

L L5: G

## Development of electrochemical XAFS measurement system using soft X-ray for in-situ observation of water splitting electrocatalyst

黒須洋克, 吉田真明\*, 光富耀介, 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

Hirokatsu Kurosu, Masaaki Yoshida\*, Yosuke Mitsutomi, and Hiroshi Kondoh

Department of Chemistry, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku, Yokohama, 223-8522, Japan

### 1 はじめに

電気化学セットアップを組み合わせた X 線吸収微細構造(XAFS)法は、固液界面で機能する触媒の価数や配位環境、構造などの情報を得ることができ、非常に強力な測定ツールである。中でも、硬 X 線( $\geq 5$  keV)を用いた XAFS 測定は金属元素を観測できるため、様々な触媒に対して広く用いられている。一方で最近では、低エネルギー X 線( $2 \text{ keV} < E < 5 \text{ keV}$ )や軟 X 線( $\leq 2 \text{ keV}$ )を用いた電気化学 XAFS 測定装置が開発され、軽元素の測定が可能になっている[1][2]。そこで我々は、これらの測定システムを新しく立ち上げ、酸素生成触媒への応用を試みた。

### 2 実験方法

軟 X 線を用いた XAFS 測定システムの立ち上げは高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL7A で行った( $E \leq 1.2 \text{ keV}$ )。超高真空のビームラインに  $\text{Si}_3\text{N}_4$  窓を介して低真空チャンバーを接続し、電気化学セルをチャンバー内に入れることで、軟 X 線 XAFS 測定システムを立ち上げた。測定セル内の溶液を金を蒸着した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  窓で仕切り、この窓にメチルリン酸コバルト(Co-MePi)酸素生成触媒を電析することで in-situ O-K 端 XAFS 測定を行った。

### 3 結果および考察

まず、BL7A において、硫酸ナトリウム粉末の Na-K 端(1.1 keV)XAFS 測定と、水の O-K 端(0.5 keV)XAFS 測定を行い、既往の報告と一致するスペクトルを得た。そのため、粉末や溶液の XAFS 測定を問題なく行えることが分かった。

続けて Co-MePi 酸素生成触媒に対し、電気化学制御下における in-situ O-K 端 XAFS 測定を行った(図 1)。水分解反応が起きない 0.5 V vs. Ag/AgCl の電位では、530 eV にブロードなピークが見られた。ピーク位置が CoOOH 粉末の測定結果と一致したことから、コバルト酸化物である Co-MePi を観測したことが示された。一方水分解反応が起きる 1.0 V vs. Ag/AgCl の電位では 530.2 eV 付近のピークが成長した。このピークは、Co-MePi 触媒が酸化されたことにより生じた  $\text{CoO}_2$  による吸収であると考えられる。以上から、BL7A において軟 X 線を用いた電気化学

XAFS 測定装置を立ち上げ、酸素生成触媒の活性種である  $\text{CoO}_2$  を観測することに成功した。

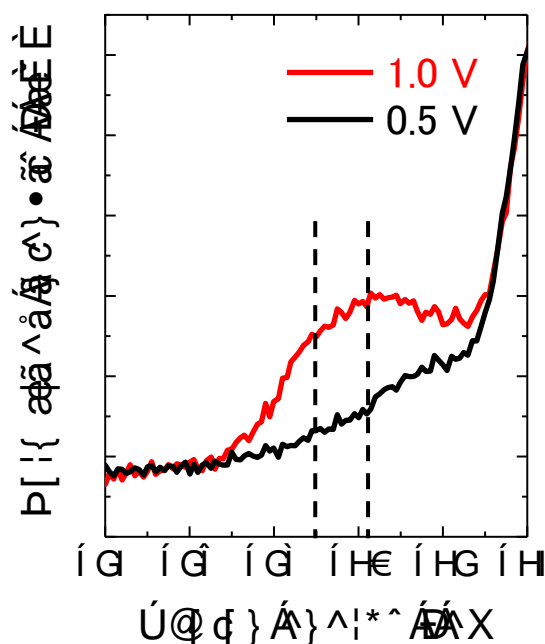


図 1. Co-MePi の in-situ O-K 端 XAFS スペクトル。

### 4 まとめ

BL7A において軟 X 線を用いた電気化学 XAFS 測定装置を立ち上げた。この装置を用いて Co-MePi 酸素生成触媒を観測した結果、CoOOH と同じ構造を形成していることを支持する結果が得られた。また水分解反応中の触媒を測定したところ、CoOOH よりも低エネルギー側にピークが現れ、活性種である  $\text{CoO}_2$  の観測に成功した。

### 参考文献

- [1] M. Yoshida *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 19279-19286.  
 [2] M. Nagasaka *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **2014**, *85*, 104105.

\* yoshida@chem.keio.ac.jp