

ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	1. 触媒キャラクタリゼーション
中項目	1-2. Operando 観測
小項目	1-2-3. 時間分解 XAFS による燃料電池触媒のその場観察・解析

#### 概要（200字以内）

時間分解 XAFS による触媒研究は少しずつ広がりを見せている。単に、触媒のある一場面のみを従型 XAFS で測定しても、本当の触媒活性構造を明らかにすることは一般には困難である。触媒は反応条件下でダイナミックに変化するからである。時間分解 X 線吸収微細構造 (XAFS) 法を用いることにより、触媒機能と同時に測定する operando (in situ) 測定が可能である。時間分解 XAFS 法は大別してクイック XAFS (QXAFS) とエネルギー分散型 XAFS (DXAFS) がある。最近、燃料電池触媒の発電状態下での operando XAFS 測定がなされた (図 1)。XAFS を用いた operando 観察は今後の流れである。

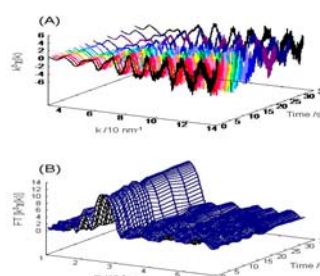


図 1 新型 QXAFS による燃料電池カソード Pt/C 触媒のステップ電位変化 (1.0 → 0.4 V) による EXAFS 振動スペクトルとステップ電位変化 (0.4 → 1.0 V) による EXAFS フーリエ変換。

#### 現状と最前線

QXAFS の時間分解能は一般には担持金属触媒の一つのスペクトルを測定するのに約 15 秒を要するが Time-gating 法を用いると 1 秒で測定できる。この方法は原理的にはいくらかでも時間分解能を高めることが可能であるが、スペクトルの質は元の QXAFS により制限される。一方、DXAFS は現在 2 ミリ秒での測定が可能となっているが、触媒反応の研究の場合は、DXAFS の時間分解能は、DXAFS 法というよりも他の条件により決定されてしまうことが多い。図 1 に示すように、燃料電池カソード Pt/C 触媒の起電動作下で、新しいクイック XAFS を用いて 1 秒の時間分解能で測定が、また、DXAFS により 4 ミリ秒の時間分解能での測定が報告されている。このようなリアルタイム測定により、従来法では分からなかった、燃料電池触媒のダイナミックな挙動を追跡することが可能となってきた。その結果、燃料電池実用化に向けてのブレークスルーを果たす基盤的因子の解明に繋がるものと期待される。

#### 参考文献

M. Tada, S. Murata, T. Asaoka, K. Hiroshima, K. Okumura, H. Tanida, T. Uruga, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Y. Inada, M. Nomura, and Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4310–4315 (2007).

## 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - (1) QXAFS の分解能 : 0.1 秒-0.01 秒
  - (2) DXAFS の時間分解能 : 1 ミリ秒-マイクロ秒
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - (1) QXAFS の時間分解能 : 1-10 ミリ秒
  - (2) DXAFS の時間分解能 : 1 マイクロ秒-ナノ秒
  - (3) ナノメートルスケールの空間分解能の実現

## キーワード

XAFS、QXAFS、DXAFS、活性構造、酸化状態、時間分解、operando 測定、in situ 測定

(執筆者 : 唯美津木、岩澤康裕)