

電気化学反応速度および HAXPES 同時計測のための電極材料最適化 Electrode Material Optimization for the Simultaneous Measurements Electrochemical Reaction Rate and HAXPES

川本 鉄平^a, 今井 英人^b, 安野 聡^c, 廣沢 一郎^c 犬飼 潤治^a,
Tepei Kawamoto^a, Hideto Imai^b, Satoshi Yasuno^c, Ichiro Hiroswa^c, Junji Inukai^a

^a山梨大学, ^b(株)日産アーク, ^c(公財)高輝度光科学研究センター

^aUniv. of Yamanashi, ^bNissan Arc, Ltd., ^cJASRI

新規開発した *Operando* HAXPES 装置を用いた、燃料電池触媒の電子状態解析にむけ、光電子を取得する窓材の最適化を行った。窓材に導電性を担保する電極材料として新たにカーボンを蒸着した SiN/C 基板を用いた。SiN/C 基板に蒸着した Pt 試料から、C 電極においても導電性は維持された。また SiN 基板の X 線窓 (50 μm \times 200 μm) 越しに蒸着した Pt 試料の測定においては、Pt 3d_{5/2} スペクトルが検出できなかったことからアナライザー、入射 X 線をの位置関係を制御することが困難であることが示唆された。

キーワード: HAXPES, Electrochemistry,

背景と研究目的:

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。そのためには、電気化学反応を定常的に進行させる必要があり、電極に反応物質を連続的に供給することが可能なフローセルを用いる方法がある。課題番号 2018B0138 において酸素還元反応活性と電子状態の両方を同時に測定可能な *Operando* HAXPES 装置を開発し、電気化学条件下で Au 電極の電位を制御しつつ Au 3d_{5/2} スペクトルを検出することに初めて成功した。我々は、この測定手法を実用燃料電池用触媒に応用することを目指しているが[1-3]、電気化学反応に伴う電子状態の変化は、電極表面数原子層に局在するため、HAXPES 解析において、電解液/触媒電極界面の光電子を取得することが重要である。現在 *Operando* HAXPES には、電気化学反応に使用する基板電極として 5 nm 厚の Au を用いているが、Au による光電子の減衰が問題視され、実際に課題番号 2019A1770 で実施した Au 上に蒸着 Pt 薄膜を形成したサンプルの HAXPES 測定より Pt 3d_{5/2} スペクトルの S/N 比が Au 3d_{5/2} スペクトルの 1/3 程度まで減衰することが明らかとなっている。そこで、本課題において、電極としてカーボンを用いた Pt/C/SiN 基板を作製し、Pt の HAXPE スペクトルを超高真空中で測定することで電解液/基板界面近傍の光電子測定を保証することを目的とした。

実験方法

BL46XU 所定の試料フォルダに Pt/C/SiN 基板を取り付け測定を行った

試料

SiN 基板: 10 mm \times 10 mm \times 0.2 mm

SiN メンブレン: 50 μm \times 200 μm \times 15 nm

Pt 蒸着膜厚 100 nm (SiN 15 nm/C 10, 20, 30 nm/Pt 100 nm の積層構造)

HAXPES 条件

X 線エネルギー: 14 keV

X 線サイズ: 横 (x 方向) 200 μm \times 縦 (z 方向) 450 μm

サンプルへの X 線入射角: 45 度

アナライザー: HV-CSA 300/15

測定ピーク: Au 3d_{5/2}, Pt 3d_{5/2}

パスエネルギー: 200 eV

測定範囲 (運動エネルギー): (Au)11,800–11,820 eV, (Pt)11,880–11,905 eV

エネルギーステップ: 0.216 eV

X 線照射時間: 0.5 秒/step

測定結果

Figure 1a に x 線入射角 45° Au $3d_{5/2}$ スペクトルを示す。Au 薄膜は SiN メンブレンの表面側に位置調整用としてメッキされており、X 線、アナライザの角度に問題が無くスペクトルの取得が可能であった。Figure 1b に Pt $3d_{5/2}$ スペクトルを示す。今回 Au メッキ薄膜から C 膜に変更した SiN 基板において HAXPES 測定では SiN 15 nm/C 10, 20, 30 nm/蒸着 Pt 100 nm の積層構造を作製した SiN の膜越しにはスペクトルを得ることができなかった。裏面より測定を行った場合、Pt $3d_{5/2}$ スペクトルが取得可能であること、また蒸着 Pt については問題が無いことを測定終了後、光学顕微鏡で確認している。これらの結果から、X 線を試料に導入するための SiN 窓の大きさが $50\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ と小さいため、アナライザと試料の位置関係を考慮した際に光電子を検出可能な位置関係が非常に小さい範囲であることを示唆している。Operando HAXPES 装置を安定して測定を行うためには、この SiN 窓の最適化が重要であり、その仕様について検討を行っている。

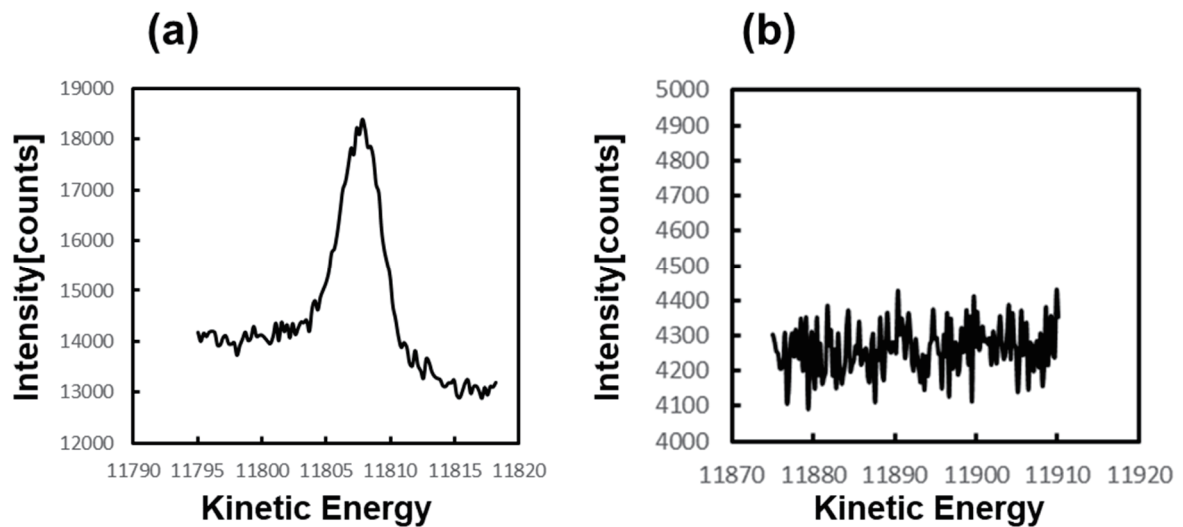


Figure 1 SiN 基板上的 Au $3d_{5/2}$ スペクトル(a), および SiN/C 基板上的蒸着 Pt $3d_{5/2}$ スペクトル(b)

参考文献:

- [1] H. Yano *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **688**, 137–142 (2013).
- [2] M. Uchida *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 11236–11247 (2013).
- [3] K. Kakinuma *et al.*, *Electrochim. Acta*, **110**, 316–324 (2013).