

6-4 物質分子科学研究領域

電子構造研究部門

横山利彦（教授）（2002年1月1日着任）

A-1) 専門領域：表面磁性，X線分光学，磁気光学

A-2) 研究課題：

- a) 雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発と固体高分子形燃料電池への応用
- b) 時間分解X線吸収分光による光触媒のダイナミクス解明
- c) X線吸収分光，X線磁気円二色性などを用いた磁性材料等の構造・物性解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) SPring-8のBL36XUで新しく開発した雰囲気制御型硬X線光電子分光装置により固体高分子形燃料電池（PEFC）電極触媒の *in situ* 測定を継続して行っている。特に，世界初の完全大気圧（1気圧）下での光電子分光測定を目指した装置がほぼ完成した。
- b) シンクロトロン放射光とX線自由電子レーザーを用い，光触媒材料の光励起過程での電子状態及び構造ダイナミクスを，X線吸収微細構造（XAFS）分光を用いて明らかにする目的で，ナノ秒（シンクロトロン放射光）あるいはピコ秒（X線線自由電子レーザー）の時間領域での変化を追跡している。
- c) 分子研シンクロトロン放射光施設 UVSOR-III BL4B を用いた高磁場極低温X線磁気円二色性法（XMCD）を共同利用公開し，様々な磁性薄膜の磁気特性検討について国内外との共同研究を広く実施している。また，国内他機関の放射光施設を利用して，様々な磁性錯体等の硬X線 XAFS 測定を行い，局所電子状態・幾何構造解析に関する共同研究を進めている。

B-1) 学術論文

N. ISHIGURO, S. KITAYAKARN, O. SEKIZAWA, T. URUGA, H. MATSUI, M. TAGUCHI, K. NAGASAWA, T. YOKOYAMA and M. TADA, “Kinetics and Mechanism of Redox Processes of Pt/C and Pt₃Co/C Cathode Electrocatalysts in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during an Accelerated Durability Test,” *J. Phys. Chem. C* **120**, 19642–19651 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04437

O. SEKIZAWA, T. URUGA, Y. TAKAGI, K. NITTA, K. KATO, H. TANIDA, K. UESUGI, M. HOSHINO, E. IKENAGA, K. TAKESHITA, S. TAKAHASHI, M. SANO, H. AOYAGI, A. WATANABE, N. NARIYAMA, H. OHASHI, H. YUMOTO, T. KOYAMA, Y. SENBA, T. TAKEUCHI, Y. FURUKAWA, T. OHATA, T. MATSUSHITA, Y. ISHIZAWA, T. KUDO, H. KIMURA, H. YAMAZAKI, T. TANAKA, T. BIZEN, T. SEIKE, S. GOTO, H. OHNO, M. TAKATA, H. KITAMURA, T. ISHIKAWA, M. TADA, T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA, “SPring-8 BL36XU: Catalytic Reaction Dynamics for Fuel Cells,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **712**, 012142 (4 pages) (2016). doi:10.1088/1742-6596/712/1/012142

S. YAMAZOE, S. TAKANO, W. KURASHIGE, T. YOKOYAMA, K. NITTA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Hierarchy of Bond Stiffnesses within Icosahedral-Based Gold Clusters Protected by Thiolates,” *Nat. Commun.* **7**, 10414 (2016). DOI: 10.1038/ncomms10414

W. -J. CHUN, S. TAKAKUSAGI, Y. UEMURA, K. BANDO and K. ASAKURA, “X-Ray Absorption Fine Structure Analysis of Catalytic Nanomaterials,” *X-Ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization*, Springer, 609–664 (2016). DOI: 10.1007/978-3-662-48606-1_11

B-3) 総説, 著書

Y. WAKISAKA, Y. UEMURA, T. YOKOYAMA, H. ASAKURA, H. MORIMOTO, M. TABUCHI, D. OHSHIMA, T. KATO and S. IWATA, “Anomalous Structural Behavior in the Magnetic and Structural Transition of FeRh Thin Films from a Local Viewpoint,” *Photon Factory Highlights 2015*, 32–33 (2016).

高木康多, 「雰囲気制御型硬X線光電子分光による固体燃料電池電極のその場観察」, *表面科学* **37**, 14–18 (2016).

B-4) 招待講演

横山利彦, 「XAFS の解釈」, あいちシンクロトロン光センター第5回XAFS グループ利用者研究会, 瀬戸, 2016年 3月.

横山利彦, 「XAFS の解釈」, 日本XAFS 研究会夏の学校, 小樽, 2016年 9月.

T. YOKOYAMA, “Novel synchrotron radiation methodology for materials science,” Pre-ICMM2016 in Nagoya (Satellite meeting of ICMM2016) New Research Crossroads in Molecular Conductors and Magnets, Nagoya, September 2016.

高木康多, 「固体高分子形燃料電池の雰囲気制御型硬X線光電子分光による分析」, 第5回SPring-8 グリーンサステイナブルケミストリー研究会／第7回SPring-8 先端利用技術ワークショップ, 東京, 2016年 12月.

Y. TAKAGI, “In situ study of oxidation states of platinum nanoparticles on a PEFC electrode by near ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy,” KPS Fall meeting 2016, Gwangju (Korea), October 2016.

B-6) 受賞, 表彰

中川剛志, 日本物理学会第4回若手奨励賞 (2010).

高木康多, 日本物理学会第2回若手奨励賞 (2008).

中川剛志, 日本表面科学会第3回若手研究者部門講演奨励賞 (2006).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本XAFS 研究会会長 (2015–).

日本XAFS 研究会幹事 (2001–2007, 2010–2014).

日本放射光学会評議員 (2004–2005, 2008–2010, 2011–2012, 2014–2015).

日本放射光学会編集幹事 (2005–2006).

Executive Committee member of the International X-Ray Absorption Society (2003.7–2009.8).

学会の組織委員等

第14回XAFS 討論会実行委員長プログラム委員長 (2011).

XAFS 討論会プログラム委員 (1998–2016).

第15回X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2011–2012).

日本放射光学会年会組織委員 (2005), プログラム委員 (2005, 2011).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会学術システム研究センター化学班専門研究員 (2010–2012).

文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク運営委員 (2007–2011).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2004–2005, 2008–2009, 2015).

日本学術振興会科学研究補助金学術創成研究費評価委員 (2008).

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員会実験課題審査部会委員 (2003–2009), 同化学材料分科会主査 (2005–2009).

SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 機関代表者 (2012–).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2004–2006).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005–2006).

競争的資金等の領域長等

科学研究費補助金特定領域研究「分子スピン」総括班事務局 (2003–2006).

その他

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム分子・物質合成プラットフォーム代表機関運営責任者 (2012–).

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム分子・物質合成プラットフォーム分子科学研究所, 実施機関責任者 (2012–).

文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業 ナノテクノロジーネットワーク「中部地区ナノテク総合支援：ナノ材料創製加工と先端機器分析」拠点長 (2007.4–2012.3).

名古屋工業大学人事部会外部委員 (2015).

本多記念会本多フロンティア賞選考委員 (2016).

本多記念会本多記念研究奨励賞選考委員 (2012, 2013, 2015).

B-8) 大学での講義, 客員

広島大学大学院理学研究科, 「放射光科学特論II」, 2016年10月18日–20日.

名古屋大学大学院理学研究科, 客員教授, 2012年–.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(B), 「新規時間分解X線吸収分光法の開発とマイクロ秒電極反応観測への応用」, 上村洋平 (2016年–2017年).

科研費特別研究員奨励費, 「軽元素スピントロニクス材料におけるX線円二色性の解明」, 小出明広 (2015年–2016年).

受託研究, NEDO 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業「普及拡大化基盤技術開発」触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析, セル評価/MEA における性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立/MEA 劣化機構解明, 「雰囲気制御型硬X線光電子分光法を用いた燃料電池触媒の in-situ 状態解析」, 横山利彦 (2015年–2017年).

科研費基盤研究(A) (一般), 「微量元素高速時間分解X線吸収分光の開発と機能性材料への展開」, 横山利彦 (2015年–2017年).

科研費若手研究(A), 「大気圧硬X線光電子分光装置の開発と燃料電池電極触媒のオペランド測定」, 高木康多 (2015年–2016年).

科研費特別研究員奨励費,「時分割DXAFS-PEEMの開発と固体表面上の光励起-電子移動過程の直接観測」, 上村洋平 (2013年).

科研費基盤研究(C),「レーザー誘起磁気円二色性STMによるフタロシアニン分子のスピン分布マッピング」, 高木康多 (2012年-2014年).

受託研究, NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発「基盤技術開発」MEA 材料の構造・反応物質移動解析,「時空間分解X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析」, 横山利彦 (2011年-2014年).

科研費基盤研究(A),「キラル光電子顕微鏡の開発」, 横山利彦 (2010年-2012年).

科研費挑戦的萌芽研究,「レーザー誘起磁気円二色性STMの開発」, 横山利彦 (2008年-2009年).

科研費基盤研究(A),「フェムト秒時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の開発」, 横山利彦 (2007年-2009年).

科研費若手研究(B),「半導体表面のドーパントの元素識別——放射光STMを用いて——」, 高木康多 (2007年-2009年).

C) 研究活動の課題と展望

2002年1月着任以降, 磁性薄膜の表面分子科学的制御と新しい磁気光学分光法の開発を主テーマとして研究グループをスタートさせた。磁性薄膜・ナノワイヤ・ナノドットの磁氣的性質, および分子吸着などの表面化学的な処理による新しい現象の発見とその起源の解明などを目指し, 超高真空表面磁気光学Kerr効果法, 高磁場(7 T)極低温(5 K)X線磁気円二色性法(UVSOR 利用), 磁氣的第二高調波発生法(フェムト秒Ti:Sapphire レーザー使用), 極低温超高真空走査トンネル顕微鏡などの手法を展開してきた。また, 紫外光励起光電子放出による磁気円二色性が仕事関数しきい値近傍で極端に増大する現象を発見し, 紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を世界に先駆けて開発し, さらにはこれまで全く研究されていなかった二光子光電子磁気円二色性法の初観測に成功し, 極めて有効な手法として今後の発展が期待できることが示された。現在, 薄膜・表面磁性研究はUVSOR-IIIでのX線磁気円二色性を用いた共同研究のみを継続しており, 装置が安定に順調に運転されているため次年度以降も精力的に共同研究を進める。

2011年度から, 広域X線吸収微細構造(EXAFS)法と経路積分法を併用して, インバー等磁性合金の熱膨張等の研究を始め, 既にプレスリリース2件を含めて十分な成果が挙げられている。今後も, この独自の手法によって, 局所構造の見地から固体の熱的性質を検討していく。

2011年度から, SPring-8の超高輝度硬X線を利用した燃料電池のin situ 雰囲気制御型硬X線光電子分光による解析を行ってきた。2017年度は, 開発した光電子分光システムの当初最大圧力(~5000 Pa)をほぼ大気圧の90,000 Paにまで引き上げて光電子分光観測に成功した。今後, より実際の動作に近い圧力下での燃料電池電極状態観測に適用できる。光電子分光は, 燃料電池中の各構成成分の電位を電極なしに観測可能な手法であり, これらの観測を進めている。さらに, 測定には通常20分程度要するが, 急激な燃料電池の電圧変化追跡等のため, 繰返し計測のもと200 msの実効時間分解計測が可能となった。

2013年度から, シンクロトロン放射光やX線自由電子レーザーを用いたナノ・ピコ秒時間分解X線吸収微細構造分光法の開発的研究を進め, 光触媒等の高速時間依存電子状態・幾何構造の変化を追跡する研究を行っている。これまでの高速時間分解X線吸収分光測定は, ポンプレーザーとプローブX線の繰返し周波数の大きな相違に基づくパルスピッキングの必要性から, 高速で低エネルギー分解能のX線検出器の利用を余儀なくされており, そのため測定試料が高濃度に限られていた。現在, Photon Factory Advanced Ringのシングルバンチ運転と高繰返しレーザーを完全同期させ, 高エネルギー分解能X線検出器を用いた超微量元素の高速時間分解X線吸収分光法を開発中である。また, シングルバンチ等の特殊運転を必要としないタイムスタンプ法時間分解XAFS測定(ns~ μ sの変化が対象)の構築を進めている。