

# Pt 多結晶薄膜表面の偏光依存全反射蛍光 in-situ XAFS

## Polarization-dependent total reflection in-situ XAFS of polycrystalline Pt thin film surface

脇坂祐輝<sup>1</sup>, 上原広充<sup>1</sup>, Yuan Qiuyi<sup>1</sup>, 和田敬広<sup>2</sup>, 上村洋平<sup>3</sup>, 城戸大貴<sup>1</sup>,  
亀井優太郎<sup>4</sup>, 黒田清一<sup>4</sup>, 大平昭博<sup>5</sup>, 高草木達<sup>1</sup>, 朝倉清高<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>北海道大学触媒科学研究所, 〒001-0021 札幌市北区北 2 1 条西 1 0 丁目

<sup>2</sup>東京医科歯科大, 〒113-8549 東京都文京区湯島 1-5-45

<sup>3</sup>分子科学研究所, 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中 38 番地

<sup>4</sup>技術研究組合 FC-Cubic FC-Cubic TRA, 〒135-0064 東京都江東区青海 2-3-26

<sup>5</sup>産業技術総合研究所, 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

Yuki Wakisaka<sup>1</sup>, Hiromitsu Uehara<sup>1</sup>, Qiuyi Yuan<sup>1</sup>, Takahiro Wada<sup>2</sup>, Yohei Uemura<sup>3</sup>, Daiki Kido<sup>1</sup>,  
Yutaro Kamei<sup>4</sup>, Seiichi Kuroda<sup>4</sup>, Akihiro Ohira<sup>5</sup>, Satoru Takakusagi<sup>1</sup>, and Kiyotaka Asakura<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Institute for Catalysis, Hokkaido University, Hokkaido, 001-0021, Japan

<sup>2</sup>Tokyo Medical and Dental University, Tokyo, 113-8549, Japan

<sup>3</sup>Institute for Molecular Science, Aichi 444-8585, Japan

<sup>4</sup>FC-Cubic TRA, Tokyo, 135-0064, Japan

<sup>5</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki, 305-8568, Japan

### 1 はじめに

次世代クリーンエネルギー源として発電により水だけしか生じない固体高分子形燃料電池の実用化が自動車をはじめ進んでいるが、現在の性能では普及拡大に向けて多くの課題を抱えている。代表的には正極での遅い酸素還元反応や高コスト、不十分な耐久性といった点が挙げられるが、これら多くは電極触媒に使われている Pt ナノ粒子に起因しているため、現状の Pt 触媒の高活性化や長寿命化、あるいは新材料の探索に関する研究が現在精力的に行われている。本研究では触媒反応下における Pt 表面の基礎的知見を得る目的で、電気化学条件下の Pt 多結晶薄膜に対し偏光依存全反射蛍光 X 線吸収微細構造法 (Polarization-dependent total reflection X-ray absorption fine structure, PTRF-XAFS) により、表面の局所構造・電子状態を調べた。

### 2 実験

試料は大きさ  $\Phi 1$  inch の Si(100)ウエハ上に厚さ 5 nm の Ti バッファ層と 30 nm の Pt 多結晶薄膜を RF マグネトロンスパッタ法により蒸着することで作成した。実験は高エネルギー加速器研究機構 放射光研究施設 (KEK-PF) BL9A にて蛍光法により行った。蛍光 X 線は多素子 Ge 半導体検出器 (SSD) を用いた。試料は厚さ 6  $\mu\text{m}$  のポリエステル膜 (Mylar) を窓材とした in-situ XAFS セル内に装填され、自動モーターステージにより偏光・全反射条件を調整した [1]。X 線入射角は最下流に設置した X 線 CCD を用いて常に 3.5 mrad になるよう合わせた。電気化学条件は参照極: Ag/AgCl (NaCl 飽和), 対極: Pt コイル, 電解質: 0.1 M 過塩素酸水溶液であり、溶液は

測定前および測定中において窒素ガスによりバブリングした。試料表面と Mylar 膜の間の溶液層の厚みはセル内への送液によりコントロールされ、試料電位変更時では送液の圧を高めて溶液層を厚くし、XAFS 測定 (電位保持) 時では入射 X 線の減衰・散乱を抑えるためセル内をわずかに負圧にすることで溶液層を薄層化した。

### 3 結果および考察

図 1 に p 偏光 Pt L<sub>3</sub> X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルのホワイトライン付近を拡大したもの示す。各電位の表記は Ag/AgCl 基準である。サイクリックボルタンメトリー波形から -0.18 V は水素吸着領域, 0.20 V は電気二重層領域, 0.70 V, 0.75 V は酸素種吸着・表面酸化領域である。水素や酸素種の影響が最も少ないと思われる二重層領域と比較して、水素吸着の影響は見えなかったのに対し、酸素種吸着・表面酸化の影響によると思われるスペクトル変化が観測された (図中矢印付近)。この変化は酸素種吸着した Pt ナノ粒子における XANES スペクトルで観測されている過去の報告と比べると [2], 変化量は小さいものの同様の傾向を示していることがわかる。変化量が小さい原因として、全反射条件下においても X 線侵入長が数 nm 程度あるため、表面とバルクの比が小さいことが挙げられる。また斜入射条件による自己吸収の影響も考えられる。s 偏光条件においても p 偏光と同様の変化が観測された一方で、偏光の違いによる変化はあまり見られず、これは試料の多結晶性を反映したものと思われる。

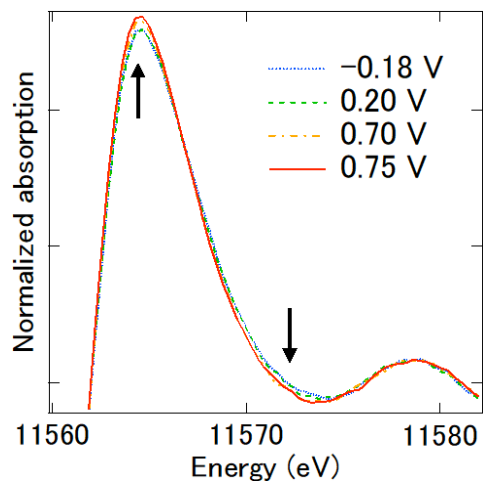


図 1 : Pt 多結晶薄膜の各電位における P 偏光 Pt L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトル。

#### 4 まとめ

Pt 多結晶薄膜試料に対し PTRF-XAFS 法を用いて、Pt の表面状態を観測した。酸化側電位に置いて酸素種吸着と思われる XANES スペクトル変化をとらえることができた。さらに薄膜表面を制御[3]して種々の規定された表面に対して同手法を適用することで、吸着種サイトの詳細な構造が明らかになることが期待される。

#### 謝辞

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。

#### 参考文献

- [1] K. Tamura *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9017 (2000), Q. Yuan *et al.*, *Chem. Lett.* in press (2017).
- [2] M. Teliska *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8076 (2005), N. Guo *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 5678 (2010).
- [3] A. Maljusch *et al.*, *Electrochem. Commun.* **16**, 88 (2012), D. F. Vliet *et al.*, *Nat. Mater.* **11**, 1051 (2012).

\* askr@cat.hokudai.ac.jp