

長期利用課題報告 2

電気化学反応速度と HAXPES の *operando* 同時測定技術の開発

山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター 須田 耕平、川本 鉄平
株式会社日産アーク 解析プラットフォーム開発部

松本 匡史、今井 英人
公益財団法人高輝度光科学研究センター 放射光利用研究基盤センター
産業利用推進室 安野 聡、渡辺 剛、小金澤 智之、廣沢 一郎
山梨大学 クリーンエネルギー研究センター 犬飼 潤治

Abstract

電気化学反応速度と硬 X 線光電子分光スペクトルの同時測定が可能な *operando* 装置を開発した。電極触媒などの測定サンプルに対して反応物を含んだ溶液を温度・流速制御のもと層流で供給し続けるため、電気化学反応を厳密に測定あるいは任意に制御することができる。一方、溶液と超高真空の異なった環境を 15 nm 程度の厚さの Si_3N_4 ウィンドウで「つなげる」ことにより、*operando* 硬 X 線光電子分光スペクトルを行うことも可能となった。本装置の機構および本装置を用いて得られた結果について報告する。

1. はじめに

電気化学とは、電極と電解質溶液との界面で生じる電子移動を伴った化学反応を扱う学問・技術領域である。燃料電池、二次電池、光触媒、半導体デバイス、めっき、腐食・防食、生物化学、電気化学センサ、非鉄精錬、電解合成・重合など、電気化学反応を利用した技術は極めて幅広く使用されており、現代の科学と産業の根幹を担っている^[1-5]。

電気化学反応を定量的に理解するためには、電気化学反応速度を精密に測定することが重要である。例えば、燃料電池においては、電極触媒に反応物を一定流量で供給した際の単位面積あたりの電気化学反応速度を定量的に測定することにより発電量が推定できる。また、腐食の速度や防食の効果を定量的に測定することなども可能である。電極反応の解析に有効な電気化学的測定法として、電極表面への溶液の定常的な対流を構築することにより物質移動速度を制御し、それにより電極反応活性（電荷移動過程）を再現性良く定量的に解析可能な「対流ボルタンメトリー」があり、その代表例が「回転リングディスク電極（Rotating Disk Electrode: RDE）法」と「チャンネルフロー電極（Channel Flow Electrode: CFE）法」である。RDE

法では、ディスク状の電極を溶液中に配置し、一定速度で回転させながら電気化学反応に伴う電流を測定する。電極表面の溶液は、電極の回転運動によって外側に流され、それを補う溶液が回転軸を中心軸として電極に向かって流れ、定常的な物質輸送が実現される。RDE 法では、サンプルのセッティングも実験も比較的簡単である。一方で、通常、溶液はフラスコなどに入れられることが多く、温度や圧力を一定に保つことは容易ではない。さらに、フラスコ中の溶液では反応物が減少し反応生成物が増加していくため、長時間の測定にも向いていない。近年、燃料電池、二次電池、金属腐食、表面処理などの分野で CFE 法による測定結果が注目を集めている^[6-8]。図 1 に、CFE 法による電気化学測定の模式図を示す。テフロンなどで作製されたセルに流路高さ 1 mm 以下の直方体流路を構築する。サンプルはセルに埋め込み、図 1 の下側に見られるように、セルの壁面とサンプル表面を同一平面上に設定する。このように、CFE 法ではサンプルを回転させるのではなく、チャンネル内に電解液を層流で供給する。こうして、反応物の拡散速度を厳密に制御した条件下で、サンプルにおける電気反応速度を、電流として測定する。溶液を外部から供給することにより

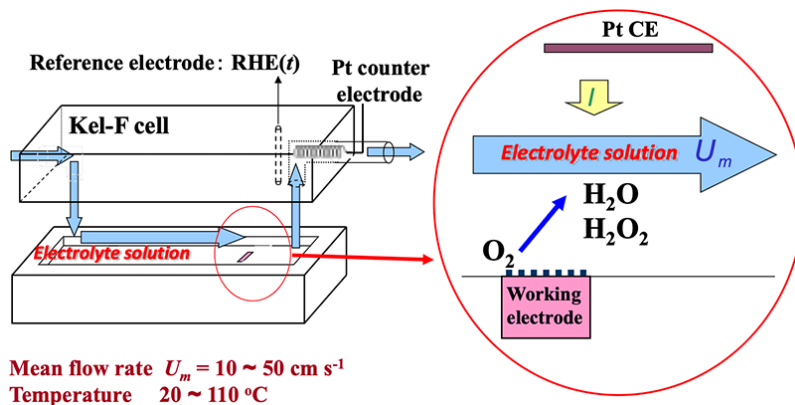


図1 チャンネルフロー電極法概念図。

反応が定常に至る時間が短く、再現性が良い。さらに、温度や圧力の制御が容易であることが、RDE 法に対する大きな利点である。

電気化学反応測定速度という「機能」を定量しながら、電気化学反応の反応場である電極の電子状態を測定することで、電極表面および反応物質の原子、分子の結合状態を明らかにでき、反応制御（つまり、機能制御）に向けた極めて重要な情報が得られる。電気化学反応中の物質の構造や電子状態をその場で解析しようとする試みはこれまでに繰り返し取り組まれており、赤外光やラマン散乱光、プローブ顕微鏡、実験室系 X 線などが使用されてきた⁹⁻¹²⁾。近年ではシンクロトロン放射光の利用も活発であり、さらに測定対象も燃料電池用触媒のナノ粒子など実用系に広がっている¹³⁻¹⁹⁾。X 線回折、X 線吸収微細構造測定などによる構造解析の他にも、マイクロセルを超高真空チャンバー内に取り込んで、硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES) 測定を行うことによる電子状態解析なども試みられている²⁰⁾。ところが、これら電気化学反応下での物質の構造・電子状態の解析は、ほとんどが測定中に反応物を供給できない状態で行われてきた。さらに、拡散速度を厳密にコントロールしながら測定中に反応物を供給し続け、電気化学反応を測定あるいは任意に制御しながら物質の構造・電子状態を解析した例は、これまでほとんどなかった。

我々は、電気化学反応を測定あるいは任意に制御しながら、物質の電子状態を HAXPES 測定する技術を開発した。これにより、反応制御に向けた材料開発や、

産業プロセスの効率化などに対して、飛躍的な寄与をすることが期待される。

2. 装置

図2に、開発した測定の概念図を示す。図2右側では、電気化学反応を定常的に進行させ、かつ反応速度を厳密に決定するために、図1に示したチャンネルフローセルを縦置きにして、温度・流速を制御した状態で電解液を上方へ流通しながら、三電極法で電気化学反応速度を測定した^{6,8)}。サンプルでの電気化学反応速度の測定は、Si₃N₄ ウィンドウに接していない溶液側となる。図2に緑で「測定サンプル」と示した部分はモデルでは厚みを持って見えるが、実際の測定では層流

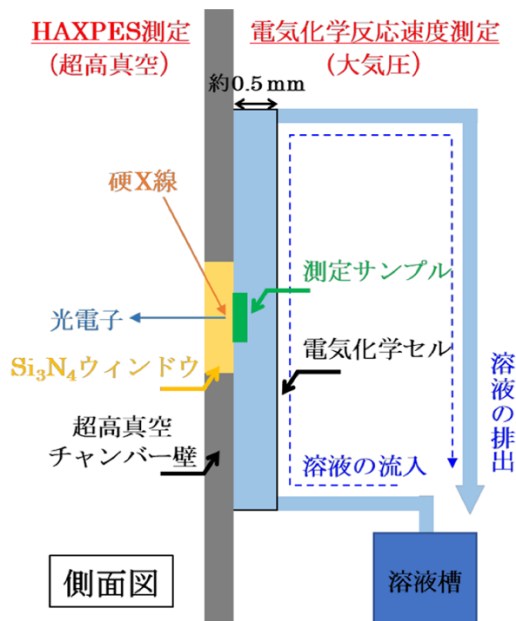


図2 電気化学反応速度・硬 X 線光電子分光同時測定装置概念図。

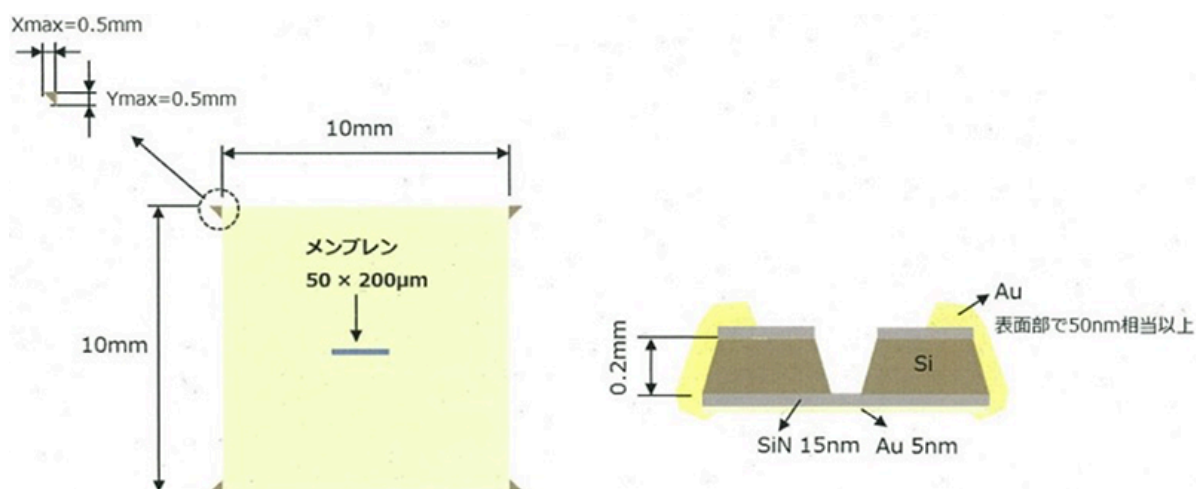


図3 Si_3N_4 メンブレンのウィンドウ付き Si 基板。

を保つことが可能なだけ薄くする。図 2 左側は、HAXPES 測定を行った SPring-8 BL46XU の超高真空チャンバーの内部を示している。電気化学反応速度と HAXPES の同時測定を行う箇所には直径 5 mm ϕ の貫通穴を設けている。その貫通穴を塞ぐように、サンプルへの電位印加を可能とするために厚さ 5 nm で Au コーティングした 10 mm \times 10 mm の Si_3N_4 メンブレン付き Si 基板 (図 3) をエポキシ接着剤で取り付けた。Au コーティングした部分中央の 1 mm (垂直方向) \times 4 mm (水平方向) のみを薄膜電極として用いるために、この部分以外はテフロンコーティングして電気化学的に絶縁した。さらに、 Si_3N_4 メンブレン付き Si 基板の中央部の真空側をエッチングすることによって、50 μm (垂直方向) \times 200 μm (水平方向) \times 20 nm (厚さ方向、 Si_3N_4 メンブレン 15 nm + Au 5 nm) の極薄ウィンドウを構築した。この Au/ Si_3N_4 ウィンドウが、電気化学反応速度測定を実現しながら HAXPES のための X 線および光電子のやり取りをする重要な役割を果たしている。また、超高真空チャンバーには、 Si_3N_4 メンブレンと接触する箇所にも Au コーティングをしており、サンプルを電氣的にグラウンドに落としている。50 μm \times 200 μm \times 20 nm 厚のウィンドウは、電解質水溶液を流通させながら逆側を超高真空引きしても、十分な耐久性を有していた。

チャンネルフローセルと装置外部に用意した溶液槽とはテフロンチューブで接続されており、温度や濃度を制御した電解質水溶液を、ポンプによってサンプルに一定速度で供給した。

3. 実験

電解液には 0.1 M 過塩素酸水溶液を使用し、層流条件を維持しながら、流量 75 mL min^{-1} で電極へ供給した。電極電位は、0.4 V vs. Ag/AgCl sat. KCl とした。蒸着 Au 薄膜は、そのまま電極として使用した。

HAXPES 測定は SPring-8 BL46XU で行った。アナライザーは Focus 社製 HV-CSA 300/15 を使用した。X 線エネルギーは 14 keV とした。X 線サイズは、水平方向が 200 μm 、垂直方向が 450 μm であり、サンプルへの X 線入射角は 45 度とした。Au $3d_{5/2}$ ピーク測定のための、パスエネルギーは 200 eV、エネルギーステップは 0.21 eV、X 線照射時間を 0.5 秒/step、積算回数は 10 回とした。

4. 結果

図 4(a)に、蒸着した Au 電極の電流電位曲線 (Cyclic Voltammogram: CV) を示す。Au の CV に見られる特徴的な酸化還元電流曲線が確認できた^[21]。図 4(b)に、0.4 V vs. Ag/AgCl sat. KCl で得られた電流の時間変化測定 (クロノアンペロメトリー) の結果を示す。約 0.8 mA の電流が得られており、これは溶液に含まれた酸素など微量な不純物の還元電流と考えられる。

図 5 に、図 4(b)の電流を測定しながら測定した Au $3d_{5/2}$ HAXPES スペクトルを示す。点線がレファレンスとして測定した真空中の金属 Au、青色の実線が、今回、電気化学測定をしながら測定した 5 nm の Au 薄膜のものである。両者のピークが一致し、電気化学測定中に、Au が金属の状態として観察された。

一方で、今回の HAXPES では Au 薄膜の表面だけを測定しているわけではなく、残念ながら触媒活性と電極の電子状態との対応がついているわけではない。Au 薄膜は対象となるサンプルの基板として用いることが本来の目的であり、今後は、実サンプルを Au 薄膜上に展開して、研究を進める計画である。

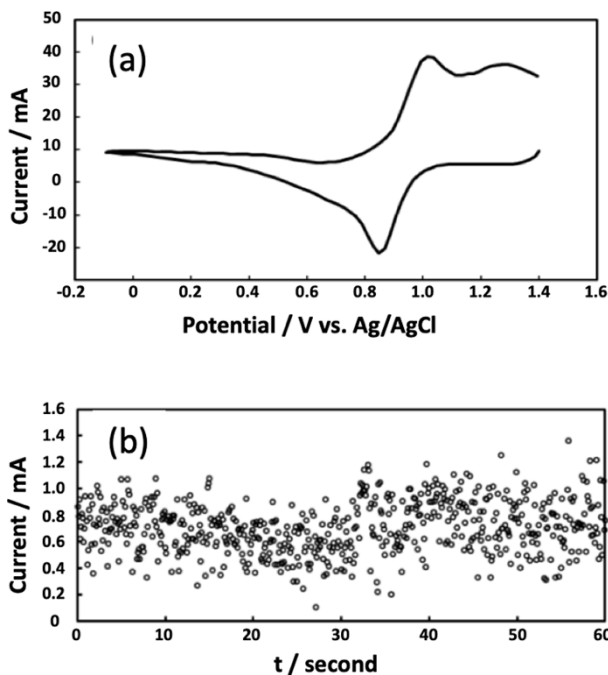


図4 Au/Si₃N₄ 薄膜電極の CV(a) と 0.4 V vs. Ag/AgCl sat. KCl において測定されたクロノアンペロメトリー(b)。

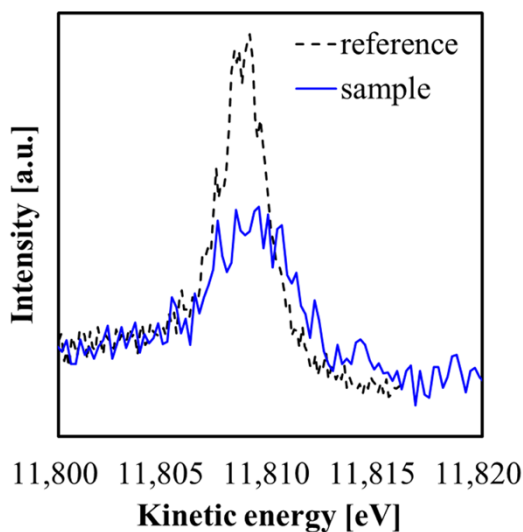


図5 電極反応測定中に測定された Au 薄膜電極の HAXPES データ (青線)。点線は、レファレンスの Au 金属サンプル。横軸は、光電子の運動エネルギーである。

5. まとめ

CFE 法を用いて電気化学反応速度の測定 (あるいは設定) を行いながら、HAXPES により電極の電子状態を測定することの可能な *operando* 分析装置の開発に成功した。今後は、対象とする試料を用いた測定を続けながら、日本発の技術として世界に展開していきたい。

謝辞

本研究は、NEDO SPer-FC プロジェクトの下で行われた。SPring-8 における測定は、長期利用課題 (2017A0138、2017B0138、2018A0138、2018B0138) および一般課題 (2019A1770) にて行われた。長期利用課題の採択が無ければ、本装置の開発は不可能であった。測定のサポートも含め、JASRI に深く感謝する。

参考文献

- [1] M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida *et al.*: *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) F455.
- [2] J.-M. Tarascon and M. Armand: *Nature* **414** (2001) 359-367.
- [3] A. Kudo and Y. Miseki: *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 253-278.
- [4] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay and Y. Lin: *Electroanalysis* **22** (2010) 1027-1036.
- [5] A. B. Laursen, S. Kegnaes, S. Dahl and I. Chorkendorff: *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 5577-5591.
- [6] H. Yano, T. Uematsu, J. Omura, M. Watanabe and H. Uchida: *J. Electroanal. Chem.* **747** (2015) 91-96.
- [7] M. Chiwata, H. Yano, S. Ogawa, M. Watanabe, A. Iiyama and H. Uchida: *Electrochemistry* **84** (2016) 133-137.
- [8] H. Nishikawa, H. Yano, J. Inukai, D. A. Tryk, A. Iiyama and H. Uchida: *Langmuir* **34** (2018) 13558-13564.
- [9] K. Itaya: *Prog. Surf. Sci.* **58** (1998) 121-247.
- [10] P. Carisson, B. Holmström, H. Kita and K. Uosaki: *J. Electroanal. Chem.* **283** (1990) 425-433.
- [11] M. Wakisaka, Y. Udagawa, H. Suzuki, H. Uchida and M. Watanabe: *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 1662-1666.
- [12] H. Uchida, H. Yano, M. Wakisaka and M. Watanabe: *Electrochemistry* **79** (2011) 303-311.
- [13] M. F. Toney and J. McBreen: *Interface* **2** (1993) 22.
- [14] K. I. Pandya, R. W. Hoffman, J. McBreen and W. E. O'grady: *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 383.

- [15] G. Tourillon, D. Guay and A. Tadjeddine: *J. Electroanal. Chem.* **289** (1990) 263-278.
- [16] B. M. Ocko, J. Wang, A. J. Davenport and H. S. Isaacs: *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1466.
- [17] M. F. Toney, J. G. Gordon, M. G. Samant, G. L. Borges, O. R. Merloy, L.-S. Kau, D. G. Wiesler, D. Yee and L. B. Sorensen: *Phys. Rev. B* **42** (1990) 5594.
- [18] S. Kobayashi, M. Aoki, M. Wakisaka, T. Kawamoto, R. Shirasaka, K. Suda, D. A. Tryk, J. Inukai, T. Kondo and H. Uchida: *ACS Omega* **3** (2018) 154-158.
- [19] K. Kakinuma, K. Suda, R. Kobayashi, T. Tano, C. Arata, I. Amemiya, S. Watanabe, M. Matsumoto, H. Imai, A. Iiyama and M. Uchida: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** (2019) 34957-34963.
- [20] T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi and K. Uosaki: *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 111605.
- [21] T. Albrecht, K. Moth-Poulsen, J. B. Christensen, J. Hjelm, T. Bjørnholm and J. Ulstrup: *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 6574-6575.

須田 耕平 SUDA Kohei

山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター
〒400-0021 山梨県甲府市宮前町 6-43
(現所属)
名古屋大学 全学技術センター
〒489-0965 愛知県瀬戸市南山口町 250 番 3
「知の拠点あいち」内あいちシンクロトロン光センター
TEL : 0561-76-8331
e-mail : k.suda@nusr.nagoya-u.ac.jp

川本 鉄平 KAWAMOTO Teppei

山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター
〒400-0021 山梨県甲府市宮前町 6-43
TEL : 055-254-7092
e-mail : tkawamoto@yamanashi.ac.jp

松本 匡史 MATSUMOTO Masashi

(株) 日産アーク 解析プラットフォーム開発部
〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 1 番地
TEL : 046-867-5172
e-mail : m-matsumoto@nissan-arc.co.jp

今井 英人 IMAI Hideto

(株) 日産アーク 解析プラットフォーム開発部
〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 1 番地
TEL : 046-867-5172
e-mail : imai@nissan-arc.co.jp

安野 聡 YASUNO Satoshi

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802
e-mail : yasuno@spring8.or.jp

渡辺 剛 WATANABE Takeshi

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802
e-mail : t5511001@spring8.or.jp

小金澤 智之 KOGANEZAWA Tomoyuki

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802 ext 3377
e-mail : koganeza@spring8.or.jp

廣沢 一郎 HIROSAWA Ichiro

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-2804
e-mail : hirosawa@spring8.or.jp

犬飼 潤治 INUKAI Junji

山梨大学 クリーンエネルギー研究センター
〒400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11
TEL : 055-220-8185
e-mail : jinukai@yamanashi.ac.jp