

課題番号 :2016B-E05
 利用課題名 (日本語) :金属ドーパカーボン酸素還元電極触媒の *in situ* XAFS 測定
 Program Title (English) :*In situ* XAFS measurements of metal-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction
 利用者名(日本語) :加藤 優^{1,2)}, 松原直啓²⁾, 米内翼²⁾, 八木一三^{1,2)}, 上村洋平³⁾, 松村大樹⁴⁾
 Username (English) :M. Kato¹⁾, N. Matsubara¹⁾, T. Yoneuchi¹⁾, I. Yagi¹⁾, Y. Uemura²⁾, D. Matsumura³⁾
 所属名(日本語) :1) 北海道大学大学院地球環境科学研究院, 2) 北海道大学大学院環境科学院, 3) 分子科学研究所, 4) 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター
 Affiliation (English) :1) Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, 2) Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 3) Department of Materials Molecular Science, Institute for Molecular Science, 4) Quantum Beam Science Center, Japan Atomic Energy Agency
 キーワード:

1. 概要 (Summary)

固体高分子形燃料電池のカソード材料として新規銅ドーパカーボン酸素還元電極触媒である r[Cutrz/GO] を調製し、その触媒反応サイトの構造情報を入手するために SPing-8 BL14B1 にて Cu K 吸収端における *in situ* XAFS 測定を行なった。その結果、多核銅触媒反応サイトの存在が銅系高活性酸素還元電極触媒の開発において重要であることが示された。

2. 実験 (目的,方法) (Experimental)

電極触媒である r[Cutrz/GO]は、酸化グラフェンと [Cu₃(μ-OH)(trz)₃]Cl₂ (trz =1,2,4-triazole)を短時間高温加熱処理(45 s, 1000°C)することで調製した。触媒を塗布した金電極を作用極として用い、不活性ガス(Ar)で飽和した電解質溶液(0.1 M NaClO₄を含む 40 mM Britton-Robinson 緩衝液)をフローさせながら、自作の電気化学セル^[1]を用いて *in situ* XAFS 測定を SPing-8 BL14B1 にて実施した。なお触媒不活性電位である +1.0 V vs. RHE および触媒活性電位である 0 V vs. RHE の電位において測定を行い、電位を印加した状態で 36 素子 SSD 検出器を用いた蛍光法によりデータを取得した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

調製した r[Cutrz/GO]の酸素還元電極触媒活性を電気化学測定によって評価したところ、銅系の酸素還元電極触媒の中では高い触媒活性を示すことが明らかになった。調製した電極触媒において *in situ* XAFS 測定を実施し、XANES 領域におけるスペクトルの比較

を行なったところ、0 V においてのみ約 8981 eV に Cu^I に特徴的な 1s→4p_π由来のピークを観測した。また、EXAFS 領域のデータ解析を行なった結果、0 V における動径構造関数が 2.55±0.02 Å に Cu...Cu に由来するピークを示した(図 1)。これらの結果から、r[Cutrz/GO]の酸素還元反応サイトは Cu^I多核構造を有しており、この特異な多核銅反応サイトが高い酸素還元電極触媒活性に寄与していることが示唆された。

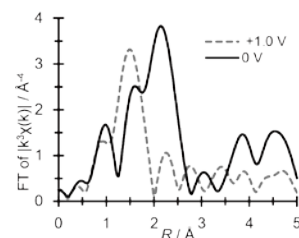


図 1. r[Cutrz/GO]への+1.0 V (破線)および 0 V 電位印加時に取得した動径構造関数

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献 [1]: M. Kato *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **120**, 15814-15822 (2016).

本研究は、文部科学省科学技術試験研究委託事業「ナノ材料科学環境拠点」(GREEN)による支援を受けました。