

電気化学反応速度および HAXPES 測定同時測定に向けた測定条件最適化 x-ray window optimization of SiN membrane for the simultaneous measurements electrochemical reaction rate and HAXPES

川本 鉄平^a, 西山 博通^a, 今井 英人^b, 安野 聡^c, 犬飼 潤治^a,
Tepei Kawamoto^a, Hiromichi Nishiyama^a, Hideto Imai^b, Satoshi Yasuno^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
^a Univ. of Yamanashi, ^b Nissan Arc, Ltd., ^c JASRI

Abstract

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 3p_{3/2} スペクトルが検出できなかった。Au 薄膜越しには Pt 3p_{3/2} スペクトルが検出がされていることから、C の蒸着密度が HAXPES スペクトル測定に影響を及ぼしたものと考えられる。

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、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[1]。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[2-4]、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 HAXPES スペクトルを測定した。

実験方法

BL46XU 所定の試料フォルダに基板を取り付け測定を行った

試料

Si 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 / Au 5 nm, C 20 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 3p_{3/2}, Pt 3p_{3/2}

パスエネルギー: 200 eV

測定範囲 (運動エネルギー): (Au) 11,258 \sim 11,280 eV, (Pt) 11,358 \sim 11,378 eV

エネルギーステップ: 0.5 eV
 X線照射時間: 0.5 秒/step

測定結果

Fig. 1 に Si_xN_y 基板の模式図を示す。測定基板は、Pt 触媒を模した蒸着 Pt (100 nm)、導電体 Au (5 nm) or C (20 nm) X線透過窓 Si_xN_y (15 nm: Fig. 1 Si_xN_y membrane) の構造を形成しており、 Si_xN_y (15 nm) 側から 14 keV の放射光を入射し HAXPES 測定を行った。Fig. 2a に X線入射角 45° Au $3p_{3/2}$ スペクトルを示す。本実験においては、測定する光電子強度の最適化から 3p 軌道を選択して実験を実施した。Au 薄膜は Si_xN_y メンブレン表面上にメッキされており、裏面からの Si_xN_y メンブレン越しのスペクトルの取得が可能であった。Fig. 2b に Au 薄膜上に蒸着した Pt $3p_{3/2}$ スペクトルを示す。Fig. 2a の測定条件から測定範囲のみ変更し、同じ位置で測定を実施した。Pt $3p_{3/2}$ スペクトルの取得は可能であったが 15 nm Si_xN_y , 5 nm Au 薄膜越しのため、光電子の減衰が大きい。そこで光電子の透過率を向上させるため、軽元素である C 薄膜に導電材料を変更した。Fig. 2c に Au 薄膜から C 薄膜に変更した蒸着 Pt (100 nm) / C (20 nm) / Si_xN_y (15 nm) 基板の HAXPES を示す。20 nm カーボン薄膜に変更した Si_xN_y 基板において膜越しには Pt $3p_{3/2}$ 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 $3p_{3/2}$ 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。導電性にも問題がないこともテスターで確認している。空隙構造を有する粉体試料において、HAXPES が困難であることから、C 層が疎であるため、Pt $3p_{3/2}$ スペクトルが取得できないと示唆される。

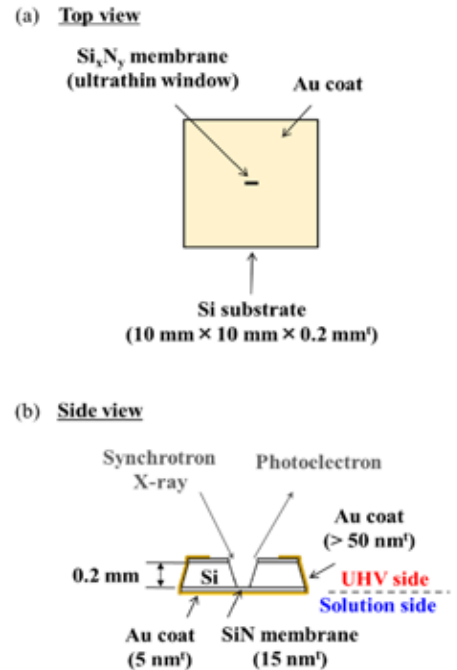


Fig. 1 Top (a) and side views (b) of Si substrate with Au/ Si_xN_y membrane.

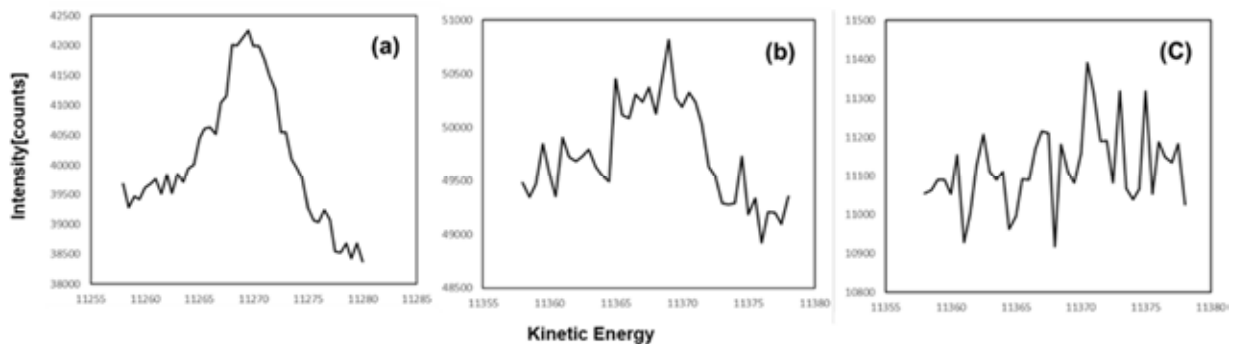


Fig. 2 Pt (100 nm) / Au (5 nm) / Si_xN_y (15 nm) HAXPES spectra. The Au $3p_{3/2}$ peak was first measured from the Si_xN_y side (a). After the measurement of Au $3p_{3/2}$ peak (11,258 - 11,280 eV), only the scanning energy was changed (11,358 - 11,378 eV) to observe Pt $3p_{3/2}$ peak (b). Pt (100 nm) / C (20 nm) / Si_xN_y (15 nm) HAXPES spectrum (c). Pt $3p_{3/2}$ peak was measured from the Si_xN_y side. Pt $3p_{3/2}$ spectrum was not observed.

参考文献:

- [1] K. Suda, et al. J. Electrochem. Soc., 168 054506 (2021).
- [2] H. Yano, et al. J. Electroanal. Chem., 688, 137-142 (2013).
- [3] M. Uchida, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 11236-11247 (2013).
- [4] K. Kakinuma, et al. Electrochim. Acta, 110, 316-324 (2013).