

NanospecFY2022mini

顕微ナノ材料科学研究会 放射光表面科学研究部会 プローブ顕微鏡研究部会
合同ミニカンファレンス

要旨集

2023 年 3 月 7 日

オンライン開催

講演リスト一覧

基調講演・招待講演

講演	氏名	所属	タイトル
基調講演	癸生川 陽子	横浜国立大学	太陽系小天体における化学進化：生命起源への第一歩
招待講演 1	杉本 宜昭	東京大学	超高真空原子間力顕微鏡を用いた局所構造解析
招待講演 2	熊谷 崇	分子科学研究所	Atomic-Scale Optical Spectroscopy at Surfaces
招待講演 3	國府田 由紀	マツダ株式会社	放射光光電子分光を用いた触媒反応メカニズムの解明—CN と省資源の両立を目指して—
招待講演 4	鳥屋尾 隆	北海道大学	機械学習を用いた CO ₂ 水素化触媒の開発と In situ/Operando 実験による作用機構調査
招待講演 5	入沢 寿史	産業技術総合研究所	2次元半導体材料の CVD 成長と LSI デバイス応用へ向けた研究開発
招待講演 6	出口 茂	海洋研究開発機構	深海インスパイアード化学：深海極限環境に発想を得たソフトマテリアル

ポスター講演

*印はポスター賞応募

ポスターセッション A 13:00 ～ 13:40

番号	氏名	所属	タイトル
P-A1*	村野 由羽	慶應義塾大学	その場測定と DFT 計算を組み合わせた Rh(111) 表面における CO ₂ の解離プロセス研究
P-A2*	眞鍋 龍ノ介	慶應義塾大学	In-situ 表面増強ラマン分光による CO ₂ 光還元プロトンドナーの観測
P-A3*	清野 隆介	東京理科大学	SnO/a-IGZO トンネル FET 接合界面の電子状態評価
P-A4*	廣森 慧太	広島大学	顕微分光測定によるアナターゼ／ルチル界面の光触媒活性の研究

ポスターセッション B 13:40 ～ 14:20

番号	氏名	所属	タイトル
P-B1	山神 光平	JASRI	SPring-8 BL25SU マイクロ集光軟 X 線角度分解 光電子分光
P-B2*	藤丸 朋泰	大分工業高 等専門学校	バナジウムを透過する水素原子の水素顕微鏡に よる可視化
P-B3	大西 桂子	NIMS	ヘリウムイオン顕微鏡の像コントラストの検討
P-B4*	小野 裕太郎	筑波大学	窒素含有ペンタセン単分子膜における分子間水 素結合の影響

ポスターセッション C 14:20 ～ 15:00

番号	氏名	所属	タイトル
P-C1*	宮城 望	山口大学	コバルト水分解触媒における吸着リン酸イオン のオペランド観測
P-C2*	山寄 真瑚	山口大学	炭酸緩衝液中で機能する Ni・Co 触媒の開発と 触媒活性の解明
P-C3*	小中 玲弥	山口大学	n 型 Si 光電極上から Pt 助触媒への励起キャリ ア移動の in-situ SEIRAS 観測
P-C4*	友宗 真大	山口大学	深海底鉱物資源であるマンガン団塊を利用した 水分解触媒の開発と X 線分光法による触媒機 能の解明
P-C5*	杉永 滝	山口大学	使用済み「使い捨てカイロ」を利用した水分解 電極触媒の開発と X 線吸収分光法による触媒 機能の解明

太陽系小天体における化学進化：生命起源への第一歩

横浜国立大学 癸生川陽子

炭素質隕石からアミノ酸を始め多様な有機物が発見されて以来、地球外物質により原始地球に生命の原材料となる有機物がもたらされた可能性が検討されてきた。我々の太陽系は宇宙の分子雲のガスや塵が集まって形成され、その過程の様々な段階で有機物が形成されることが実験や観測から知られている。炭素質隕石の母天体である小惑星は、氷を含む塵から形成され、太陽系の形成初期に豊富に存在した ^{26}Al などの放射性核種の崩壊熱で暖まることにより、氷が溶けて液体の水が生じたことが知られている。これらの証拠として、隕石に含まれている含水鉱物や炭酸塩鉱物などの存在がある。また、放射光を用いた走査型透過 X 線顕微鏡を用いて、水的作用により形成されたと考えられる脈状の有機物も見つかっている¹⁾。このような水環境では、様々な化学反応が起こったことが期待される。我々は、このような水環境を模擬した実験を行い、隕石に含まれているような有機物が形成されることを示してきた^{2,3)}。また、放射性核種から放出されるガンマ線が、アミノ酸の形成を促進することがわかった⁴⁾。本講演では、このような太陽系に存在する小天体の内部における有機物形成について、実験や隕石分析の成果を紹介する。

参考文献

- 1) Y. Kebukawa, et al. Primordial organic matter in the xenolithic clast in the Zag H chondrite: Possible relation to D/P asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 271, 61-77 (2020)
- 2) Y. Kebukawa, et al. Exploring the potential formation of organic solids in chondrites and comets through polymerization of interstellar formaldehyde. *The Astrophysical Journal*, 771, 19 (2013)
- 3) Y. Kebukawa, et al. One-pot synthesis of amino acid precursors with insoluble organic matter in planetesimals with aqueous activity. *Science Advances*, 3, e1602093 (2017)
- 4) Y. Kebukawa, et al. Gamma-ray-induced amino acid formation in aqueous small bodies in the early solar system. *ACS Central Science*, 8, 1664-1671 (2022)

超高真空原子間力顕微鏡を用いた局所構造解析

東京大学 杉本宜昭

原子間力顕微鏡 (AFM) は真空中から大気・液中まで様々な環境で物質表面の高分解能観察を行える便利なツールである。我々は超高真空環境の AFM を用いて、個々の原子分子の観察、単一原子の化学分析、原子操作の研究を行ってきた¹⁾。本講演では、AFM の高い空間分解能を活かした局所構造解析について説明する。AFM の探針に働く斥力を計測することによって、化学合成された有機分子や炭素質隕石に含まれる有機分子の形を可視化する研究を紹介する。また、弱い斥力を利用することによって、酸素分子が基板に物理吸着した単層膜なども非破壊に構造解析できる例を紹介する。斥力による観察では、原子レベルで平らな試料でないと局所構造解析が難しい。そこで、AFM の探針に働く引力を計測することによって、凹凸がある試料の高分解能観察が行える場合があることを説明する。最後に、現状の AFM による局所構造解析の問題点について述べ、新しく開発する予定のレーザー干渉方式の低温 AFM について紹介する。

参考文献

- 1) 表面と真空 ‘超高真空 AFM の動向と展望’ Vol. 65, p. 59-65, 2022

Atomic-Scale Optical Spectroscopy at Surfaces

Institute for Molecular Science, Takashi Kumagai

Optical spectroscopy is a powerful tool for chemical analysis, providing a wealth of information on structure, dynamics, and electronic properties. However, the diffraction limit of light does not allow resolve nanoscale structures. This physical limitation can be overcome by the use of near-field optics. In particular, localized surface plasmon resonance of metal nanostructures yields strong confinement and enhancement of electromagnetic fields, enabling ultrasensitive optical spectroscopy. Surface- and tip-enhanced spectroscopy, benefiting from extreme confinement and enhancement of gap-mode plasmon, has demonstrated nanoscale and even single-molecule spectroscopy [1-3], which will be a promising approach to study surface chemistry such as electrochemistry [4] and heterogeneous catalysis [5]. More recently, tip-enhanced spectroscopy in plasmonic junctions showed optical spectroscopy with sub-molecular resolution [6-9]. This emerging technique will allow for investigation of light-matter interaction at atomic scales [10]. I will discuss our recent development toward atomic-scale optical spectroscopy by a combination of quantum plasmonics with low-temperature scanning tunneling microscopy [11-22].

References

[1] Chem. Rev. **117**, 7583 (2017). [2] Chem. Rev. **117**, 6447 (2017). [3] Chem. Soc. Rev. **46**, 4020 (2017). [4] Acc. Chem. Res. **49**, 2023 (2016). [5] J. Phys. Chem. Lett. **7**, 1570 (2016). [6] Nature **568**, 78 (2019). [7] Natl. Sci. Rev. **6**, 1169 (2019). [8] Nat. Photo. **14**, 693 (2020). [9] Science **373**, 95 (2021). [10] Nat. Rev. Phys. **3**, 441 (2021). [11] Phys. Rev. Lett. **128**, 206803 (2022). [12] Nano Lett. **22**, 2170 (2022). [13] ACS Photonics **8**, 2610 (2021). [14] Nano Lett. **21**, 4057 (2021). [15] Nano Lett. **20**, 5879 (2020). [16] Nano Lett. **19**, 5725 (2019). [17] Nano Lett. **19**, 3597 (2019). [18] Nano Lett. **21**, 4057 (2021). [19] Nano Lett. **22**, 2170 (2022). [20] Phys. Rev. Lett. **128**, 206803 (2022). [21] ACS Nano **16**, 16443 (2022). [22] Sci. Adv. **8**, eabq5682 (2022).

放射光光電子分光を用いた触媒反応メカニズムの解明

—CN と省資源の両立を目指して—

マツダ株式会社 技術研究所 國府田由紀

マツダでは、地球温暖化抑制のため、電動化や省エネ/再エネ/カーボンニュートラル(CN)燃料の採用などマルチソリューションで取り組みを進めている。自動車排出ガス規制も世界的に年々厳しくなっており、排ガス浄化用触媒の高性能化や制御により、特に始動直後や加速・減速を伴う過渡的な運転領域でのエミッション低減が重要となる。一方、排ガス浄化用触媒の活性種として使用される貴金属の省資源の観点から、最小量で最大限の機能発現が求められ、そのためには、ガス成分の反応場である貴金属最表面の電子状態を精密に制御し、反応ガスの吸着・反応・脱離を促進する必要がある。

そのような材料を効率的に開発し地球環境に配慮したクルマづくりを早期実現するためには、求められる機能を材料のメカニズムに基づいたモデルによって創出する「材料モデルベースリサーチ(MBR)」で進めることが必要であり、その精度は、いかにリアルな条件下における材料の挙動を正確にとらえるか(‘その場分析’)、が重要な要因の1つである。

本発表では、触媒のNO_x浄化反応を題材に、自動車排ガスを模擬したガスを流通しながら貴金属最表面電子状態と表面上の反応ガス種の挙動を放射光光電子分光で分析した結果およびモデル計算結果による反応メカニズム解明について などを発表する。

機械学習を用いた CO₂ 水素化触媒の開発と *in situ/operando* 実験による作用機構調査

北海道大学 鳥屋尾 隆

“最適化研究”においては、機械学習 (Machine Learning; ML) を中心とした人工知能 (Artificial intelligence; AI) 技術は圧倒的な力を発揮し、化学・材料分野においてもすでに成功例が出始めている。一方、真に革新的な材料・触媒の開発は未だ達成されていない。¹ 革新的な材料・触媒の発見は今までのデータ中に無い、もしくは極めて少ない元素の活用等から生まれるものであるが、従来型の AI 技術ではデータの中に含まれていない情報は提案できないためである。つまり、AI が提案する触媒候補元素は既出のものとなり (内挿的提案)、未探索の元素を提案 (外挿的提案) することはない。

我々のグループでは、この外挿的提案を実現することを目的とした ML モデルを開発した。^{2,3} 本手法では、触媒構成元素そのものを学習に使うのではなく、その特徴量 (原子半径、電気陰性度、イオン化エネルギー等) と構成比の積を予測記述子 (Elemental Descriptor) として利用する。Elemental Descriptor から触媒組成を復元するアルゴリズムと合わせることで、元々のデータセットに含まれている元素に縛られることなく有望な触媒候補元素を提案することが可能である。本発表では、この ML 手法を活用し、CO₂ 水素化反応の 1 つである逆水性ガスシフト (RWGS: Reverse Water Gas Shift) 反応に有効な多元素含有触媒を開発した事例を紹介する。⁴

参考文献

- (1) T. Toyao, et al., *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2260–2297.
- (2) S. Mine, et al., *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3636–3655.
- (3) S. Mine, et al., *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 269–273.
- (4) G. Wang, et al., *ChemRxiv* **2022**, 10.26434/chemrxiv-2022-695rj.

2 次元半導体材料の CVD 成長と LSI デバイス応用へ向けた研究開発

産業技術総合研究所 入沢 寿史

LSI 集積回路は過去 40 年以上に亘ってその構成要素である CMOS の微細化により集積度が向上され、同時に高速化・低消費電力化が実現されてきた。CMOS の母材としては依然として現在も Si が使用されているが、更なる微細化に伴う漏れ電流の増大等の問題を解決するためには、いよいよ新チャネル材料の導入が必須であるとの認識が広がっている。その中で期待されているのが二次元層状物質である遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC: Transition Metal Dichalcogenide) である。TMDC の代表格である MoS₂ や WS₂ は半導体であり、1 nm 以下の膜厚でも高移動度が維持されることから、究極的な微細化に適した材料として注目され、Intel や TSMC といった半導体巨大企業も参入し、現在世界的に大変活発な研究開発が行われている。

本講演では、TMDC の LSI 応用への鍵となる CVD による TMDC の成膜技術^{1,2)}と、ゲート絶縁膜形成³⁾や低抵抗コンタクト形成⁴⁾といったデバイス化技術に関する最近の我々の研究を紹介する。具体的には、成膜技術では工業適用性に優れたガスソース CVD 技術、ゲート絶縁膜形成では原子層堆積法による高誘電率絶縁膜形成技術、低抵抗コンタクト形成では、新規に開発した層状物質コンタクト材料に関する研究内容について紹介する。

参考文献

- 1) M. Okada et al., *Sci. Rep.*, **9**, 17678, (2019),
- 2) M. Okada et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, SBBH09 (2021).
- 3) W. H. Chang et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, SBBH03 (2021).
- 4) W. H. Chang et al., *Adv. Electron. Mater.*, 2201091 (2023).

深海インスパイアード化学：深海極限環境に発想を得たソフトマテリアル

海洋研究開発機構（JAMSTEC）

出口 茂

地球表面の約 70%を占める海洋の平均深度は 3,688 メートルであり、うち 200 メートル以深を深海と呼ぶ。深海は海洋表層や陸上とは大きく異なる極限世界である。水深 10 メートルごとに水圧は 1 気圧ずつ上昇するため、世界最深部（マリアナ海溝チャレンジャー海淵、水深 11,000 メートル）での水圧は 1,100 気圧に達する。200 メートル以深には太陽光が到達しないため、深海は常に暗黒の世界である。太陽光で熱せられることのない深海水の温度は低く、1,000 メートル以深では常に 5℃以下に保たれているが、例外的に熱水噴出孔と呼ばれる深海の温泉では、水の臨界点（ $T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 22.1 \text{ MPa}$ ）を超えた高温・高圧の水が噴き出し

ている。

「深海インスパイアード化学」は、深海の極限環境に特異的な物理化学プロセスや深海生物が極限環境を生き抜くために獲得した固有の生化学メカニズムに発想を得て、ヒトの叡智を加えることによって新たな化学を生み出すことを目指した取り組みである¹⁾。その成果を活用することで水産資源、エネルギー資源といった「モノ」の利用のみに立脚した従来の海洋利用を超えた、「知」の利用に立脚した真に持続可能な海洋利用の実現が期待される。本講演では「高圧」を利用した高分子のケミカルリサイクル、および「高温・高圧」の水の特異な物性を利用した自己組織化プロセス²⁾に関する取り組みを紹介する。

参考文献

1) Deguchi, S., Degaki, H., Taniguchi, I. & Koga, T., *Langmuir*, submitted.

2) Deguchi, S. & Ifuku, N. Bottom-up formation of dodecane-in-water nanoemulsions from hydrothermal homogeneous solutions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 6409–6412 (2013).

P-A1*

その場測定と DFT 計算を組み合わせた Rh(111) 表面における CO₂ の解離プロセス研究

慶大院理工¹ 〇村野由羽¹, 豊島遼¹, 近藤寛¹

二酸化炭素 (CO₂) の有効活用は現代社会の重要課題である。ロジウム (Rh) は CO₂ 還元反応 (CO₂RR) を介したメタン合成触媒として期待される [1]。その初期段階として、CO₂ 解離による CO 生成が報告されている [2]。本研究では、Rh 触媒上で CO₂ が時間経過とともに解離していくプロセスの解明を目指し、CO₂ 解離反応条件 (CO₂ 圧 0.1 Torr, 室温) における Rh(111) モデル触媒表面の吸着構造の時間変化を、準大気圧 X 線光電子分光 (NAP-XPS) と偏光変調赤外反射吸収分光 (PM-IRRAS) を用いて観測した。また、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて、吸着状態の同定を試みた。

CO₂ 0.1 Torr 存在下の O 1s スペクトル (図 1 (a)) には、明瞭に 3 種類の吸着種ピークが存在する。O3(ads.) は原子状酸素のピーク位置と一致し、これは CO₂ が CO と O に解離吸着している証拠である。また、O2(ads.)/O1(ads.) 比率 (図 1 (b)) は時間とともに増加する傾向にあり、Rh(111) 表面の吸着構造が経時変化していることを示唆している。同じ条件で測定した PM-IRRAS スペクトルとともに、DFT 計算結果に基づき、具体的な吸着構造変化のプロセスを議論する。

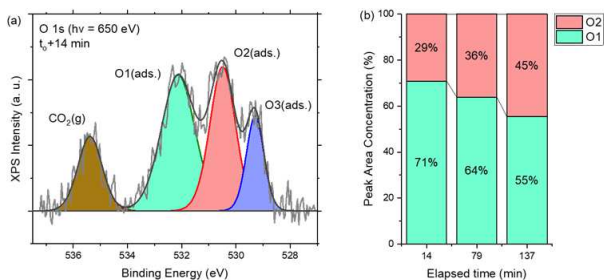


図 1. (a) CO₂ 0.1 Torr 存在下の O 1s XPS スペクトル, (b) その経時変化

[1] Solis-Garcia, A. et al. *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, 304, 120955. [2] Kim, J. et al. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 5649.

P-A2* *In-situ* 表面増強ラマン分光による CO₂ 光還元プロトンドナーの観測

慶大理工¹ 〇眞鍋龍ノ介¹, 豊島遼¹, 近藤寛¹

二酸化炭素 (CO₂) の資源化を目的として、光触媒を用いた電気化学的 CO₂ 還元が注目されている。中でも、p 型窒化ガリウム (p-GaN) に金ナノ粒子 (AuNPs) を担持させた Au/p-GaN 光触媒は、AuNPs のプラズモン共鳴により可視光を吸収するとともに、その特異な電子構造によって CO₂ 還元の高い活性を示す¹⁾。一方で、Au/p-GaN 触媒上での CO₂ 還元に必要なプロトンドナーの構造や化学状態は明らかでない。本研究では電気化学環境下における *in-situ* 表面増強ラマン分光 (*in-situ* SERS) により AuNPs 近傍に存在するプロトンドナーの直接観測を試みた。

Au/p-GaN 触媒の作製は、Joseph らの先行研究を参考にして p-GaN 基板に Au を真空蒸着した¹⁾。紫外可視吸収分光から、作製した Au/p-GaN 触媒は AuNPs のプラズモン共鳴により約 570 nm に吸収極大を持つことを確認した。*In-situ* SERS により、各電位における SERS スペクトルを観測した。ここでは、Au/p-GaN 触媒を作用極、Pt 線を対極、Ag/AgCl 電極を参照極とし、溶液は CO₂ 飽和炭酸水素ナトリウム 0.5 M とした。

-0.5 V から -1.0 V における SERS スペクトルにより、AuNPs 表面に吸着した炭酸水素イオン (HCO₃⁻) や炭酸イオン (CO₃²⁻) などの炭酸化学種の存在が確認された。また、HCO₃⁻ と CO₃²⁻ のピーク強度変化より、HCO₃⁻ と CO₃²⁻ の存在量が電位に依存して入れ替わることが明らかとなった。これは Au/p-GaN 触媒上での CO₂ 還元において、吸着した HCO₃⁻ が脱プロトン化し、プロトンドナーとして作用した²⁾ 後に、CO₃²⁻ へと変化するためであると考えられる (CO₂⁻ + HCO₃⁻ → HCOO + CO₃²⁻)。

参考文献

- 1) Joseph, S.; et al. *Nano Lett.* **2018**, 18, 2545-2550.
- 2) Chen, Y.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19969-19972.

P-A3*

SnO/a-IGZO トンネル FET 接合界面の電子状態評価

東京理科大学¹, 産業技術総合研究所², 高エネルギー加速器研究機構³
 ○清野隆介¹, 簗原誠人², 相浦義弘², 小澤健一³, 間瀬一彦³, 西尾圭史¹

酸化物電界効果トランジスタ (FET) の高性能化に向けて、従来型 FET を凌駕する電圧応答性能を有するトンネル FET 技術が着目されている[1]。本研究では、酸化物トンネル FET として期待される SnO/アモルファス In-Ga-Zn-O (a-IGZO) から構成される pn ヘテロ接合に着目し、光電子分光測定 (PES) からバンドダイアグラムを決定する事を目的とする。バンドダイアグラム決定に必要な仕事関数 (Φ) およびイオン化ポテンシャル (I_p) は、光電子スペクトルの低エネルギーカットオフから決定した。作製した試料は真空ベッセル (10^{-8} Pa 以下) を用いて、BL-13B エンドステーションに設置された光電子分光装置に搬送して実験を行った。

図 1 に SnO, a-IGZO 薄膜の Φ と I_p から決定した SnO/a-IGZO ヘテロ接合のバンドダイアグラムを示す。得られた Φ および既知の物性値を用いて空乏層幅および内蔵電位を見積もったところ、SnO 側でより大きな内蔵電位、広い空乏層幅が形成されることが分かった。この結果は別途実施した内殻光電子スペクトルの角度依存性の傾向と対応する。以上の結果から SnO と a-IGZO の接合は、高いオン・オフ電流比と低電圧動作を実現するトンネル FET の開発に適した、タイプ II 型のヘテロ接合であることが明らかになった。

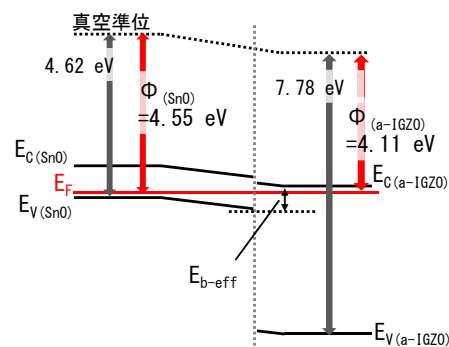


図 実験的に決定したバンドダイアグラム

参考文献

1) 高木信一, 応用物理 88, 6, 382-388 (2019).

P-A4*

顕微分光測定によるアナターゼ／ルチル界面の光触媒活性の研究

広島大先進理工¹, KEK 物構研 PF², 総研大³ ○廣森慧太¹, 中島伸夫¹, 下山絢女¹, 長谷川巧¹, 和田真一¹, 高橋修¹, 間瀬一彦^{2,3}, 小澤健一^{2,3}

二酸化チタン (TiO_2) の光触媒活性は、アナターゼ／ルチル界面で向上する[1]。アナターゼ／ルチル界面では、バンドベンディングが形成されることで光励起キャリアの分離が促進され、かつ再結合が抑制されることが活性向上の直接的要因として考えられている[2]。しかし、界面のバンドベンディングを直接観測し、光触媒活性と関連付ける研究はこれまでになかった。本研究では、 TiO_2 表面でアナターゼ／ルチル界面を作製し、電子構造と光触媒活性を明らかにすることを目的に本研究を行った。

アナターゼ／ルチル界面の電子構造と光触媒活性は、PF BL-13B において放射光マイクロビーム [$14 \mu\text{m}$ (垂直) $\times 90 \mu\text{m}$ (水平)] を用いた顕微分光測定で評価した。電子構造は、界面近傍を一次元スキャンしながら X 線光電子分光 (XPS) と X 線吸収分光 (XAS) を行うことで測定した。

図 1 は価電子帯スペクトルの測定結果である。価電子帯上端はアナターゼがルチルに対して約 0.4 eV 深いこと、バンドベンディングは界面を挟んで約 $100 \mu\text{m}$ の領域に及ぶことが明らかになった。光触媒活性は、酢酸を表面に吸着させ、紫外線 (3.31 eV) 照射に伴う C 1s ピークの減衰を測定することで評価した。その結果、界面で最も光触媒活性が高くなった。したがって、界面での光触媒活性向上の直接的な要因がバンドベンディングであると結論付けた。

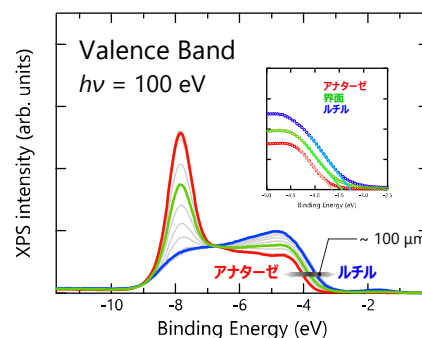


図 1 : 界面近傍の価電子帯スペクトル

参考文献

[1] T. Ohno *et al.*, Journal of Catalysis, **203**, 82 (2001).
 [2] D. O. Scanlon *et al.*, Nature Materials, **12**, 798 (2013).

角度分解光電子分光(ARPES)は固体物質の電子状態密度の運動量依存性、つまりバンド分散を直接観測することができる強力な手法である。SPring-8 BL25SU で稼働しているマイクロ集光軟 X 線角度分解光電子分光(μ -SXARPES)は楕円面と双曲面が合わさったウォルターミラーを用いて、 $<10 \times 10 \mu\text{m}^2$ サイズの軟 X 線を利用する^{1,2)}。これによって、劈開困難なバルク単結晶や原子層フレイクに存在する数十マイクロサイズの平坦な表面を高エネルギー分解能($E/\Delta E=5000$ -20000)のもとで顕微分光することができる。さらに、ウォルターミラーは色収差が小さいため、SXARPES の強みである三次元運動量分解 ARPES³⁾や 3d 遷移金属の $L_{2,3}$ 端、4f 希土類金属の $M_{4,5}$ 端共鳴 ARPES を行うことができる。本ポスターでは μ -SXARPES の現状について紹介し、整備を進めている自動測定器プログラムの現状について、報告する。

参考文献

- 1) Y. Senba, *et al.*, AIP Conf. Proc. **1741**, 030044 (2016).
- 2) T. Muro, *et al.*, J. Synchrotron Rad. **28**, 1631 (2021).
- 3) T. Kono, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **125**, 216403 (2020).

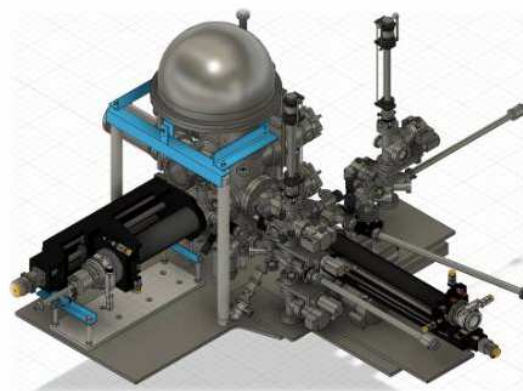


図: μ -SXARPES 装置の概観図

バナジウムを透過する水素原子の水素顕微鏡による可視化

大分工業高等専門学校¹, 物質材料研究機構², ○藤丸朋泰¹, 木本裕大¹, 佐藤翔一¹,
宮内直哉², 大西桂子², 舩分倫子², 板倉明子², 松本佳久¹

水素エネルギー社会の実現に向けて混合ガス状態の様々な水素源から純水素のみを取り出す水素分離膜が期待されており、パラジウム(Pd)合金に替わるバナジウム(V)水素分離膜の水素透過能の向上が求められている。本研究では分離膜の水素透過能向上に寄与する微細構造を明らかにすることを目的とした。まず、V を透過する水素(H)の可視化に適した温度を得るために、昇温脱離試験(TDA)を行った(Fig. 1)。Rolled(圧延)V の TDA ピークは約 360°C に現れ、ここでは分子状の水素が脱離するため、表面滞在水素の可視化はこれより低い温度で行うこととした。可視化には水素透過試験中に電子衝撃により金属表面から脱離する水素イオンを、リアルタイムで観察可能なオペランド水素顕微鏡を用いた¹⁾。試料は厚さ 0.5mm の圧延純 V を用い、温度 300°C で水素を約 100Pa を供給しながら SEM 像(Fig. 2(a))と水素イオン像(一枚あたり 1024×1024 画素, 150s/画像)を取得した(Fig. 2(b))。SEM 像と水素イオン像を比べると、歪が多く導入されたビッカース試圧痕位置では著しく水素が透過していた。また、SEM 像でコントラストの明るい結晶粒は相対的に他の結晶粒よりも水素透過量が大きかったことが分かった。本実験により、水素透過能の向上に有効な組織を得るための基本情報とその観察手法を確立した。

参考文献

- 1) 宮内直弥, 他 4 名: オペランド水素顕微鏡による水素分布の観測, 表面と真空, 62 (1), 2019, pp. 27-32.

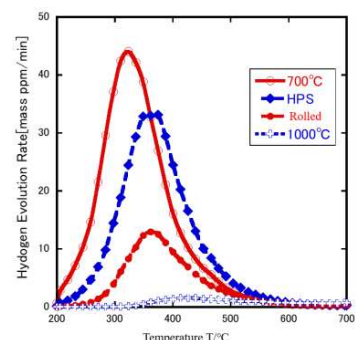


Fig. 1 昇温速度 6°C/min, Ar キャリア流量 40cc/min で得た、各種バナジウムの TDA 曲線。

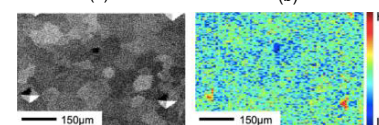


Fig. 2 バナジウム表面の観察像: (a) SEM 像, (b) 44 時間, 964 枚積算の水素イオン像。

P-B3 ヘリウムイオン顕微鏡の像コントラストの検討

物質・材料研究機構¹ ○大西桂子¹, 永野聖子¹, 藤田大介¹, 矢ヶ部太郎¹, 板倉明子¹

ヘリウムイオン顕微鏡(HIM)は走査電子顕微鏡(SEM)とよく似ているが、電子線の代わりにヘリウムイオンビームを用いる顕微鏡である。被写界深度が深い、作動距離を大きく取った時も高倍率像を得られる、低いイオン照射量で観察できる、等の利点を持ち、帯電しやすい試料のSEMに代替する表面形状評価装置として利用されている。また、通常の集束イオンビーム装置(FIB)よりもさらに微細なナノスケール加工に用いられている¹⁾。我々は様々な材料を同一条件で観察・比較し、HIM二次電子像、HIM後方散乱イオン像、SEM像のコントラストを評価した。材料によって像コントラストの経年変化の仕方が異なり、酸化等の表面状態の変化がHIMで高感度にとらえられたことが示唆された²⁾。入射ビーム(ヘリウムイオン、電子)と試料構成原子との相互作用の違い、ヘリウムイオンの侵入深さ、二次電子の脱出深さおよび後方散乱イオンの脱出深さの違い、試料表面の深さ方向の組成の変化などが、像コントラストのパラメータと考えられるが、詳細な関係式を構築するには至っていない。

我々のHIMは、2011年度から低炭素研究ネットワークとして、2012年度からは文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム微細構造解析プラットフォームとして外部ユーザーに提供され、天然繊維、セラミックス、有機膜などの微細構造、生物材料の内部構造などの研究に利用されてきた。この事業は2021年度で終了しており、利用報告書は閲覧することが可能である³⁾。現在、装置の故障修理のめどが立たないため後継事業への参加予定はないが、HIMの像コントラストの理解は、顕微鏡としてだけでなく表面物理の理解のために重要であり、他のHIMにより研究が継続されることを期待する。

参考文献

- 1) 大西桂子, 他: 顕微鏡 48, 154 (2013).
- 2) 大西桂子, 他: 表面と真空 64, 424 (2021)
- 3) <https://www.nims.go.jp/infrastructure/facilities/ARIM.html>

P-B4* 窒素含有ペンタセン単分子膜における分子間水素結合の影響

筑波大¹, 東京理科大² ○小野裕太郎¹, 鶴田諒平¹, 延山知弘¹, 佐々木正洋¹, 田所誠², 中山泰生², 山田洋一¹

5, 6, 13, 14-テトラアザペンタセン (TAP, 図1挿入図)は四つの窒素を持つ非対称型の窒素含有ペンタセンである。薄膜は電子輸送型のFET特性を示すことが確認されており¹, 数少ない新規n型材料として期待される。TAPは集合構造においてC-H...N水素結合を形成するとされるが¹, 詳細な薄膜構造は不明である。そこで我々はCu(111)上にTAP単分子膜を蒸着し、走査トンネル顕微鏡(STM)やX線光電子分光(XPS)で薄膜構造および電子状態を取得することで、薄膜におけるTAPの分子間および分子-基板間の相互作用を考察した。

STM像からTAP薄膜は隣接分子とランダムに0~3 Åずれた平行配向が支配的であることが示された(図1)。これはずれることでC-H...N水素結合を生じさせるものと考えられる。一部には反平行配向分子ペアも確認され、水素結合数を最大化したものと考えられる。そこでSTM像およびDFT計算により平行2分子(図2a, c)と反平行2分子ペア(図2b, d)を比較すると、反平行2分子ペアは分子が傾いて隣接し、基板との相互作用が弱い可能性が示唆された。吸着の不均一性は薄膜の電子状態に影響を及ぼしており、孤立分子系のDFT計算では見られないN1s軌道の分裂が薄膜のXPSにおいて確認された。以上より、TAP薄膜において、分子間のずれの不均一性や反平行分子ペアの発生を抑えることは、高効率な電荷移動の実現に重要であると考えられる。

参考文献

- 1) K. Isoda, et al., Chem. Lett., 41.9 (2012): 937-939.

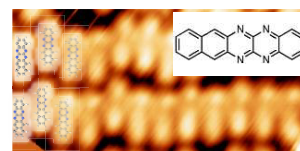


図1: TAP単分子膜のSTM像 (8.0 nm × 4.0 nm)。挿入図はTAPの構造式。

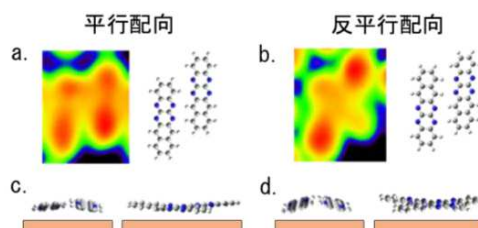


図2: 平行2分子および反平行2分子ペアの(a),(b)STM像と配向モデル, (c),(d)吸着モデル。

P-C1*

コバルト水分解触媒における吸着リン酸イオンのオペランド観測

山口大学工学部応用化学学科

○宮城望, 吉田真明

近年、再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造が注目されている。しかし、水の電気分解には酸素生成の過電圧が高く、全体の効率を制限しているという問題が存在する。そのため、酸素生成触媒の開発は重要な課題であり、世界的に研究が進められている。その様な中、リン酸溶液中で電析させたコバルト酸化物触媒が高い酸素生成活性を示すことが報告された¹。この報告以降、コバルト酸化物触媒の研究は盛んに行われており、当研究室でもコバルト触媒上の吸着アニオンが活性に寄与していることを明らかにしている²。そこで本研究では、コバルト酸化物の表面に吸着するリン酸について、電気化学測定やオペランド XAFS 測定により詳細に調べることを目的として実験を行った。電気化学活性試験では、硫酸コバルト触媒は硫酸カリウム溶液下で活性を示さないが、リン酸カリウム溶液に交換すると活性を示すことが分かった。次に、オペランド XAFS 測定を行うと、硫酸コバルト触媒の溶液を硫酸カリウム溶液からリン酸カリウム溶液へ交換した際に、Co のスペクトルが高酸化側にシフトすることが確認された。これは、リン酸イオンがコバルト酸化物表面に吸着することで、酸素生成に活性を示す 4 価の CoO₂ 構造を形成していることを示唆しており、この構造が水分解触媒反応の活性サイトとして機能することが明らかになった。

参考文献

- 1) D. G. Nocera et al., *Science*, 321, 1072, 2008.
- 2) M. Yoshida et al., *Chem. Lett.*, 45, 277, 2016.

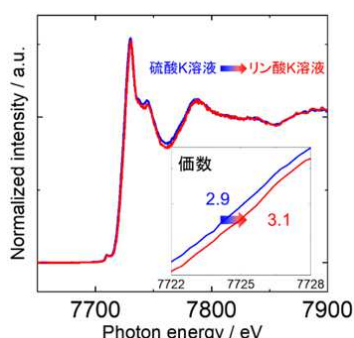


Fig. 1 オペランド Co-K 端 XAFS 測定

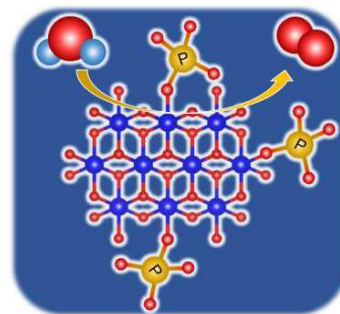


Fig. 2 水分解反応モデル

P-C2*

炭酸緩衝液中で機能する Ni・Co 触媒の開発と触媒活性の解明

山口大学 工学部 応用化学学科

○山崎 真瑚 吉田真明

近年、再生可能エネルギーを利用した水素製造システムが注目されている。しかし、水電解時に酸素生成極での過電圧が大きいため、高効率な酸素生成触媒の開発が進められている。その中で、炭酸溶液中で電析した炭酸 Ni や炭酸 Co は小さな過電圧で効率的に水分解可能な酸素生成触媒として機能することが報告されている¹。そこで本研究では、炭酸溶液中に Ni と Co を組み合わせて電析することで、より高効率な水分解触媒の開発を試み、XAFS 測定による触媒構造の解明を行った。活性試験の結果、炭酸 Ni・Co 触媒は、炭酸 Ni、炭酸 Co よりも高い水分解電流が観測された。また、Ni-K 端および Co-K 端 XAFS 測定を行うと、触媒内の Ni は γ -NiOOH 型構造を、Co は CoOOH 型構造を取ることが分かった。さらにオペランド C-K 端 XAFS 測定を行うと、電位が高くなることで触媒内の炭酸イオンの吸着が強くなっていることが示唆され、Ni(IV)や Co(IV)などの高酸化数金属が安定化することが示された。以上から、炭酸 Ni・Co 合金触媒が優れた水分解触媒として機能することが明らかになった。

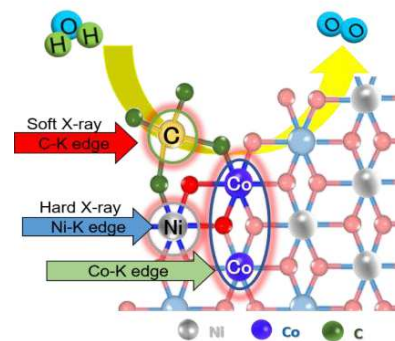


Fig.1 水分解反応モデル

参考文献 1) X.Sun et al., *Sustainable Energy Fuels*, 2017, 1, 1287

P-C3* **n 型 Si 光電極上から Pt 助触媒への励起キャリア移動の in-situ SEIRAS 観測**
 山口大学工学部応用化学学科 ○小中玲弥, 芦村秀, 吉田真明

近年、光電極を用いた水分解による水素製造法が注目を集めている。光電極は光を吸収することで励起キャリアを生み出し、励起キャリアが助触媒に移動することで水分解反応が進行する。しかし、光電極から助触媒への励起キャリア移動に関する知見はまだ十分に得られていない。そこで本研究では、n 型 Si 単結晶基板上の Pt 助触媒粒子に CO を吸着し、全反射型表面増強赤外分光 (ATR-SEIRAS^{[1][2]}) 法を用いて吸着 CO の伸縮振動を測定することで、n 型 Si 光電極から Pt 助触媒への励起キャリア移動を観測した。n-Si 光電極に 0.0 V を印加して測定を行うと、吸着 CO のピークトップが、光照射により 2060 cm⁻¹ から 2065 cm⁻¹ の高振動側にシフトした (図 1)。これから、n-Si 光電極内で光生成した励起正孔がバンドベンディングに沿って Pt 助触媒に移動し、Pt 助触媒の局所電位を高電位側に変化させたことが考えられ、この高電位シフトが水分解反応に寄与していることが分かった。

参考文献

- 1) G.Samjeske et al., J.Phys.Chem.C., 113, 10222, 2009.
- 2) M.Yoshida et., J.Am.Chem.Soc., 131, 13218, 2009

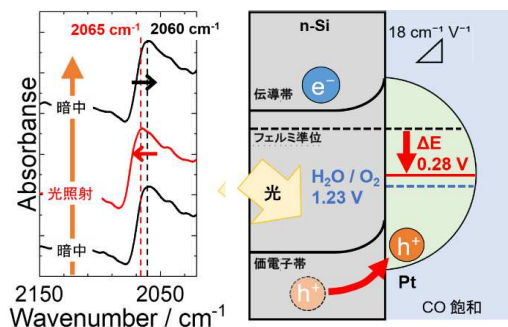


図 1. Pt 助触媒へのキャリア移動観測.

P-C4* **深海底鉱物資源であるマンガン団塊を利用した水分解触媒の開発と X 線分光法による触媒機能の解明**

山口大学工学部応用化学学科 ○友宗 真大, 吉田 真明

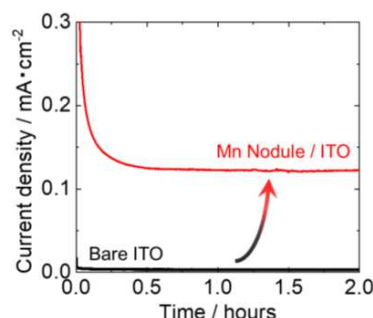


図 1 電気化学活性試験

近年、地球温暖化対策の一環として再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造が注目されている。しかし、酸素生成側の過電圧が大きいことが課題であり、その研究が世界中で進められている。当研究室では天然の Mn 鉱物を利用して安価で高活性な触媒の開発を行うなど、天然資源に着目して触媒開発を行ってきた¹。本研究では、深海底に存在する Mn 鉱物である Mn 団塊を利用した触媒開発を行い、その機能の解明を目的とした。

最初に、XRD と Mn-K 端 XAFS によって結晶構造解析を行うと、Mn 団塊はトドロカイト型の δ-MnO₂ 構造を取っていることが分かった。次に、電気化学測定による酸素生成電流の観測を行うと、Mn 団塊を塗布した電極は高い電流値を示し、ボールミル処理により触媒活性が向上した(図 1)。さらに、Mn-K 端 XAFS 測定により局所構造を調べたところ、ボールミル処理により Mn 団塊中の Mn の価数が 4 価から 3 価に変化していることが示唆された。

参考文献

- 1) A. Sakai, M. Yoshida et al., Chem. Lett. 51, 723 (2022).

**使用済み「使い捨てカイロ」を利用した
水分解電極触媒の開発と X 線吸収分光法による触媒機能の解明**
山口大学吉田研究室¹ ○杉永滝¹, 吉田真明¹,

脱炭素社会の実現に向け、水の電気分解によって得られる水素エネルギーの利用が検討されている。しかし水の電気分解において、酸素生成反応側の過電圧が高く、反応全体の律速となっているため、より高効率な水分解触媒の開発が求められている。水分解触媒には高活性な貴金属が用いられてきたが、近年では、安価で豊富に存在する遷移金属酸化物が注目されている。その中で、廃棄物の再利用という観点も含め、使用済み使い捨てカイロ内に含まれる酸化鉄に着目した。これを用いて水分解電極触媒を作製し、その活性評価を行いつつ、X 線吸収分光法による触媒機能の解明を目的として実験を行った。結果として、使用済み使い捨てカイロを利用した水分解電極触媒は触媒活性を示し (Figure 1)、含まれる酸化鉄は β -FeOOH であることが示された。そのため、 β -FeOOH が水分解反応の活性サイトとして機能することが分かり、使用済み使い捨てカイロを利用した水分解電極触媒の開発に成功した (Figure 2)。

[参考文献]

- 1) M. A. Sayeed et al.,
ChemElectroChem. 2019. 6. 14.
3667-3673
- 2) S. Tsunekawa et al., *Chem. Lett.*,
2022. 51. 1. 50-53

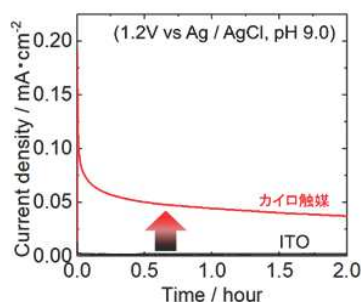


Figure 1. 電気化学測定

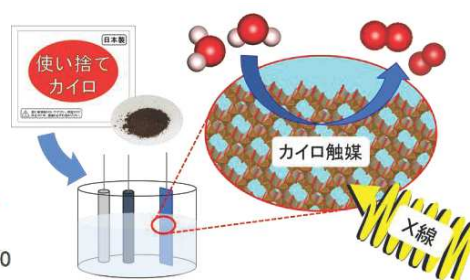


Figure 2. カイロ触媒の開発