

高分解能 X 線吸収分光による酸及びアルカリ溶液中での白金微粒子電極触媒の電位依存吸着種解明

松村大樹

日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター

金属触媒の表面吸着種の同定に高分解能 XAFS は強い威力を発揮する。通常型 XAFS では捉えられない吸着種の違いによるスペクトルの変化も高分解能 XAFS では検知することが可能になる。白金電極触媒上での酸素還元反応における反応中間吸着種の存在は、長年議論されてきた問題であり、表面増強赤外及びラマン分光によって分子状酸素吸着種が見出されたりしてきたが[1,2]、本研究では高分解能 XAFS を利用することで、実用的な粉末状触媒に対して、酸及びアルカリ溶液中での分子状酸素吸着種の同定に成功した[3,4]。図 1 には Pt/C 電極触媒の KOH 溶液中における Hg/HgO 基準での電位依存高分解能 Pt L_3 吸収端 XAFS スペクトルの差分スペクトルを示している。Pt の 5d バンドは大部分が埋まっていることもありスペクトルの解釈が比較的シンプルで、溶液中に酸素分子が存在しない窒素バブリング雰囲気下にては、電位を上げるにつれ高エネルギー側により高酸化性の吸着種による新たなピークが出現する逐次酸化過程が良く見て取れる。酸素雰囲気下においては分子状酸素であるスーパーオキシドアニオン O_2^- 吸着種の存在が酸素還元反応開始電位以下から確認され、これが酸素還元反応の反応中間吸着種と同定した。また、酸性溶液下においてはより限られた電位範囲にて分子状酸素の吸着種を見出した。

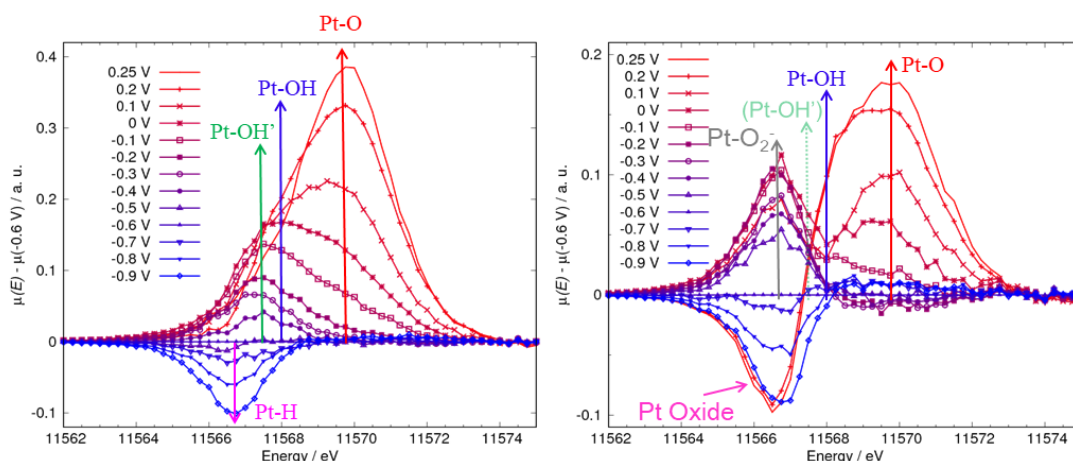


図 1. Pt/C 触媒の窒素 (左) 及び酸素 (右) バブリング下 XAFS 差分スペクトル。

参考文献： [1] M.-H. Shao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7408 (2006). [2] J.-C. Dong *et al.*, *Nat. Energy* **4**, 60 (2019). [3] S. Kusano *et al.*, *Nanomater.* **9**, 642 (2019). [4] N. Yamamoto *et al.*, *J. Power Sources* **557**, 232508 (2023).