

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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655022

研究課題名（和文）放射光からの硬 X 線を利用した電気化学 XPS 測定システムの開発

研究課題名（英文）Demonstration of Electrochemical X-ray Photoelectron Spectroscopy Utilizing Hard X-ray from a Synchrotron Source

研究代表者

魚崎 浩平 (UOSAKI KOHEI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・コーディネータ

研究者番号：20133697

研究成果の概要（和文）：光電子を高い効率で透過する超薄膜とシンクロトロン放射光からの硬 X 線を利用して、電気化学反応をその場観察することができる X 線光電子分光（XPS）装置の開発を行った。水を満たしたセルを光電子を透過する薄膜状の窓で封じ、XPS 測定用の真空チャンパーに導入した。セルの窓と真空の界面から硬 X 線を照射すると、X 線はセル内部の水と窓の界面まで侵入する。このとき水と窓の界面から発生する光電子をアナライザーによって分析した。

研究成果の概要（英文）：In situ electrochemical X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurement was carried out utilizing an ultra-thin photoelectron window and hard X-ray from a synchrotron source. A cell filled with water was sealed by the ultra-thin photoelectron window and placed in a vacuum XPS apparatus. X-ray is irradiated to the vacuum side of the window, penetrates to the solution side and electrons emitted at the water/window interface are analyzed by an electron analyzer placed in vacuum.

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	3,100,000	930,000	4,030,000

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：表面・界面

1. 研究開始当初の背景

X 線光電子分光法（XPS）は、物質の表面組成を非破壊かつ再現性よく観察することができる手法であり、固体表面の酸化状態や注目する元素の局所構造を理解するために重要な役割を果たしている。従来の XPS は媒質中における入射 X 線強度と放出光電子の減衰を防ぐため、真空中で測定を行う必要があった。このため、触媒や電極材料について反応が起こっているその場で情報を得ることができなかった。

XPS 測定環境を“その場”に近づける動きは比較的早く、1970年代から始まっている。これまでに電気化学-XPS 複合装置や高

圧 XPS などが提案され、最近になって実触媒への応用が始まっている。しかし、電気化学-XPS 複合装置は、あくまでも試料を電気化学処理した後、外気に触れさせずに XPS 測定チャンパーに導入するというものであり、電気化学条件下、すなわち反応が起こっているその場での測定を可能とするものではない。また、高圧 XPS は測定チャンパー中に少量の気体を導入した状態で、100 Pa 程度の圧力下で進行する表面反応を観察することが可能であるが、現在のところ応用できる系は限られている。

透過型電子顕微鏡（TEM）観察も XPS と同様に真空を必要とするが、厚さ 10 nm 程度の

カーボン薄膜を電子線透過用の窓材として利用することによって、常圧ガス存在下での測定が行われている。本研究では、同様の薄層を窓材とした裏面入射型セルを開発し、かつ窓透過時の X 線・光電子の減衰を最小限に止めるため、シンクロトロン放射光の高輝度・硬エネルギー X 線を利用することによって、固液界面での XPS 測定の実現を目指した (図 1)。

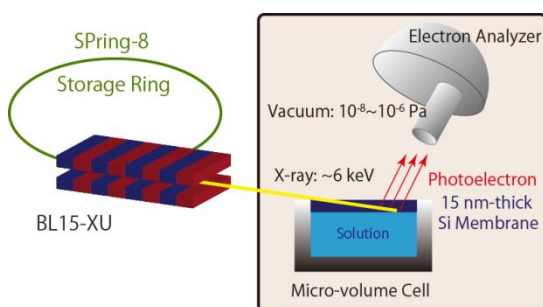


図 1. 硬 X 線を利用したその場電気化学 XPS 測定システムの概略図。

2. 研究の目的

本研究では、硬エネルギー X 線を利用した電気化学 XPS 測定システムを開発し、燃料電池電極反応の機構解明を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

光電子透過窓の開発の一部は、その場 TEM 法の開発者である名古屋大学川崎忠寛助教らと共同で行った。裏面入射型セルの開発は物質・材料研究機構 (NIMS) にて行った。また、本コンセプトの実証実験は硬 X 線による光電子分光が可能な SPring-8 NIMS 専用ビームラインにて行った。このほか、既存手法を用いて、燃料電池電極反応の機構解明に向けた予備的検討を適宜行った。

4. 研究成果

(1) 要素部品の設計・開発

研究の初期段階では、要素部品の設計・開発を行った。特に、『光電子を効率よく透過し、かつ差圧に対して高い耐久性を持つ薄層窓』の開発に注力した。その結果、カーボン蒸着膜、シリコン薄膜、窒化シリコン薄膜が比較的高い耐圧性を示すことが明らかとなった。

カーボン蒸着膜は硬 X 線の照射によって破壊されることが明らかとなった。一方、シリコンおよび窒化シリコン薄膜へのダメージは認められず、これらは実際の測定環境でも十分利用可能であるということが実証さ

れた。

われわれの設計した窓材が十分な光電子透過性を持つことを示すため、窓表面に吸着させたパラジウムを裏面入射型の配置で観察したところ、光電子の運動エネルギーが 3.8 keV のときの光電子の透過率がおよそ 5-10% 程度であった。このことは、シンクロトロン軌道放射の高輝度な X 線を光源として利用することによって、十分に解析可能なレベルの光電子スペクトルが得られるということを示している。

(2) コンセプトの実証

図 1 に示した裏面入射型セルと硬 X 線を利用したその場電気化学 XPS 測定システムの実証実験を行った。水を満たしたセルを光電子透過用シリコン薄膜窓で封止し、XPS 測定用の真空装置に導入した。真空側から X 線を照射し、水と窓の界面から発生する光電子を分析した。

図 2 にシリコン薄膜の電流電位曲線を示す。電位を正側に走査することによって、0.7 V 付近から徐々に酸化電流が流れ始めた。これはシリコン薄膜と水との界面でシリコン酸化膜が形成したことを示している。

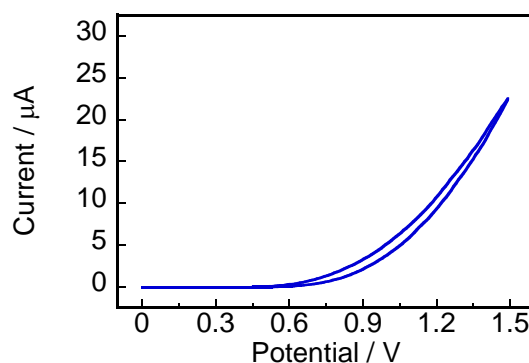


図 2. シリコン薄膜電極の水中における電流電位曲線。

裏面入射型セルに水を満たし、シリコン薄膜電極に様々な電位を印加した状態で XPS 測定を行った。このときのスペクトルを図 3 に示す。バイアスを印加する前においても、5850eV 付近のシリコン由来のピークのほか、5845eV 付近にシリコン酸化膜由来のピークが観察された。これはシリコン薄膜電極の表面が自然酸化膜に覆われていることを示している。電極電位を正電位に保持することによって、シリコン酸化膜ピークの強度が増加した。これは電位と時間の効果によって、シリコン/水界面でシリコン酸化膜が成長したことを示している。シリコンおよびシリコン酸化膜のピーク強度比、両者の密度および光電子の運動エネルギーに対応する平均自由行程から、電気化学的に成長したシリコン

酸化膜の厚さを図4のように見積もることができた。

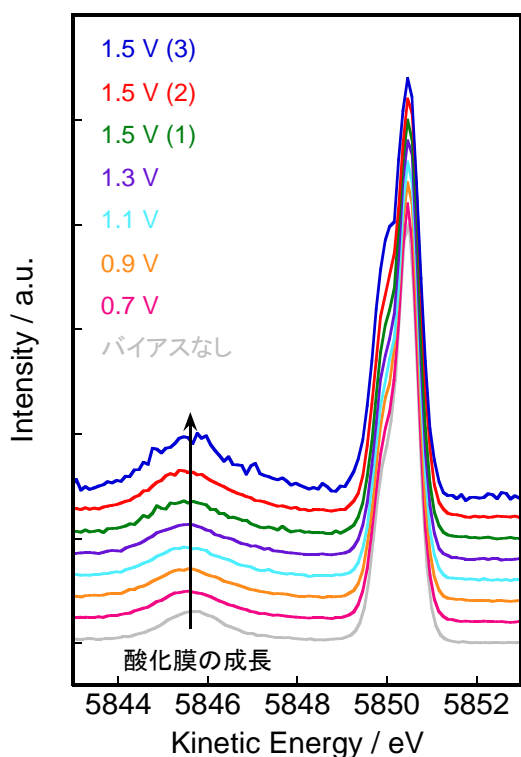


図3. シリコン酸化膜成長を示す XPS スペクトル。

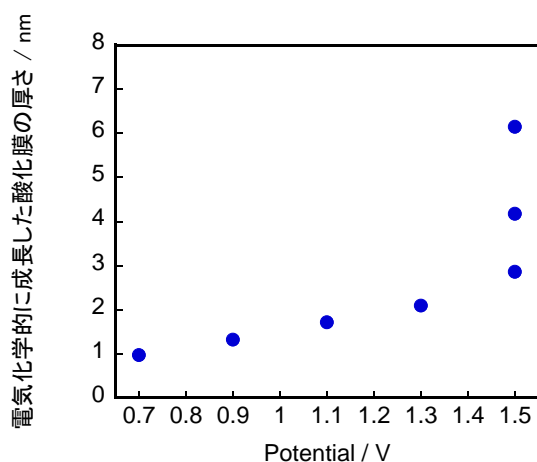


図4. 電気化学的に成長したシリコン酸化膜の厚さ。

以上、裏面入射型セルと硬 X 線を利用し、固液界面における電気化学反応をその場で観察することに成功した。現在、挑戦的萌芽としての研究段階を終え、二次電池や燃料電池などの電極反応理解を目的としたより実践的な研究段階への移行を図っている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

- (1) T. Masuda, H. Fukutmisu, 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", *Journal of Physical Chemistry C*, in press, <http://dx.doi.org/10.1021/jp402251z>. (査読あり)
- (2) S. Tong, H. Noguchi, T. Masuda, K. Uosaki, "Direct Proof of Potential Dependent Oxygen Adsorption on a Gold Electrode Surface by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance", *Electrochemistry Communications*, in press, DOI: 10.1016/j.elecom.2013.05.011. (査読あり)
- (3) M. Shibata, N. Hayashi, T. Sakurai, A. Kurokawa, H. Fukumitsu, T. Masuda, K. Uosaki, 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", *Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*, 26464-26474. (査読あり)
- (4) 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_x Nanocomposite Electrocatalyst - An in situ Electrochemical X-ray Absorption Fine Structure Study", *Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*, 10098-10102. (査読あり)

〔学会発表〕 (計 2 件)

- (1) K. Uosaki, "Deposition of Metal Thin Layers on Single Crystalline Metal, Semiconductor and Organic Molecular Layer - Common Interests with Prof. D. M. Kolb", Pacific Rim Meeting, Honolulu-Hawaii, USA, Oct. 7-12, 2012.
- (2) K. Uosaki, "IN SITU XAFS STUDIES ON ELECTROCATALYTIC REACTIONS" 3rd International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid, May 27-June 1, 2012, Cracow, Poland.

〔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

[その他]

<http://www.nims.go.jp/nanointerface/nils/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

魚崎 浩平 (UOSAKI KOHEI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナ
ノアーキテクトニクス研究拠点・コーディネーター

研究者番号：20133697

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし