

オペランド測定装置の開発と水分解触媒の全元素観測 Development of operando spectroscopic technique and observation of each element in the water splitting electrocatalysts

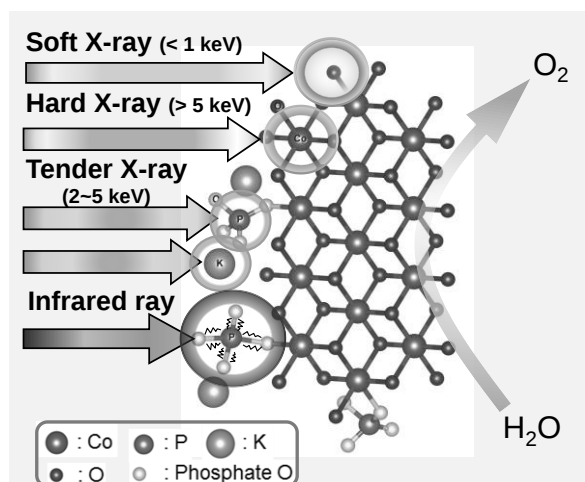
山田寛太¹, 樋上智貴², 近藤寛², 酒多喜久¹, ○吉田真明^{1,3}

1 山口大学, 2 慶應義塾大学, 3 ブルーエナジーセンター(BEST)

[はじめに] 自然エネルギーを利用した水の電気分解による水素製造技術の構築に向けて、高効率な酸素生成触媒の研究・開発が進められている。中でも、マンガン・コバルト・ニッケルを用いた材料は効率的に水を酸化できる触媒として注目を集めている。そこで我々は、電気化学制御下(オペランド)での、紫外可視吸収分光(UV/vis)、全反射型の赤外吸収分光(ATR-IR)、硬X線・低エネルギーX線・軟X線を用いたX線吸収微細構造(XAFS)測定装置を独自に開発し、触媒内に含まれた全元素の役割を詳細に明らかにすることを目的に実験を行っている。

[実験] 硬X線(>5 keV)及び低エネルギーX線($2 \text{ keV} \leq E \leq 5 \text{ keV}$)を用いたXAFS測定はPF-BL9A、軟X線(<1 keV)を用いたXAFS測定はPF-BL7A及びBL16Aで行った。低エネルギーX線の実験はヘリウム雰囲気チャンバーを、軟X線の実験は真空中チャンバーをビームラインに接続し、チャンバー内に電気化学セルを配置して蛍光法で測定を行った。

[結果と考察] まず、マンガン・コバルト・ニッケル触媒に対してMn-K端・Co-K端・Ni-K端XAFS測定を行い、金属の酸化状態を見積もったところ、高酸化数の金属元素を含むときに高活性化することが分かった。続いて、Co触媒をO-K端XAFSで分析すると、高酸化数のCoはCoO₂構造を取っていることが確認できた。さらに、Co-Pi内のリン酸基のP-K端XAFS測定を行うと、プレッジピークが観測され、CoO₂構造にリン酸基が吸着していることが示唆された。発表では、オペランド分光測定装置と様々な触媒に関する分析を紹介する。



[謝辞] 本研究はBL7A・16A(2017G529)とBL9A(2018G589)で実験を行わせていただきました。ビームライン担当者の方々に感謝申し上げます。

CH₃NH₃PbI₃ 単結晶清浄表面と

ホール輸送材料との界面電子構造評価

Interfacial Electronic Structures between a Donor

Molecule and the Clean Surface of CH₃NH₃PbI₃

○(M1)岩下 政揮¹, 山中 宗一郎¹, 砺波 鴻¹, 吉田 弘毅¹,

間瀬 一彦², 中山 泰生¹

東理大院理工¹, KEK 物構研・総研大²

三ヨウ化メチルアンモニウム鉛(II) (CH₃NH₃PbI₃)を光吸収層として用いたペロブスカイト太陽電池¹⁾は次世代のエネルギー源として注目されている。しかし、例えばデバイス内部における材料間の電荷輸送準位接続が未解明であるなど、界面電子構造について未だ完全な理解には至っていないのが現状である。本研究では、CH₃NH₃PbI₃ 単結晶の清浄表面上にホール輸送材料（ドナー分子）である spiro-OMeTAD を積層して形成される界面の電子構造を、X 線光電子分光法(XPS)および紫外光電子分光法(UPS)により検証した。

真空劈開により調製した CH₃NH₃PbI₃ 単結晶の清浄表面上に spiro-OMeTAD を積層した際の価電子帯領域および二次電子領域の UPS スペクトル変化を Fig. 1(a), (b)にそれぞれ示す。膜厚 3 nm でみられる spiro-OMeTAD の HOMO に由来するピークが低膜厚領域では明確には観測されず(Fig. 1(a))、また、仕事関数(wf)が大きく低下する(Fig. 1(b))ことは、spiro-OMeTAD から CH₃NH₃PbI₃ への電子供与に伴う強い相互作用の存在を示唆している。本講演では、XPS 測定結果から、界面に誘起されるバンドの曲がりについても議論する。

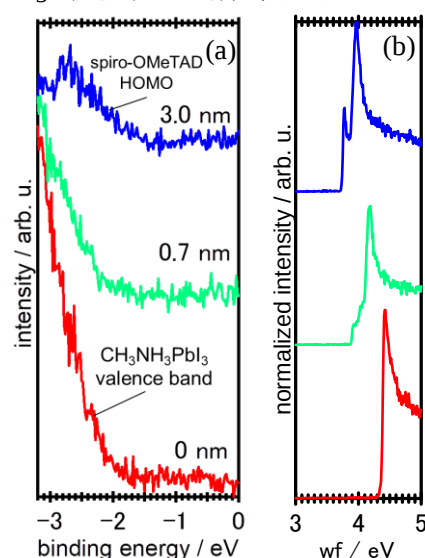


Fig 1: Evolution of UPS spectra in the (a) valence and (b) secondary electron regions depending on thickness of spiro-OMeTAD on the cleaved CH₃NH₃PbI₃ surface.

1) A. Kojima, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).

低温偏光全反射蛍光 XAFS 測定装置の開発 Development of Low-temperature Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence XAFS measurement

田 旺帝¹、仁谷浩明²

1 国際基督教大学、2 ・KEK-IMSS-PF

金属—担体相互作用は表面金属種の構造、分布、物性に大きな影響をあたえる重要な設計パラメータの一つである。XAFS は、この基本命題に結合論的な情報を与えると期待されているが、一般的な XAFS 法では 1 次元空間に投影した構造情報しか得られず、金属—担体結合に関する構造情報のみを選択的に取り出すことが難しい。一方、偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS)は、金属種や金属錯体、ナノ粒子などを導入した単結晶などの平滑な表面を用い、基板の向きを変えることで偏光依存測定が可能となり、3 次元的な構造情報が取得できる。また、全反射条件で蛍光 X 線を測定することで、表面感受性を増した高い S/B での XAFS 測定が可能となり、これまで特定することの難しかった触媒の活性点と担体との相互作用に関する構造情報を与えてきた。

本研究では、こうした PTRF-XAFS のさらなる高度化を目指して、低温 PTRF-XAFS (LT-PTRF-XAFS) 装置の開発を進めている。XAFS では低温雰囲気下で測定を行うことで熱的 Debye-Waller 因子による EXAFS 振動の減衰が抑えられ、室温での測定に比べ、EXAFS 振動の S/N が向上し、その結果フーリエ変換後の動径構造関数においても長い結合長側までのピークを取得することが可能になる。したがって、LT-PTR-XAFS により、熱的 DW 因子の影響を受けやすいナノ粒子や活性点と担体との結合教式などを精度よく決定することが期待できる。

本シンポジウムでは、フロー式液体ヘリウムクライオスタットをベースにした極低温(4 K)及び液体窒素を寒剤とする超小型低温 (80 K) LT-PTRF-XAFS 測定装置の開発状況を報告する。

(謝辞)

本研究は JSPS 科研費 JP25410074 の助成を受けたものです。また、本研究では、北海道大学触媒科学研究所(朝倉清高先生)のフロー式液体ヘリウムクライオスタット及び 7 素子シリコンドリフト検出器を利用させて頂いております。この場をお借りして御礼申し上げます。

オペランド観測によるコバルト触媒上の吸着アニオン挙動と触媒活性との相関

Correlation between the anions adsorbed on the cobalt catalyst and the catalytic activity studied by operando spectroscopy

○山田寛太¹, 樋上智貴², 近藤寛², 酒多喜久¹, 吉田真明^{1,3}

1 山口大学, 2 慶應義塾大学, 3 ブルーエネルギーセンター(BEST)

化石燃料に依存しない社会の構築が喫緊の課題となっている。その解決に向け、太陽光・風力・海水濃度差などの再生可能エネルギーを用いた水電解による水素製造法の構築が期待されている。しかし、水電解時に酸素生成極での過電圧が大きいこと、反応効率全体を下げていることが問題となっていた。そのような中で近年、リン酸カリウムおよびホウ酸カリウム緩衝溶液中で電析したコバルト酸化物(Co-KP_i および Co-KB_i)が効率の良い酸素生成触媒として機能することが報告された¹⁻³。これらの材料はX線吸収分光法によって金属の構造が詳細に調べられている。しかしながら、これまで触媒の状態や活性に密接に関係している電解質水溶液のアニオンの機構に迫った研究報告はなく、その機能の解明が求められている。

そこで我々は、各種オペランド観測や電気化学測定などを用いてCo触媒に対して様々な吸着アニオンの影響に迫る実験を行った。その結果、 SO_4^{2-} や Cl^- などのアニオンは活性が低いのに対して、 CO_3^{2-} ・ PO_4^{3-} ・ BO_3^{3-} などのアニオン

は高活性な触媒として働くことが確

かめられた。続いてこれらの材料を硬X線XAFSによって調べたところ、

触媒内のCoの局所構造は CoO_6 構造から成ることが分かった。さらに、テンダーX線と軟X線によるXAFS及びATR-IRで観測したところ、高活性な触媒ではCoにアニオンが吸着し、アニオンの存在が触媒活性と相関を持つことが示唆された(Fig.1)。発表では、吸着種の挙動と触媒活性との相関について詳細に議論を行う予定である。

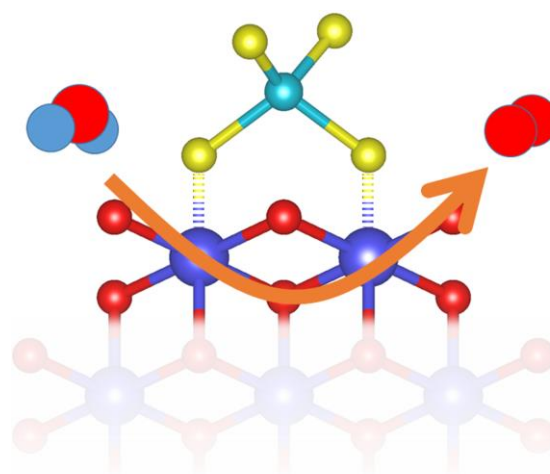


Fig.1 酸素生成触媒と電解質の関係

¹ Nocera et al, *Science*, **2008**, 321, 1072-1075. ² Nocera et al, *JACS*, **2009**, 131, 2615-2620.

³ Dau et al, *ChemSusChem* **2012**, 5, 542-549.

TREXS と IRRAS の組み合わせによる 複合多面的な表面研究装置の開発 Development of Multi-Modal Surface Observation Equipment by Combining TREXS and IRRAS

阿部仁^{1,2}、丹羽尉博¹、木村正雄^{1,2}・¹KEK 物構研、²総研大高エネ研究科

XAFS は、元素の価数や化学状態、局所構造が調べられ、幅広い分野で利用されている。例えば、*in situ* XAFS 測定で化学反応を実時間観測することなどが行われている。しかし、通常、XAFS はバルク敏感であり、表面観察には適して。そこで我々は、表面数 nm 領域の情報が得られる”XAFS”測定法を開発してきた[1]。全反射条件でスペクトルを測定し、反射と吸収を結びつける Kramers-Kronig の関係式を用いることで“吸収”スペクトル、すなわち”XAFS”スペクトルを得る手法で、全反射 X 線分光法(TREXS, Total REflection X-ray Spectroscopy)と名付けた。TREXS の最も簡単で有効な利用法の 1 つが、反射スペクトルの Near Edge 領域を通常の XANES のように利用し、表面反応の実時間観測に適用することである。これまでに、表面~2 nm の感度で NiO が Ni へと還元されていく様子を報告した[2]。

TREXS を IRRAS 等と組み合わせて高度化し、複合多面的な表面研究が可能な装置の開発を進めている(Fig. 1)[3]。TREXS と IRRAS を、ガス雰囲気、温度制御下で同時測定可能な *in situ* Cell を組み込み、テスト実験を行った。今後は本装置を用いて、材料表面の酸化や腐食反応の追跡を行っていく[4]。

XAFS 測定は PF-PAC Nos. 2013G546, 2015G551, 2017G686 のもと行った。本研究は科学研究費補助金若手研究(A)JP16H05992 の助成を受けた。

< TREXS + IRRAS: multi-modal surface research equipment >

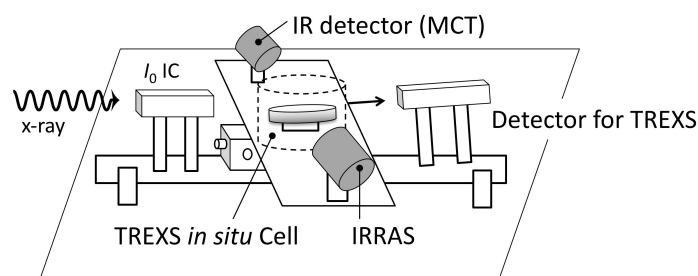


Fig. 1. TREXS と IRRAS を組み合わせた表面研究装置の概念図。

- [1] H. Abe, et al., J. Phys.: Conf. Ser. **502**, 012035 (2014).
- [2] H. Abe, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 062401 (2016).
- [3] H. Abe, et al., AIP Conf. Proc. **2054**, 040016 (2019).
- [4] H. Abe, Impact **9**, 59 (2018).

シリカ界面におけるバウンドラバーの形成過程評価 Formation Process of Bounded Rubber Layer at Silica Filler and Coupling Agent Interface

堀耕一郎¹、増井友美¹、山田悟史²、瀬戸秀紀²、岸本浩通¹

1.住友ゴム工業(株)、2.KEK-中性子

日常で用いられている材料の多くは、2 つ以上の異なる材料を一体的に組み合わせたコンポジット材料である。コンポジット材料の力学特性は、一般にマトリックスおよびフィラー自身の力学特性に加えて、フィラー表面に吸着・結合したマトリックスの構造の影響を大きく受ける。そのため、高機能なコンポジット材料を作製するにあたり、(マトリックス/フィラー)界面における構造を理解することは非常に重要である。自動車や飛行機などに用いられるタイヤも例外ではなく、スチレンブタジエンラバー (SBR) やポリブタジエンなどのエラストマーをマトリックスとして、シリカ微粒子やカーボンブラックなどをフィラーとして用いたコンポジット材料である。そのため、タイヤ材のグリップ特性、転がり抵抗、耐摩耗性などの物性を向上させるために、これまでにフィラーの界面改質によるエラストマーの吸着層、いわゆるバウンドラバー層 (BRL) の構造制御が行われてきたが、制御自体は経験則に基づくものが多く、BRL の構造形成過程はほとんど理解されていない。本研究では、フィラー界面における BRL の構造を制御する因子を明らかにするため、モデル系として SiO_2 -SBR 薄膜を用い、中性子反射率 (NR) 測定に基づき BRL の構造形成過程を追跡した。

試料として、ランダム共重合体の SBR を、基板には Si ウエハー上に SiO_2 膜を真空蒸着法により製膜したものを用いた。 SiO_2 膜の表面改質のために、カップリング剤である Bis(triethoxysilylpropyl)disulfide 単分子膜をアルゴン雰囲気下にて塗布した。その後、SBR 膜はスピンコート法に基づきトルエン溶液から調製した。得られた試料は室温で 8 h 以上真空にて乾燥した。比較として、 SiO_2 膜上に直接 SBR 膜を製膜した試料を調製した。SBR 膜および膜中における BRL の構造形成過程は、NR 測定(MLF-BL16, SOFIA)に基づき評価した。測定は 423 K、真空雰囲気下にて行った。当日は、シリカフィラーおよびカップリング剤界面における BRL の組成プロファイルおよびその時間発展について報告する。

HfO₂/Si 超薄膜からのハフニウムジシリサイド形成とその表面局所電子状態

Local valence electronic state of Hf disilicide formed from ultrathin HfO₂ film on Si single crystal

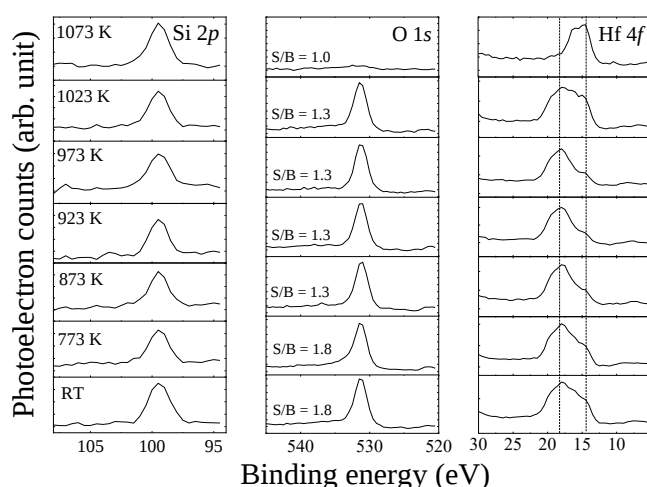
垣内拓大¹、小山大輔¹、間瀬一彦^{2,3}

1 愛媛大学理学部、2 KEK-PF、3 総研大

金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOS-FET)の開発では、「18ヶ月で電力効率が2倍程度になる」という Koomey の法則を新しい開発指針とし、2次元型から3次元型構造へと移行した次世代材料による素子の高集積化、高速化が進められている。そこで、我々は、ユニークな1次元再構成表面を持つ Si(110)清浄表面上に高誘電体ゲート絶縁膜材料であるハフニウム(Hf)超薄膜を作製し、その酸化過程、表面界面にあるSi酸化成分を選別した局所価電子状態を明らかにしてきた [1]。本研究では、Si 清浄表面上の二酸化ハフニウム (HfO₂/Si) 超薄膜を直接通電加熱した際の Si および Hf の表面界面での化学状態変化を X 線光電子分光法(XPS)を持ちて追跡した。さらに、Si(110)基板上に異なる膜厚の HfO₂ 超薄膜を作製し、これが表面で島構造の HfSi₂を形成したときにの HfSi₂成分のみを選別した局所価電子状態をオージェ電子-光電子コインシデンス分光法によって観測した。

図1は、HfO₂/Si(膜厚 : 29.5 ± 1.4 Å, 12 層)を 773~1073 K の異なる温度で加熱した後得られた Si 2*p*, O 1*s*, および Hf 4*f*光電子スペクトルである。973 K までの加熱では Hf の酸化が進行し、Hf^{*n*+} (*n* = 1, 2, 3) 低価数成分が HfO₂ へと変化している。一方で、加熱温度の 1073 K で酸素がほぼ完全に脱離し、HfSi₂ へと変化した。

また、異なる膜厚の HfO₂ 超薄膜(0.5~8 ML)を 1073 K で加熱することで作製した島状 HfSi₂ の局所価電子状態は加熱処理による島サイズに依存しない物性を示すことが観測された。



Reference

[1] T. Kakiuchi *et al.*, Surf. Sci. **681**, 9 (2019).

図. 異なる温度で HfO₂/Si を加熱した後得られた Si 2*p*, O 1*s*, Hf 4*f* 光電子スペクトル。

水膨潤高分子の一次構造と界面近傍における凝集状態 Aggregation States of Hydrated Polymers near the Water Interface

織田ゆかり¹、山田悟史²、川口大輔³、松野寿生¹、田中敬二¹

1 九大院工、2 高エネ機構、3 九大分子国際教育セ

水界面における高分子鎖の凝集状態およびダイナミクスは生体関連機能をはじめとする様々な機能に影響を与える。本研究では、薄膜中における親水性高分子の一次構造と、水界面近傍における凝集状態との相関を系統的に解明し、ひいては界面機能発現への影響を議論することを目指した。一次構造の異なる種々の親水性高分子を基板に固定化することで、様々な水和状態における高分子膜を調製した。中性子反射率(NR)測定に基づき、各試料の水中における膜厚方向の密度分布を評価することで、膜内部および界面近傍における分子鎖の凝集状態を検討した。

含水率の高い試料として、開始剤固定基板上に調製した、2-(2-メトキシエトキシエトキシエトキシ)エチルビニルエーテル(MEVE)ー2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート(EA)共重合体[P(MEVE-co-EA)]グラフト膜を用いた。P(MEVE-co-EA)は 288 K で水に可溶、313 K で不溶となる温度応答性高分子である。図 1 は P(MEVE-co-EA) グラフト膜の窒素下および 288 K または 313 K の重中における (a)NR 曲線および(b)モデル散乱長密度(b/V)プロファイルである。比較のため、石英基板、開始剤固定基板の NR 曲線および(b/V)プロファイルもあわせて示す。窒素下におけるプロファイルより、開始剤固定基板上には薄いグラフト膜が存在し、その密度は約 $0.1 \text{ chains} \cdot \text{nm}^{-2}$ であることがわかった。この比較的疎なグラフト膜は水中において膨潤し緩やかな界面を形成し、その程度は温度に依存して変化した。薄膜中における高分子の一次構造を変化させた際の、水界面近傍における凝集状態との相関について検討中である。

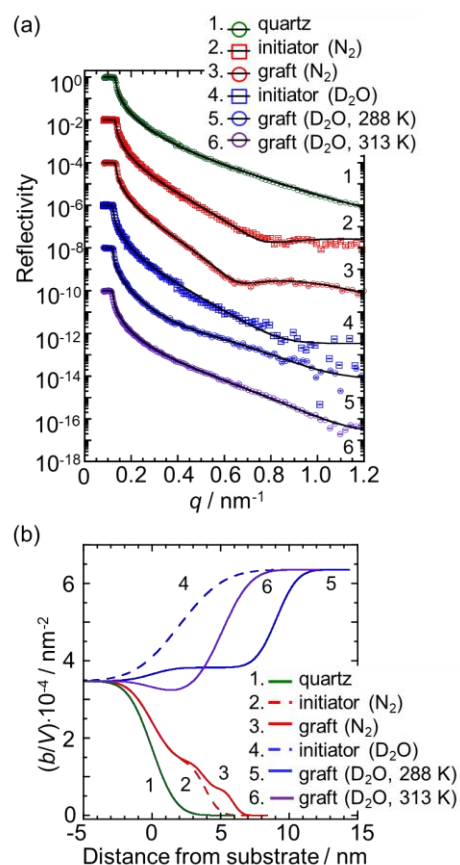


図 1. (a)石英、開始剤固定基板(initiator)および P(MEVE-co-EA)グラフト膜(graft)の窒素下および 288 K または 313 K の重中における NR 曲線。実線は (b)モデル(b/V)プロファイルに基づくフィッティング曲線。 q : 散乱ベクトル。

Fe₂P 表面の軟 X 線光電子分光:P 偏析の表面電子状態に与える効果

Soft X-ray photoelectron spectroscopy study of Fe₂P surfaces: The effect of P segregation on the surface electronic structure

枝元一之、杉崎裕一、島戸優輝、吉田智也、前島尚行（立教大理）

Fe₂P(10 $\bar{1}$ 0)、(0001)表面の電子状態、およびそれに対する P 原子の表面偏析が及ぼす影響について、軟 X 線光電子分光(PES)による研究を行った。Fe₂P(10 $\bar{1}$ 0)に対し Ar⁺イオン衝撃(2 kV、10 分)を行うと、P 原子が選択的にスパッタリングされ、表面領域の P 原子数が減少する。この表面を加熱した場合、400°Cまでは表面領域の P 原子数はさらに減少し、400°C以上の加熱により P 原子数が増加した。P 2p の軟 X 線 PES スペクトルの解析の結果、表面領域の P 原子数の以上のような変化は、以下のような過程が進行するためであることがわかった: 1. 加熱温度 300°C以下では、スパッタリングにより形成された表面に弱く吸着した P 原子の脱離が進行、2. 加熱温度 300°C–500°Cでは、P 原子の脱離とバルクから表面への P 原子の偏析が競合、3. 加熱温度 500°C以上では、P 原子の表面への偏析のみが進行。価電子帯 PES の結果、主として Fe 3d 成分からなるバンドは、表面における P 原子数の増減に関わりなくフェルミ準位近傍にピークを持つ金属的バンドとして観測された(図 1)。これは、P 原子の表面偏析の進行とともに Ni 3d 状態が安定化する Ni₂P 表面の場合と著しい対照をなす[1]。Fe₂P(0001)においても、同様の P 原子の脱離・偏析過程が観測され、またそれらの過程の進行に関わりなく主として Fe 3d 成分からなるバンドがフェルミ準位近傍に高い状態密度を持つことがわかった。以上により、Fe₂P が水素化処理反応に対し Ni₂P に比べ著しく低活性である理由は、偏析 P 原子との結合による表面の活性金属サイトの適度な安定化(リガンド効果)が働かないためであることが示唆される。

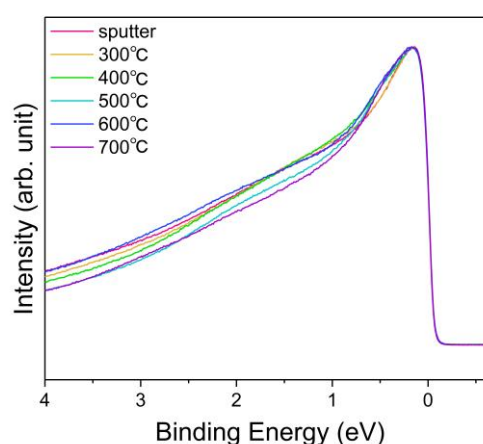


図 1. Ar⁺イオン衝撃後加熱した Fe₂P(10 $\bar{1}$ 0)の PES スペクトル。

[1] K. Edamoto, *Appl. Surf. Sci.* **269** (2013) 7.

金(111)面におけるペリレンへの臭素ドーピング効果 The effect of bromine doping on perylene on Au(111)

遠藤理¹、田旺帝²、中村将志³、雨宮健太⁴、尾崎弘行¹

1 東京農工大工、2 ICU、3 千葉大工、4 KEK-PF

[序] 近年有機半導体デバイスの機能向上のためドーピングが再注目されている。結晶格子中にドーパ原子が内包される無機半導体におけるドーピングと異なり、分子とドーパントの間での電荷移動が主となる有機半導体におけるドーピングの機構には、準位間で電荷が移動する Integer charge transfer モデルと軌道混成が生じる Charge transfer complex モデルが提案されているが、電極金属との界面におけるドーピング機構については不明な点が多い。本研究では金(111)面でペリレンに臭素をドーピングした際に起こる電荷移動を炭素 K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光法(C K-NEXAFS)によって解析した。

[実験] C K-NEXAFS 測定は高工研の BL7A で部分電子収量法によって行った。超高真空中で清浄化した Au(111)面に室温でペリレンを蒸着しその後臭化銀の電解によって発生させ臭素をドーピングした。

[結果と考察] 図 1 に金(111)面に蒸着したペリレンの C K-NEXAFS スペクトルの臭素ドーピングによる変化を示す。284–287 eV の吸収バンドは $1s \rightarrow \pi$ 遷移に帰属される。臭素ドーピング量の上昇に伴い 283 eV 付近に新たな吸収が現れている。この吸収はペリレンから臭素へ電荷が移動することによって生じた singly unoccupied molecular orbital (SUMO)への遷移に帰属される。図 2 にエネルギーダイアグラムを示す。金(111)面に吸着したペリレンでは 0.65 eV の真空準位シフトによって各準位が相対的に低下し、HOMO レベルは金のフェルミエネルギーよりも 0.85 eV 深い位置にある[1]。一方臭素への電荷移動で生じた空状態が観測されたことから SUMO のレベルが金のフェルミエネルギーよりも上に位置することを示している。このことは臭素とペリレンとの電荷移動ではエネルギー準位が変化していることを示唆している。

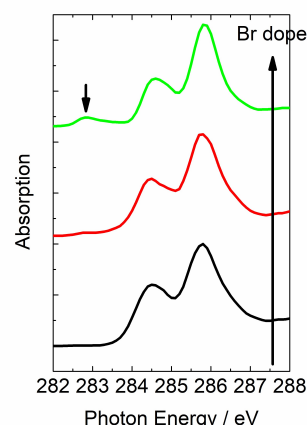


図 1. Br-perylene/Au(111)の斜入射 C K-NEXAFS スペクトル。

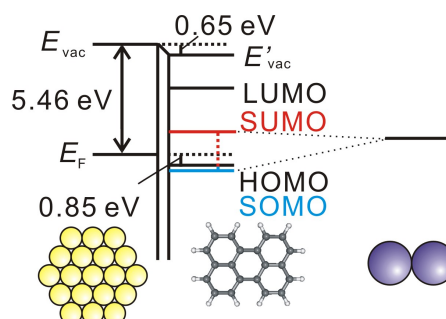


図 2. Br-perylene/Au(111)のエネルギーダイアグラム。

[1] K. Manandhar et al., J. Appl. Phys. 107(2010)063716.

グラフェンに担持した Pt 原子および クラスターの電子状態 Electronic states of Pt atom and cluster supported on graphene

向井孝三¹、塩澤佑一郎¹、芳倉佑樹¹、宮原亮介¹、吉本真也¹、
山崎憲慈²、前原洋祐²、郷原一寿²、吉信淳¹

¹東大物性研、²北大工

Pt は高い触媒活性を持っており、近年グラフェンに Pt 単原子やクラスターを担持した触媒が注目されている [1]。しかし、グラフェン上の Pt の化学状態についてはよく分かっていない。そこで本研究では、プラズマスパッタでグラフェン上に担持した Pt 原子および Pt クラスターの電子状態を放射光を用いた内殻光電子分光法により調べた。

グラフェンの作製およびその表面への Pt スパッタによる担持は、北大・郷原研で行った[2]。Pt 量はスパッタ時間で制御し、Pt 単原子から数原子層の薄膜まで作製することができた。スパッタ後、TEM によりグラフェン上での Pt の量を確認し分散状態を観察した。その後、一旦大気中へ出し、KEK-PF BL-13B に設置された超高真空装置に導入し、放射光を用いた内殻光電子分光測定を行った (2015S2-008)。

図は、入射光 $h\nu = 650$ eV で測定した Pt 4f 光電子スペクトルの加熱変化を示す。(a) はグラフェン上に Pt 単原子を担持した試料で、(b) は Pt 3D クラスター (約 2 nm) を担持したものである。加熱前は、(a), (b) それぞれ 72.4 eV と 72.8 eV に Pt 4f_{7/2} のピークが観察される。(a) では 500°C 加熱後、72.4 eV のピークが減少し、新たに 72.0 eV のピークが現れた。いずれもバルク Pt 4f_{7/2} (70.9 eV) よりも深い側にある。一方、(b) では 500°C 加熱後、72.8 eV のピークは消失し、新たにシャープなピークが 70.9 eV に観測される。この値は、バルクの Pt 4f_{7/2} に一致する。

講演では、加熱前後の TEM 像と合わせ、グラフェン上の Pt の化学状態について議論する。

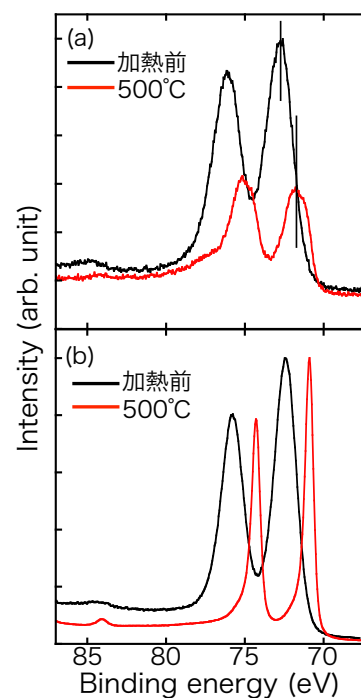


図 $h\nu=650$ eVでのPt 4f の加熱変化。(a) Pt単原子/Gr, (b) Pt 3D クラスター/Gr。

[1] E. Yoo, *et al.*, Nano lett. 9 (2009) 2255.

[2] K. Ymazaki, *et al.*, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 27292.