

課題番号 : 2017A-E02
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 測定による触媒反応サイトの構造
説明
Program Title (English) : Active site structure of metal-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction revealed
by using *in situ* XAFS
利用者名 (日本語) : 加藤優^{1,2,3)}, 松原直啓²⁾, 上村洋平⁴⁾, 松村大樹⁵⁾, 米内翼²⁾, 増田侑也²⁾, 八木一三^{1,2,3)}
Username (English) : M. Kato^{1,2,3)}, N. Matsubara²⁾, Y. Uemura⁴⁾, D. Matsumura⁵⁾, T. Yoneuchi²⁾, Y.
Masuda²⁾, I. Yagi^{1,2,3)}
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)
GREEN, 4) 分子科学研究所, 5) 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) GREEN, 4) Department
of Materials Molecular Science, Institute for Molecular Science, 5) Quantum Beam
Science Center, Japan Atomic Energy Agency
キーワード : 固体高分子形燃料電池、酸素還元反応、電極触媒、XAFS

1. 概要 (Summary)

固体高分子形燃料電池の新規カソード材料として銅ドーパカーボン酸素還元電極触媒 r[Cutrz/GO] を調製し、その Cu K 吸収端における XAFS 測定を電位印加条件下かつ酸素ガス雰囲気下で実施した結果、多核銅反応サイトの存在と、酸素と電子が共存することで触媒反応サイトの活性化されることを確認した。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

電極触媒 r[Cutrz/GO] は、酸化グラフェンと銅三核錯体の混合物を短時間高温加熱処理^[1]することで調製した。*In situ* XAFS 用電極を作製するために、ポリイミドフィルム表面を酸素プラズマ処理し、その表面に金をスパッタすることで金/ポリイミド電極を作製し、その上に r[Cutrz/GO] とアイオノマーである Nafion を含有する触媒インクを滴下、乾燥させた。*In situ* XAFS 測定は自作の電気化学セル^[2]を用いて BL14B1 (SPRing-8) にて Cu K 吸収端における *in situ* 蛍光 XAFS 測定を窒素ガス雰囲気下およびアルゴンガス雰囲気下で実施した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

電極触媒である r[Cutrz/GO] の *in situ* XAFS 測定し、得られた広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 振動を抽出し、それをフーリエ変換して得られたデータの解析を行った

結果、Cu-N および Cu-Cu に帰属できるピークを確認した。この結果は、r[Cutrz/GO] がカーボンシート内に多核金属錯体のような構造を保持していることを示唆している。

また、X 線吸収端近傍構造 (XANES) 領域において、窒素雰囲気下および酸素雰囲気下での測定結果を比べたところ、窒素雰囲気下においては電位変化による XANES スペクトルの変化は確認できなかったが、酸素雰囲気下では等吸収点を持ちながら XANES スペクトルが電位に応じて変化することが確認できた。この結果は、電子のみでは構造変化が誘起されず、酸素と電子が共存することによって、r[Cutrz/GO] 内部の触媒反応サイトが酸素還元反応に活性な構造へ変化することを示唆している。

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献 [1] M. Kato et al. Chem. Lett., 45, 1213-1215 (2016). [2] M. Kato et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 120, 15814-15822 (2016).