

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 9 日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410008

研究課題名(和文) 高輝度放射光利用表面X線散乱法による非水溶液系固/液界面のその場構造ダイナミクス

研究課題名(英文) In situ Structural Study of Solid/Liquid Interfaces by Surface X-ray Scattering Using Synchrotron Radiation

研究代表者

近藤 敏啓 (Kondo, Toshihiro)

お茶の水女子大学・基幹研究院・教授

研究者番号：70240629

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：非水溶液中で、Si(111)上に形成させた Li_xSi_y 合金相は、三角錐状の形状をした $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 単結晶相、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ または $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 合金のアモルファス相、及びSi単結晶相と $\text{Li}_{15}/_{13}\text{Si}_4$ 合金のアモルファス相との混合相から成る3層構造であったのに対し、Si(100)上に形成させたそれでは、四角錐状の形状をした $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 単結晶相、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ または $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 合金のアモルファス相、及びSi単結晶相中にLi金属が入り込んだ混合相から成る3層構造であることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：When the Li_xSi_y alloy phases were electrochemically formed on the Si(111) single-crystal surface in non-aqueous solutions, they have three-layered structure. It was concluded that the top is a single-crystalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase with a triangular pyramidal shape, the middle is the mixed phase of amorphous $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ and/or $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, and the bottom is the single-crystalline phase of Si(111) including amorphous $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ and/or $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, based on the experimental results. When those alloy phases were electrochemically formed on the Si(100) single-crystal surface, it was found that the top is the single-crystalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase with a rectangular pyramidal shape, the middle is the mixed phase of amorphous $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ and/or $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, and the bottom is the single-crystalline phase of Si(100) including Li metal atoms.

研究分野：界面物理化学

キーワード：表面・界面物性 X線 電極触媒 非水溶液 電池

1. 研究開始当初の背景

ここ 20 年の間に固液界面の構造を原子・分子レベルでその場計測する事が可能になり、国内外において飛躍的に発展してきたが、それらの研究は水溶液系に限られており、「水」を含まない非水溶液系においては、基礎・応用両面においてほとんど研究が進んでいなかった。一方、現在実用化され高エネルギー密度化の研究が活発に行われているリチウム系蓄電池など、非水溶液中で作動させなければならないデバイスは数多く、非水溶液中での固液界面のその場計測法の開発は急務であった。

一方、放射光利用 X 線技術の進展は目覚ましく、すでに申請者を含む内外のグループによって固液界面の構造解析に貢献してきたが、測定配置や光学系の困難さからその技術の適用は未だに水溶液系の一部に限られていた。また、水溶液系においても時間分解能を高めたダイナミクスへの適用など、まだまだ課題が残っていた。

2. 研究の目的

水溶液系ですでに確立しつつあるその場計測法、特に界面の三次元構造が原子レベルで決定できる放射光利用表面 X 線散乱 (SXS) 法を非水溶液系に適用し、リチウムの合金化 / 脱合金化を含む、種々の $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$ 反応の非水溶液中における電気化学反応のメカニズム解明に挑む。また、上記の SXS 法を固液界面に適用した経験を基に、他の新規その場構造決定法にも挑戦していく。

別途、まずは水溶液系を中心として、放射光利用 X 線技術の時間分解能を上げることも試み、これまでに静的幾何構造の電位依存性が確立している系に適用してダイナミクス解析を進めることも本研究の目的の 1 つとした。

3. 研究の方法

測定光学系のシステム再構築と新規その場測定用の電気化学セルの設計・作製を行い、高輝度放射光を利用した SXS 法によって、非水溶液中における固液界面のその場構造ダイナミクスを追跡し、シリコン単結晶電極の合金化 / 脱合金化を中心とした種々の $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$ 反応の非水溶液中における電気化学反応のメカニズムを解明していく。

その他の新規の界面構造決定法を固液界面に適用することにも挑戦していく。

別途、主としてその場測定用の電気化学セルの配置の工夫によって、SXS 測定の時間分解能を 1 桁以上高めることに挑戦し、これまで静的幾何構造の電位依存性が確立している系 (金や白金の単結晶電極 / 硫酸水溶液界面) に適用して、ダイナミクス解析を行う。

4. 研究成果

① 非水溶液中で、Si(111)単結晶電極上に $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$ 反応で形成させた Li_xSi_y 合金相

は、三角錐状の形状をした $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 単結晶相、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ または $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 合金のアモルファス相、及び Si 単結晶相と $\text{Li}_{15/13}\text{Si}_4$ 合金のアモルファス相との混合相から成る 3 層構造であることを明らかとした。一方、非水溶液中で Si(100)単結晶電極上に形成させたそれでは、四角錐状の形状をした $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 単結晶相、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ または $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 合金のアモルファス相、及び Si 単結晶相中に Li 金属が入り込んだ混合相から成る 3 層構造であることを明らかとした。また、両電極上の最表面に形成した $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 単結晶相は、それぞれのシリコン単結晶基板の最表面の原子配列と同じ方向にリチウム・シリコン原子が配列していることを明らかとした。

② において合金化反応時に流れた電流量と各相の厚さやリチウムとシリコンの存在比との関係から、Si(111)及び Si(100)単結晶電極 / 非水系電解質溶液界面において、リチウムとの電気化学的合金化のメカニズムとダイナミクスを定量的に解明し、面方位による成長メカニズムが異なることを原子配列のミスマッチの大きさに依るものと結論した。

③ 上記 で形成させた $\text{Li}_{15/13}\text{Si}_4$ 合金相を電気化学的に脱合金化させたところ、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 単結晶合金相だけでなく、 $\text{Li}_{15/13}\text{Si}_4$ アモルファス合金相および混合相からもすべてリチウムが脱離し、残ったシリコンはすべてアモルファス相となることを証明した。またその脱合金化の過程で、アモルファス合金相と混合相との間に亀裂が入り、一部が剥離するような挙動が Si(111)及び Si(100)両単結晶基板で観測された。これは、アモルファス合金相がアモルファスシリコン相へと相転移する際に混合相との間で力学的歪みが生じるためと解釈した。

その場測定ではないが、新規構造解析法として軟 X 線発光分光 (SXES) を上記のリチウム-シリコン合金系に適用し、 $\text{Li}_{15/13}\text{Si}_4$ 合金の幾何構造だけでなく電子構造 (特に価電子帯の構造) を明らかとした。

その他の水溶液系における成果として、以下のことがあげられる。

1) 金単結晶(111)および(100)電極の硫酸水溶液中における界面構造の電位依存性を明らかとし、そのダイナミクス、及び(111)と(100)の表面方位による違いについて議論した。

2) 白金単結晶(111)電極の硫酸水溶液中及び過塩素酸水溶液中における界面構造の電位依存性を広い電位範囲で明らかとし、そのダイナミクス、及び硫酸水溶液中と過塩素酸水溶液中における酸化膜形成の違いについて議論した。

3) 金超微粒子における微粒子サイズが電気化学的に制御可能であることを見出し、微粒子サイズと格子定数を包括的に測定することに成功し、微粒子サイズと格子定数の関係について議論した。

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 12 件)

- 1) M. Ueda and T. Kondo, "Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction of Electrochemically Prepared Ni Core - Pt Shell Nanoparticles", *ECS Trans.*, **75(52)**, 43-47 (2017).
- 2) A. Omachi, N. Aoki, K. Uosaki, and T. Kondo, "Structural Study of Electrochemically Lithiated Si", *ECS Trans.*, **75(52)**, 67-72 (2017).
- 3) M. Hase, W.-J. Chun, and T. Kondo, "Layer-by-Layer Construction of Three-dimensional MOF [Cu₂(bdc)₂dabco]_n on Au Surface", *ECS Trans.*, **75(52)**, 49-53 (2017).
- 4) T. Masuda, Y. Sun, H. Fukumitsu, H. Uehara, S. Takakusagi, W.-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, and K. Uosaki, "Various Active Metal Species Incorporated within Molecular Layers on Si(111) Electrodes for Hydrogen Evolution and CO₂ Reduction Reaction", *J. Phys. Chem. C*, **120(29)**, 16200-16210 (2016).
- 5) T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, and K. Uosaki, "Potential-Dependent Structures and Potential-Induced Structure Changes at Pt(111) Single-Crystal Electrode/Sulfuric and Perchloric Acid Interfaces in the Potential Region between Hydrogen Underpotential Deposition and Surface Oxide Formation by *In Situ* Surface X-ray Scattering", *J. Phys. Chem. C*, **120(29)**, 16118-16131 (2016).
- 6) N. Aoki, A. Omachi, K. Uosaki, and T. Kondo, "Structural Study of Electrochemically Lithiated Si(111) by Soft X-ray Emission Spectroscopy Combined with Scanning Electron Microscopy and through X-ray Diffraction", *ChemElectroChem*, **3(6)**, 959-965 (2016).
- 7) T. Kondo, T. Masuda, M. Harada, O. Sakata, Y. Katsuya, and K. Uosaki, "Size Dependent Lattice Constant Change of Thiol Self-Assembled Monolayer Modified Au Nanoclusters Studied by Grazing Incidence X-ray Diffraction", *Electrochem. Commun.*, **65**, 35-38 (2016).
- 8) T. Kondo, J. Zegenhagen, S. Takakusagi, and K. Uosaki, "*In situ* Real-Time Study on Potential Induced Structure Change at Au(111) and Au(100) Single Crystal Electrode/Sulfuric Acid Solution Interfaces by Surface X-ray Scattering", *Surf. Sci.*, **631**, 96-104 (2015).
- 9) H. Nagai, H. Aso, M. Kawabuchi, and T.

Kondo, "Electrochemical Construction of Ni and Co Core - Pt Shell Nanoparticles as Catalysts for Oxygen Reduction Reaction", *ECS Trans.*, **58(25)**, 27-31 (2014).

- 10) N. Aoki, K. Sato, K. Hasegawa, S. Sano, M. Kageyama, N. Umezawa, and T. Kondo, "Self-Assembly Process of Flatly Adsorbed Porphyrin Self-Assembled Monolayer on a Au(111) Surface Studied by ex situ Scanning Tunneling Microscopy and Electrochemical Reductive Desorption Measurements", *Electrochemistry*, **82(5)**, 385-390 (2014).
- 11) N. Umezawa, S. Sano, N. Aoki, G. Friedbacher, and T. Kondo, "Step-by-step Investigation of Atomically Flattening Processes of Au(111) Single Crystal Surfaces", *Electrochemistry*, **82(5)**, 346-350 (2014).
- 12) M. Hashimoto, S. Okajima, T. Kondo, K. Hara, and W.-J. Chun, "Thin Film Structures of Metal-Organic Framework [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃]_n on TiO₂(110)", *Electrochemistry*, **82(5)**, 335-337 (2014).

〔学会発表〕(計 6 件)

- 1) T. Kondo, N. Aoki, A. Omachi, and K. Uosaki, "Electrochemical Lithiation/Delithiation Process of Si", PRiME2016, Honolulu (U.S.A.), Oct. 2 - 7 (2016).
- 2) N. Aoki, A. Omachi, T. Kondo, and K. Uosaki, "Electrochemical Lithiation Process into Si Substrate", 251st ACS National Meeting, San Diego (U.S.A.), Mar. 13 - 17 (2016).
- 3) T. Kondo, N. Aoki, and K. Uosaki, "Electrochemical Insertion Process of Li into n-Si(111)", 228th ECS Meeting, Phoenix (U.S.A.), Oct. 11 - 15 (2015).
- 4) T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, and K. Uosaki, "Potential Dependent Structures at Pt(111) Single Crystal Electrode/Electrolyte Interfaces Studied by In situ Surface X-ray Scattering", 65th ISE Annual Meeting, Lausanne (Switzerland), Aug. 31 - Sep. 5 (2014).
- 5) T. Kondo, M. Masuda, N. Aoki, and K. Uosaki, "Potential Dependent Structures at Pt(111) Electrode/Electrolyte Interfaces Studied by In situ Surface X-ray Scattering", 248th ACS National Meeting, San Francisco (U.S.A.), Aug. 10 - 14 (2014).
- 6) T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, and K. Uosaki, "Potential Dependent Structures at Pt(111) Single Crystal Electrode/Electrolyte Interfaces Studied by Surface X-ray Scattering", 225th ECS Meeting, Orland (U.S.A.), May 11 - 15 (2014).

〔図書〕(計 3件)

- 1) T. Masuda, T. Kondo, and K. Uosaki, "Solid-Liquid Interfaces" in "XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces", Edited by Y. Iwasawa, K. Asakura, and M. Tada, Springer, Switzerland, Chap. 31, 505-524 (2016).
- 2) T. Kondo, T. Masuda, and K. Uosaki, "In Situ SXS and XAFS Measurements of Electrochemical Interface" in "X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization", Edited by Challa S. S. R. Kumar, Springer, Berlin, Chap. 7, 368-449 (2016).
- 3) 魚崎浩平, 近藤敏啓, "金属界面の基礎と計測", 共立出版, 1-187 (2016).

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

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・基幹研究院・教授

研究者番号：70240629

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()