

全反射 X 線光電子分光法による超微量 Na、Rb、Cs の吸着状態解析 Analysis of adsorption states for ultra-trace Na, Rb and Cs studied by total-reflection XPS

馬場祐治、下山 巖、平尾法恵
日本原子力研究開発機構

【緒言】土壌、粘土鉱物などに捕捉された放射性 Cs は、雲母など層状酸化物の特定サイトに強く吸着するため容易に脱離しない。その理由のひとつは、放射性 Cs の原子数が極めて少ないため、マクロ量とは異なる安定なサイトに吸着するためと考えられる。そこで本研究では、放射性 Cs の吸着状態を明らかにする目的で、全反射 X 線光電子分光法 (TR-XPS) を用いて、層状酸化物に吸着した超微量 Cs および他のアルカリ金属の結合状態を調べた。

【実験】測定は PF BL-27A で行った。試料は人造マイカ (組成: $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) を用いた。マイカを 20 mM の MCl (M:Na,Rb,Cs) 水溶液に浸漬しアルカリ金属を吸着させた。また吸着後のマイカを種々の条件で洗浄し、吸着量と結合状態の関係を調べた。

【結果と考察】TR-XPS は極めて表面敏感であり、1/1000 層までの超微量アルカリ金属の XPS 測定が可能であった。Fig. 1 は TR-XPS のピーク強度から求めた種々の洗浄条件におけるアルカリ金属の吸着量である。水で超音波洗浄した結果、Rb と Cs の吸着量は 1/1000 層まで減少した。Fig. 2 は XPS の内殻結合エネルギーシフトと吸着量の関係である。吸着量が減ると、Cs の内殻結合エネルギーは低エネルギー側にシフトした。一方、Na は反対に高エネルギー側にシフトした。M-A (M:金属、A:アニオン) という金属化合物の XPS 化学シフトを考えた場合、点電荷モデルでは一般に結合の分極が大きくなるほど、金属の内殻結合エネルギーは高エネルギー側にシフトする。しかし Cs では逆に低エネルギー側にシフトすることが知られている[1]。したがって、Fig. 2 の結果は、マイカに吸着した Cs および Na は、微量になるほどイオン結合性が強い状態で吸着していることを示している。

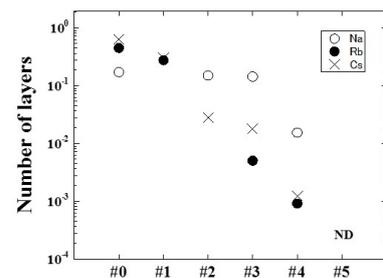


Fig. 1 マイカ表面のアルカリ金属の吸着量。#0: 洗浄前、#1: 1回水洗、#2: 2回水洗、#3: 水に浸漬、#4: 超音波洗浄、#5: 酢酸洗浄

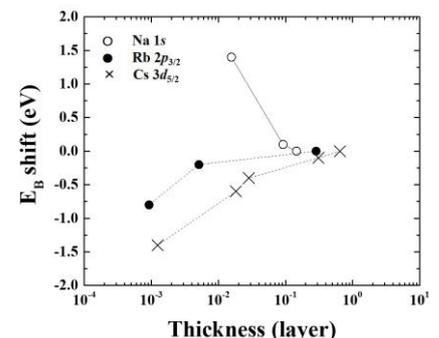


Fig. 2 アルカリ金属の内殻結合エネルギーシフトと吸着量の関係。

[1] D. Krix and H. Nienhaus, Appl. Surf. Sci. 270, 231 (2013).

Ag(100)上に作成したバナジウム酸化物結晶性薄膜の NEXAFS と軟 X 線 PES による研究 NEXAFS and soft X-ray PES studies on ordered V oxide films on Ag(100)

枝元一之、石田周平、杉崎裕一、中村卓哉
立教大学理学部

バナジウム酸化物は、古くから酸化還元反応の触媒として用いられてきた。近年、これらを単原子層程度に薄膜化することにより触媒として著しく活性化されることが見出され、よってその超薄膜の物性、反応性に特に興味をもたれる。本研究では、Ag(100)を基板としてバナジウム酸化物単結晶薄膜が得られる条件を探索し、得られた薄膜の PES、NEXAFS によるキャラクタリゼーションを行った。

バナジウム酸化物薄膜は、酸素雰囲気下で電子ビーム蒸着銃より Ag(100) にバナジウムを蒸着することにより作成した。薄膜は、全て膜厚 0.5 nm 程度の超薄膜となる条件で作成した。バナジウム蒸着中の酸素圧、薄膜作成後の加熱中の酸素圧等をパラメーターとして単結晶薄膜作成の条件を探索した結果、 (1×1) 、hexagonal、 (4×1) の LEED パターンを示す 3 種類の単結晶薄膜が合成できることが分かった。これらのうち、 (1×1) および hexagonal の LEED パターンを示す酸化物薄膜について、KEK, PF の BL-13B において光電子分光 (PES) と X 線吸収端微細構造 (NEXAFS) によるキャラクタリゼーションを行った。その結果、 (1×1) 薄膜については、下地と整合した VO(100) 薄膜であることが分かった。VO 結晶は大気圧下では合成が難しいが、NaCl 型結晶構造を持つ上に下地との格子定数のミスマッチが 1% 以下と極めて Ag 結晶との整合性が良いため、Ag(100) 上に薄膜単結晶として安定に存在しうると考えられる。一方、hexagonal 薄膜については、PES および NEXAFS の解析より V_2O_3 の組成を持つことが明らかとなった。さらに LEED パターンの解析より、薄膜は六方晶の二次元結晶で、その格子定数は 0.50 nm と見積もられた。これは、室温における V_2O_3 の最安定相であるコランダム V_2O_3 の (0001) 面の格子定数 (0.495 nm) とほぼ一致しており、hexagonal 薄膜はコランダム V_2O_3 (0001) 薄膜と考えられる。

全反射高速陽電子回折(TRHEPD)による rutile-TiO₂ (110) (1×2)表面構造の決定

Determination of rutile-TiO₂ (110) (1×2) surface structure by total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)

望月出海, 有賀寛子^A, 深谷有喜^B, 和田健, 一宮彪彦, 朝倉清高^A, 兵頭俊夫
高エネ機構物構研, 北大触媒研^A, 原子力機構先端基礎^B

チタニア(TiO₂)は、多様な触媒機能が実用化されているだけでなく、金属酸化物の触媒反応過程を調べるための標準物質である。特に、原子スケールで均一平坦な単結晶面が得られることは、表面科学的手法を駆使して、触媒反応を原子・分子レベルから規定して解明する研究に大きく貢献している[1]。とりわけ、rutile-TiO₂ (110) (1×1)表面は、電気伝導性を有する最安定面としてLEED, SXRD, ARPES, STM, AFM, LEISなどの手法により長年研究され、構造が確定している[2]。

この(1×1)表面は、超高真空下の高温処理により(1×2)周期に変化し、起伏の大きな複雑な構造が現れる。最近では、その起伏を活かして触媒活性をもつナノ粒子の担体として利用する研究も始められているが、清浄な(1×2)表面の詳細な原子配置は、30年来の研究にもかかわらず決着していなかった[2]。そこで本研究は、最表面の構造解析にとりわけ威力を発揮する「全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法」[3, 4]を用いて、rutile-TiO₂ (110) (1×2)表面の構造決定を試みた。

実験は、KEK-低速陽電子実験施設(SPF)[5, 6]にて行った。ここでは清浄な(1×2)表面からのTRHEPD回折パターンを、視射角を変化(0~6°)させながら撮影し、00スポット強度の視射角依存性を抽出してロッキング曲線を取得した。さらに、文献にある様々な構造モデル[7-11]から出発して原子配置の微調整を繰り返し、ロッキング曲線の再現計算を行うことで、実験結果を正しく説明できるモデルを探索した。

その結果、古くから提案されていたMissing-row [7], Ti₂O₃ [8], Ti₃O₅ [9], Ti₂O [10]モデルから出発した再現計算では、大西・岩澤が提唱したTi₂O₃組成のモデル[8]が実験結果をある程度再現できた。最近発表されたWangら[11]のモデルは、Ti₂O₃モデルにおける最表面のTi-O結合を対称に配置する縛りを排除し、原子配置と原子組成を共に変化させて最適化したモデルである。我々も非対称性を許容して原子配置を再調整したところ、実験結果を最も良く再現できる配置が得られた。また対称性を保存した最適構造と非対称性を許容した最適構造のエネルギーをDFT計算で確かめたところ、明らかに後者が安定であった。従って、Wangらの理論計算結果と我々の構造解析の結果から、非対称Ti₂O₃モデルこそが、rutile-TiO₂ (110) (1×2)構造を正しく説明しているという結論に至った。

[1] K. Asakura, in *Catalysis*, ed. J. J. Spivey and M. Gupta, RSC Publishing, Cambridge **24** (2012) 281. [2] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48** (2003) 53. [3] Y. Fukaya *et al.*, *Appl. Phys. Express* **7** (2014) 056601. [4] 望月出海, *陽電子科学* **5** (2015) 27. [5] K. Wada *et al.*, *Eur. Phys. J D* **66** (2012) 37. [6] M. Maekawa *et al.*, *Eur. Phys. J. D* **68** (2014) 165. [7] P. J. Møller *et al.*, *Surf. Sci.* **224** (1989) 165. [8] H. Ohnishi and Y. Iwasawa., *Surf. Sci.* **313** (1994) L783. [9] C. L. Pang *et al.*, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 1586. [10] K. T. Park *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 226105. [11] Q. Wang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 266101.

Si(110)-16×2 シングルドメイン表面上に作製した SiO₂ 超薄膜の膜厚に依存した表面局所価電子状態の変化 Local Valence Electronic State Shift Depending on Thickness of SiO₂ Ultrathin Films Grown on Clean Si(110)-16×2 Single Domain Surface

垣内拓大¹、池田恭平¹、長岡伸一¹、間瀬一彦^{2,3}

1 愛媛大・理、2 KEK-PF、3 総研大

Si(110)清浄表面は、長周期の16×2シングルドメイン(SD)構造を示し、表面でのホール移動度がSi(100)面と比較して2倍程度高いことから次世代半導体基板材料として注目されている。我々は、Si(110)-16×2 SD上に異なる膜厚のSiO₂超薄膜を作製し、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法を用いて膜厚の変化に依存したSiO₂表面の局所価電子状態の変化を観測した。

SiO₂/Si(110)は、通電加熱法によりSi(110)-16×2 SD構造を作製した後、650°Cに加熱しながら酸素ガスを導入することで作製した。Si 2p光電子スペクトルから求められたSiO₂の膜厚は、1.2 (0.8)、1.7 (1.2)、2.4 (1.6)、および5.3 (3.6) Å (ML)であった¹⁾。

図シンボルマークで示したスペクトルは、膜厚の異なるSiO₂/Si(110)超薄膜の表面SiO₂(Si⁴⁺)層のみを選別して測定したSi-L₂₃VVオージェ電子Si⁴⁺-2p光電子コインシデンススペクトル(Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS)である。横軸はSi(110)-16×2 SD清浄表面のSi L₂₃VVオージェ電子スペクトルのメインピークを0 eVとした相対的運動エネルギー表記とした。SiO₂(Si⁴⁺)の膜厚が2 MLを切ると、Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECSの裾が高運動エネルギー側へ広がっていることが分かる。これは、膜厚が薄くなることによって表面SiO₂(Si⁴⁺)の酸素を介して隣接するSi化学状態に低価数のSiⁿ⁺酸化中間状態(n = 1, 2, 3)が増加し、それらの価電子状態が表面SiO₂層へ影響を及ぼしているものと考えられる²⁾。

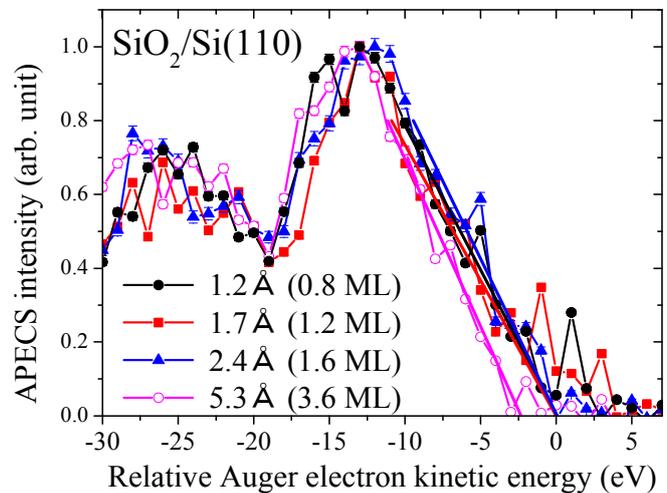


図. SiO₂/Si(110)超薄膜の表面SiO₂層を選別して測定したSi-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS。

[参考文献] 1) F. J. Himpsel *et al.*, Phys. Rev. B **38**, 6084 (1988), 2) T. Kakiuchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 084703 (2011).

Si(110)-16×2 シングルドメイン表面上に作製した Hf および HfO₂ 超薄膜の界面を選別した局所価電子状態 Local Valence Electronic States at Interface of Hf and HfO₂ Ultrathin Films Deposited on Clean Si(110)-16×2 Single Domain Surface

垣内拓大¹、池田恭平¹、長岡伸一¹、間瀬一彦^{2,3}
1 愛媛大・理、2 KEK-PF、3 総研大

Si 半導体デバイスの開発では、半導体素子の集積密度が18~24ヶ月で倍増するというムーアの法則に従った持続的開発を維持するため、次世代材料を用いた研究が数多く行われている。我々は、次世代基板材料と次世代高誘電体ゲート絶縁膜材料を組み合わせた系として Si(110)-16×2 シングルドメイン(SD) 清浄表面上に作製した酸化ハフニウム[HfO₂/Si(110)]超薄膜に注目し、表面を酸化する前の Hf/Si(110)試料と比較しながらこれらの表面界面構造と埋もれた界面の局所価電子状態の研究を行った。

通電加熱法により Si(110)-16×2 SD 構造を作製した後、Hf を蒸着し、酸素曝露、アニール処理することで Hf/SiO_x/Si(110)、および HfO₂/SiO_x/Si(110)超薄膜を作製した。(これら試料の表面界面化学状態については、Si 2*p*、Hf 4*f*、O 1*s* 内殻光電子スペクトルの測定結果を用いて、当日報告する。)

図の黒抜きのシンボルマークと実線で示したスペクトルは、(a) Hf/SiO_x/Si(110) および(b) HfO₂/SiO_x/Si(110)の界面に存在する酸化中間状態成分 Si²⁺成分(6%)、Si³⁺成分(55%)、および Si⁴⁺成分(39%)を選別して測定した Si-L₂₃ VV オージェ電子 Si-2*p* 光電子コインシデンススペクトル (Si-L₂₃ VV-Si-2*p* APECS)である。実線は、比較のため示した両試料の通常の Si L₂₃ VV オージェ電子スペクトルである。両試料から得られた Si-L₂₃ VV-Si-2*p* APECS のスペクトルの強度に違いがみられる。これは、(1)表面 HfO₂ と Hf の価電子状態の違い、(2)表面で薄膜状の HfO₂ と島状の Hf の形状の違いに由来していると考えられる。

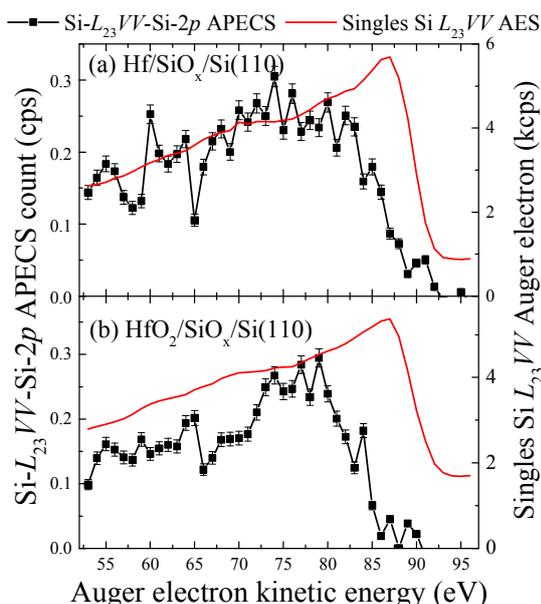


図. Hf/SiO_x/Si(110)、HfO₂/SiO_x/Si(110)の界面を選別して測定した Si-L₂₃ VV-Si-2*p* APECS。

中性子反射率法を用いた金薄膜と希硫酸水溶液界面 吸着層の観察

Analysis of adsorbed layer at the interface of Au thin film/dilute sulfuric acid solution by using neutron reflectivity

水沢 まり¹, 桜井 健次², 山崎 大³, 武田 全康³

1.CROSS,2.NIMS,3.JAEA

電気二重層は電極と電解質の界面に常に存在して電極反応の進行に影響を及ぼすとされているが、その構造は電極の表面モフォロジーと密接な関係がある。本研究では、金薄膜と希硫酸との界面の中性子射率測定を行い、回路開放状態での構造評価を行った。

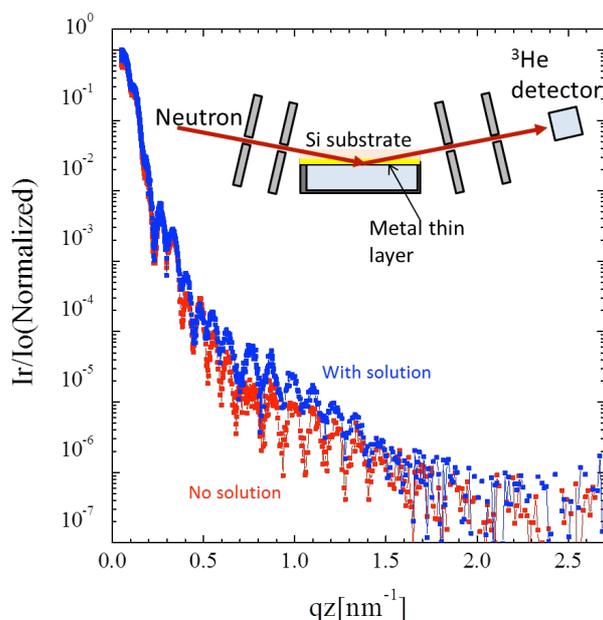
試料となる電極は、シリコン(100)ウエハー上 (30mm×30mm、厚さ2mm) 上に剥離防止のためのクロム薄膜を堆積させた後、金を DC スパッタにより積層させて作製した。金スパッタはアルゴン雰囲気 (8×10^{-2} mbar)、電流は 5mA で 120 秒の通電を行った。X 線反射率のフーリエ解析から全膜厚は 50.8nm、金及びクロムは各々 25nm 程度と見積もられた。

試料電極をテフロン製セルに装着し、参照電極 Ag/AgCl、1mm φ の白金線を対電極として、0.005mol/l 硫酸に浸漬させた状態で中性子反射率を測定した。反射率測定中は電場の印加は行っていない。実験は J-PARC/MLF の BL17 偏極中性子反射率計で非偏極モードで行った。波長領域は 0.22~0.88nm で測定 q_z 領域は 0.05~2.7nm⁻¹ で測定した。ビーム照射領域は 13mm×13mm に設定した。

右図のように、溶液に浸漬した場合の反射率は、

0.5<q<1.5[nm⁻¹]でやや強くなっている。シミュレーションとの比較から、金薄膜と溶液の界面に、散乱長密度が溶液よりも高い領域が厚さ 2nm 程度存在していると考えられる。

界面層の構造を解析するとともに、金電極に外部電場を印加した状態で反射率測定を行い、界面構造の変化を測定する予定である。



大気中 (赤) および硫酸浸漬状態 (青) の金-クロム積層膜の中性子反射率。バックグラウンドを差し引いている。測定配置を挿入図に示した。

ミセル溶液内における Sr²⁺ 蛍光検出の促進と そのメカニズム解明

Enhancement effect on the fluorescence detection of Sr²⁺ in micellar solution and its mechanism

阿久津 和宏、岩瀬 裕希
総合科学研究機構 東海事業センター

微量の Sr²⁺を検出する方法を開発することは、Sr²⁺の生体内挙動の観察や
土壌汚染の検査などに有効であると考えられる。我々は、Sr²⁺蛍光プローブ
として、*N*-(2-hydroxy-3-(1*H*-benzimidazol-2-yl)-phenyl)-1-aza-18-crown-
6-ether (**BIC**) を合成し、それを用いた Sr²⁺の高
感度分析法の開発を行っている。これまでに、有
機溶媒中において **BIC** は非常に低い Sr²⁺検出限
界値を示すことを明らかにした。しかしながら、**BIC**
は水溶性が低く、水溶液中では錯形成能が低下
するため、これらの性質を改善することは、蛍光プ
ローブとしての応用への展開に重要となる。

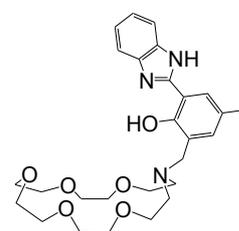


図1 Sr²⁺蛍光プローブ **BIC** の構造

我々は、**BIC**を両親媒性のミセル内に取り込み可溶化することで、Sr²⁺の検
出限界が大幅に向上することを見出した。検出限界が改善された要因として
は、ミセル溶液中において Sr(**BIC**)⁺錯体の錯生成定数が 1桁程度向上したこ
とが挙げられるが、その詳しいメカニズムは不明である。本研究では、XAFS
法によりミセル内で生成する Sr(**BIC**)⁺錯体の構造を詳細に調べることで、ミセ
ル内疎水空間が錯形成反応に与える影響を構造化学的観点から評価するこ
とを試みた。なお、可溶化のための両親媒性分子として、sodium dodecyl
sulfate (SDS) 及び sodium laurate (LaNa) を用いた。

図2に、Sr²⁺/**BIC**/SDS 混合溶液の EXAFS 振動及びその動径構造関数を
示す。**BIC**は有機溶媒中及び SDS ミセル溶液中で、クラウンエーテルと類似
の錯体を形成していることが示された。さらに、SDS ミセル溶液中において、
Sr²⁺は SDS のスルホニル基と直接的な結合を形成していることが示された。
即ち、ミセル溶液中で Sr(**BIC**)(SDS)の三元系錯体が生成しており、その結果
として Sr²⁺検出能が向上したこ
とが明らかとなった。通常の水溶
液では Sr²⁺とスルホニル基の錯
形成はほとんど起こらないこと
から、ミセル内部ではこれら錯
体の生成を促進する特殊な場が
形成されているものと考えられ
る。

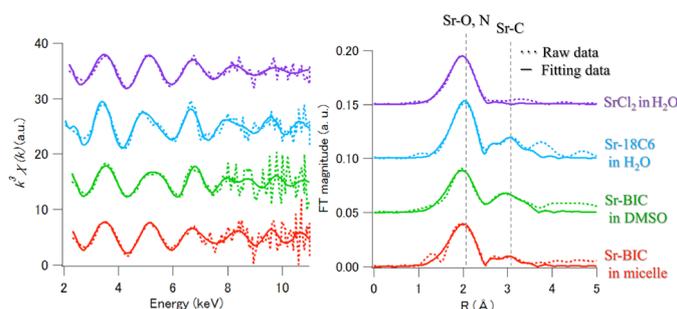


図2 SDSミセル溶液中におけるSr²⁺錯体溶液のSr-K端EXAFS振動(左)及びその動径構造関数(右)

電気化学 XAFS 測定システムの開発と水分解触媒への応用 XAFS Spectroscopy for Water Splitting Catalysis

吉田真明、光富耀介、近藤寛
慶應義塾大学

[はじめに] 電気化学セットアップを組み合わせた X 線吸収微細構造(XAFS)法は、固液界面で機能する触媒の価数や配位環境、構造などの情報を得ることができ、非常に強力な測定ツールである。中でも、硬 X 線(≥ 5 keV)を用いた XAFS 測定は金属元素を観測できるため、様々な触媒に対して広く用いられている。一方で最近では、低エネルギー X 線($2 \text{ keV} < E < 5 \text{ keV}$)や軟 X 線($\leq 2 \text{ keV}$)を用いた電気化学 XAFS 測定装置が開発され、軽元素の測定が可能になっている。そこで我々は、これらの測定システムを PF の BL7A と BL9A に新しく立ち上げ、酸素生成触媒への応用を試みた。

[実験] 軟 X 線を用いた XAFS 測定システムの立ち上げは PF の BL7A で行った($E \leq 1.2 \text{ keV}$)。超高真空のビームラインに Si_3N_4 窓を介して低真空チャンバーを接続し、電気化学セルをチャンバー内に入れることで、軟 X 線 XAFS 測定システムの立ち上げを試みた。低エネルギー X 線を用いた XAFS 測定システムの立ち上げは PF の BL9A で行った($2 \text{ keV} \leq E$)。こちらはヘリウム雰囲気下のビームライン(SX モード)にヘリウムチャンバーを接続し、チャンバー内に電気化学セルを配置して、低エネルギー X 線 XAFS 測定システムの立ち上げを行った。

[結果と考察] まず、BL7A において、硫酸ナトリウム粉末の Na-K 端(1.1 keV)XAFS 測定と、水の O-K 端(0.5 keV)XAFS 測定を行い、既往の報告と一致するスペクトルを得た。そのため、粉末や溶液の XAFS 測定を問題なく行えることが分かり、今後は電気化学制御システムの構築を目指していく。

次に、BL9A においてリン酸カリウム粉末の P-K 端(2.1 keV)および K-K 端(3.6 keV)XAFS 測定を行い、既往の報告通りのスペクトルを得られることを確認した。続いて、電気化学セルを用いて酸素生成触媒の K-K 端 XAFS 測定を行うと、電気化学反応の進行と共に XAFS 強度が増加する様子が観測されることが分かり、低エネルギー X 線を用いた電気化学 XAFS 測定装置の開発を行うことができた。

[謝辞] 本研究は BL7A(2015G629)と BL9A(2014G539)において行った。実験を進めていくにあたり、PF の雨宮健太教授、阿部仁准教授、仁谷浩明助教、酒巻真粧子助教にお世話になり、北海道大学の朝倉清高教授と高草木達准教授に議論していただいた。

フタロシアニン薄膜と酸化物の界面電子構造 Electronic structure at phthalocyanine-oxide interface

小澤健一¹, 木村結花子², 飛嶋健佑², 加藤博雄², M. D' Angelo³, 間瀬一彦⁴
1 東工大, 2 弘前大, 3 Univ. Pierre et Marie Curie, 4 KEK-PF

金属フタロシアニンは可視光領域に吸収帯を持つ色素分子であり、化学的、物理的に高い安定性を持つ。そのため、有機太陽電池をはじめとする可視光応答有機デバイスの受光体としての利用研究が進められている。有機分子をデバイス材料として利用する時の欠点の一つに電気伝導率の低さがあり、この克服が利用研究の目標の一つになっている。金属フタロシアニン薄膜の電気伝導率を上げる方法の一つとして、アルカリ金属による電子ドーピングが挙げられる。実際、電子ドーピング金属フタロシアニンは高い電気伝導を持つようになり、そのコンダクタンスは金属に特徴的な温度依存性を示すことが見出された[1]。アルカリ金属から供与される電子が金属フタロシアニン分子の空準位(LUMOやLUMO+1など)を占有するプロセスは、空準位が中心金属に局在する軌道か配位に広がった軌道かで異なることが知られている[2]。ただし、このような違いが電気伝導性にどのように影響するのかわかり不明であり、そもそも電子ドーピングによる高い伝導性の獲得メカニズムも明らかではないのが現状である。

我々は、アルカリ金属による金属フタロシアニン分子への電子ドーピングのメカニズムや基板の影響を明らかにするために、SrTiO₃表面上に調製したCsドーピング金属フタロシアニン薄膜を光電子分光により観察し、フタロシアニン分子の中心金属の違いやアルカリ金属のドーピング量に依存した電子状態、ならびに薄膜と基板表面との間での電荷移動を検証した。

これまでの研究では、フタロシアニン薄膜と基板表面との電荷授受についてはそれほど注目されてこなかった。本研究では酸化物を基板として用いているため、基板表面のバンドベンディングを追跡することで容易に電荷授受を検証することが出来た。銅フタロシアニン(CuPc)と鉄フタロシアニン(FePc)はSrTiO₃表面から電子を吸引するアクセプターとして、チタニルフタロシアニン(TiOPc)は逆に表面に電子を供与するドナーとして機能することが分かった。ここにCsをドーピングすると、CuPcとTiOPc吸着系では基板表面に電子が供与され、FePc吸着系では電荷授受はほとんど起こらないことが分かった。仕事関数変化も、中心金属の違いに依存して系統的な違いがあることが明らかになった。

[1] M. F. Craciun et al., *Adv. Mater.* **18**, 320 (2006).

[2] P. Gargiani et al., *J. Phys. Chem. C* **114**, 12258 (2010).

The Structure of Cu and Fe-Metal Organic Framework (MOF) thin film on TiO₂(110) surface

田 旺帝¹, 橋本深雪², 近藤敏啓²

1 国際基督教大学 大学院 アーツ・サイエンス研究科, 2 お茶の水女子大学
大学院 人間文化創成科学研究科

多孔性配位高分子(Metal Organic Framework(MOF))は金属イオンと有機配位子の組み合わせにより、多種多様な3次元フレームワーク構造が構築できる¹⁾。そのため、MOF はガス貯蔵や分子ふるい、触媒だけでなく、界面デバイス材料としても応用研究が活発に行われている。例えば、液相エピタキシャル法(LPE)により、自己組織膜(SAM)の表面に成長方向や膜厚、形態が制御された MOF 薄膜合成の研究が報告されている²⁻³⁾。しかし、より多様な機能性をもつ半導体酸化物表面については、MOF 薄膜研究は未だ発展途上である。

これまで、我々は半導体酸化物の一つである TiO₂(110)表面には、有機分子の規整吸着構造の構築が容易である⁴⁾ことに着目し、代表的な MOF である HKUST-1⁵⁾を取り上げ、TiO₂(110)表面に<111>方位で配向が制御された HKUST-1 薄膜が得られることを見出した⁶⁾。

こうした設計指針を基に、我々は、平面型分子を選択的にインターカレーションできる Cu-MOF-2([Cu₂(bdc)₂(H₂O)₂]; bdc = benzenedicarboxylate)⁷⁾及び光触媒として活性を示す Fe-MIL ([Fe₃O(bdc)₃])⁸⁻¹⁰⁾を選び、TiO₂(110)表面での配向制御薄膜の合成を試みた。その結果、Cu-MOF-2 は基板表面に対して<010>方向で成長することを表面 XRD, SEM, 全反射蛍光 XAFS 法(TRF-XAFS)により決定した。一方、Fe-MIL では TRF-XAFS により薄膜化の初期段階からバルク構造に近い構造が形成することを観測した。本シンポジウムではこれら結果の詳細について報告する。

参考文献

- 1) H. Furukawa et al., Science, 341 (2013) 1230444
- 2) O. Shekhah et al., J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 15118.
- 3) H. Gliemann et al., Materials Today, 15 (2012) 110.
- 4) A. Sasahara et al., Phys. Rev. B, 112 (2001) 121406.
- 5) S. Chui et al., Science, 253 (1999) 1148.
- 6) M. Hashimoto et al., Electrochemistry, 82 (2014) 335.
- 7) H. K. Arslan et al., J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 8158.
- 8) W. T. Sun et al., J. Phys. Chem. C, 117(2013)1358.
- 9) H. Hattori et al., ACS Catal., 2(2012)1910.
- 10) C. Ziebart et al., J. Am. Chem. Soc., 134(2012)20701.

「ペロブスカイト太陽電池」モデル界面の電子構造と その水蒸気曝露による変化

Electronic Structures of Model Interfaces inside a “Perovskite Solar Cell” and Their Change upon Exposure to the Humidity

中山泰生¹、早川慧¹、佐藤友哉²、鶴田諒平¹、土手宏樹²、石井久夫²、
間瀬一彦^{3, 4}、Ludmila Cojocaru⁵、内田聡⁵

1 東京理科大学、2 千葉大学、3 KEK、4 総研大、5 東京大学

2009年に最初に報告されてから[1]、ごく短い期間に単素子で20%以上の光電変換を達成した[2]いわゆる「ペロブスカイト太陽電池」は、有力な次世代エネルギー源として大きな注目と期待を集めているが、素子の安定性、特に湿気に対する耐久性が一つの課題となっている。本研究では、実素子[3]内部の材料間の界面電子構造を紫外・X線光電子分光法によって評価した。

TiO₂上に形成された(CH₃NH₃)PbI₃ペロブスカイト薄膜は、乾燥空気中にて保管の後、窒素を充填した簡易的な「グローブバッグ」を用いて大気に曝すことなく測定システムに導入した。その表面上にp型有機半導体であるN²,N²,N²,N²,N⁷,N⁷,N⁷,N⁷-octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine (spiro-OMeTAD)ホール輸送層を真空蒸着により段階的に製膜し、測定試料を作製した。さらに、水蒸気雰囲気へ曝露することによる(CH₃NH₃)PbI₃薄膜およびspiro-OMeTADとの界面電子構造への影響を明らかにするため、50°Cに保った湯浴上に50分静置した(CH₃NH₃)PbI₃薄膜に対しても同様の実験を行った。また、ホール輸送層とアノードとの界面電子構造を明らかにするため、Au上部電極表面上にspiro-OMeTADを段階的に製膜した試料に対しても電子構造分析を行い、その後、試料を大気中に取り出し、上記の条件にて水蒸気に曝露することで、ホール輸送材料自体の水蒸気雰囲気に対する安定性を検証することも試みた。

電子構造計測は、KEK-PF BL13Bにおいて、Gammadata-Scienta社製の電子分析器SES-200を用いて実施した[2015G141]。励起エネルギーは、価電子帯および真空準位計測の際は30 eVにて行い、内殻準位計測にあたっては320 - 1420 eVの領域で励起エネルギー変化させ、深さ依存性の追跡を試みている。本講演では、spiro-OMeTADと(CH₃NH₃)PbI₃ペロブスカイトおよびAuアノードとの界面エネルギー準位接続、および各材料に発生するバンドの曲がり、水蒸気曝露に伴うこれらの変化の有無について報告する。

[1] A. Kojima, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6050.

[2] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (2016/1/23).

[3] L. Cojocaru, et al., *Chem. Lett.* **44** (2015) 1750.

アルカリ金属蒸着タングステンから放出される Ps の飛行時間測定

Time-of-flight measurements of Ps emitted from alkali-metal coated tungsten surfaces

飯田進平^A、和田健^B、望月出海^B、
立花隆行^C、山下貴志^A、兵頭俊夫^B、長嶋泰之^A
^A東理大理、^BKEK、^C立教大理

金属標的に低速陽電子を入射すると、急速に熱化し熱的に拡散して表面に戻る。その一部は電子と束縛しポジトロニウム (Ps) を形成して自発的に真空中に飛び出す。金属中では、Ps は静電遮蔽の強いバルク領域では形成されず表面でのみ形成される。この現象を利用すると、Ps を最表面の分析ツールとして有効に使うことが可能である。

近年我々は、単結晶タングステンに Cs を蒸着することで、蒸着前には観測されなかった低いエネルギーの Ps 成分を観測した。今回、この Ps 成分が Cs 以外のアルカリ金属でも同様に観測されるかどうかを検証するために、Na や Li をタングステンに蒸着して Ps の飛行時間測定を行った。

測定結果を図 1、2 に示す。Na や Li 蒸着でも Cs 蒸着と同様に低いエネルギーの Ps 成分が観測された。この成分はバンド間遷移あるいは表面プラズモン励起[1]によりエネルギーを損失した陽電子によって形成された成分であると考えられる。

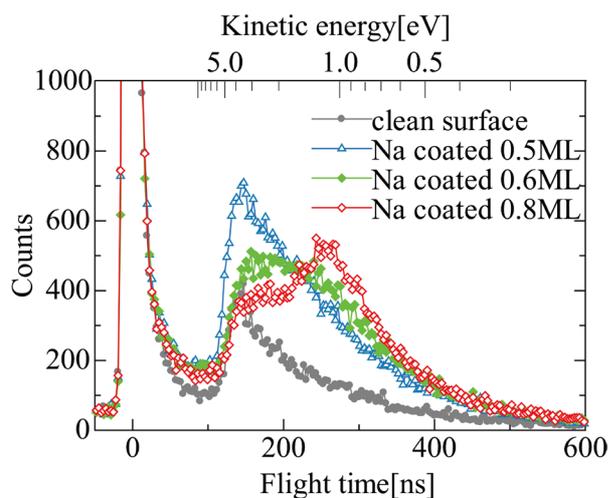


図 1 Na/W(110) から放出される
Ps の飛行時間スペクトル

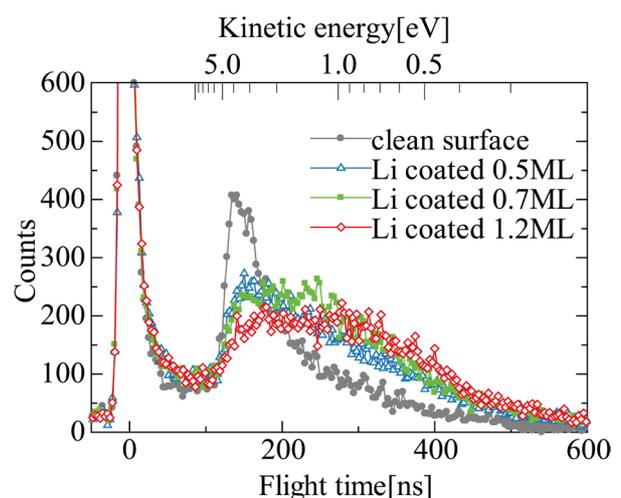


図 2 Li/W(110) から放出される
Ps の飛行時間スペクトル

Reference

[1]P. Soukiassian, *et al.*, *Phys. Rev. B* 31,4911(1985).

Zn-Cu(111)表面におけるメタノールの吸着と反応 Adsorption and reaction of methanol on the Zn-Cu(111) surface

小坂谷 貴典、塩澤 佑一郎、芳倉 佑樹、向井 孝三、吉本 真也、吉信 淳
東京大学物性研究所

銅-酸化亜鉛触媒によるメタノール合成はこれまでに数多くの研究がなされており、既に商業的利用が始まっている [1]。メタノール合成の最終段階として、吸着したメキシの水素化によるメタノール生成反応が起こる。表面におけるメタノールおよびメキシの吸着状態を解明することは反応メカニズムの解明に必要不可欠である。本研究では、モデル触媒として亜鉛を蒸着したCu(111)表面を用いて、メタノールの吸着状態と反応を軟 X 線ビームライン BL-13B における高分解能 XPS により調べた (Proposal No. 2015S2-008)。

清浄 Cu(111)および Zn-Cu(111)合金表面においてメタノールの反応性は低く、加熱によりほぼすべての分子が脱離した。一方、事前に Zn-Cu(111)表面を酸化すると反応性が向上して、メタノール以外の複数の反応生成物由来のピークが O 1s、C 1s とともに観測された(図 1)。講演では、TPD など他の実験結果と併せて反応生成物およびその安定性に関して議論をする予定である。

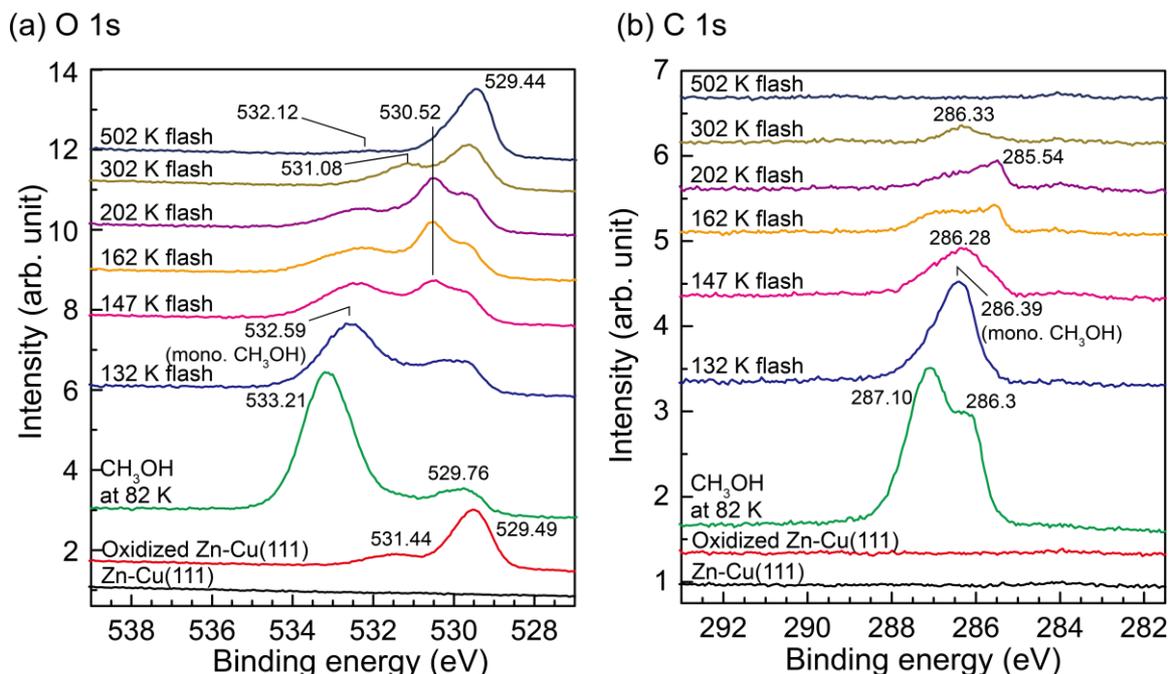


図 1. 酸化 Zn-Cu(111)合金表面における吸着メタノールの(a) O 1s, (b) C 1s XPS スペクトル。メタノールは 82 K で表面に吸着させ、その後表記温度まで段階的にサンプルの加熱を行った。測定は全て 82 K に再冷却した後行った。

[1] G. A. Olah et al., *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH (2009).

準大気圧 X 線光電子分光を用いたイリジウム(111)単結晶 表面上の CO および NO 吸着と反応

Adsorption and reaction of CO and NO on Ir(111) surface investigated by near ambient pressure XPS

上田昂平¹、鈴木和馬¹、豊島遼¹、紋谷祐爾¹、吉田真明¹、伊勢川和久¹、
雨宮健太²、間瀬一彦²、池田英恵³、小池洋一³、仁藤丈裕³、近藤寛¹

1 慶大理工、2 高エネ研、3 トヨタ自動車

【緒言】

自動車の排ガスには一酸化炭素や窒素酸化物などの有害な物質が含まれており、これらは白金などの白金族元素の一部を用いた三元触媒を使って無害化されている。イリジウム(Ir)は白金族元素のひとつであり、酸素過剰雰囲気において他の白金族元素に比べ高い NO 転換率や N₂ 選択性を示すなど、特異な性質を有している。また、一般に表面科学実験は超高真空下で行われているが、実際に触媒が動作している環境は大気圧であるため、この圧力差を埋めることが実際の系について理解することに重要だと言われている。

本研究では準大気圧下での Ir(111)単結晶上の CO および NO 吸着と CO による NO 還元反応について X 線光電子分光(XPS)と質量分析(MS)を用いてその場観察をした。

【結果と考察】

Ir(111)表面上に室温で CO および NO をそれぞれ準大気圧下でその場観察すると、導入圧に応じて吸着量が増加し、CO では周期構造が変わり、NO では開裂によって生じる原子状窒素や酸素が見られなくなった。

次に、¹³CO と NO を 50 mTorr ずつの一定圧下において Ir 単結晶の温度を上げ、その様子を XPS と MS でその場観察した(図 1)。昇温直後の表面は CO のみが吸着しており、昇温に従い CO の被覆率が下がると NO が解離吸着し、250 °Cほどから N₂ の生成が見られた。よって触媒が活性になるためには表面を覆っている CO が脱離し、CO による被毒が解ける必要があることがわかった。最も活性な 350 °Cでの表面には CO や N、O が高被覆率で存在し、NO の開裂が律速ではないことがわかった。また、副生成物の N₂O は見られなかった。

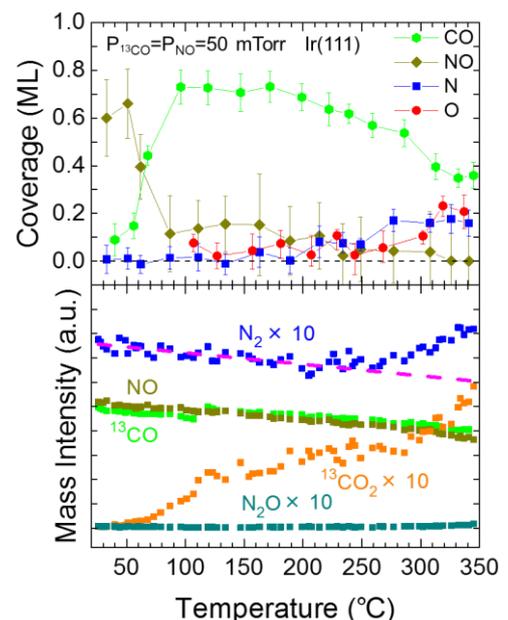


図 1 CO+NO ガス導入下の表面吸着種の被覆率 (上) と気相種の分圧 (下)。

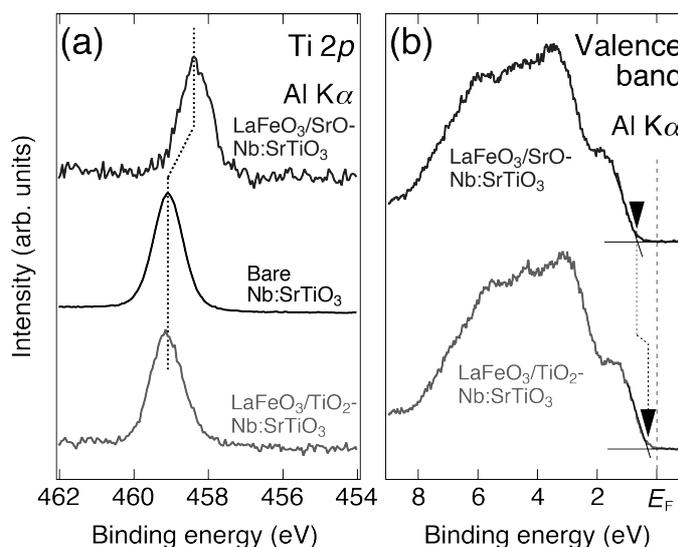
終端面制御した $\text{LaFeO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ ヘテロ接合の 界面電子状態

Electronic states of termination-layer-controlled $\text{LaFeO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ heterointerfaces

簀原誠人¹、北村未歩¹、三橋太一²、小林正起¹、堀場弘司¹、組頭広志^{1,2}
¹高エネ研、²東北大院理

極性不連続を有する酸化物ヘテロ接合界面では、終端面の違いに依存した特異な電子状態が発現することが知られている^[1]。代表的な例は、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面における導電層の形成である。この現象は、上部層における内部電位発散を抑制するために、Ti の価数に自由度を持つ SrTiO_3 側に $e/2$ の電荷が誘起されることで発現すると考えられている^[2]。このような極性不連続を持つ界面の電子状態についてより深い知見を得る上で、上部層側にも価数変化の自由度を導入した場合について調べることは意義深いと考えられる。そこで今回我々は、価数の自由度を持つ絶縁体である LaFeO_3 を用いた $\text{LaFeO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ ヘテロ接合に着目し、その界面電子状態の終端面効果を光電子分光により調べたので報告する。

図 1(a)に終端面制御した LaFeO_3 (10 u.c.) / Nb:SrTiO_3 ($\text{LaFeO}_3/\text{TiO}_2\text{-Nb:SrTiO}_3$ と $\text{LaFeO}_3/\text{SrO-Nb:SrTiO}_3$) ヘテロ構造、および参照用としての Nb:SrTiO_3 基板の Ti 2*p* 内殻準位スペクトルを示す。基板のエネルギー位置と比較すると、 TiO_2 終端面ではほとんど違いが見られない一方で、 SrO 終端面では空乏層形成による低結合エネルギー側へのシフトが明確に観測されている。また、 LaFeO_3 薄膜の価電子帯スペクトル (図 1(b)) においては、終端面を TiO_2 から SrO に変えることで、価電子帯スペクトルがその形状を保ったまま高結合エネルギー側に 0.4 eV 程度シフトしている。これらの結果は、界面終端面の違いによる LaFeO_3 薄膜の内部電場反転を反映したものであると考えられる。



[1] H. Y. Hwang *et al.*, Nat. Mater. **11**, 103 (2012).

[2] N. Nakagawa *et al.*, Nat. Mater. **5**, 204 (2006).

図 1 終端面制御した $\text{LaFeO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ の (a) Ti 2*p* 内殻準位スペクトル、(b) 価電子帯スペクトル

Pd 修飾 Cu(111)表面における水素の吸着と脱離 The adsorption and desorption of hydrogen on Pd modified Cu(111)

塩澤佑一郎、小板谷貴典、芳倉佑樹、向井孝三、吉本真也、吉信淳
東大物性研

水素分子の解離吸着は、メタノール合成などの水素化反応や水素ガスの高純度化用セパレータにおいて重要であり、水素エネルギー関連技術の発展とともに盛んに研究されてきた。Pd は比較的低い活性化エネルギーで水素分子を解離することから、水素化反応の触媒に利用されている。先行研究では、Cu(111)表面に Pd を蒸着すると、水素分子が Pd サイトで解離吸着し、生成した水素原子が Cu 表面上をスピルオーバーすることが報告されている [1, 2]。しかし、Pd 修飾 Cu(111)表面の電子状態とその表面における水素の吸着・脱離の微視的メカニズムは完全に明らかになっていない。

そこで、本研究では Pd で修飾した Cu(111)表面における水素の解離吸着と脱離を昇温脱離法 (TPD)と X 線光電子分光 (XPS) (PAC=2015S2-008)を用いて調べた。下図は Pd を Cu(111)表面に蒸着して合金化し、80 K で水素を 10 L 曝露後にサンプルを加熱したときの一連の Pd 3d XPS スペクトルである。Pd 修飾 Cu(111)表面に 80K で水素を 10L 曝露したところ、Pd 3d は高結合エネルギー側にシフトした。一方で、Cu 3p はシフトしなかった。このことから今回の実験条件では、水素原子は 80K において Cu(111)表面をスピルオーバーせず、Pd 原子周辺に局所的に吸着していると考えられる。

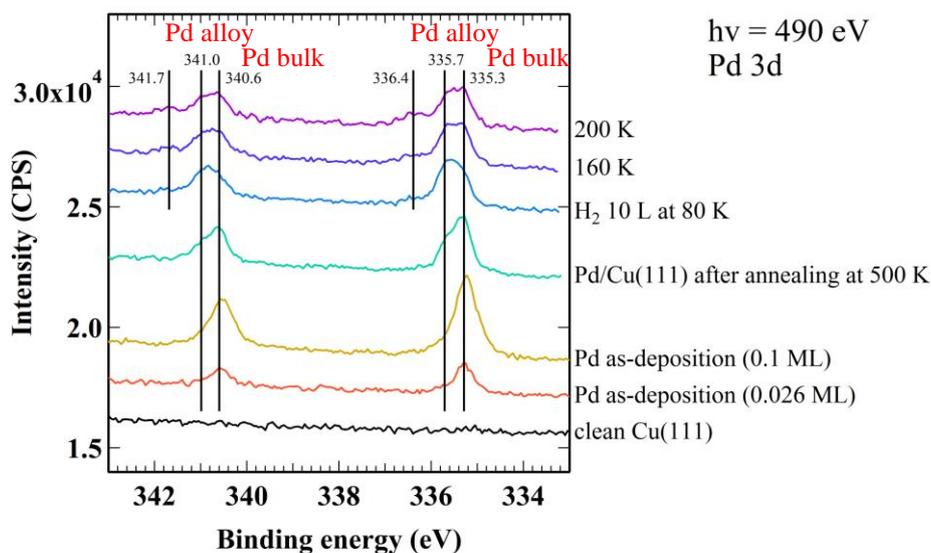


図 Pd/Cu(111)の表面化学状態と、80 K で水素を 10 L 曝露後にサンプルを加熱したときの一連の Pd 3d XPS スペクトル。

- [1] H. L. Tierney *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 246102 (2009).
[2] G. Kyriakou *et al.*, Science, **335**, 1209 (2012).

電気化学的に電位制御された Pt 薄膜表面構造の 偏光全反射蛍光 XAFS による研究

Study of electrochemically potential controlled Pt thin-film surface structure using polarization-dependent total reflection fluorescence XAFS

脇坂祐輝¹、上原広充¹、大場惟史¹、上村洋平^{1,2}、Qiuyi Yuan¹、Natee Sirisit³、
桜田慎也³、吉田康平³、高草木達¹、大平昭博^{4,5}、朝倉清高¹

1 北大触媒研、2 分子研、3 北大工、4 産総研、5 FC-Cubic

固体高分子形燃料電池は燃料電池自動車をはじめ水素エネルギー社会実現に向け重要な役割を担うと期待されているが、アノード・カソードにおける効率的な水素酸化・酸素還元反応の進行において現状 Pt 触媒が不可欠となっている。高価で資源的に希少な Pt の量を減らしつつ、高効率化や長寿命化を目指した研究開発が必要であり、そのためには反応中の Pt 表面・アイオノマー界面の複雑な構造を理解することが重要である。そこで本研究では反応中の Pt 表面に関する基礎的な知見を得る目的で、Pt 多結晶薄膜表面を電気化学的に電位制御し、偏光依存全反射蛍光 X 線吸収微細構造 (PTRF-XAFS) 法により、水素やアニオンが吸着した表面の構造を調べた。

Pt 多結晶薄膜試料は Si(111)ウエハー基板に 5 nm 厚の Ti をバッファ層とし、RF スパッタ法により 30 nm 厚蒸着することで作成した。Pt L3 端 XAFS 実験は高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー (KEK-PF) の BL9A にて行った。測定は試料を PTRF-XAFS 用 in-situ セル内で電位制御 (対極: 白金コイル、参照極: Ag/AgCl、電解質: 50 mM 硫酸水溶液) させながら、s および p 偏光全反射条件を満たすよう X 線を照射し、多素子半導体検出器により蛍光線を検出した。各電位において得られた蛍光スペクトルを自己吸収補正したのちに配位数固定で解析した結果 (Pt-Pt の Debye-Waller 値 σ と結合長 r) を下図に示す。0.01 V、-0.11 V では水素吸着により Debye-Waller 値が減少していることがわかる。当日はこれら結果をより詳細に議論する予定である。

本研究は NEDO「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」プロジェクトから支援を受けている。

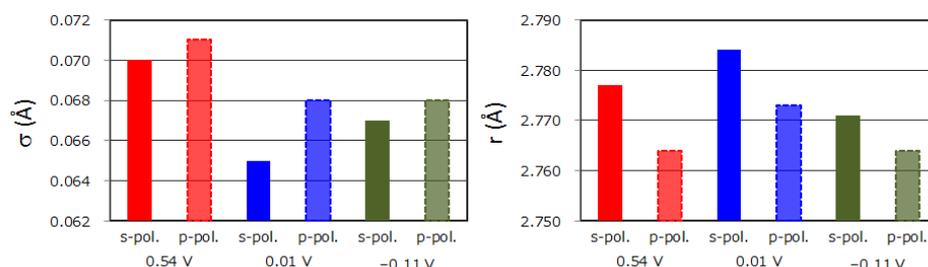


図: 特徴的な電位における Pt-Pt の Debye-Waller 値および結合長

PEG ブラシへの混合シクロデキストリンの包接 Inclusion of mixed cyclodextrins with PEG brush

鈴木北斗¹、伊藤耕三¹、高橋祥子¹、山田悟史²、横山英明¹

1 東大院新領域、2 KEK

【諸言】典型的なポリロタキサンはポリエチレングリコール(PEG)と α -シクロデキストリン(α -CD)から合成されるが、その合成過程で凝集・沈殿するため、その包接過程を研究した例は少ない。包接過程において CD 間の水素結合が重要な働きをしていると言われていたが、CD の水酸基の減少による包接過程への影響は知られていない。本研究では、PEG ブラシに未修飾 CD や数種類の修飾 CD が包接する過程を、中性子反射率測定で経時的に観察し、できた包接錯体については GI-WAXS で観察した。

【実験】 α -シクロデキストリン(unCD)、ヒドロキシプロピルシクロデキストリン(HPCD)を用い10wt%の溶液を調製した。また、unCDの5wt%水溶液、その水溶液にHPCDを加えunCD:HPCD=9:1、7:3、5:5の比率で調製した試料を用意した。金の表面に「金-チオール反応」でPEG6000($M_n=5000$)の片末端を固定化した後、各種CD溶液を注入し、包接過程を中性子反射率測定により観察し、包接錯体についてはGI-WAXSで観察した。

【結果・考察】Figure 1に中性子反射率測定の結果を示す。この図においてunCD10wt%とHPCD10wt%を比較することで、後者よりも前者の方が飽和包接率が高く、包接速度が速いことが示唆された。また、unCD5wt%とunCD10wt%を比較すると、unCD5wt%の方が飽和包接率が高くなっていることが分かる。これは、unCD10wt%では濃度が高いため初期の包接速度が高く、凝集の形態が乱雑となってしまうため、unCD5wt%より包接率が低くなったと考えられる。さらに、unCD5wt%、CD91HP、CD73HP、CD55HPを比較すると、HPCDの添加量が多いほど飽和包接率が高くなっていることが分かる。これは、HPCDの添加量が多いほど、CDの横の水素結合力を弱め、より秩序性が高い包接錯体を作るためであると考えられる。

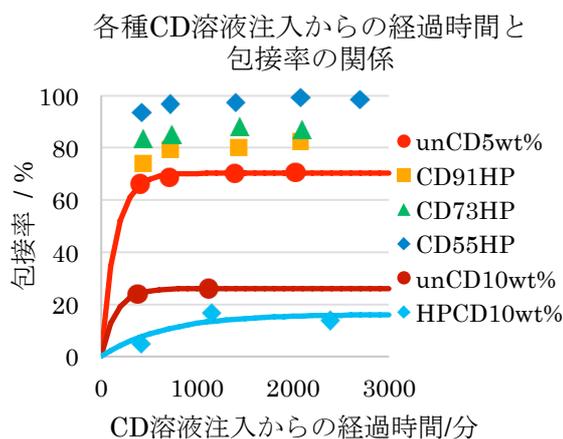


Figure 1 中性子反射率測定結果

π 共役系炭素材料へのリンドーピングによる 吸着脱硫特性の向上 Improvement of desulfurization properties of π -conjugated carbon materials by phosphorus doping

下山巖、馬場祐治
日本原子力研究開発機構

【Introduction】近年、カーボンナノチューブやグラフェンなどの π 共役系炭素材料に対してヘテロ原子をドーピングすることで触媒特性などの機能性を制御する研究が精力的に行われている。我々は、このようなカーボンアロイ材料の吸着脱硫材への応用が可能かどうかを確かめるため、 π 共役系炭素のモデル構造として高配向熱分解グラファイト(HOPG)を選び、NとPをそれぞれドーピングしたHOPGのチオフェン吸着特性について調べた。

【Experimental】実験は KEK-PF BL27A において行った。ドーピングにはイオン注入法を用い、Pドーピングには PCl_3 ガスを用い、そのイオン化で生じたフラグメントイオンを 3keV で加速しながら基板に照射した。照射は室温もしくは 700°C で行い、照射後 800°C で5分間のアニーリングを行った。Nドーピングには N_2 ガスを用い、Pドーピング同様に室温及び高温ドーピング試料を作製した。Pドーピング試料に関しては P K 端 NEXAFS の偏光依存性を測定した。また、照射損傷の影響を調べるため Ar^+ イオンの室温照射と 800°C アニーリングを行った試料も作製し、これらの5試料に対してチオフェンガスを飽和吸着させた。チオフェン吸着後 3keV の単色軟 X 線で XPS 測定を行い、S1s と C1s の光電子ピーク強度比からチオフェン被覆量を評価した。

【Results and Discussion】チオフェン吸着量とドーパント濃度から各試料のチオフェン吸着能を比較すると Pドーピング試料は Nドーピング試料の約 20 倍のチオフェン吸着能を示し、室温 Pドーピング試料は高温 Pドーピング試料の約 10 倍のチオフェン吸着能を示した。我々は P K 端 NEXAFS の偏光依存性解析により高温での Pドーピングは平面構造の P サイトを形成し、室温での Pドーピングは曲面構造の P サイトを形成することを明らかにしており、これらの結果は曲面構造 P サイトが形成された場合に高いチオフェン吸着特性を持つことを示している[1]。当日はこれらの結果に対する分子軌道計算解析結果についても報告する。

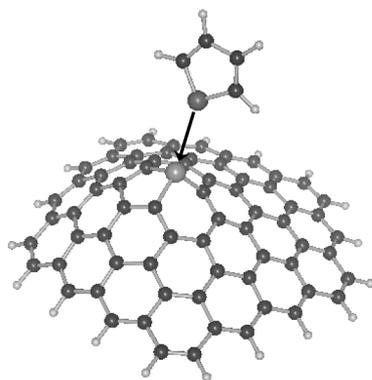


図 1. 曲面構造 P サイトへのチオフェン吸着の模式図。

[1] I. Shimoyama *et al.*, Carbon 96(2016) 115-125.

様々な圧力媒体を用いた窒化ホウ素の構造相転移 Structural phase transition of boron nitride pressurized using various pressure medium

梅津拓人¹, 中山敦子², 中野智志³, 谷口尚³, 星野豪⁴, 佐藤貴明⁴
山田裕¹, 石川文洋¹, 大村彩子²
新潟大理¹, 新潟大超域², NIMS³, 新潟大院自然⁴

六方晶窒化ホウ素 (hBN) は常温、常圧で安定な物質であり、125 kbar まで加圧するとウルツ鉱型窒化ホウ素 (wBN) に相転移することが知られている[1]。この構造相転移は”マルテンサイト変態”と呼ばれ、結晶格子の各原子が拡散を伴わずに移動することで新たな結晶構造に変わる。一般に温度や圧力を下げると元の相に戻るため、マルテンサイト変態は可逆的である。しかし、wBN の場合、圧力を元に戻しても、試料は hBN には戻らず、wBN のまま回収できることが報告されている[2]。本研究では hBN から wBN への相転移の詳細なメカニズムを解明を目的として、Ne、He を圧力媒体に用い、圧力下における X 線回折実験をおこない、先行研究と比較した。測定したデータをもとに体積弾性率と、モードグリユナイゼンパラメータを求めた。体積弾性率は 29.742GPa、モードグリユナイゼンパラメータは 0.595 と求められ、先行研究での体積弾性率 19.5GPa、モードグリユナイゼンパラメータ 0.39 と異なる結果が得られた。本講演では、この体積弾性率、モードグリユナイゼンパラメータの値の違いについて議論する。

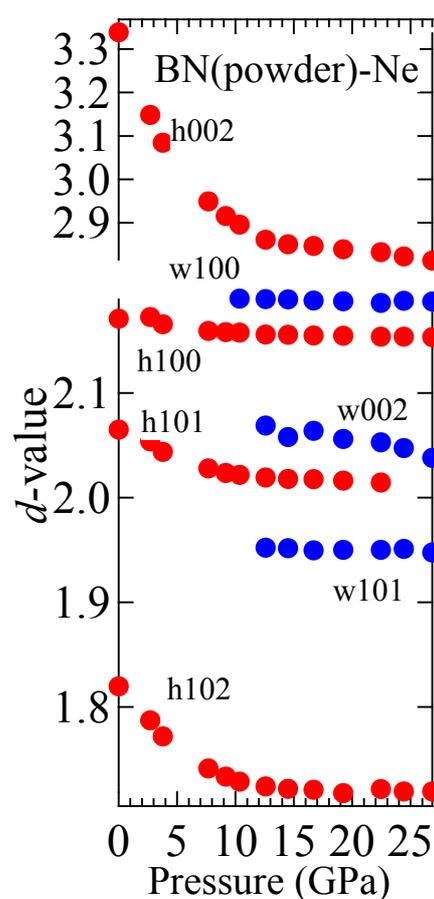


図 BN-Ne の d 値の圧力変化

参考文献

- [1] F.P.Bundy *et al.*, J.Chem.Phys.38,1144 (1963)
- [2] F.R.Corrigan *et al.*, J.Chem.Phys.63,3812 (1975)

メタノール電気化学酸化における 白金(111)電極表面構造変化のその場追跡 Monitoring the Pt(111) electrode surface structure during the electrochemical oxidation of methanol

白澤 徹郎^{1,2}、Voegeli Wolfgang³、荒川 悦雄³、高橋 敏男³、
増田 卓也^{2,4}、魚崎 浩平⁴、松下 正⁵

¹東京大学、²JST さきがけ、³東京学芸大学、⁴物質・材料研究機構、⁵KEK-PF

電気化学反応過程を理解するためには、反応中の電極表面を原子レベルでその場評価することが重要である。本研究では、直接型メタノール燃料電池のモデル系として、燃料極に Pt(111)単結晶電極を用い、メタノール電気化学酸化反応中の燃料極表面の構造変化を、波長分散型 CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱法[1]を用いてその場追跡した。直接型メタノール燃料電池は、メタノールを改質処理無しでそのまま燃料として利用できる利点があり、コンパクトな可搬型電源として期待されている。問題点の 1 つとして燃料極の過電圧があり、メタノール酸化分解の中間体である CO 分子の Pt 燃料極表面への吸着が原因とされている。

本実験では、電解質として 0.5M CH₃OH に支持塩 0.1M HClO₄ を加えたものを用いた。Pt(111)表面は、Ar/H₂ 雰囲気中で約 1600°C で誘導加熱して清浄化した。CTR 散乱実験には、エネルギー範囲 16–23 keV の波長分散集束 X 線を用いた。

サイクリックボルタモグラム (CV) と CTR 散乱プロファイルを同時測定し、構造解析によって、図 1 に示す Pt(111)最表面原子層の変位 (Δz) と CV 曲線の関係が得られた。 Δz は表面の吸着種に依存し、低電位側で CO が多く吸着した表面は Δz が大きく、高電位側で OH が吸着した表面は Δz が小さい。0.6 V 付近において Δz と CV 曲線にヒステリシスが現れており、これは吸着 CO の存在が過電圧の原因であるというこれまでの結果を強く支持する。

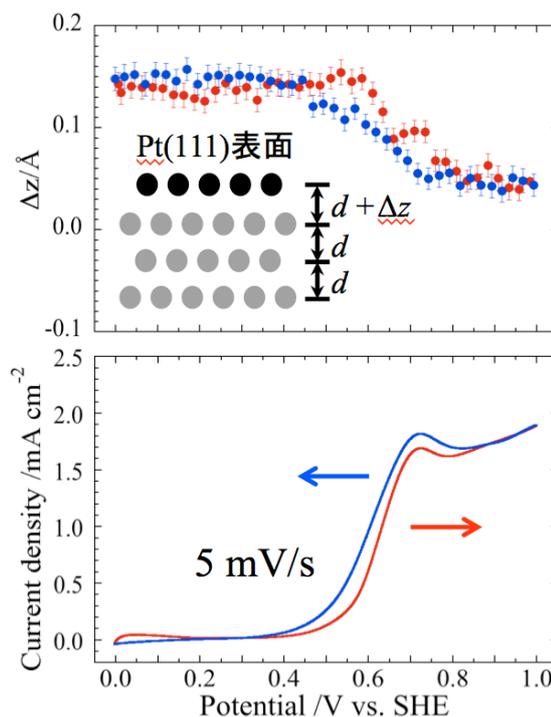


図 1. (上図)メタノール酸化反応中の Pt(111)最表面原子層の変位。(下図)対応する CV 曲線。

[1] T. Matsushita *et al.*, J. Appl. Phys. 110, 102209 (2011).