

# 研 究 報 告 書

## 「固液界面その場 XPS 測定による酸素還元反応機構の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研 究 者: 増田卓也

### 1. 研究のねらい

燃料電池や二次電池における固液界面では多くの物質と電子が関与する複雑な電極反応が進行しているほか、電解液の分解、被膜形成、電極の劣化といった副次的なプロセスも起きている。これまでの電極材料開発では、主に性能評価から得られた経験的な知見を基に材料探索が網羅的に進められてきた。その結果、今日ではサイズ・形状が原子レベルで制御された多様なナノ構造電極や、特徴的な分子構造を有する電解液、電解質膜が誕生している。しかし、これらの材料を組み合わせるデバイス構成しても、個々の材料として利用した際の性能が発揮されず、必ずしも電池性能の向上に寄与しない場合も多い。このような行き詰まりを打破するためには、固液界面で起こる各現象の理解に基づいて、要求性能を満たすデバイスの姿を予測・設計・提案していく必要がある。そこで本研究では、従来、真空中でのみ測定可能であった X 線光電子分光法(XPS)を固液界面での電気化学反応のその場観察に応用し、リチウムおよびマグネシウム二次電池の電解液／電極界面における電池反応機構の解明に用いることとした。

### 2. 研究成果

#### (1)概要

XPS は、X 線照射により物質表面に存在する元素を励起し、放出される光電子のエネルギーを分析することで、表面組成・表面種の化学状態を非破壊的に、かつ再現性よく解析することが可能な手法である。しかし、従来の XPS は真空を必要とするため、固液界面での電気化学反応をその場観察することが不可能であった。そこで本研究では、軽元素の超薄膜を 1. 真空と常圧を隔てる隔壁、2. X 線と光電子の窓、3. 作用電極として利用した環境セルを開発した。この環境セルを溶液で満たした状態で真空中に保持し、X 線照射によって超薄膜と溶液の界面より発生する光電子を（超薄膜を透かして）真空側で検出するという配置で、固液界面で起こる電気化学反応をその場観察するための XPS 測定システムを開発した。

実証実験として、厚さ 15 nm のシリコン薄膜を窓とする微小な環境セルを作製し、内部に水を満たした状態で SPring-8 の高輝度な硬 X 線を照射することによって、シリコン薄膜／水界面で発生する光電子を検出することに成功した。このとき、シリコン薄膜にプラスの電位を印加することによって、水との界面においてシリコン薄膜表面で陽極酸化が進み、シリコン酸化膜の厚さが 2 nm から 6 nm まで成長する様子が観察された。

続いて、実験室で一般的に用いられる Al K $\alpha$ 線を入射 X 線源としたその場 XPS 測定システムの開発を行った。SPring-8 で用いた高輝度な硬 X 線と比較して、実験室の Al K $\alpha$ 線は入射光強度、エネルギーともに劣るため、薄膜をさらに薄層化することによって透過率を向上させ

た。このとき、薄膜材料をより強固な  $\text{Si}_3\text{N}_4$  とし、厚さ 50 nm の金を 5  $\mu\text{m}$  ピッチのストライプ状にパターンニングすることで、真空と常圧の気圧差に対する耐久性を向上させ、かつ電気化学反応用の電極としての機能を付与した。この薄膜を利用した環境セルを XPS の分析点に高い位置精度で搬送するため、4 軸操作が可能な真空対応型マニピュレーターおよびレーザー光と CCD カメラによるアライメントシステムを開発した。また、リチウムやマグネシウム二次電池に用いられる嫌気性材料の取扱いを可能とするため、グローブボックスで調製した試料を直接真空中に受け渡すことができる機構を開発した。軽元素の薄膜を透過した光電子を高感度に検出するため、検出系の工夫も行い、分解能と感度の向上を実証した。現在、この装置を利用して、マグネシウム金属の溶解析出過程のその場観察に取り組んでいる。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 微小型セルおよび硬 X 線を利用した実証実験

本提案のその場 XPS 法のポイントは、X 線照射によって発生する光電子を薄膜を透かして検出するというものである。一般に、光電子の物質中における脱出深さは非常に短いため、薄膜の厚さを 10 nm オーダーまで薄層化する必要がある。一方、薄膜には真空と常圧の隔壁としての役割も担わせるため、薄層化すると気圧差によって薄膜が破壊されるリスクが大きくなってしまふ。そこで、薄膜が破壊され、環境セル内の溶液が真空槽に漏れ出した場合の装置へのダメージを最小限に留めるため、微小型セルを作製し、実証実験を行った。ここでは、薄膜を透過する際に光電子の強度が減衰することへの対策として、SPRing-8 の高輝度な硬 X 線 (5.95 keV) を利用した。

環境セルを設計するにあたり、最も重要な要素は光電子の窓および真空と常圧の隔壁として機能する軽元素薄膜の開発であり、電気化学反応を観察するためには導電性を持ち、電極としても機能することが必要である。CVD 法、電子線描画・フォトリソグラフィおよびウェットケミカルエッチングを駆使して、厚さ 100  $\mu\text{m}$  のシリコン基板の一部 (長さ 750  $\mu\text{m}$ 、幅 100  $\mu\text{m}$  の領域) を厚さ 15 nm まで薄膜化した図 1 のようなシリコンチップを開発した。このチップの薄膜部の窪みに水滴を滴下し、対極として利用する銅箔をかぶせて、接着剤で封止することによって微小型セルを作製した。オーミックな接触を確保するために、シリコン表面の一部に InGa 合金を塗布し、金線と接続した。また、銅箔には直接金線を接続し、両者の間の電圧をポテンショスタットによって制御することによって、2 極式の電気化学セルとした。この微小型セルのシリコン薄膜にプラスの電位を印加するとシリコン酸化膜成長に対応する酸化電流が観察された (図 1 下)。

このとき、図 2 のような配置で 15 nm のシリコン薄膜部に X 線を照射すると、X 線は薄膜を

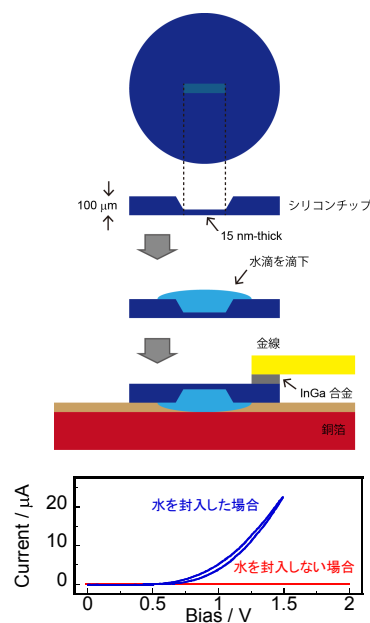


図 1. シリコンチップを利用した微小型セルの模式図および電流 - 電位曲線。

容易に透過し、シリコンと水が接する固液界面まで到達する。固液界面で発生する光電子のうち、薄膜を透過するものを真空側で検出するという狙いで XPS 測定を行った。その結果、正電位に長時間保持するほど、シリコン酸化膜に帰属される 104 eV 付近の  $\text{Si}^{4+}$  ピーク強度が増加した。このことはプラスの電位を印加することによって、シリコン／水界面においてシリコン酸化膜が電気化学的に成長したことを示している。このときのピーク強度比の変化から電位と時間に依存した酸化膜の厚さの変化をサブナノメートルの精度で決定した(図2)。

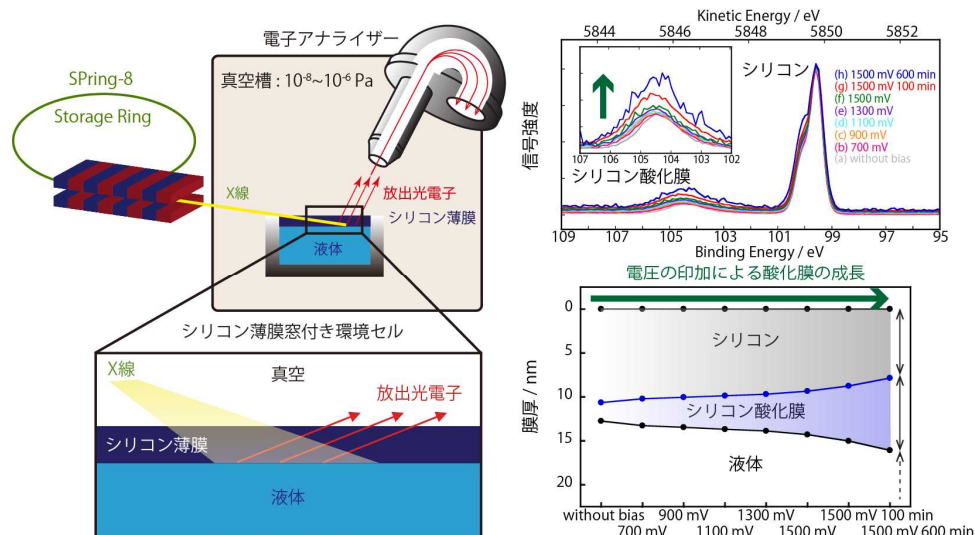


図2. 微小型セルおよび硬 X 線を利用した実証実験の模式図と結果.

## 研究テーマ B 実験室装置を利用したその場 XPS 測定の開発

放射光施設を利用した実証実験を踏まえ、共用設備利用上の弊害を避けるため、実験室装置をベースとしたその場 XPS 装置の開発を実施した。

### ・薄膜の作製

放射光施設の硬 X 線(たとえば 5.95 keV)が入射 X 線として利用可能である場合、電子の平均自由行程は 10 nm を超える。一方、一般的な実験室 XPS 装置では  $\text{Al K}\alpha$  線 (1.49 keV) が入射 X 線として用いられており、電子の平均自由行程は数 nm となる。このため、当初は、実験室装置によって薄膜を透過する光電子を検出することは不可能であり、硬 X 線の利用が不可欠であると考えていた。ところが、散乱断面積(感度の因子)が大きく、結合エネルギー(透過率の因子)が小さな内殻を持つ元素については、窓を透過する光電子の検出が可能であるということが試算された。実際、15 nm- $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜に金を蒸着し、表面および裏面入射配置で XPS 測定を行った結果、図3に示す通り 15 nm- $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜を透かして Au 4f ピークが検出された。

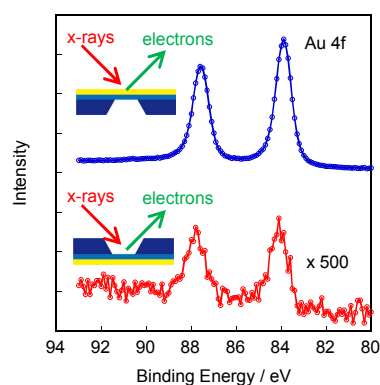


図3. (上)表面入射配置で観察された Au 蒸着膜および(下)裏面入射配置で 15 nm- $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜を透かして観察された Au 蒸着膜の Au 4f 領域 XPS.

ただし、本研究の目的であるリチウムイオン電池やマグネシウム二次電池界面への応用を図るうえで、Li 1s や Mg 2p ピークといった感度因子の低い元素を検出できることは必須の性能である。低感度因子ピークの観察が可能になるように薄膜部の厚さと形状のリファインを行ったところ、10 nm まで薄層化された  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜にマグネシウム化合物を吸着させ、裏面入射配置で XPS 測定を行った場合、Mg 2p ピークが十分な強度で観察された。この薄膜を電池反応の電極として利用するため、厚さ 50 nm の金を 5  $\mu\text{m}$  ピッチのストライプ状にパターニングすることによって導電性を付与し、同時に耐圧性を強化した(図4)。

#### ・環境セルおよびマニピュレーターの開発

図5のように長尺のフィードスルーの先端に小型の容器を固定、真空槽内に導入し、外部(大気側)との間で電気信号(4 端子)と流体(2 パイプ)をやりとりすることが可能な環境セルを作製した。この環境セルは、4 軸操作が可能な真空対応型マニピュレーターに固定し、XPS 装置正面のブランクポートと連結させて、装置の分析位置まで搬送することが可能である。測定対象である  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜部を XPS 装置の分析点に高い位置精度で運ぶため、レーザー光と CCD カメラによるアライメントシステムを構築した。また、XPS 装置の連結ポートとマニピュレーターを2枚のゲートバルブで仕切り、マニピュレーター自身に車輪を付けることによって、グローブボックスやドライルームで仕込んだ嫌気性電池試料を大気非暴露で装置と連結し、測定可能とした(図5)。

この独自に開発した電圧印加型真空対応 4 軸マニピュレーターを用いて、グローブボックス中で作製したミニチュア全固体電池を大気非暴露で XPS 装置内の分析点まで搬送し、充放電試験を実施しながらその場 XPS 測定が可能であることを実証した。

#### 研究テーマC 高速・低ノイズ測定

本提案のその場 XPS 法では、薄膜を透過した光電子を検出するため、信号強度が大きく低下してしまい、解析に耐えるスペクトルを取得するためには長大な積算時間を要している。このため、化

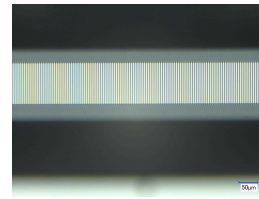


図4. 5  $\mu\text{m}$  ピッチで 50 nm-thick Au がストライプ状にパターンされた 10 nm- $\text{Si}_3\text{N}_4$  窓.

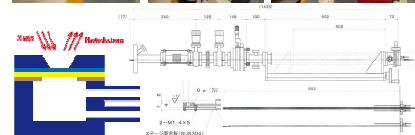
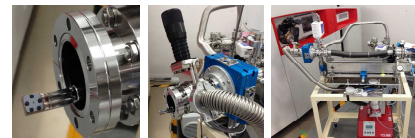


図5. 電圧印加型真空対応 4 軸マニピュレーター. グローブボックスで調製した環境セルを大気非暴露で XPS と連結、充放電時の電極反応をその場観察可能.



学反応をその場観察できるという特長がありながら、反応の動的挙動を時分割で捉えることはほぼ不可能である。そこで、XPS 測定の高速・低ノイズ化に向けた検討を重ね、従来法より時間分解能が高く、演算速度の速い回路を組み込むことによって、より広帯域の光電子の信号を高精度で取得する方法を考案した。このアイデアに基づいて、より高速・高感度な計測システムの構築を進めている。

### 3. 今後の展開

今後は本研究で開発した装置を利用してマグネシウム金属の電解析出および溶解に関する基礎研究を推進する。マグネシウム二次電池は高い理論容量密度を持ち、リチウムイオン電池に置き換わる次世代二次電池候補として大きな期待を集めている。しかし、二価であるマグネシウムイオンは、一価であるリチウムイオンと比較してイオン間の静電相互作用が大きいため、固相中での拡散が阻害され、電極反応が非常に遅い。加えて、マグネシウム金属を可逆に溶解析出することが可能な電解液が見つかっていないなど、実用化へは依然として多くの課題がある。

リチウムイオン電池の負極では Solid Electrolyte Interphase (SEI) と呼ばれる被膜が形成し、リチウムイオンの伝導体として機能するため、リチウムの可逆な溶解析出が実現されている。一方、マグネシウム二次電池の負極では、電解液の還元分解によって生成する不働態被膜がマグネシウムの可逆な溶解析出を阻害する要因であると考えられており、不働態被膜の形成が起こらない電解液／電極界面の設計が進められている。現在のところ、マグネシウム金属の電解析出および溶解に関する基礎的知見は非常に不足しており、電池材料研究者の多くは独自の知見に基づいて、あるいは網羅的な材料探索を行っている状況である。そこで本研究では、さまざまな電解液中におけるマグネシウム金属の溶解析出過程をその場観察し、1. 溶媒和も含めた溶解析出過程、2. 被膜形成の有無、3. 被膜の組成とイオン伝導性の関係を明らかにして、電解液／電極界面設計に使える情報を提供したい。特に、さがけ研究を通して知り合った電池研究者らとは今後も密接な交流を保ち、フィードバックを受けながら研究を推進する。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

これまでの研究において、世界で初めて、通常の液体を用いた固液界面における電気化学反応を XPS によってその場観察することに成功し、そのための実験室 XPS 装置を構築した。2012、2013 年度までの依頼・招待講演の件数は1年あたり1件程度であったが、原理の実証について論文を報告して以降、1年あたり4、5件にまで増加した。特に、2015 年度は海外の研究者からの講演依頼や共同研究を目的とした問合せをいくつも受けるようになった。同様のアイデアに基づく論文も数件発表されるなど、その場 XPS 法への注目が高まっている。

一方、原理の実証後、実験設備上の都合から大きな方針転換が必要となり、研究期間の大

半を装置開発に費やしてしまったため、肝心のエネルギー問題解決へ向けた取り組みが未達となっている点について大いに反省し、危機感を抱いている。具体的には、放射光施設の高輝度・硬 X 線共用設備の定期的な利用が困難となり、実験室装置をベースとした装置開発に切り替えた。これに伴い、入射 X 線強度およびエネルギーの制約に対応するため、要素技術を全面的に見直す必要が生じた。現在、電圧印加状態でのその場 XPS 測定および薄膜を透過した光電子の検出は実現されており、今後は期間内に達成できなかったマグネシウム金属の溶解析出過程のその場観察を推進し、電解液／電極界面設計に役立つ情報を得ることでエネルギー問題への貢献を狙う。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さがけ研究では、外部機関の高輝度放射線を用いることで、リチウム電池等の電極反応をInSituで観察できる手法を開発することを目指しました。しかし残念ながら、同施設の使用が難しく、輝度の劣る実験室装置での測定システムの構築に注力することとなった。外部環境に変化があった中で、新たに研究者ネットワークを構築、活用し、新たな測定システムの提案・実現に積極的に取り組んだ点は評価し、また今後の研究活動の糧になるものと考えます。しかし、エネルギー高効率利用という当領域の目標への貢献については入り口段階にあります。今後、現在進めている測定系を実現し、活用するとともに、材料や電池の専門家との連携を強めることでマグネシウム電池系等への適用等をすすめ、科学技術や、エネルギー問題に貢献することを期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi, K. Uosaki. “in situ X-ray Photoelectron Spectroscopy for Electrochemical Reactions in Ordinary Solvents”. Applied Physics Letters. 2013, 103, 111605

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演・依頼講演】

T. Masuda, K. Uosaki : “in situ XAFS and XPS for Electrochemical Processes at Solid/Liquid Interfaces”, “In Situ and Operando Characterization and Modelling of Reaction Kinetics”, sponsored by the ACS Divisions of Energy and Fuels and Catalysis Science & Technology, San Diego, USA, 2016/3/13-17.

T. Masuda, K. Uosaki : “in situ X-ray Photoelectron Spectroscopy Apparatus for Electrochemical Processes at Solid/Liquid Interfaces”, 2nd Annual APXPS Workshop at the

Berkeley Lab, Berkeley, USA, 2015/12/7-9.

T. Masuda, K. Uosaki : “Adsorption Behavior of Nafion Ionomers on Au and Pt Surfaces”, The 228th Electrochemical Society Meeting, Phoenix, USA, 2015/10/11-16.

T. Masuda : “Applications of In situ XAFS and XPS to Various Electrochemical Processes at Solid Liquid Interfaces”, 588. WE-Heraeus Seminar, Bad Honnef, Germany, 2015/04/26-30.

T. Masuda : “Potential Dependent Adsorption Behavior of Nafion on Gold and Platinum Electrode Surfaces”, 2nd FC-Cubic Symposium, Tokyo, 2015/02/16.

T. Masuda : “In situ XAFS and XPS for Electrochemical Processes at Solid Liquid Interfaces” The 74th Okazaki Conference, Okazaki, 2015/02/03-05.

増田卓也 : “シンクロトロン放射光及びその他の計測技術による燃料電池モデル電極反応のその場観察” 2014 年度燃料電池材料研究会講座, 産総研臨界副都心センター, 2014/10/31.

増田卓也 : “その場硬 X 線光電子分光・X 線吸収微細構造解析を用いた固液界面のオペランド観測” 第6回日本放射光学会若手研究会『最先端オペランド観測 で明らかになる物性科学』, 東京大学柏キャンパス, 2014/09/29-30

T. Masuda, K. Uosaki : “Construction of Molecular Layers with Viologen Moieties and Pt Complexes on a Hydrogen-Terminated Si(111) Surface for Highly Efficient Hydrogen Evolution and CO<sub>2</sub> Reduction” IEEE INEC, Sapporo, 2014/07/28-31.

増田卓也 : “シンクロトロン放射 X 線技術を用いた電気化学過程のその場観察” 理研セミナー, 理化学研究所, 2014/07/14.

増田卓也, 魚崎浩平 : “その場XAFS測定による固液界面反応の追跡” 第12 回顕微ナノ材料科学研究会、東北大学片平キャンパスさくらホール、2013/12/26-27

増田卓也, 吉川英樹, 野口秀典, 川崎忠寛, 小畠雅明, 小林啓介, 魚崎浩平 : “硬 X 線光電子分光を利用した電気化学的シリコン酸化膜成長の観察” 第32回表面科学学術講演会、東北大学片平キャンパスさくらホール 2013/11/20-22.

増田卓也, 魚崎浩平 : “シンクロトロン放射光及びその他の計測技術による燃料電池電極反応のその場追跡” 燃料電池・FCH 部会 第213回定例研究会、大阪科学技術センタービル, 2012/12/21.

#### 【受賞】

日本表面科学会 若手研究者部門 講演奨励賞

新学術領域「3D 活性サイト科学」「3D 活性サイト科学」公開WS 大門賞

物質・材料研究機構 先端的共通技術部門 共用・計測 合同シンポジウム 2015

#### 【著作】

増田卓也, 魚崎浩平 : “(SPRing-8) 固体高分子型燃料電池用電極反応のその場測定” 次世代燃料電池開発の最前線 (2013)

増田卓也, 魚崎浩平 : 固液界面電気化学における XPS 表面処理技術ハンドブック

T. Masuda, T. Kondo, K. Uosaki, “5.13. Solid/liquid interfaces”, XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces, Springer, NY

T. Kondo, T. Masuda, K. Uosaki, “In situ SXS and XAFS measurements of electrochemical

interface”, Chapter 7 for the X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization in Vol. 5 of the Nanoscience Series, Springer, NY

#### 【プレスリリース】

「光電子分光法による固液界面での電気化学反応のその場追跡に世界で初めて成功  
燃料電池や蓄電池のための高性能材料設計への貢献に期待」

2013.09.18

独立行政法人 科学技術振興機構

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20130918/index.html>

独立行政法人 物質・材料研究機構 (NIMS)

<http://www.nims.go.jp/news/press/2013/09/p201309180.html>

#### 6.. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内	東京大学物性研 助教 白澤徹朗氏	共同研究	時分割その場 CTR 測定

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

本課題を提案した当初、燃料電池における酸素還元反応の機構解明を主たるターゲットとしていたが、研究開始段階において、より基礎研究としての要素を多く含むリチウムイオン電池、リチウム空気電池およびマグネシウム金属電池の電極反応を対象とするよう助言を頂戴した。その後、年に二度の領域会議および月に一度の定例研究会において、電池研究を専門とするアドバイザー、さきがけ研究者らの議論に触れ、参加することができた。これらの機会は当該研究領域における課題の抽出のために大変有意義であった。装置開発のスピードが追い付かず、これらを対象とした実験が本格化するのはいずれであるが、ここで得られた知見と人との交流については今後の研究に積極的に活用する。

(3)さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取り組み方で学んだこと

エネルギー問題への量的貢献を図る上では、将来的な達成目標を常に意識し、達成へ向けたシナリオと概算での数値を持つことの重要性を認識した。たとえば、新奇な化合物が発表されると、しばしば特異な構造や物性に目を奪われがちであるが、作製コスト、耐久性のほか、個別材料として報告された性能が電池や触媒としてシステムに組み込んだ場合に発揮されるかなどに注意が必要である。また、自身の研究提案は計測法の開発を含むものであるが、測定対象の選定や課題抽出の時点で、測定しやすいものではなく、真に知りたい情報が何か、それが分かったことでどういうご利益があるか、についてより強く意識するようになった。