

研究報告書

「相界面の動的構造観察のための波長分散型表面X線回折計の開発と応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 12 月

研究者: 白澤 徹郎

1. 研究のねらい

本研究では、表面X線回折測定を従来の計測法より 100 倍以上に高速化する計測法を確立するとともに、相界面におけるエネルギー変換/輸送や界面層形成や界面の劣化などに伴う相界面の動的な構造変化を、原子レベルで非破壊その場追跡して、エネルギーの高効率利用に資する知見を得ることをねらいとした。

触媒活性やイオン輸送特性が相界面の構造と密接に関係することが知られているように、相界面におけるエネルギー変換過程やエネルギー輸送過程を理解してエネルギーの飛躍的な高効率利用に繋げるためには、電気化学反応、物質輸送、界面層形成、界面劣化過程などの相界面現象に伴う相界面の構造変化を、適切な長さスケールと時間分解能でその場追跡することが重要である。しかし、固液界面や固相界面などの埋もれた界面構造を非破壊でその場追跡できる技術は非常に限られている。そこで本研究では、埋もれた相界面の原子配列構造や粗さやドメインサイズが非破壊で定量解析できる表面X線回折法を高速化する技術を開発し、燃料電池や蓄電池のモデル電極界面の動的構造変化の解析に応用して、エネルギー変換過程やエネルギー輸送過程の解明に役立てることを目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

表面X線回折法は結晶性の表面や界面の構造を解析する方法である。X線 CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱と呼ばれる、表面や界面に垂直なロッド状のX線散乱分布を測定し解析することで、表面や界面の原子配列構造やラフネスやファセット構造を決定することができる。埋もれた界面を最も高精度に非破壊で解析できる方法として用いられてきたが、極めて微弱な CTR 散乱の強度分布測定には長時間を要するため、主に静的な構造の解析に限定されていた。そこで本研究では、表面X線回折法を高速化して、相界面の動的な構造変化をリアルタイム観察することを目的とした。

高速化のために、図 1(a)に示すように、プリズムに相当する湾曲結晶を用いて放射光から波長分散した集束X線を作り出して試料に入射し、試料から散乱された CTR 散乱を位置敏感型 2 次元X線検出器で同時に測定する回折計を開発した。図 1(b)に示すように、従来の測定法では、単色化した放射光X線を用いて CTR 散乱プロファイルを 1 点ずつ測定するため測定時間が長大になり、2 次元X線検出器を用いる最新法でも解析に必要なデータセットを取得するのに数分以上を要する。これに対し本研究では、図 1(c)に示すように、多波長の入射により広範囲の CTR 散乱プロファイルを同時に取得することができる。この方法により、解析可能なデータセットの取得時間を 1 秒以下まで短縮化した。

本研究で開発した回折計を用いて、 TiO_2 表面における光誘起濡れ性変化の観察を行い、濡れ性変化と同じ時間スケールで原子レベルの表面構造変化が生じることを明らかにした。また、その場観察用の電気化学測定系を立ち上げ、メタノール電気分解における白金単結晶電極表面の構造変化の追跡を行い、一酸化炭素(CO)分子による白金表面被毒の観察とCOの酸化脱離過程の観察に成功した。現在、白金単結晶電極表面の酸化初期過程の観察と、全固体電池の充放電過程における正極表面のその場観察を進めている。

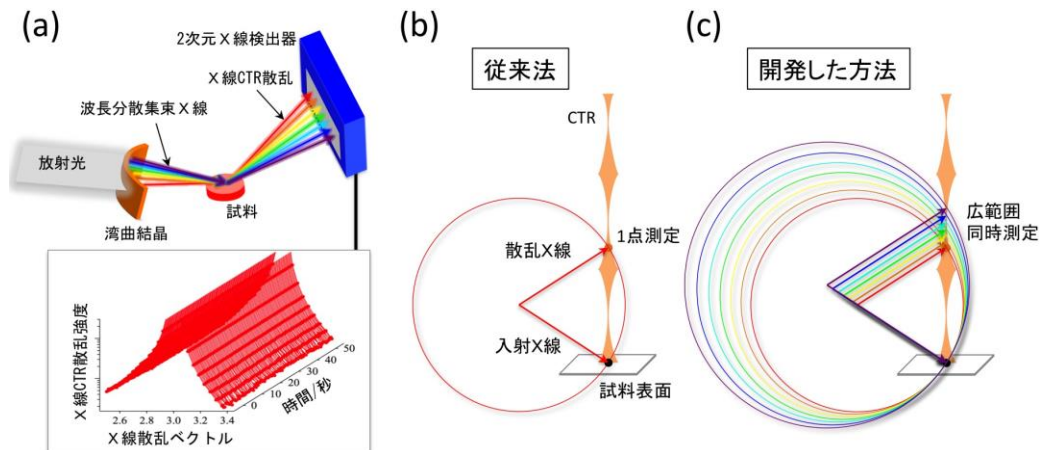


図 1: (a) 波長分散型表面X線回折法による時分割測定概念図。(b)従来の単色平行X線を用いた CTR 散乱測定。(c)波長分散型表面X線回折法による CTR の広範囲同時測定。

(2) 詳細

研究テーマA「波長分散型表面X線回折計の開発」

開発した波長分散型表面X線回折計を図 2 に示す。本回折計の根幹部分である湾曲結晶ポリクロメーターには厚さ0.1 mmのSi単結晶ウェハーを用いた。結晶表面に垂直な(111)面を分光回折面として用い、透過回折配置でX線分光した。Si単結晶ウェハーの湾曲は固定型ベンダーに結晶を挟み込むことで行った。波長分散X線の集光においては、色収差を考慮して、曲面に沿って曲率半径が連続的に変化する形状にベンダー曲面を設計し、横方向の半値全幅を0.1 mmまで集光することができた。これは検出器のピクセルサイズである0.172 mmより小さく、X線ビームの広がりによる散乱ベクトルの分解能低下を低減することができた。波長範囲は放射光の分光回折面に対する入射角 θ_0 により任意選択される。試料ゴニオと検出器ゴニオは回転テーブル上に設置され、回転テーブルを $2\theta_0$ 回転することで、X線ビームに正対できるようにした。試料ゴニオは3軸回転機構、検出器ゴニオは2軸回転機構を備え、広い逆空間範囲にアクセス可能である。入射放射光源にはテーパ型アンジュレーターを用いることで、平行なアンジュレーターにおける準単色ピークが無い、滑らかなスペクトルを得ることができた。また2枚の平板Rhコートミラーと1枚の湾曲Rhミラーを用いて、Si 333反射などの高次反射による高調波をカットするとともに鉛直方向の集光を行った。標準試料として測定したGaAs/AlAs超格子のCTR散乱プロファイルが、従来の単色X線を用いた方法で100倍以上の時間をかけて測定したものと一致することから、高速定量測定を確認した。

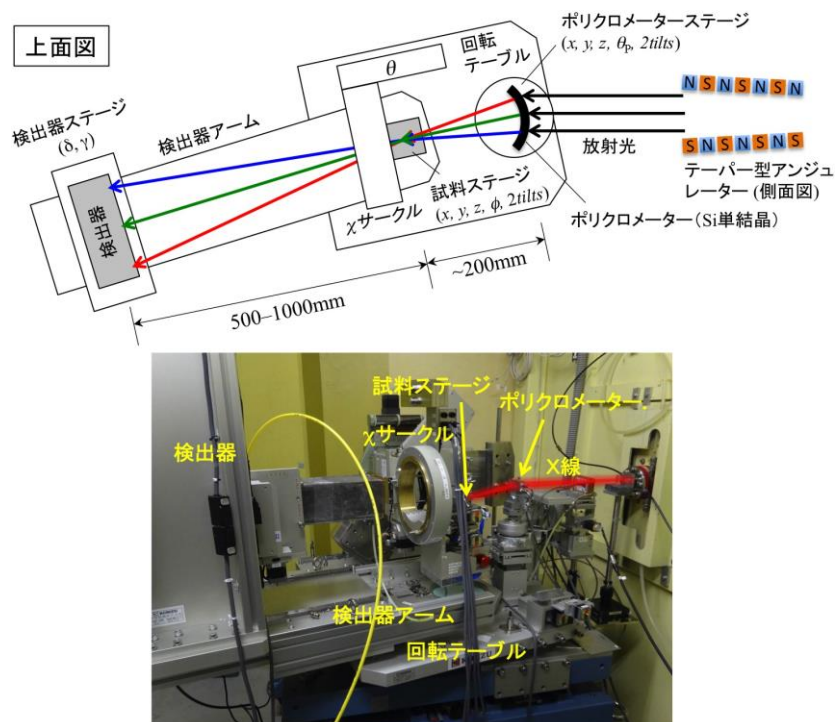


図 2: 本研究で開発した波長分散型表面X線回折計のレイアウト図(上)と写真(下)。

相界面の時分割測定の実証として、 TiO_2 表面における光誘起超親水化の観察を行った。この現象は防曇や冷却やセルフクリーニングなどのコーティングに応用されているが、メカニズムは未だに議論されている。大別すると2つのモデルが提案されており、1つは、光触媒反応により疎水性の吸着物が分解されて親水性表面が現れるというモデルであり、もう1つは、 TiO_2 表面構造そのものが変化して超親水するというモデルである。本研究では表面構造変化の有無を検証するために、湿潤雰囲気中で TiO_2 単結晶に紫外光を照射しながら CTR 散乱プロファイル測定を行った。この結果、100 秒程度の時間スケールで CTR 散乱プロファイルが変化することが分かった。構造変化における光強度のしきい値や変化時間は水の接触角変化と同等であり、親水化と直接関係する変化であることが示唆された。紫外線照射前後の詳細な構造解析の結果、表面 Ti 原子の直上に吸着した水分子から表面の橋かけ酸素への水素原子の移動により表面の OH 基密度が増加し、表面が超親水化するというモデルを提案するに至った(研究成果リスト(1)-1)。

研究テーマ B 「直接型メタノール燃料電池の白金電極表面構造変化の観察」

電気化学測定と CTR 散乱測定を同時に行うために、その場観察用の電気化学試料セルを作製して、単結晶白金モデル電極を用いて、メタノールの電気化学分解過程をその場追跡した。白金電極に印加した電位を走査しながら CTR 散乱プロファイルを測定した結果、時間分解能 1 秒で電位に依存した CTR 散乱プロファイルの変化が観測された。データ解析の結果、図 3 に示す白金電極の表面原子の位置変化が得られた。電極電位が 0 V のとき、白金電極表面はメタノール電気分解の中間生成物である CO 分子に覆われているため、触媒活性が著

しく低下しており電気分解に伴う電流はほとんど流れない(CO 被毒)。このとき、白金表面原子はCO との相互作用により高い位置に変位している。電極電位を正方向に走査すると、約 0.6 VにおいてCO分子の脱離を示す電極表面原子の位置変化が観察されるとともに、電極から流れ出す電流が著しく増加した。これは、CO分子の酸化脱離と同時に白金電極表面の触媒活性が向上し、メタノール電気分解が活発化したことを直接示している。また、電極電位を正方向に走査したときと負方向に走査したときで、異なる構造変化が観察された。この違いは、吸着したCO分子を脱離させるには余分な電気エネルギーが必要であり、CO分子の脱離がメタノール電気分解を律速することを示している。このような履歴を伴う構造変化が動的観察法によって初めて観察された。さらに、CO 被毒状態から CO が脱離する電位にステップ変化させた後の構造変化には 2 段階の変化が見られ(図 4)、CO 脱離初期においては、CO 分子は分子間斥力相互作用を緩和するために白金表面テラス上を拡散しながら、ステップ端などの活性サイトから徐々に脱離するというモデルが示唆された(研究成果リスト(1)–2)。

研究テーマ C「白金電極表面の初期酸化過程のその場観察」

白金表面は化学的に比較的安定とされているが、燃料電池の動作化においては酸化や溶出することが知られており、これら劣化機構の解明が求められている。本研究では、単結晶白金モデル電極を用いて、白金表面酸化の初期過程を原子レベルで解明することを目的とした。その場観察用電気化学セルを改良し、電解液をメニスカス状態で白金表面のみに接触させることで、白金表面の酸化電流のみを定量測定できるようにして、CTR 散乱プロファイルのその場観察を行った。白金電極の電位を約 1.1 V(vs RHE)以上にすると、表面吸着した酸素原子と白金表面原子の位置の入れ替り(place exchange)が生じることが提案されており、時分割測定した CTR 散乱プロファイルの解析からも、place exchange が確認された。現在のデータ解析においては、place exchange する白金表面の被覆率が約 0.4 原子層以上になると、還元電位に戻しても白金原子の位置が元にもどらずに、ラフネスが増加する傾向が見られている。今後、追試実験や走査トンネル顕微鏡による更なる検

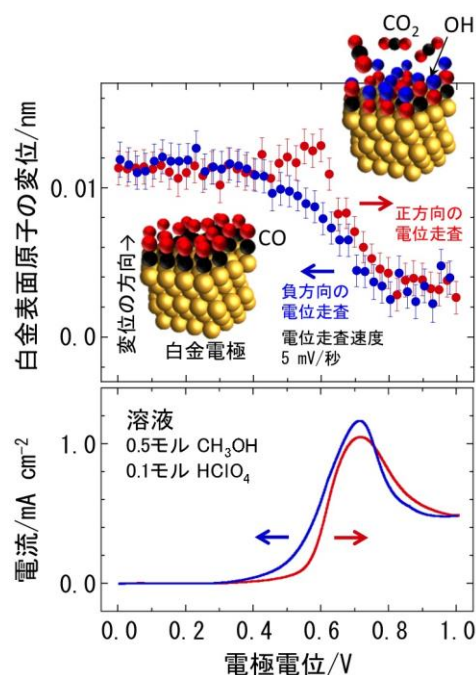


図 3: メタノール電気分解における白金電極表面の原子位置の変化(上)と同

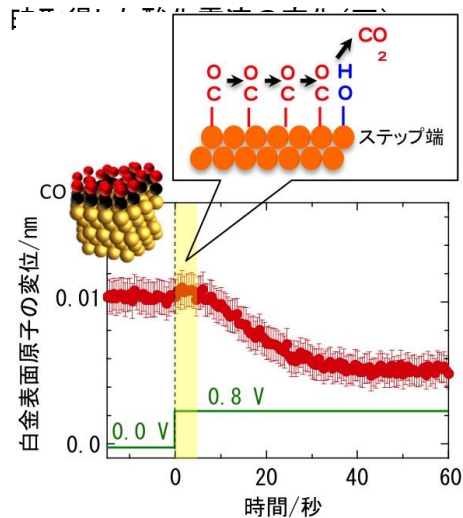


図 4: 電位ステップ変化後の CO 脱離による白金電極表面の原子位置の変化と表面のモデル図。

証を進めていく。

研究テーマ D「全固体リチウムイオン電池の充放電時における正極界面構造変化のオペランド観察」

次世代蓄電池として期待される全固体電池のオペランド観察を試みた。正極材料としてPLD法により良質な結晶性薄膜を作製できる、 LiCoO_2 と $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 結晶性薄膜を選定した。固体電解質としてそれぞれ Li_3PO_4 薄膜と LiPON 薄膜を堆積させ、負極に Li を用いて真空中での良好な充放電特性を確認した。静的な CTR 散乱の解析により、固体電解質を適切な条件で成長させた正極表面においては、清浄な原子配列構造が保持されていることを確認した。このような清浄な正極と電解質の界面をもつ試料では高速充放電が可能であったが、界面構造が乱れている試料では界面電気抵抗が著しく上昇することを見出し、界面構造と界面抵抗が相関するこの結果を、薄膜型全固体リチウムイオン電池の製造法に関する特許として出願した(研究成果リスト(2))。

一方、オペランド観察には真空中で成膜した固体電解質及び負極の大気汚染を防ぐために保護層を付けて大気中に取り出す必要があり、この試料構造の製作に難航している。保護層の成長の際に、固体電解質にエッチングが生じて負極と正極がショートする問題が生じており、この問題の解決に取り組んでいる。

3. 今後の展開

開発した方法により、固液界面原子層の動的過程を時間分解能 1 秒以下で解析することに成功したが、今回得られた構造情報は電極側の再表面原子層の変位のみであった。今後、吸着物の構造や表面原子種などを詳細に解析するには、同時に測定できる CTR 散乱プロファイルの範囲を現状より広げる必要があることを認識した。このために、集束X線の角度分散を利用した散乱配置や、非対称反射を用いた入射光学系の導入を進めたい。さらに、本計測法では吸着種の化学状態や反応生成物を見ることができないため、光学分光法や質量分析法などと組み合わせて、界面現象をより包括的に解析できる計測を目指す。このような方法論の改良を行うとともに、本研究の未解決課題である、固液界面における電極酸化過程の解明や、全固体電池の界面現象の解明を進める。

他方、本計測法の対象が結晶性の界面に限られるため、実際のデバイスで用いられる材料と隔たりがあり、得られた結果が実社会でのエネルギーの高効率利用に結びつくかは定かではないという問題をはらんでいる。この問題の解決ために、将来的には、回折限界光や自由電子レーザーなどの次世代放射光源に対応できる高効率測定法を開発して、非結晶界面の解析やより短い時間スケールの界面現象の解析を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

方法論の開発は当初の予定通りに完了し、独自の方法で世界で初めて固液界面の CTR 散乱プロファイル時分割測定に成功して、電極表面の原子の動きを時分割解析できたことは評価できる。本方法論に関する依頼・招待講演が国際 4 件、国内 2 件あったことは、当該分野に

おける注目の高さを示すものと思われる。一方、燃料電池モデル電極における酸化劣化過程と全固体電池における界面過程の観察を成果にまとめることは出来なかった。前者は解析を進める中で、より広い範囲のデータや他の観察法による補完が必要であることが判明したため、引き続き研究を進める必要がある。後者は静的な予備測定は終了しているが、動的観察用の試料構造の製作に難航している。問題点は分かっているため対策を講じてその場追跡を行い、固相界面におけるイオン輸送の学理に貢献する情報を得たい。

研究開始時から問題視していた、モデル平板触媒と実際に用いられる粒子触媒との乖離をどのようにして埋めるかは、大きな課題として残った。実材料における問題の抽出とモデル界面での検証が整合するように十分な検討を行い、エネルギー問題に貢献する成果を狙いたい。また、新しい光学系や建設計画が進められている新しい放射光源等を用いた方法論の拡張により、実材料界面の動的観察に挑んでいきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さがけ研究は、表面・界面の CTR 散乱を測定する表面 X 線測定に波長分散方式を導入することで、その測定時間を従来の方法に比べて 100 分の 1 以下の 1 秒以下に短縮する新たな手法を開発すること、及び測定時間が短縮できる特徴を生かして構造変化の動的観察に適用することで、エネルギーの高効率利用に資する新たな知見を得ようとするものである。

本研究者は、所属の移動や放射光実験施設の一時的な停止等の困難な研究環境の中にもかかわらず、測定手法としての当初の目標に到達し、白金電極反応の動的観察に成功したことは高く評価する。電気化学反応のオペランド測定に限らず、種々の系に広く使える可能性のある測定手法である。

一方、現時点では、測定の対象がモデル平板の結晶試料のみに限定されてしまう。今後は、粒子など任意形状や結晶以外のより広い試料に適用できる手法の開発に期待する。さらに、さがけ研究を通じて得られた測定技術と人的ネットワークを活用した共同研究等を通じて、科学技術をさらに発展させるとともに、社会実装に繋がる成果の実現に期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Shirasawa, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Takahashi, T. Matsushita. Structural Change of the Rutile-TiO₂(110) Surface During the Photoinduced Wettability Conversion. Journal of Physical Chemistry C. 2016, 120, 29107-29115.
2. T. Shirasawa, T. Masuda, W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa, T. Takahashi, K. Uosaki, T. Matsushita. Fast Structure Determination of Electrode Surfaces for Investigating Electrochemical Dynamics Using Wavelength-Dispersive X-ray Crystal Truncation Rod Measurements. Journal of Physical Chemistry C. in press.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者：河底 秀幸、白木 将、一杉 太郎、矢田 千宏、白澤 徹郎
 発明の名称：全固体リチウム電池および全固体リチウム電池の製造方法
 出 願 人：東北大学、トヨタ自動車株式会社、産業技術総合研究所
 出 願 日：2016/8/18
 出 願 番 号：2016161578

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演・依頼講演】

1. T. Shirasawa, “A Method of X-ray Reciprocal Space Mapping for Quick Characterization of Thin-film Structure”, SemiconNano 2015, 台湾, 2015 年 9 月 10 日.
2. T. Shirasawa, “High-Speed Characterization of Surface, Interface, and Thin-film Structures by Using Multi-Wavelength Dispersive X-ray Diffraction”, Energy Materials Nanotechnology Collaborative Conference on Crystal Growth 2016, サンセバスティアン(スペイン), 2016 年 9 月 7 日.
3. T. Shirasawa, “High-Speed Characterization of Surface, Interface, and Thin-film Structures by Using Multi-Wavelength Dispersive X-ray Diffraction”, The 5th Annual Conference of AnalytiX-2017, 福岡(日本), 2017 年 3 月 22 日.
4. T. Shirasawa, “Monitoring Surface Processes by a High-Speed Surface X-ray Diffraction”, Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: From a single molecule to catalytic reaction”, 東京(日本), 2017 年 11 月 23 日.

【著作物】

5. 白澤徹郎, “表面X線回折法の新展開”, Journal of the Vacuum Society of Japan, 2016, 59, 26-34.
6. T. Shirasawa, “X-ray Crystal Truncation Rod Scattering”, Compendium of Surface and Interface Analysis, Springer, NY. in press.

【プレスリリース】

7. 「固体と液体の界面での原子の動きをリアルタイムに観察ー燃料電池や蓄電池などの固液界面現象の解明に期待ー」, 産業技術総合研究所, JST, 物質・材料研究機構, 東京学芸大学, 高エネルギー加速器研究機構(2017 年 10 月発表)

6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:

相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内	物質・材料研究機構、魚崎浩平	共同研究	固液界面の時分割 CTR 観察
領域内	物質・材料研究機構、増田卓也	共同研究	固液界面の時分割 CTR 観察

領域外	東京工業大学、 一杉太郎	試料提供	全固体電池の時分割 CTR 観察
-----	-----------------	------	------------------

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

計測法の開発については当初の予定通り順調に進んだが、開発した計測法の応用先について多大なご助言をいただいた。測定対象が平板の結晶性試料に限定されるため、多くの実材料との隔たりを埋めるアイデアを出すことに苦しんだが、よく規定された単結晶試料を用いてエネルギー利用に関する重要な素過程を深く理解する、という視点をご助言いただいた。この結果、電池電極界面の電気化学反応過程をその場追跡することに成功し、エネルギー相界面観察への足がかりを得ることができた。この際、電気化学について全く経験の無かった私に、技術的アドバイスおよびサポートをしていただいたアドバイザーや領域内研究者に深く感謝している。また、より実材料に近いナノ粒子の解析を試みる機会もいただき、計測法の課題を体感するとともにそれを解決するための方策を考える重要な機会となった。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

本領域には相界面とエネルギーに関する幅広い分野で活躍する研究者が集まっており、様々な切り口からの最先端の研究について学ぶことができたことは貴重な機会であった。月例の研究会では、目先の研究成果だけでなく出口まで見据えた定量的な議論が行われており、それまで実社会での実装を定性的にしか考えずに基礎研究を行ってきた私にとっては非常に刺激的であった。特に、社会還元を見据えたゴール設定や、そこに到達するまでの方策の立て方(異分野の知識や技術の活用など)について学んだことを、今後の研究活動に役立てたい。