

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750030

研究課題名（和文）電気化学反応時におけるその場XPS測定システムの開発

研究課題名（英文）Construction of an in situ electrochemical XPS apparatus

研究代表者

増田 卓也（MASUDA TAKUYA）

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ材料科学環境拠点・NIMS 特別研究員

研究者番号：20466460

研究成果の概要（和文）：軽元素の超薄膜をX線・光電子の窓、真空と溶液の隔膜、および電極として利用することによって、従来、真空中でのみ測定可能だったX線光電子分光法を世界で初めて固液界面における電気化学プロセスのその場観察に応用した。薄膜に正電位を印加する事によって溶液との界面において薄膜が酸化する様子を観察することに成功したほか、金属イオンを含む溶液と接触させた状態で薄膜に負電位を印加する事によって、金属イオンが薄膜上に金属として析出する様子を観察した。

研究成果の概要（英文）：In situ electrochemical X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) apparatus, which allows XPS at solid/liquid interface under potential control, was constructed utilizing an environment-cell with an ultra-thin membrane, which serves as a separator between vacuum and a solution, window for X-ray and photoelectron, and electrode. Its operation was demonstrated for potential induced oxide growth at the membrane/water interface and electrochemical deposition of metal on the membrane from the electrolyte solution.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

二次電池、燃料電池、色素増感太陽電池、光触媒など多くの主要なエネルギー変換プロセスは固液界面で起こっており、それらの効率向上には反応機構の理解が不可欠である。反応機構を正しく理解するためには反応が起こっている溶液中のその場で測定を行い、情報を得ることが必須である。このような背景から、固液界面プロセスをその場で観察することが可能な新しい測定技術の開発が日々進められている。

## 2. 研究の目的

X線光電子分光法（XPS）は、X線照射により物質表面に存在する元素を励起し、放出される光電子のエネルギーを分析することで、表面組成・表面種の化学状態を非破壊的にかつ再現性よく評価できる手法である。X線照射で生成した光電子はアナライザーに到達するまでに、媒質中における非弾性散乱や弾性散乱によって、容易にエネルギーを失ったり、方向を変えたりしてしまう。このことによる放出光電子の減衰を防ぐため、従来

の XPS は真空が必要であり、実動作環境における触媒や電気化学条件下における電極材料の表面状態を観察することは不可能であった。

そこで本研究では、従来、真空中でのみ可能であった XPS 測定を応用し、電気化学条件下における固液界面プロセスをその場観察できるシステムを構築し、燃料電池用電極モデル系における界面プロセスの解明を目的とした。

### 3. 研究の方法

真空と電解質溶液を隔てる隔壁、X 線・光電子を透過する窓、電気化学反应用電極として軽元素の超薄膜を利用した環境セルを開発し、大型放射光施設 (SPring-8) の BL-15XU にて実証試験を行った。

同時に、既存の電気化学その場計測技術を使用して、金および白金電極表面と高分子電解質ナフィオンの界面における電気化学反応を観察し、燃料電池モデル界面に関する理解を深めた。

### 4. 研究成果

#### (1) 固液界面その場 XPS の開発

図 1 に本研究課題で提案したその場 XPS 測定システムの配置図を示す。

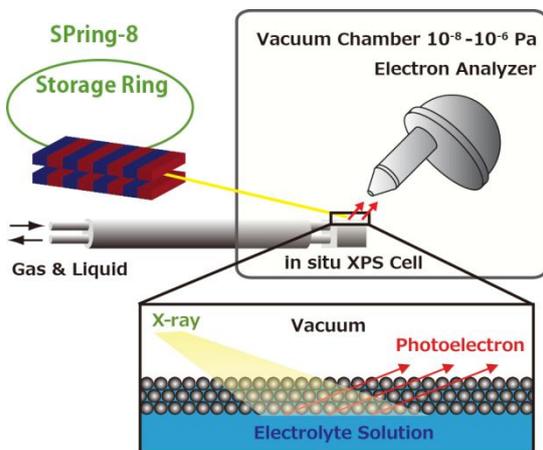


図 1. その場 XPS 測定システムの配置図.

#### ① 薄膜部の開発

セルの心臓部である軽元素の超薄膜は、X 線・光電子の窓、真空と溶液の隔膜、および電極として利用するため、薄く、耐圧性に優れ、高い導電性を持つ必要がある。溶液と真空を隔てる薄膜が破壊されると、セル内の気体や液体が漏出し、高電圧が印加された光電子アナライザーが放電により破損する恐れがある。材料探索と形状制御を行ったことにより、厚さ：30 nm 以下で、耐圧性：1.5 気圧程度のシリコン薄膜電極の開発に成功した。

#### ② セルの開発

本研究課題では、2 種類のセル (マイクロ型セルとフロー型セル) の設計・開発を行った。

フロー型セルは、薄膜によってシールされた先端部を真空中に導入し、溶液をフローしながら XPS 測定を行うというものである。上記のとおり、信頼性の高い薄膜の開発に成功しているが、万一、溶液リークが起こった場合、測定系に致命的なダメージを与える可能性が示されたため、本研究期間中での開発を中断した。(現在、別課題として開発を再開している。)

これを受けて、薄膜破壊時に漏出する溶液の許容量に基づいてマイクロ型セルを設計・開発した。このセルは容積が非常に小さいため、内包できる電解質溶液の量が限られてしまうが、薄膜破壊時の装置の安全性は担保される。実際に薄膜破壊試験を行ったところ、計算通り、真空悪化は  $10^{-5}$  Pa オーダーに止まり、実験を行うことが可能となった。

#### ③ その場 XPS の実証試験 1

一つ目の実証試験として、マイクロ型セルに水を封入した状態でシリコン薄膜電極に正電位を印加する事によって、水/シリコン薄膜界面においてシリコン酸化膜の電気化学的成長を観察した。図 2 にさまざまな電位で測定したシリコン薄膜の XPS スペクトルを示す。正電位を印加する事によって、104 eV 付近のシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) に由来するピーク強度の増加が観察された。光電子のエネルギー、シリコンおよびシリコン酸化膜における元素密度などから、さまざまな電位・時間における酸化膜の厚さ変化をサブナノメートルスケールで決定することに成功した (論文投稿中)。

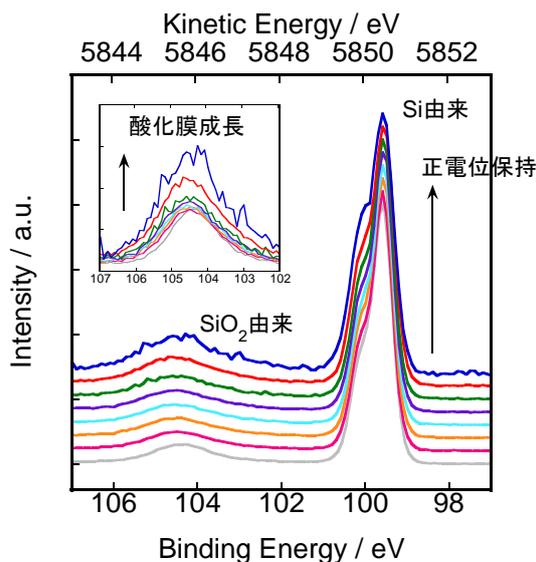


図 2. さまざまな電位で測定したシリコン薄膜の XPS スペクトル.

#### ④ その場 XPS の実証試験 2

シリコン薄膜電極の裏面に析出する元素を薄膜を通して観察できることを実証するため、銅を電解析出させ、析出金属からの光電子強度が増加する様子をその場観察した。図2のように銅イオンを含む溶液中においてシリコン薄膜電極を負電位に保持することによって、933 eV 付近の銅に由来するピークの強度が増加した。このとき、銅の析出は比較的早い段階で頭打ちとなった。これは小型のセルを利用していること、内包される反応物の量が限られているためではないかと考えられる。

現在、より広範な電極反応への応用を目指して、薄膜電極の材料探索・改良、セルのスケールアップ、測定ジオメトリの最適化を進めている。

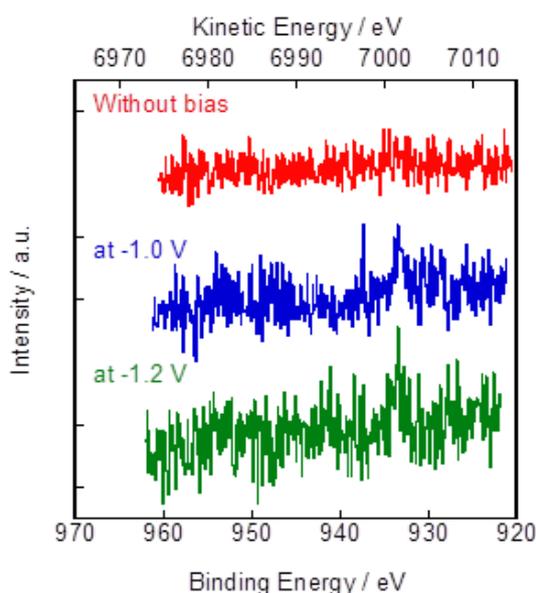


図3. さまざまな電位で測定した銅の XPS スペクトル。

(2) 既存手法を利用した燃料電池モデル界面における電極プロセスの理解

#### ① 表面 X 線散乱法による白金/ナフィオン界面構造の決定

白金(111)単結晶電極を ionomer 層で被覆し、ナフィオン膜と接合させた状態で表面 X 線散乱測定を行い、ionomer の吸着構造を決定した。従来、ionomer の吸着はスルホン酸と白金電極の相互作用に基づいて議論されていたが、フッ化炭素骨格も重要な役割を果たしていることを証明した。また、白金電極表面を酸化させると、白金格子内に酸素が侵入し、親水性となった表面から ionomer が脱離するということが明らかとなった。

② 水晶振動子マイクロバランス法および走査型プローブ顕微鏡による電位依存ナフィオン吸着脱離挙動の評価

他の溶質を含まない希薄なナフィオン水

溶液中において金(111)単結晶電極表面の電気化学測定を行った結果、ナフィオンが水性の電解質として働くことが明らかとなった。金電極上へのナフィオンの吸着脱離挙動は硫酸根と類似しており、電極電位がゼロ電荷点より正電位側に行くにつれて吸着量が増加するが、金酸化物の形成により脱離することが明らかとなった。

#### (3) 今後の展開

その場 XPS 測定システムによって電気化学反応プロセスのその場観察が可能であることを実証した。また、燃料電池モデル系における界面プロセスの予備的理解も深まっている。今後は、燃料電池モデル系をその場 XPS 測定システムにトレースし、反応機構の解明を試みる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- (1) T. Masuda, H. Fukutsumi, T. Kondo, H. Naohara, K. Tamura, O. Sakata, K. Uosaki, "Structure of Pt(111)/Ionomer Membrane Interface and its Bias Induced Change in Membrane Electrode Assembly", *The Journal of Physical Chemistry C*, in press <http://dx.doi.org/10.1021/jp402251z>. (査読あり)
- (2) T. Masuda, K. Ikeda, K. Uosaki, "Potential Dependent Adsorption/Desorption Behavior of Perfluorosulfonated Ionomer on a Gold Electrode Surface Studied by Cyclic Voltammetry, Electrochemical Quartz Microbalance, and Electrochemical Atomic Force Microscopy", *Langmuir*, 29, 2013, 2420-2426. (査読あり)
- (3) T. Masuda, H. Fukumitsu, K. Fugane, H. Togasaki, D. Matsumura, K. Tamura, Y. Nishihata, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Mori, K. Uosaki, "Role of Cerium Oxide in the Enhancement of Activity for Oxygen Reduction Reaction at Pt-CeO<sub>x</sub> Nanocomposite Electrocatalyst - An in situ Electrochemical X-ray Absorption Fine Structure Study", *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 2012, 10098-10102. (査読あり)

[学会発表] (計3件)

- (1) T. Masuda, H. Fukumitsu, K. Fugane, H. Togasaki, D. Matsumura, K. Tamura, Y. Nishihata, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Mori, and K. Uosaki, "Important

Role of Cerium Oxide in Oxygen Reduction Reaction at Pt-CeO<sub>x</sub> Nanocomposite Electrocatalyst Studied by in situ Electrochemical XAFS”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Oct, 7-12, 2012, Honolulu, USA.

(2) T. Masuda, M. Shibata, T. Sakurai, H. Fukumitsu, T. Kondo, and K. Uosaki, “in situ Resonance Surface X-ray Scattering Study on Layer-by-Layer Formation of Pt Ultrathin Films on Au(111) Surface”, SXS-12, July, 25-28, 2012, Kolkata, India.

(3) T. Masuda, K. Ikeda, K. Uosaki, “Potential Dependent Adsorption/Desorption of Nafion on Au Electrode” The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 11-16 September, 2011, Niigata, Japan.

〔図書〕(計1件)

(1) 増田卓也、魚崎浩平 新材料・新素材シリーズ「レアメタルの最新動向」第9章 貴金属 2. 貴金属を用いた燃料電池電極触媒の動向と貴金属フリー触媒」P177-186 シーエムシー出版 2012年10月19日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

増田 卓也 (TAKAYA MASUDA)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ材料科学環境拠点・NIMS 特別研究員

研究者番号：20466460

### (2) 研究分担者

(なし)

### (3) 連携研究者

(なし)