

令和元年6月18日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04968

研究課題名(和文) 金電極への溶媒水分子吸着構造の形成機構に関する研究

研究課題名(英文) Study on formation mechanism of interface structure of solvent water molecule adsorbed on gold electrode

研究代表者

水沢 多鶴子 (Mizusawa, tazuko)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科・中性子科学センター・研究員)

研究者番号：90624536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：中性子反射率法は、薄膜・多層膜の深さ方向の構造を原子レベルの分解能で決定できる精度を有しているが、ビームを1度以下の視斜角で照射するため、広い領域の平均情報を得ることになり、不均一試料の局所的な構造解析は困難である。局所的な構造を調べるためにはイメージング法が有効である。白色パルス中性子を用いれば、深さ方向の波数ベクトル Q_z の広い領域で迅速にイメージングを行うことができる。本研究では白色パルス中性子を用いた中性子反射率イメージングの方法により金電極と電解質水溶液界面の電気二重層の面内の不均一な構造を解析する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

深さ方向に原子レベルの分解能を有し、軽元素や磁性に感度のある中性子反射率法は、表面・界面の分析方法として有用であるが、局所領域の中性子反射率法は実現しておらず、特に nm^2 以下の微小領域の解析はなされていない。この研究では大強度のパルス中性子の特性を生かして微小領域の中性子反射率測定を可能にする。電極/電解質界面の構造解析にこの方法を応用し、電気二重層における電極の表面形状と電解質中のイオン・分子の吸着構造の関係を直接観察することにより、電極反応に及ぼす電極/電解質界面構造の影響について知見を得ることができる。

研究成果の概要(英文)：Neutron reflectometry has an accuracy that can determine the structure along the depth of thin films and multilayers with atomic resolution, but since the beam is irradiated at glancing angle of 1 degree or less, the average over a wide area information will be obtained, and local structural analysis of inhomogeneous samples is difficult. An imaging method is effective for examining the local structure. The use of white pulse neutrons enables rapid imaging in a wide range of wavenumber vectors Q_z in the depth direction. In this study, we analyze the inhomogeneous structure in the plane of the electric double layer at the gold electrode / electrolyte aqueous solution interface by the method of neutron reflectivity imaging using white pulsed neutrons.

研究分野：表面分析

キーワード：埋もれた界面 反射率 イメージング 中性子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

深さ方向に原子レベルの分解能を有し、軽元素や磁性に感度のある中性子反射率法は、表面・界面の分析方法として有用であるが、局所領域の中性子反射率法は実現しておらず、特に mm^2 以下の微小領域の解析はなされていなかった。最近、大強度のパルス中性子の特性を生かして微小領域の中性子反射率測定が可能であることが示された [“Hadamard coding of time-of-flight neutron reflectogram at grazing incidence”, Kenji Sakurai, Mari Mizusawa, Jinxing Jiang and Takayoshi Ito, Physica B 551, 426-430 (2018).]. 電極/電解質界面の構造解析にこの方法を応用すれば、電気二重層における電極の表面形状と電解質中のイオン・分子の吸着構造の関係を直接観察することにより、電極反応に及ぼす電極/電解質界面構造の影響を明らかにできる。

2. 研究の目的

白色パルス中性子を用いた中性子反射率イメージングの方法を確立し、マイクロビームを用いることなく、従来よりも高い分解能を有する反射率解析を可能にする。この方法を応用し、金電極と電解質水溶液界面の電気二重層の面内の不均一な構造を解析する。

3. 研究の方法

通常反射率測定と同様、 0.3° の視斜角で $0.1 \times 30 \text{ mm}$ の細長いビームを $30 \times 30 \text{ mm}$ の試料全面を照射する。鏡面反射を位置分解能のある検出器で測定する。このとき、試料を面内回転させて、数 10 点以上の異なる照射方向で反射強度を測定する。得られた反射強度のセットを画像再構成することによって反射強度の分布を画像化する。

試料は、作用電極としてセルに封じて、反射率計の試料ステージに取り付ける。この実験ではシリコン基板上にスパッタで製膜したものをを用いた。電極反応に伴う界面吸着構造の変化を調べるためには、試料を作用電極とし対極と参照極をセルに取り付ける。試作したテフロンセルを図 1 に示す。

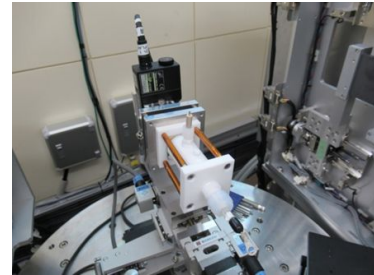


図 1 中性子反射率用セル

(2) 中性子反射率イメージング

反射配置で大きなビームを生かすため、中性子トモグラフィにより、電極/電解質界面の画像化を試験する。図 2 に示す 2 つの方法を採用した。

位置分解能を有する 2 次元検出器を用いる方法

試料からの反射を 2 次元検出器で測定すると反射投影が得られる。試料面内回転させながら反射投影を集めれば、画像再構成により反射率の分布が得られる。実験は BL17 で行った。ビームサイズは $0.1 \times 30 \text{ mm}$ とした。検出器はビームラインに設置している MWPC を用いた。検出面寸法は $100 \times 100 \text{ mm}$ 、ピクセルサイズは 0.5 mm である。試料は Cr 均一膜上に半面だけ金をスパッタしたものを用いた。膜厚は X 線反射率から 50 nm 程度と求められた。これをセルに封入し、線源から 15.5 mm 位置の試料ステージに取り付けて測定を行った。

位置分解能の無い 0 次元検出器とコーデッドマスクを用いる方法

複数のスリットが一列に並んでいるコーデッドマスクを反射ビームと検出器の間に置く。スリットの並び方は“どの位置から 1 周期分数えても必ず 50% の開口部分がある”という条件を満たしている。このコーデッドマスクを位置分解能のない ^3He 検出器の前に置き、マスクをスリット列 1 周期分だけ走査する。各面内回転角について、マスクの走査を行う。得られた強度デ



図 2 反射率イメージング能方法。(a) 2 次元検出器を使う方法 (b) 位置分解能の無い検出器とコーデッドマスクを使う方法

ータはマスク開口の並び方により反射投影を「コード化」したのものになっている。これを演算によりデコードし、反射投影に変換する。実験は BL10 で行った。ビームサイズは $0.15 \times 30 \text{ mm}$ とした。試料は $30 \times 30 \text{ mm}$ のシリコン基板上に金薄膜でパターンを作ったものを用いた。パターンの間隔は約 1 mm である。

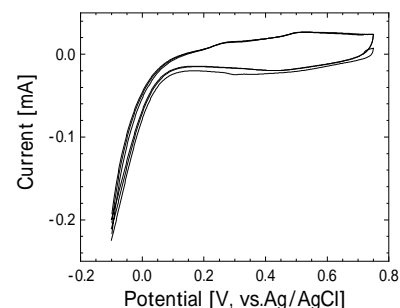


図 3 反射率測定セルによる再クリックボルタンメトリーの結果

4. 研究成果

(1) 中性子反射率実験用セルの開発

0.01 N 硫酸を満たしたセルに封止した金電極

のサイクリックボルタモグラムを図3に示す。測定は Gamry Interface1000 を用いた。Ag/AgCl 参照極に対して -0.1 から +0.7V の間で3回以上の電位走査を行い安定して電位電流曲線が得られることが確認できた。0V 付近より負の電位で水素発生、+0.7V より正の電位で酸素発生の電流ピークが観察さ、溶液種の吸脱着による緩やかな電流ピークが +0.2 ~ +0.5V 付近に見られる。また同じセルのセッティングで交流インピーダンスの測定も行い、電気化学反応中の中性子反射率測定が可能であることを確認した。

(2) 固液界面の反射率イメージング

位置分解能を有する2次元検出器を用いる方法

図4に硫酸溶液中での反射投影の測定結果の例を示す。試料は0.01N希硫酸を満たしたセルに封入し、金とクロムの領域の両方を見込む方向からビームを照射している。金の領域の反射率はクロム領域に比べて高い反射率を示す。全反射領域に近い低 qz 領域だけでなく、高 qz 領域でも同様の結果が得られている。また、この状態から90度面内回転させると、反射強度分布が均一になった。これは金とクロムの領域を同時に見込むためである。シミュレーション結果は測定結果と一致している。

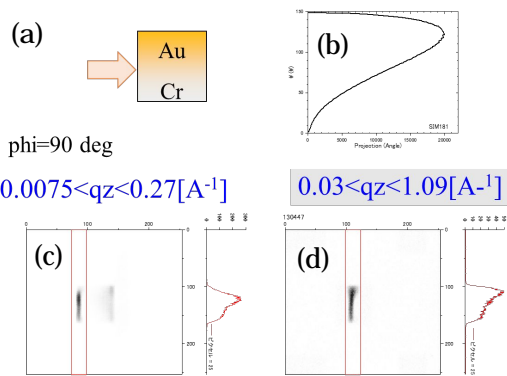


図4 2次元検出器を使った反射投影の測定。測定は試料を0.01N希硫酸溶液中に封じた状態で行った。(a)試料見取図。矢印は照射方向を示す。(b)反射投影のシミュレーション (c)臨界 qz 近傍での反射投影。右は積分強度分布を示す。(d)高 qz 領域での反射投影と積分強度分布。

位置分解能の無い検出器とコーデッドマスクを用いる方法

図5にマスクを通して測定した反射強度分布と、デコードして反射投影を求めた結果を示す。の測定結果を示す。試料は金薄膜中にくし形のコートイングされていない部分がある。図5(b)の反射投影のシミュレーションは、(a)の照射方向に合わせて棒がしている。縦軸を試料の光軸直行方向の位置、横軸を強度としている。試料では中央部分はシリコンが露出し反射強度が低くなる。

コーデッドマスクの走査点数は31であり、反射投影シミュレーションのおよそ1/10

の点数であった。デコードした結果は、中央部分の強度の落ち込みがあり、その中に3つの櫛の歯状の金薄膜に由来する小さなピークが現れており、1mm程度の分解能が達成できている。

以上のように、いずれの方法でも反射投影を撮像して、試料薄膜の違いによる反射強度分布を得ることができた。溶液中でも測定は可能であった。面内回転角を1度以下の間隔で変化させて反射投影を測定し、画像再構成することにより、固液界面の反射率の画像化が可能であることが示された。

今後は以下のように本テーマを展開する。

測定時間の短縮: この実験では中性子強度は500kWで、投影1つの測定に3~4時間が必要であった。1MWに出力が上げれば、測定時間が2時間程度に短縮されると予測され、高分解能の画像再構成に必要な数の反射投影を効率よく測定することが可能になる。

空間分解能: 2次元検出器を使用する場合はピクセルサイズの小さなものを使えば分解能が向上する。コーデッドマスクの場合はスリットサイズが支配的で高精度のスリット加工により0.2mm程度まで到達できる。

広い qz 領域の測定: 電気2重層の薄い吸着層による反射強度プロファイルを観察するためには最小でも $2nm^{-1}$ までの qz 領域を観察する必要がある。電流・電圧を変化させたときの反射率画像の変化を調べるため、入射角を途中で変化させることなく一度に必要な qz 領域を測定できることが望まれる。広い波長領域を使用できる施設や装置の選定し実験を行う。

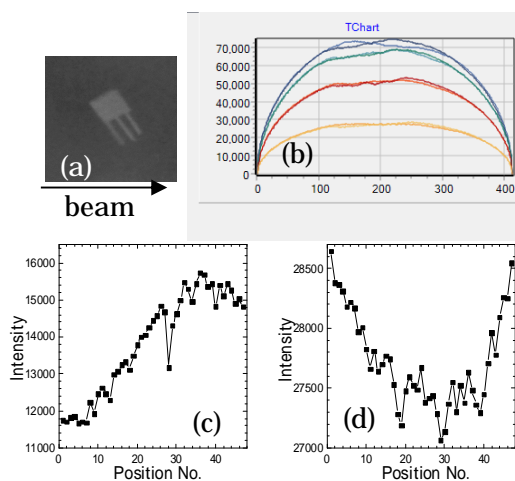


図5 位置分解能の無い検出器とコーデッドマスクを使った反射投影の測定。(a)試料パターン写真。矢印は照射方向 (b)反射投影のシミュレーション 一番上のラインが実験の照射条件 (c)マスク走査による測定結果 (d)デコードして得られた反射投影

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Mizusawa, Kenji Sakurai, Dai Yamazaki, and Masayasu Takeda, Physica B 551, 270-273 (2018).

〔学会発表〕(計 4 件)

水沢 まり, 桜井 健次, 山崎 大, 及川 健一, 原田 正英, Liu Yuwei, 小林 治哉, 伊藤 崇芳, ”金パターン電極 / 電解質溶液界面の高分解能中性子反射率イメージングに関する検討”, 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会 (国際学会), 2017 年.

Kenji Sakurai, Jinxing Jiang, Mari Mizusawa, Takayoshi Ito, Kazuhiro Akutsu, Noboru Miyata, “Neutron reflectivity imaging of buried layers and interfaces in thin films”, International conference on neutron scattering 2017.

Mari Mizusawa, Kenji Sakurai¹, Xiang XingSing, Dai Yamazaki, Masayasu Takeda, “Reflection projections for neutron reflectivity imaging of the interface between sulfuric acid and gold thin film”, ISSS-8 (国際学会), 2018.

水沢まり, 桜井健次, 山崎大, XiangJIANG JINXING, 武田全康, 金薄膜と希硫酸界面の中性子反射率イメージング - 反射投影の測定 (1), 2017 年真空・表面科学合同講演会, 2017.

〔図書〕(計 1 件)

新版 X 線反射率法入門」(桜井健次編, 講談社サイエンティフィク, 2018) 7.4

〔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 :
国内外の別 :

取得状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年 :
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名 : 山崎 大

ローマ字氏名 : Yamazaki Dai

所属研究機関名 : 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

部局名 : 原子力科学研究部門 J - P A R C センター

職名 : 研究副主幹

研究者番号 (8 桁) : 80391259

(2)研究協力者

研究協力者氏名：桜井 健次

ローマ字氏名：Sakurai Kenji

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。