

コバルト水分解触媒上の吸着アニオンのオペランド測定 Operando Observation of Adsorbed Anion on the Cobalt Water Splitting Catalyst

山田寛太¹, 酒多喜久¹, 吉田真明^{1,2*}

¹山口大学, ²ブルーエナジーセンター

Kanta YAMADA¹, Yoshihisa SAKATA¹, Masaaki YOSHIDA^{1,2*}

¹ Yamaguchi University, ² Blue Energy Center for SGE Technology (BEST)

1 はじめに

近年、化石燃料に依存しない循環型のエネルギーが求められている。その一つに、再生可能エネルギーを利用した水の電気分解による水素製造法がある。水の電気分解時には、水素生成と同時に進行する酸素生成反応の過電圧が大きいという問題があるため、高効率な酸素生成触媒が求められている。そのような中、リン酸カリウム (KP_i) 溶液中で電析したコバルト酸化物触媒 (CoP_i) が酸素生成反応に高い活性を持つことが報告された[1]。しかし、リン酸のようなアニオンが触媒反応中でどのような役割を果たしているかは分かっていない。そこで本研究では、オペランド電気化学 XAFS 法により、触媒と吸着アニオンの観測を行った。

2 実験

本稿における XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory (KEK-PF) の BL-9A および BL-16A において行った。実験は連続的に溶液交換が可能な独自開発の三極式 (RE, CE, WE) テフロン製フローセルを用いて実施した。RE を Ag/AgCl, CE を Pt, WE を Au とした。硝酸コバルトを含む硫酸カリウム (KS_i) 溶液中において硫酸コバルト (CoS_i) 触媒を WE 上に電析させ、KS_i や KP_i へと溶液を順次交換し、それぞれの溶液中での酸素生成電流を見積もった。続いて同条件下で、オペランド Co-K 端・P-K 端・S-K 端・O-K 端 XAFS 測定を行った。

3 結果および考察

まず、KS_i 溶液中において CoS_i 触媒の電気化学測定を行うと、酸素発生電流はほとんど観測されなかった。その後、KP_i 溶液へ連続的に溶液交換を行った所、酸素生成電流が大幅に上昇する様子が観測された。これは、CoS_i 触媒が KP_i 溶液中において高活性な酸素生成触媒として機能することを示している。

続いて、KS_i 溶液中における CoS_i 触媒の電子状態や構造を調べるため、Co-K 端 XAFS 測定を行った。1.0 V 及び 0.5 V vs. Ag/AgCl における XANES 測定を行った所、CoS_i は 1.0 V において 2.7 価、0.5 V において 2.5 価の価数をとっていることが分かった。次に、CoS_i の Co-K 端 EXAFS を測定した所、CoOOH (CoO₆) クラスタ構造を有していることが明らかとなった (Fig. 1)。さらに、CoS_i 上の硫酸イオンの役割を調べるため、オペランド S-K 端 XAFS を行った所、硫酸イオンがコバルトに吸着している様子が示唆された。

一方、KP_i 溶液中で電析した CoP_i 触媒について、オペランド O-K 端 XAFS 測定を行った所、活性種である CoO₂ 構造が生成していることが分かった。また、P-K 端 XAFS 測定を行うとリン酸が吸着している様子が観測され、リン酸の吸着が活性種である CoO₂ 構造を安定化することが示された。そのため、KP_i 溶液中において CoS_i 触媒が高活性化したのは、リン酸基がコバルト触媒上に吸着することで、活性種である CoO₂ 構造を生成したためだと推測される。

4 まとめ

電気化学活性試験から、CoS_i は KP_i 中において高活性酸素生成触媒として機能することが分かった。また、オペランド XAFS 測定から、触媒反応中における触媒・吸着アニオンの電子状態や構造が明らかになった。今後、更なる詳細な測定を行うことで、触媒活性と吸着アニオンの関連性を調べていくことを計画している。

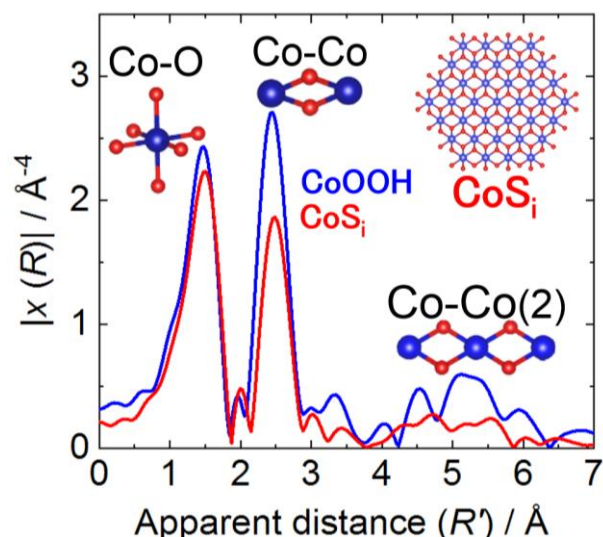


Fig 1. CoS_i と CoOOH の EXAFS スペクトル

参考文献

- [1] M. W. Kanan, and D. G. Nocera, *Science*, **321**, 1072 (2008).

* yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp