

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550082

研究課題名（和文） 変調電位濃縮法による微量溶存化学種の XAFS 状態分析

研究課題名（英文） XAFS analysis of trace chemical species concentrated with the modulation of the applied voltage

研究代表者

早川 慎二郎 (HAYAKAWA Shinjiro)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80222222

研究成果の概要（和文）：

有機薄膜上に真空蒸着した金や白金の薄膜を作用電極に用いる電気化学セルを開発し、X線を背面照射する配置で電極表面の蛍光 X 線測定を実現した。ポテンシオ・ガルバノスタットを PC から外部制御し、作用電極の電位を変えながら蛍光 X 線測定を行うシステムを構築した。このシステムを用いて、作用電極上で銅めっき膜の形成およびストリップを制御し、臭化物イオン共存下で電極表面近傍への臭化物イオンの濃縮を蛍光 X 線検出した。

研究成果の概要（英文）：

A electrochemical cell was developed that utilized evaporated gold or platinum onto the organic thin films as working electrodes. X-ray fluorescence analysis of the electrode surface was realized by irradiating x-rays from the backside of the working electrode, and the potential of the working electrode was applied with the potentiostat controlled by the personal computer. The developed system was applied to the plating and stripping of copper thin film, and the concentration of bromide ion around the working electrode was detected with the x-ray fluorescence method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：分析化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：電気化学、薄膜電極、銅めっき、蛍光 X 線分析、腐食、臭化物イオン

## 1. 研究開始当初の背景

蛍光 XAFS 法は元素選択的な手法として幅広く知られており、X 線の優れた透過能と合わせて、電極表面の反応生成物の測定にも

利用されている。従来は、電極表面の液膜をきわめて薄くする実験配置か、一度取り出した電極表面を測定するが多かったが、本研究では有機薄膜上に作用電極を形成する

点にアイデアがある。さらに、本手法ではストリッピングボルタンメトリー法と組み合わせ、適切な電位を選択することで電極表面に反応生成物を濃縮することに着目した。

## 2. 研究の目的

X線を背面から照射可能な電気化学セルを開発し、電極表面での反応生成物について蛍光X線分析・XAFS測定を実現する。X線分析とストリッピングボルタンメトリーなどの電気化学測定を組み合わせることで、溶液中の目的微量成分を作用電極へ濃縮した状態での蛍光X線検出が実現する。電極電位を変調させ、析出（電解）と溶解に際しての電流変化から目的成分の定量分析を行うことができるが、従来は帰属があいまいだった電極反応についても、X線分析の優れた元素選択性を利用して、その化学種を決定することができる。X線分析用電気化学セルを開発し、電極反応性生物のXAFS状態分析および、溶存化学種の微量元素分析へ展開することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### 3.1 X線分析用電気化学セルの開発

有機薄膜上に真空蒸着したAuまたはPt膜を作用電極に用いる電気化学セルを開発し、X線を背面照射する配置で電極表面の蛍光X線測定を実現した(図1)。作用電極はカプトン膜(12.5μm厚)を基板として電子線励起による真空蒸着法によりCr、Au(またはPt)の順にそれぞれ10nm、40nm程度蒸着した。膜厚は水晶振動子によりモニターした。作用電極(WE)の固定には市販の蛍光X線分析用試料カップを用い、リング状の部品で膜を固定することで脱着しやすい構造とした。カップの全面を使用する場合にWEの有効面積は約4.9cm<sup>2</sup>(25mm径)である。参照電極(RE)にはAg/AgCl電極を、対極(CE)にはコイル状の白金電極(0.2mm径)を用いた。

蛍光X線の測定にはX線回折用の封入型Cu管球(線焦点、40kV、10mA)からの連続X線をピンホールで発散を制限したのちにグラファイト(002)モノクロメーターで単色化し、17.4keV近傍の成分を励起X線として用いた。作用電極の背面から約45度の入射角度でX線を照射し、入射X線と90度の方向からSiPIN検出器(Amptek XR-100T)で蛍光X線を検出した。作用電極上でのビームサイズは約3mm径である。

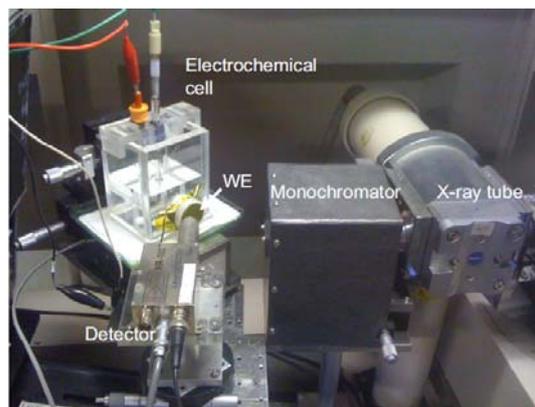


図1 開発した電気化学セルを用いる蛍光X線測定配置

### 3.2 液体試料のXAFS測定

液体試料のXAFS測定は広島大学放射光センターのBL11で行った。試料チャンバー内部の写真と蛍光X線収量法での測定用液体セルを図2に示す。チャンバーはヘリウム置換を行った条件下で測定を行うことができる。液体試料の蛍光X線測定にはポリプロピレン膜(6μm)を用いて作成した8-10mm幅の袋状のセルを用い、アクリル製のスペーサーで1.5mmのセル長と確保し、軟X線域での蛍光X線測定において無限厚の条件となるようにしている。セル内に350μL程度の液体を封じたものを試料とした。

蛍光X線の検出には有効面積25mm<sup>2</sup>のSDD検出器(Amptek, SuperSDD)を用い、プリアンプからの信号処理にはデジタルパルスプロセッサー(Amptek, PX4)を用いた。PX4についてパルスの処理時間(peaking time, TP)は1.6μsで使用し、10万cpsの高い計数率で蛍光X線信号を測定することができた。蛍光X線およびXAFS測定にはLabview 2010を用いて開発したソフトを用いた。PX4との通信および蛍光X線スペクトルの転送にはAmptek社から公開されているDLL(dynamic library link)を利用し、USBにより通信を行った。

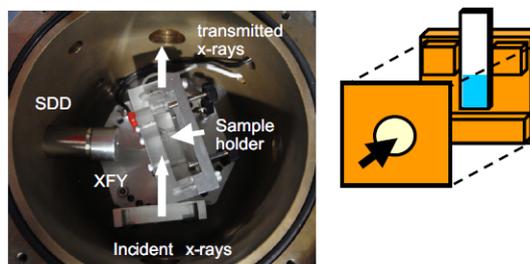


図2 液体試料のXAFS測定装置と液体セルの模式図

#### 4. 研究成果

##### 4.1 Cuめっき膜のその場蛍光X線分析

開発したセルを用いてCuめっき膜のその場観察を行い、図3のような電位を作用電極に印加することで、Cuのめっきおよびストリップを連続で行い、ストリップ時の電流量からCu膜厚を算出するとともに、蛍光X線測定により作用電極上のCuを検出し、めっき時間による膜厚の差を蛍光X線スペクトルとして測定した(図4)。電流量から算出されるCu膜厚と蛍光X線検出により算出されたCu膜は一致しており、2つの方法で電極反応生成物を分析することができた(図5)。

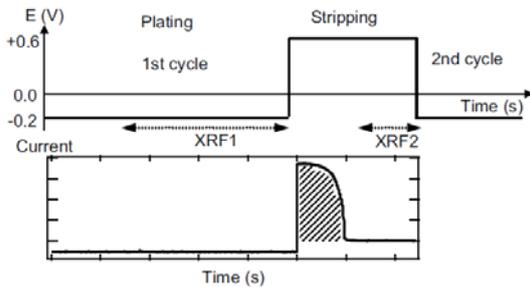


図3 作用電極へ印加した電圧・電流シーケンス(時間依存)の模式図

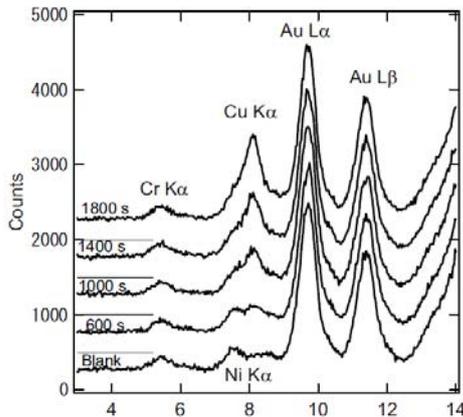


図4 金作用電極上にめっきされたCu膜のその場蛍光X線スペクトル

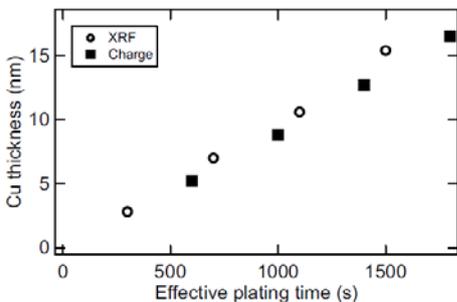


図5 算出されたCu膜厚のめっき時間依存性: 白丸(蛍光X線測定)、黒四角(電流量)

##### 4.2 臭化物イオン共存下でのCuめっき膜の腐食現象の観察と蛍光X線検出

塩化物イオンや臭化物イオンの共存下でのCuの腐食現象は電気化学的な手法で広く調べられている。腐食のメカニズムについても様々な提案がなされているが、腐食の際に形成されると考えられる錯体の化学種を実際に特定した報告は存在していない。われわれが開発したその場蛍光X線分析用の電気化学セルを用いて臭化物イオン共存下でのCuめっき膜の蛍光X線測定を行った。図6には200秒のめっきにより生成したCu膜を+0.6Vの電圧を印加してストリップした際の電流の時間依存性を示す。また、比較のため同じめっき膜について6.0mMの臭化物イオンが共存する場合の曲線を示す。臭化物イオンの共存により、ストリップ曲線が2段になっており、表面に吸着した臭化物イオンとのCu錯体がストリップする領域と内部のCu膜がストリップする領域が存在すると考えられる。

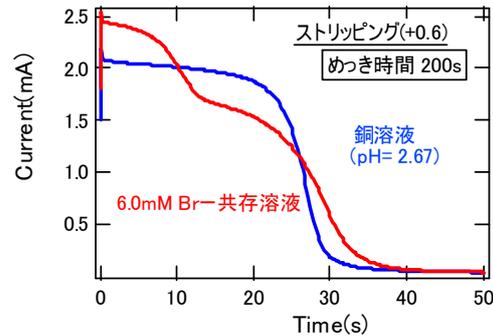


図6 Cuめっき膜のストリップ時に作用電極に流れる電流の時間依存性

Cu膜に対する臭化物イオンの効果を調べるために、Cu膜厚が変化しない電位(保持電位)を決定し、保持電位を保つ時間を変化させながら蛍光X線スペクトル測定を行った結果を図7に示す。セル中の臭化物イオンからの信号を抑えるために臭化物イオン濃度は2.0mMとした。Brのピークの一部は溶存している臭化物イオン由来であるが、保持時間を増すことで、Br強度の増加が観測され、腐食の際にCuとの錯形成が進んでいることを示している。

作用電極の電位を振動させることで電極表面に形成された錯体の析出、溶解に対応すると考えられる電流を観測することができた。この状態でCuおよびBrのK殻吸収端で蛍光XAFS測定を行う予定であり、腐食の際に重要な役割を果たしていると考えられる化学種を決定できると期待している。

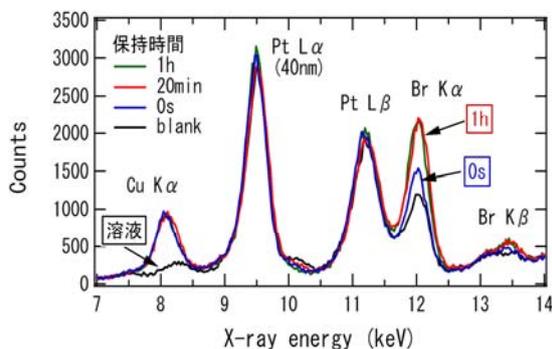


図7 臭化物イオン共存下で反応時間を変えて測定したCuめっき膜近傍の蛍光X線スペクトル

#### 4.3 カルシウム水溶液のXAFS測定

図8には5mMから500mMのCaCl<sub>2</sub>溶液について得られた蛍光XAFSスペクトルを示す。数え落とし補正を行うことで、規格化後のスペクトルは300mMまでほぼ同一であった。500mMよりも高い濃度の溶液についてのスペクトルは希薄な溶液のプロファイルと異なっている。液体試料のXAFS測定では透過法を用いて比較的濃度の高い溶液が対象となっているが、水和したカルシウムイオンの局所構造について1.0M以下での濃度依存性は報告されていない。これは試料中での吸収効果によるスペクトル変形であると考え、理論強度式から解析を行った結果、500mM以上で自己吸収効果が現れることで説明された。

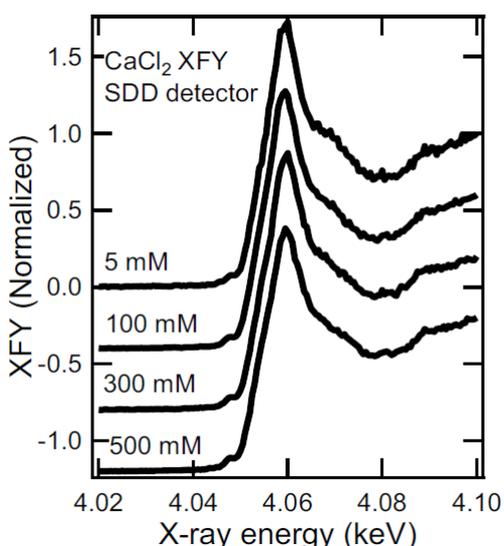


図8 様々な濃度のCaCl<sub>2</sub>溶液について蛍光法で得られたカルシウムK殻XAFSスペクトル

#### 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2件)

1. 早川 慎二郎、島本 達也、野崎 恭平、生天目 博文、廣川 健、単素子 SDDを用いる蛍光XAFS測定系とカルシウム水溶液についてのK殻XAFS測定、X線分析の進歩 43、査読あり、2012、pp465-470..
2. 早川 慎二郎、田畑 春奈、島本 達也、森 聡美、廣川 健、蛍光X線検出用電気化学セルの開発と電極反応のその場蛍光X線分析、X線分析の進歩 42、査読あり、2011、pp341-346..

[学会発表] (計4件)

1. 島本達也・早川慎二郎・生天目博文・廣川健、HiSORにおける液体試料のXAFS測定装置と溶存カルシウムイオンの状態分析への応用、第47回X線分析討論会、2011年10月28日、博多
2. 島本達也・早川慎二郎・生天目博文・廣川 健、溶存CaイオンのCa K殻XANESスペクトルによる局所構造解析、第46回X線分析討論会、2010年10月22日、広島
3. 田畑春奈・森 聡美・島本達也・早川慎二郎・廣川 健、蛍光X線検出用電気化学セルの開発と電極表面のその場蛍光X線分析、第46回X線分析討論会、2010年10月22日、広島
4. 島本達也・早川慎二郎・生天目博文・廣川健、軟X線XAFS測定用透過型液体セルの開発とCaイオンの溶存状態に関する検討、第71回分析化学討論会、2010年5月15日、松江

[図書] (計1件)

1. 早川 慎二郎 (分担)、講談社ブルーバックス、放射光が解き明かす驚異のナノ世界、2011、pp232-234

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/hayakawa/index-j.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

早川 慎二郎 (HAYAKAWA Shinjiro)  
 広島大学・大学院工学研究院・准教授  
 研究者番号：80222222

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号 :