課題番号 : F-17-HK-0029

利用形態 :機器利用

利用課題名(日本語) :金属ドープカーボン酸素還元電極触媒の調製と X 線吸収分光計測

Program Title (English) : Preparation and X-ray absorption fine structure spectroscopy of metal-doped

carbon electrocatalysts for oxygen reduction

利用者名(日本語) :加藤 優 <sup>1,2,3)</sup>, 松原直啓 <sup>2)</sup>, 米内翼 <sup>2)</sup>, 増田侑也 <sup>2)</sup>, 八木一三 <sup>1,2,3)</sup>

Username (English) : M. Kato<sup>1,2)</sup>, N. Matsubara<sup>2)</sup>, T. Yoneuchi<sup>2)</sup>, Y. Masuda<sup>2)</sup>, I. Yagi<sup>1,2)</sup>

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, GREEN

Affiliation (English) :1) Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, 2) Graduate School of

Environmental Science, Hokkaido University, 3) GREEN

キーワード/Keyword:電極触媒,酸素還元反応,XAFS,膜加工・エッチング

### 1. 概要(Summary)

固体高分子形燃料電池の効率は、酸素還元電極触媒の活性に大きく依存しており、高活性かつ高耐久な貴金属フリー酸素還元電極触媒の開発が求められている。本研究では、銅またはコバルトドープカーボン酸素還元電極触媒を調製し、それらの活性サイトの構造知見を得るために X 線吸収微細分光(XAFS)計測を実施した。

# 2. <u>実験(Experimental)</u>

【利用した主な装置】コンパクトスパッタ装置 (ACS-4000-C3-HS)、反応性イオンエッチング装置 (RIE-10NRV)

【実験方法】コンパクトスパッタ装置で電極下地を成膜、反応性イオンエッチング装置による酸素プラズマで表面処理を行った。その上に銅またはコバルト錯体と酸化グラフェンからなる混合物を短時間高温加熱処理[1]することで電極触媒を得た. *In situ* XAFS 計測は自作の電気化学セル<sup>[2]</sup>を用い,BL14B1 (SPring-8)または BL9C (PF, KEK)にて,Cu K 吸収端または Co K 吸収端における蛍光 XAFS 測定を実施した.

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

同様の加熱処理方法をしたのにも関わらず、得られた銅およびコバルト含有電極触媒の触媒反応サイトの構造は異なり、銅系電極触媒の場合は多核銅錯体がカーボンシート内部に埋め込まれたような構造が、コバルト系電極触媒の場合はカーボンに包まれたナノ粒子である(Fig. 1)ことがXAFSのデータ解析から明らかとなった。このような活性サイトの違いが非白金系酸素還元電極触媒における触媒反応活性に寄与する

ものと考えている.

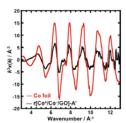


Fig. 1 EXAFS oscillation of Co foil (in red) and an electrocatalyst containing Co nanoparticles (in black).

#### 4. その他・特記事項 (Others)

参考文献: [1] M. Kato, T. Murotani, I. Yagi, *Chem. Lett.*, **45**, 1213 (2016); [2] M. Kato *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **120**, 15814-15822 (2016).

謝辞:本研究の一部は日本原子力研究開発機構施設供用制度(課題番号:2016B3631,2017A3631),物質構造科学研究所放射光共同利用制度(課題番号:2015G103,2016G671)の支援のもと実施された.

# 5. 論文·学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) M. Kato, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017, 平成 29年6月10日(口頭発表).
- (2) M. Kato, N. Matsubara, M. Muto, Y. Uemura, D. Matsumoto, I. Yagi, International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (NENCS), 平成 29 年 10 月 28 日(ポスター発表).
- (3) M. Kato, N. Matsubara, M. Muto, I. Yagi, Symposium on Nanomaterials for Environmental Purification and Energy Conversion (SNEPEC), 平成30年2月20日(ポスター発表).

# 6. 関連特許 (Patent)

なし.