

# 電解質溶液/炭素電極界面における白金微粒子薄膜の *In Situ* XAFS 測定

## *In Situ* Observation of Platinum Nanoparticles Thin Layers at Electrolyte/Carbon Electrode Interface

(北大触セ) 上原 広充、小川 貴史、高草木 達、朝倉 清高

白金は燃料電池電極触媒等への利用が期待され、多くの研究が行われているが、凝集、溶出など触媒活性の低下に関わる基礎的な情報について、未だ完全に理解されているわけではない。我々のグループでは X 線吸収微細構造(XAFS)を用いて、炭素電極上に作成した白金微粒子薄膜の電気化学条件下における構造変化の評価を進めている。

実験は KEK-PF BL-9C にて、蛍光法を用いて行った。白金触媒のモデルとしてドデカンチオール保護白金微粒子( $d = 1.7 \text{ nm}$ )を用い、高配向熱分解グラファイト上にスピコート法を用いて薄層を作成した。電極基板上における電気化学条件下での XAFS は溶液層を薄層化し、

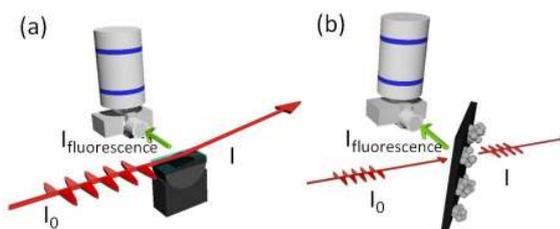


図 1. 電気化学 XAFS 実験の模式図。(a) 全反射配置 (b) 今回用いた背面入射配置

全反射配置を取ることが多い(図 1a)。しかし溶液層を薄層化することで物質の拡散が抑制されるという問題がある。また、全反射条件にすることで、溶液層からの散乱が大量に出て来る。そこで、今回は炭素基板自体を薄片化し、白金層の裏側から X 線を入射し、蛍光シグナルも白金層の裏面から取得することで溶液層の厚みを確保し、電気化学的に好ましい条件を実現した(図 1b)。さらに分光結晶を用いて電解質溶液層からの散乱を減らす試みを行った。

酸性水溶液中、電気化学的に酸化還元を繰り返しドデカンチオール保護基を脱離させることで水素発生反応に対応する電流が観測された(図 2a)。

電流量から白金の表面積は  $0.074 \text{ cm}^2$  (電極面積に対して 5 %程度)と見積もられた。また今回の配置においても XANES スペクトルを得ることができた。

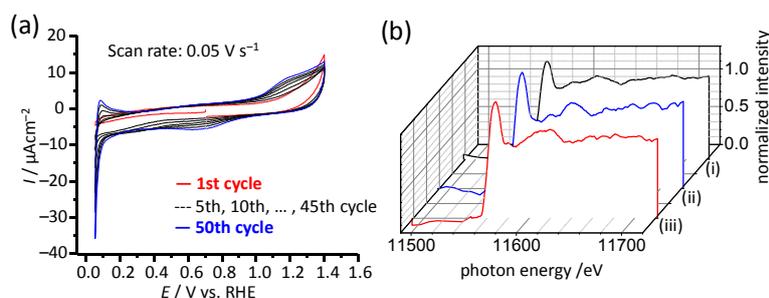


図 2. (a) 0.1 M  $\text{HClO}_4$  中におけるサイクリックボルタモグラム (b) 各種電位条件における XANES スペクトル(黒: 保護基脱離前、0.2 V; 青: 保護基脱離後、0.2 V; 赤: 保護基脱離後、0.05 V)