyst during activation process

小澤広聖¹、豊島遼¹、河井淳平¹、間瀬一彦²、中山哲³、田村正純⁴、
中川善直⁵、富重圭一⁵、近藤寛¹

1 慶大理工、2 KEK 物構研、3 東大工、4 大阪市大、5 東北大工

バイオマスを利用したバイオディーゼル生産では副生物として多量のグリセロールが得られる。近年、グリセロールを高機能繊維材料の1,3-プロパンジオールへ水素化分解する際に Ir と Re を組み合わせた触媒(以下、Ir/Re 触媒)が有効と報告された[1]。この触媒は調製直後に高酸化状態にあるため、触媒として機能させるには水素雰囲気下での昇温による活性化処理が必要である。先行研究から、活性化処理後には Ir は金属状態となり、一方で Re は酸化状態を維持すると推定されている。しかし、触媒性能の更なる向上には、各構成元素の化学状態と特性をより詳細に解明する必要がある。

本研究では、活性化処理における Re の化学状態と特性の解明に焦点を当てた。はじめに、清浄な Ir(111)上に Re を 1 原子層以下で蒸着した後、大気酸化させて Ir/Re モデル触媒を作製した。次に、実触媒の活性化処理を模擬して、モデル触媒を H₂ 0.2 Torr 存在下で室温から還元温度(570 K)まで昇温した後に反応温度(370 K)まで降温した。活性化処理の過程を準大気圧 X 線光電子分光法(AP-XPS)でその場測定した。

図に活性化処理前の超高真空下室温と H₂ 0.2 Torr 雰囲気下反応温度(370 K)における Re 4f XPS スペクトルを示す。活性化処理により、Re(VII)と Re(IV)のほとんどが Re(II)まで還元された。一方で、比較用に空気酸化した Re 箔を同様に昇温処理すると Re(II)からの還元が確認できた。以上より、Ir/Re 触媒中の Re は Ir との直接結合の影響で、単体の Re とは還元傾向が異なると考えられる。当日は、O 1s から見た Re の化学状態についても説明する。

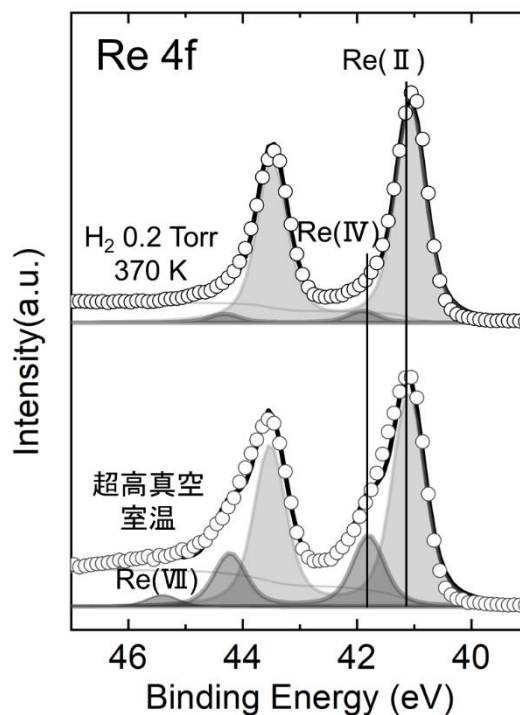


図 Ir/Re モデル触媒の Re 4f XPS スペクトル