

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19550136

研究課題名（和文） 金属/高分子ハイブリッドによる光透過電極のワイドポテンシャル化

研究課題名（英文） Stable optically transparent electrode fabricated by metal/polymer hybrid method

研究代表者

岸岡 真也 (KISHIOKA SHINYA)

群馬大学・教育学部・准教授

研究者番号：30324007

研究成果の概要（和文）：金や白金などの貴金属薄膜は電極材料として長年使用されてきたが、更に大きな潜在的な機能を有している。電極としての貴金属薄膜の機能を高めるために要求される三つの要素である、電子伝導性、光透過性、基板との密着性を高レベルで実現するための金属/高分子ハイブリッド材料を開発するために、予備的検討で使用していたスパッタ金薄膜を単結晶である蒸着Au（111）に置き換えることを目的に、前年度までにターボ分子ポンプ及び600℃まで昇温可能な基板加熱ユニットを装備した真空蒸着装置を導入し、種々の条件下での真空蒸着による金薄膜形成を行い、チャンバーのベーキング時間と基板温度および加熱時間の最適化を図ることで、蒸着条件を検討してきた。蒸着薄膜に電気化学計測および走査型トンネル顕微鏡観察を適用し、（111）配向性とステップおよびテラス構造を確認できる最小膜厚の知見を得るのため、蒸着用真空チャンバーに水晶振動子製膜コントローラーを装着し、蒸着膜の膜厚の最適化を行ったところ配向性および表面の平滑性の維持には少なくとも50nm程度の膜厚が必要であることが判明した。それらの結果を踏まえて厚さが40～50nmの（111）配向した蒸着金薄膜を堆積し、エポキシ密着層を用いて石英基板に固定化することで光透過性電極を作製した。本電極を用いて分光電気化学用薄層セルを組立て、紫外・可視分光電気化学測定に供したところ、波長500nm付近を中心として電極材料自体が光の吸収を持つものの、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+/3+}$ の電極反応に対して負の電位印加をした場合420nm付近の光の吸収の減少が明確に検出でき、単結晶電極が光透過性電極として用いることができることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Thin noble metal films, especially gold and platinum prepared by various techniques, such as sputtering, vapor deposition, and electroless plating, have been widely employed as working electrodes in electrochemistry. They seem to have further potential for functional materials. The properties required of an ideal functional metal film electrode for electroanalytical chemistry are as follows: (1) high electronic conductivity, (2) optical transparency in the visible region (3) high stability to various treatments. To resolve these difficulties, the metal/polymer hybrid materials are developed. In preliminary investigation, gold film prepared by sputtering technique was used. To enable highly oriented smooth surface, gold film should be obtained by evaporation technique. Au(111) films deposited by evaporation technique was subjected to metal/polymer hybrid materials. An STM measurement revealed that optical transparency and surface flatness are factors which are difficult for thin metal film to establish simultaneously and 50 nm in thickness is minimum requirement for the electrode material. Optical transparent thin-layer electrode (OTTLE) was fabricated using a metal/polymer hybrid on quartz plate and was used for spectroelectrochemical measurements.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+/3+}$  Redox system was selected as a test system and the result showed that Au(111)/epoxy/quartz material serve as OTTLE material.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：電気化学，表面・界面，超薄膜，走査プローブ顕微鏡，

1. 研究開始当初の背景

金や白金などの貴金属薄膜は電極材料として長年使用されてきたが、更に大きな潜在的な機能を有している。電極としての貴金属薄膜の機能を高めるために要求される三つの要素である、電子伝導性、光透過性、基板との密着性を高レベルで実現する手法はなかった。

2. 研究の目的

電子伝導性、光透過性、基板との密着性を高レベルで実現するための金属/高分子ハイブリッド材料を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

予備的検討で使用していたスパッタ金薄膜を単結晶である蒸着 Au (1 1 1) に置き換えることを目的に、前年度までにターボ分子ポンプ及び600℃まで昇温が可能な基板加熱ユニットを装備した真空蒸着装置を導入し、種々の条件下での真空蒸着による金薄膜形成を行い、チャンバーのベーキング時間と基板温度および加熱時間の最適化を図ることで、蒸着条件を検討してきた。蒸着薄膜に電気化学計測および走査型トンネル顕微鏡観察を適用して、(1 1 1) 配向性とステップテラス構造をとる最小膜厚の確認のため、蒸着用真空チャンバーに水晶振動子製膜コントローラーを装着し、蒸着膜の膜厚の最適化を行ったところ配向性維持には少なくとも50nm程度の膜厚が必要であることが判明した。それらの結果を踏まえて厚さが40~50nmの(1 1 1)配向した蒸着金薄膜を堆積し、エポキシ密着層を用いて石英基板に固定化することで光透過性電極を作製した。

4. 研究成果

厚さが40~50nmの(1 1 1)配向した蒸着金薄膜を堆積し、エポキシ密着層を用いて石英基板に固定化することで光透過性電極を作製した。図1に0.1M HClO<sub>4</sub>水溶液中での作製した電極のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。Au(1 1 1)の特徴を示す酸化皮膜生成・還元脱離の挙動を示している。図2はAu表面のSTM像であり、aはスパッタで作製したもの、b(膜厚206nm)とc(膜厚41nm)は真空蒸着で作製したものである。蒸着で作製したものは原子レベルで平滑であり、膜厚41nmのものはやや表面の粗さが目立つもののステップテラス構造が維持されていることが分かる。本電極を用いて分光電気化学セルを組立て、紫外・可視分光電気化学測定に供したところ、波長500nm付近を中心として強い光の吸収を持つものの(図3)

、Fe(CN)<sub>6</sub><sup>2+/3+</sup>の電極反応に対して負の電位印加に対して420nm付近の光の吸収の減少が明確に検出でき(図4)、単結晶電極が光透過性電極として用いることができることを明らかにした。

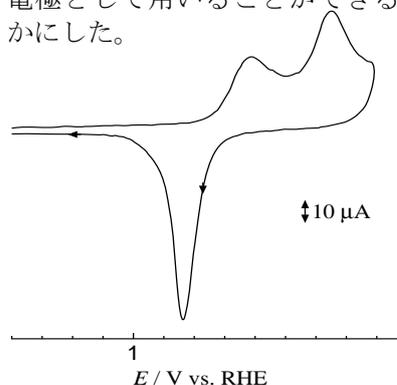


図1

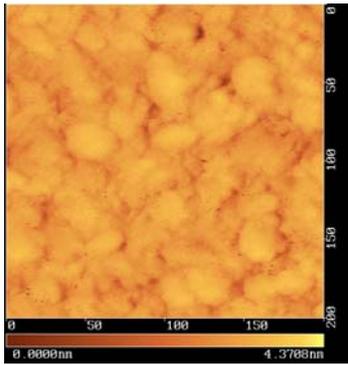


図 2a

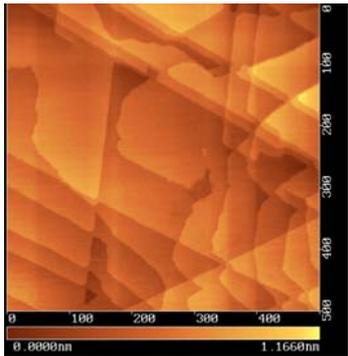


図 2b

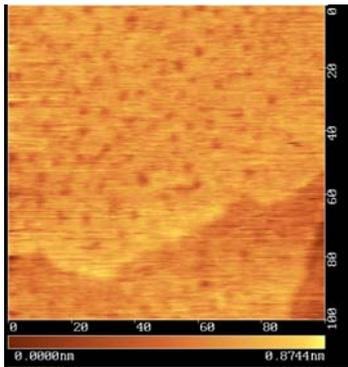


図 2b

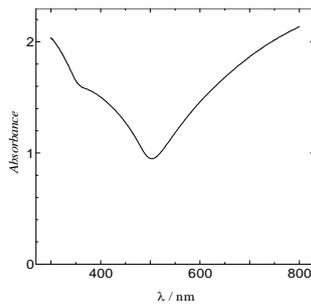


図 3

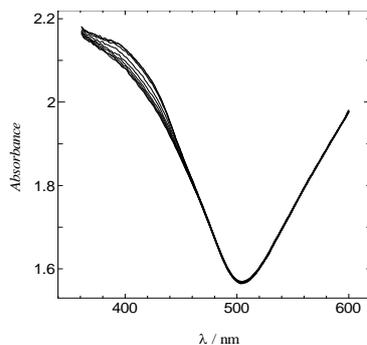


図 4

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. P. Chatchai, S. Kishioka, Y. Murakami, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, Enhanced photo electrocatalytic activity of FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> electrode by modified with gold/nano particles for water oxidation under visible light irradiation, *Electrochimica Acta*, 55, 592-596 (2010)査読有

2. Y. Nosaka, K. Ohtaka, M. Kitazawa, S. Kishioka, A. Nosaka, Electron spin resonance detection of the radical species generated at electrode. Application of spin trapping reagent to the analysis of the electrode reactions for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*.12, B12-B17 (2009).査読有

3. P. Chatchai, Y. Murakami, S. Kishioka, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, Efficient photo catalytic activity of water oxidation over WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite electrode under visible light irradiation, *Electrochimica Acta*, 54, 1147-1152 (2009).査読有

4. M. Matsumiya, S. Suda, K. Tsunashima, M. Sugiyama, S. Kishioka, H. Matsuura, Electrochemical behaviors of multivalent complexes in room temperature ionic liquids based on quaternary phosphonium cations, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 622, 129-135 (2008).査読有

5. P. Chatchai, Y. Murakami, S.-y. Kishio ka, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, FTO/SnO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite photoelectrode for water oxidation under visible light irradiation, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11, H160-H163 (2008).査読有

6. S. Kishioka, J. Nishino, H. Sakaguchi, Fabrication of stable, highly flat gold film electrodes with an effective thickness on the order of 10 nm, *Analytical Chemistry*, 79, 6851-6856 (2007).査読有

[学会発表] (計 5 件)

1. 岸岡真也, 西野純一 Template-stripped法による金属/高分子ハイブリッド薄膜の電気化学特性 電気化学会第 74回大会 東京理科大学野田キャンパス 2007年 3月 31日 (土)

2. 岸岡真也, 西野純一, 野坂芳雄, 金/高分子ハイブリッド超薄膜での電極反応 2007年電気化学会秋季大会 東京工業大学大岡山キャンパス 2007年 9月 20日 (木)

3. 岸岡真也, 丸山達也, 野坂芳雄, 電気化学LPD法による酸化すずの析出 2009年電気化学会秋季大会 東京農工大学小金井キャンパス 2009年 9月 11日 (金)

4. 岸岡真也, 金属/高分子ハイブリッドによる光透過性Au (1 1 1) 電極の作製 電気化学会第 77回大会 富山大学五福キャンパス 2010年 3月 30日 (火)

5. S. Kishioka, Y. Nosaka, Electrochemistry on flat gold film electrodes prepared by template-stripped method, 59 th Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry in Seville, Spain from Sept 7 – 12 2008.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：薄膜電極の製造方法

発明者：岸岡真也

権利者：同上

種類：特許

番号：2008-181906

出願年月日：2008. 8. 5

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岸岡 真也 (KISHIOKA SHIN-YA)

群馬大学・教育学部・准教授

研究者番号：3 0 3 2 4 0 0 7

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：