

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550009

研究課題名(和文) 高輝度放射光を利用した表面X線散乱法による固/液界面ナノ構造ダイナミクス追跡

研究課題名(英文) Dynamics Studies on Structures at Solid/Liquid Interfaces by Surface X-ray Scattering Technique Using High Brightness Synchrotron Radiation

研究代表者

近藤 敏啓 (KONDO, Toshihiro)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授

研究者番号：70240629

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高輝度放射光を利用した表面X線散乱法により、固/液界面の静的構造および動的構造を空間・時間分解能高く追跡し、固/液界面反応の反応機構を原子レベルで明らかにすることを目的とした。具体的な反応は、金上の銀薄膜の塩素化/脱塩素化反応機構、金上への白金薄膜形成機構、および白金/高分子膜界面における表面酸化還元反応である。その他、金上へ白金超薄膜を形成させることで触媒能を高めることにも成功した。

研究成果の概要(英文)：Using high brightness synchrotron radiation, in this study, not only potential dependent static structures but also their structure changes were investigated by in situ surface X-ray scattering measurements with high time and spatial resolutions. Those of Ag/AgCl reaction on Ag ultrathin layer on Au(111), electrodeposition of Pt on Au(111), and surface oxidation/reduction of Pt at Pt(111)/polymer electrolyte interface were made clear.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電気化学 表面・界面物性 ナノ材料 構造・機能材料 触媒・化学プロセス 複合材料・物性 表面 X線散乱法 単結晶電極

1. 研究開始当初の背景

固体表面への異種金属の析出過程、固体表面自身のエッチング過程や酸化膜形成過程などの詳細な研究は、物理化学/表面科学の重要な課題が含まれ基礎的に重要であるばかりでなく、応用面においても電子素子の集積化や半導体素子のエッチング、さらにはセンサや燃料電池といった現代ナノテクノロジーへの展開においても非常に重要な課題である。これらの固体表面上での反応には、大きく分けて乾式法と湿式法がある。乾式法、特に原子層エピタキシー (ALE) 法など、近年開発された手法によって超高真空中で作製される金属超薄膜は規制された構造を持つことが確認されているが、コスト面また大面積な膜が作製できないといった問題がある。これに対し、湿式法では古くからめっき法が経済的かつ大面積化が容易な手法として広く用いられている。実用的な観点での検討が先行しており、基礎的な理解は遅れていたが、最近になってめっきの基礎的過程である電析反応に関する原子・分子レベルでの研究が行われるようになり、条件をうまく制御することでエピタキシャル成長が可能であることが明らかとなってきた。

電析反応を初めとする固/液界面の電子移動反応は固体表面上で起こるため、固体表面の構造や電子状態によって大きく影響される。また、電析した金属原子配列は、電析時に吸着したアニオン等の種類や配列にも影響を受ける。したがって、固/液界面での電子移動反応のメカニズムを厳密に理解し、めっき、電池やセンサ、触媒といった応用面へと展開していくためには、規定された表面構造をもった固体表面 (単結晶電極) 上で反応を行い、表面の構造や電析する原子配列/吸着分子の配列構造を、高い空間/時間分解能で、しかも実際に反応が起こっている溶液中 (その場) で追跡・決定する必要がある。特に電位による界面構造/配列変化をその場追跡 (界面の三次元構造のダイナミクス追跡) することは、反応メカニズムを厳密に理解する上でも重要である。

シンクロトロン放射光を光源として利用した表面X線散乱 (SXS) 法は、界面の三次元構造を 0.001 nm オーダーで詳細に決定できる。我々はこれまでこの手法を固/液界面に適用して、単結晶電極表面の再配列、異種貴金属電析層の原子配列および析出した貴金属層と下地単結晶金属層との原子配置の関係、また異種貴金属析出過程 (析出方向や析出速度などの定量的解析) など、固/液界面の静的なナノ構造を厳密に決定してきた。しかしながら、固/液界面の構造ダイナミクス測定 (動的構造追跡) するには SXS 法の時間分解能は低く、これまで利用してきた国内の低輝度なビームライン、既存の測定器系/電気化学セルでは困難であった。そこで、高輝度ビームラインを利用し、測定器系/電気化学セルを工夫することで、国内で固/液界

面のナノ構造ダイナミクス追跡を実施するという本研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、既存の国内のアンジュレータ (高輝度) ビームラインにおいて SXS 構造ダイナミクス測定を可能とするために、測定器系/試料周りのシステムを再構築し、さらに新規に SXS ダイナミクス測定用電気化学セルを設計/作製することを第一目的とする。具体的には、試料位置の微調整の時間を短縮するために、これまで手動で行っていた試料位置制御を、ステップモーター付き自動 XYZθステージを導入することで自動化し、測定時間の大幅な短縮をはかる。さらに、これまで静的構造追跡に利用してきた薄層型 SXS 電気化学セルと動的構造追跡にとって理想的な厚層型 SXS 電気化学セルの折衷案である小型中間層 SXS 電気化学セルを新規に考案・設計・作製する。この新しいセルの導入により、SXS 電気化学測定の時間分解能をミリ秒オーダー以上に上げることが可能となる。測定器系/試料周りのシステム再構築および新規 SXS 電気化学セルの作製、どちらも終わり次第、これまで測定/解析した Au 単結晶系においてダイナミクス追跡し、装置/システムの検証をする。また、上記の検証をしつつ、新たな固/液界面超構造 (Pt 単結晶表面の原子配列や Au 単結晶上に構築した Ag 層の反応、および Au 単結晶上への Pt 超薄膜形成過程など) のその場構造ダイナミクス追跡することも、本研究の目的の1つである。

3. 研究の方法

まず、測定器系の改良・再構築を行うとともに、図1のような新規 SXS ダイナミクス測定用電気化学セルを設計・作製する。これらの測定器系および作製した新規電気化学セルを使用して、既報のデータと比較・検討することで、問題点を1つ1つブレイクスルーしていく。

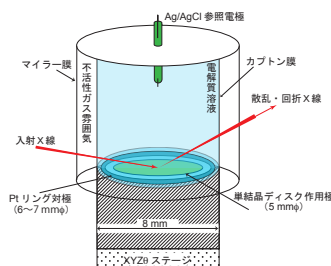


図1 本研究で新規に設計・作製した SXS ダイナミクス測定用電気化学セル。

上記をクリアした後、Au(111)上に作製した Ag 超薄膜の塩素化/脱塩素化反応、Au(111)

上への Pt 電析過程、および Pt(111)/高分子電解質界面における Pt 酸化還元過程をその場構造追跡した。

#### 4. 研究成果

(1) Au(111)基板にアンダーポテンシャル析出 (UPD) させた Ag 二原子層上で塩素化反応 (Ag/AgCl) をさせ、その際の表面原子配列を 0.01 Å オーダーで決定した。塩素化/脱塩素化反応における各段階での界面構造を図 2 に示す。酸化反応前は、(1×1) に配列した Ag 二原子層であったが、塩素化反応 (酸化反応) を行うと、 $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.7^\circ$  構造をとった AgCl 一分子層を経て (4×4) AgCl 一分子層へと遷移した。この状態から電位を負側にもどして還元すると、(1×1) Ag 一原子層となった。その後酸化還元反応を繰り返すと、(1×1) Ag 一原子層⇌(4×4) AgCl 一分子層という変化を繰り返した。

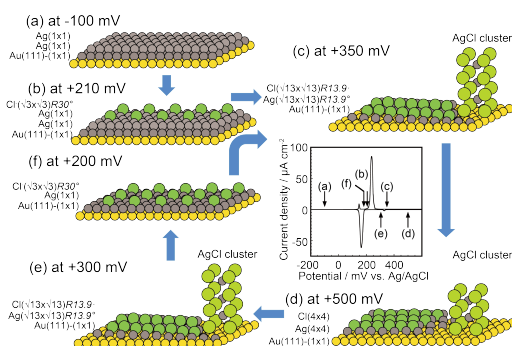


図 2 塩素化/脱塩素化反応における各段階での界面構造の模式図。

また、これらはどれも、還元反応 (電位の負方向掃引) に比べて酸化反応 (電位の正方向掃引) の速度が著しく低いことも明らかとした (図 3)。

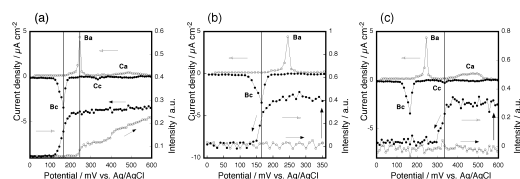


図 3 (a) 塩化物吸着、(b)  $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.7^\circ$  AgCl 層形成、(c) (4×4) AgCl 層形成を表す回折点の散乱強度の電位依存性 (下) と電流電位曲線。

(2) Au(111)基板に Pt 原子が電気化学的に配列・固定されていく過程を、まず種々の電析条件 (Pt イオン種の決定、Pt イオン種の濃度、電析方法、電析時間など) で電析した Pt 表面の水素吸着反応を電気化学的に測定し、Pt が layer-by-layer 的に電析する条件を見出した (図 4)。

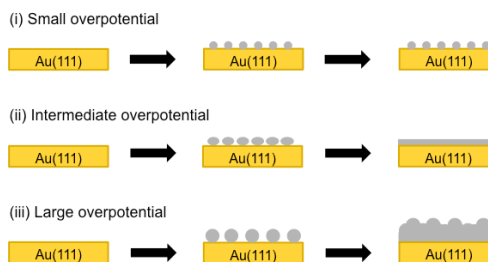


図 4 Pt 電析時の過電圧が小さい場合(i)、中間(ii)、および大きい場合(iii)の、Pt 電析層の成長する様子の模式図。

次に、その layer-by-layer 的に電析していく過程を、入射 X 線のエネルギーを析出金属である Pt の吸収端近傍とし、CTR 測定をするとともに、種々の回折点における入射 X 線エネルギー依存性を測定する、共鳴 SXS (Resonance SXS; RSXS) 法を適用して、理論式によるフィッティングから、それぞれの固/液界面構造を決定した。その結果、Au(111) 単結晶表面には開回路電位時にすでに Pt 錯体イオン ( $PtCl_4^{2-}$ ) が  $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$  構造で配列・物理吸着していること、および Pt が layer-by-layer 的にかつ下地 Au(111)-(1×1) 構造を模倣した「pseudomorphic」に電析していく過程のその場追跡に成功した (図 5)。

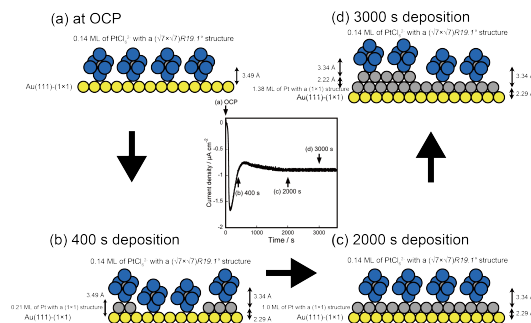


図 5 Au(111)単結晶電極上に Pt が下地原子配列を模倣した配列で電析していく様子の模式図。

(3) 固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC) の作動状況と同様の環境 (2 極式) で、Pt カソード (Pt(111)単結晶電極) / ナフィオン™ 高分子電解質膜界面の構造をその場追跡することに成功した。電位をかけていない状態ではナフィオン™ のフッ化炭素鎖とともにスルホン酸基も Pt(111)表面に強く吸着しているが、正バイアスを印加した状態 (Pt 表面は酸化されている) では、ナフィオン™ 膜が、Pt 表面から遠ざかり水溶液層がその間に入り込んでいくことを明らかにした (図 6)。

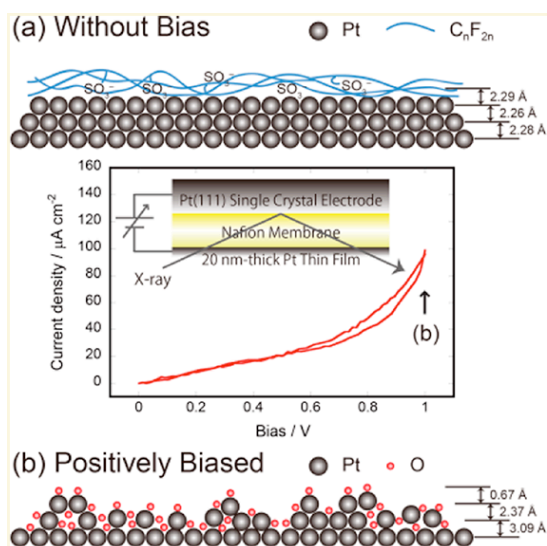


図6 (a) 電位をかけていない状態、(b) 正のバイアスを印加した状態の界面構造の模式図。挿入図は、二極式電気化学セルの模式図と電流電位曲線。

## 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10件)

- ① 近藤敏啓, 魚崎浩平, "固液界面へのその場共鳴表面X線散乱法の適用", 表面科学, Vol. 34, No. 7, 2013, pp. 385-388. 査読あり  
DOI: 10.1380/jssj.34.385
- ② T. Masuda, H. Fukumitsu, T. Kondo, H. Naohara, K. Tamura, O. Sakata, and K. Uosaki, "Structure of Pt(111)/Ionomer Membrane Interface and Its Bias-Induced Change in Membrane Electrode Assembly", J. Phys. Chem. C, Vol. 117, No. 23, 2013, pp. 12168-12171. 査読あり  
DOI: 10.1021/jp402251z
- ③ M. Shibata, N. Hayashi, T. Sakurai, A. Kurokawa, H. Fukumitsu, T. Masuda, K. Uosaki, and T. Kondo, "Electrochemical Layer-by-layer Deposition of Pseudomorphic Pt Layers on Au(111) Electrode Surface Confirmed by Electrochemical and In situ Resonance Surface X-ray Scattering Measurements", J. Phys. Chem. C, Vol. 116, No. 50, 2012, pp. 26464-26474. 査読あり  
DOI: 10.1021/jp3101283
- ④ T. Masuda, H. Fukumitsu, S. Takakusagi, W.-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, and K. Uosaki, "Molecular Catalysts Confined on and within Molecular Layers Formed on a Si(111) Surface with Direct Si-C Bonds", Adv. Mater., Vol. 24, No. 2, 2012, pp. 268-272. 査読あり  
DOI: 10.1002/adma.201102491
- ⑤ 近藤敏啓, "放射光利用表面X線散乱(SXS)法の固/液界面への応用", 触媒,

Vol. 53, No. 3, 2011, pp. 178-182. 査読あり  
id: 5303017800a

- ⑥ 近藤敏啓, "Au(111)単結晶上に電析したPt単原子層の原子配列決定とその酸素還元触媒能", 表面科学, Vol. 32, No. 11, 2011, pp. 692-697. 査読あり  
DOI: 10.1380/jssj.23.692
  - ⑦ T. Kondo, C. Song, N. Hayashi, T. Sakurai, M. Shibata, H. Notsu, and I. Yagi, "Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction of Pseudomorphic Pt Monolayer Prepared Electrochemically on a Au(111) Surface", Chem. Lett., Vol. 40, No. 11, 2011, pp. 1235-1237. 査読あり  
DOI: 10.1246/cl.2011.1235
  - ⑧ H. Sakuma, T. Kondo, H. Nakao, K. Shiraki, and K. Kawamura, "Structure of Hydrated Sodium Ions and Water Molecules Adsorbed on the Mica/Water Interface", J. Phys. Chem. C, Vol. 115, No. 32, 2011, pp. 15959-15964. 査読あり  
DOI: 10.1021/jp111936s
  - ⑨ K. Uosaki, J. Morita, T. Katsuzaki, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, and T. Kondo, "In situ Electrochemical, EQCM, STM, and SXS Studies on Ag/AgCl Reaction at Underpotentially Deposited Ag Bilayer on Au(111) Electrode Surface", J. Phys. Chem. C, Vol. 115, No. 25, 2011, pp. 12471-12482. 査読あり  
DOI: 10.1021/jp2010502
  - ⑩ T. Sakurai, M. Shibata, R. Horiuchi, I. Yagi, and T. Kondo, "Study on Platinum Dissolution Mechanism Using Highly Sensitive Electrochemical Quartz Crystal Microbalance", Chem. Lett., Vol. 40, No. 4, 2011, pp. 402-404. 査読あり  
DOI: 10.1246/cl.2011.402
- [学会発表] (計7件)
- ① T. Kondo, "Electro-catalytic Activities of Pseudomorphic Platinum Layers Electrochemically Prepared on Au(111) Single Crystal Electrode", 2013 FC-Cubic Symposium, 2013/12/12, Aome, Japan.
  - ② T. Kondo, N. Aoki, T. Masuda, and K. Uosaki, "Potential Dependent Structures at Pt(111) Single Crystal Electrode/Perchloric Acid Electrolyte Interface Studied by Surface X-ray Scattering", 224th ECS Meeting, 2013/10/27, San Francisco, U.S.A.
  - ③ T. Kondo, M. Shibata, T. Masuda, and K. Uosaki, "Layer-by-layer Pt Electrodeposition on Au Single Crystal Surfaces", 222nd ECS Meeting, 2012/10/07, Honolulu, U.S.A.
  - ④ T. Kondo and K. Uosaki, "Precise Determination of Electrochemical Interfacial Structures by in situ Surface X-ray

- Scattering", Electrochemistry Workshop in Diamond, 2012/10/02, Abingdon, U.K.
- ⑤ T. Kondo, M. Shibata, T. Masuda, and K. Uosaki, "Layer-by-Layer Deposition of Pt on Au Single Crystal Surfaces Studied by In situ Resonance Surface X-ray Scattering", ISSS-6, 2011/12/13, Tokyo, Japan.
  - ⑥ T. Kondo, M. Shibata, T. Masuda, and K. Uosaki, "Layer-by-Layer Formation of Pt Ultrathin Films on Au(111) Surface Studied by in situ Resonance Surface X-ray Scattering", 220th ECS Meeting, 2011/10/10, Boston, U.S.A.
  - ⑦ T. Kondo and K. Uosaki, "In situ Investigation on the Structures at Electrode/Electrolyte Interfaces by Surface X-ray Scattering", 62nd Annual Meeting of ISE, 2011/09/15, Niigata, Japan.

[図書] (計 1 件)

- ① T. Kondo, R. Yamada, and K. Uosaki, "Self-Assembled Monolayer (SAM)", ("Organized Organic Ultrathin Films - Fundamentals and Applications", Edited by K. Ariga, Wiley-VCH, Chap. 2, pp. 7-42 (2012).

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

近藤 敏啓 (KONDO, Toshihiro)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授

研究者番号：70240629

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし