

硬 X 線および軟 X 線 XAFS 法による
リン酸コバルト酸素生成触媒の in-situ 観測
In-situ Observation of Cobalt-Phosphate Oxygen Evolution Catalyst
by XAFS Using Hard and Soft X-ray

光富耀介, 吉田真明*, 大西翔, 山元二葉, 黒須洋克, 近藤寛
慶應義塾大学理工学部化学科, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1
Yosuke Mitsutomi, Masaaki Yoshida*,
Sho Onishi, Futaba Yamamoto, Hirokatsu Kurosu, and Hiroshi Kondoh
Department of Chemistry, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku, Yokohama, 223-8522, Japan

1 はじめに

現在の水素製造方法の大半は原料として化石燃料を用いており、製造段階で CO_2 が排出されることが問題となっている。そのため、自然エネルギーを用いた水電解反応による水素の製造が模索されており、高効率な水酸化触媒の研究が活発に行われている。そのような中、近年、リン酸コバルト(Co-P_i)が効率的な酸素生成触媒として機能することが見出された^[1]。この触媒は小さな過電圧で水を酸化することができるため、その反応メカニズムに興味を持たれている。そこで本研究では、複数の X 線を用いて電気化学 X 線吸収分光測定を行い、 Co-P_i 触媒のコバルト種および酸素種の電子状態を観測し、両者から見た触媒の化学状態と活性との相関を明らかにすることを目的として実験を行った。

2 実験

Co-K 吸収端および O-K 吸収端の in-situ XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL 9A および 7A において行った。硝酸コバルトを含むリン酸カリウム緩衝溶液をテフロン製のセルに満たし、金電極を作用極、 Ag/AgCl 電極(飽和 KCl)を参照極、白金線を対極として用いて、電気化学制御下での Co-P_i 触媒の Co-K 端および O-K 端の XAFS 測定を行った。

3 結果および考察

まず、 Co-P_i 触媒の Co-K 端 XAFS 測定を行うと、印加電圧を大きくするにつれて吸収端が高エネルギー側へシフトする様子が観測された(図 1)。一般的な金属酸化物を参考にとると、価数の大きな金属種ほど高エネルギーに吸収を持つ。そのため Co-P_i 触媒は印加電圧を大きくすると酸化されて、価数が大きな Co 種を形成していることが推測される。また EXAFS 測定の解析結果より、 Co-P_i 触媒は CoOOH と類似した構造を持つことが分かった。さらに高配位圏の動径分布の強度が弱いことから CoO_6 のナノクラスター構造であることが確認され、既往の研究を支持する結果となった^[2]。

また、 Co-P_i 触媒の O-K 端 XAFS 測定を行うと、低電位では CoOOH のスペクトルと一致する吸収ピークを観測した。さらに、酸素生成反応が進行する高電位では低エネルギー側に新たな吸収ピークを観測した。これは CoOOH が酸化され CoO_2 に変化したことに由来すると推測された。また、電気化学測定より高電位で酸素生成電流が観測され、高電位で形成する CoO_2 が酸素生成反応に寄与していることが示唆された。

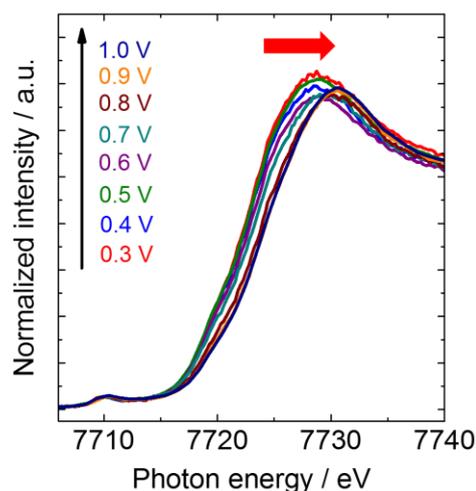


図 1 : 印加電圧を変化させたときの Co-P_i 触媒の in-situ Co-K 端 XANES スペクトル。

4 まとめ

硬 X 線を用いて Co-P_i 触媒の Co-K 端 XAFS 測定を行い、 Co-P_i 触媒は CoO_6 ナノクラスター構造を取ることを確認した。また、軟 X 線を用いて Co-P_i 触媒の O-K 端 XAFS 測定を行い、酸素生成反応下において CoO_2 を形成することが示唆され、これが反応活性に寄与していることが示唆された。

参考文献

- [1] D. G. Nocera *et al.*, *Science* **321**, 1072 (2008).
[2] H. Dau *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **8**, 661 (2015).

* yoshida@chem.keio.ac.jp