

## 電極反応速度と HAXPES の同時計測のための模擬試料を用いた 測定条件検討

### Conditions for Simultaneous Measurements of Electrochemical Reaction Rate and HAXPES using Model Sample

川本 鉄平<sup>a</sup>, 安井 聡<sup>b</sup>, 今井 英人<sup>c</sup>, 犬飼 潤治<sup>a</sup>  
Teppei Kawamoto<sup>a</sup>, Satoshi Yasuno<sup>b</sup>, Hideto Imai<sup>c</sup>, Junji Inukai<sup>a</sup>

<sup>a</sup>山梨大学, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>日産アーク  
<sup>a</sup>University of Yamanashi, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>NISSAN ARC

長期利用課題において、電極反応速度と HAXPES を同時に測定する新規装置開発に成功している。使用する触媒からの HAXPES シグナルを向上させるため、計測用モデル試料を用いて HAXPES 測定条件の検討を行った。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、電極反応速度、HAXPES

#### 1. 背景と研究目的

長期課題 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、層流での電解質溶液を供給下で Au 電極の電極電位を制御しつつ Au 3d<sup>5/2</sup> スペクトルを検出することに成功した。

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 解析においては電解液/電極界面において生成する光電子を取得することが重要である。現在 Operando HAXPES に使用している Au/SiN 基板は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ウィンドウが 15 nm、Au 電極がおおよそ 5 nm と厚く、検出された Au 3d<sup>5/2</sup> スペクトルが Au/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 界面側と電解液/Au 界面のどちらから生成した光電子に起因するか判別できない。そこで、本課題において、燃料電池用触媒のモデル電極として Pt を蒸着した Pt/Au/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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分光測定を保証することを目的とした。

#### 2. 実験

BL46XU 所定の試料フォルダに Pt/Au/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板を取り付け、測定を行った。

##### 試料

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> メンブレン : 10 mm × 10 mm × 0.2 mm

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ウィンドウ : 50 μm × 300 μm × 15 nm (+ Au 5 nm)

Pt 蒸着膜厚 200 nm (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 15 nm/Au 5 nm/Pt 200 nm の積層構造)

## HAXPES 測定条件

X 線エネルギー：14 keV

X 線サイズ：横 (x 方向) 200  $\mu\text{m}$   $\times$  縦 (z 方向) 450  $\mu\text{m}$

サンプルへの X 線入射角：40-50 度

アナライザー：HV-CSA 300/15

測定ピーク：Au 3d<sup>5/2</sup>、Pt 3d<sup>5/2</sup>

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

エネルギーステップ：0.216 eV

X 線照射時間：0.5 秒/step

## 3. 結果

図 1 および 2 に、X 線入射角 45° 同位置で取得した Au および Pt の HAXPE スペクトルをそれぞれ示す。S/N 比の低下は認められるものの、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ウィンドウ 15 nm、Au メッキ 5 nm 越しに Pt の HAXPE スペクトルを確認することに成功した。また試料角度を 40-50° の間で回転させ、X 線入射角と Au 3d<sub>5/2</sub> スペクトル S/N 比を検討したところ、入射角 45° が最適であることが明らかとなった。これらの結果から、実触媒を用いた HAXPES 実験系の測定条件に対する必須の情報が得られた。

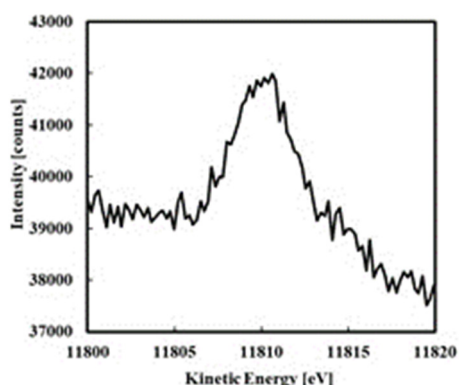


図 1. Au 3d<sup>5/2</sup> スペクトル

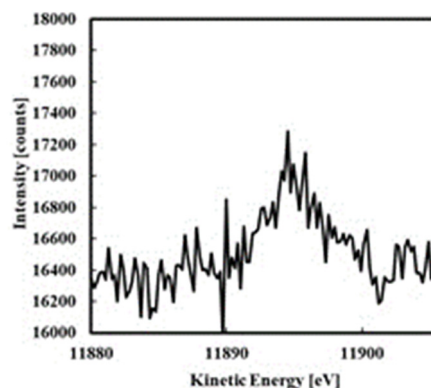


図 2. Au 3d<sup>5/2</sup> スペクトル

## 4. 今後の課題

Pt 3d<sup>5/2</sup> スペクトルの減衰から、Au を担持基板としてもちいることは好ましくないことが分かった。現在、新規基板材料の使用について検討を行っている。

新たな模擬試料を用いて良好な結果を得た後に、再度電気化学反応速度と HAXPES の同時計測を試みる計画である。