

リン酸コバルト水分解触媒のオペランド XAFS 測定 Operando XAFS Measurements of Cobalt Phosphate Water Splitting Catalyst

高木裕司¹, 吉田真明^{1,*}

¹ 山口大学大学院創成科学研究科, 〒755-0097 山口県宇部市常盤台 2-16-1

Yuji TAKAKI¹ and Masaaki YOSHIDA^{1,*}

¹Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube, 755-8611, Japan

1 はじめに

近年、水素社会の実現に向けて、再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造が注目されている。しかし、水電解には、酸素生成反応 (OER) の高い過電圧によって反応全体の効率が制限される、という課題が存在する。そのため、水素収率の向上を目指して、対反応である OER を効率的に進行させる触媒が必要とされている。これまで、中性付近の温和な条件において、高活性を示す電極触媒が数多く開発されており、その一つに、 Co^{2+} を含むリン酸溶液中で電析させたリン酸コバルト触媒が報告されている¹。そして、触媒の活性状態や反応メカニズムに関して広範に研究が行われているものの、溶液中に存在する電解質イオンの詳細な役割については未解明である。そこで本研究では、リン酸イオンやアルカリ金属カチオンがリン酸コバルト触媒に与える影響を明らかにすることを目的として、オペランド XAFS 測定を行った。

2 実験

リン酸イオンの効果について調べるために、リン酸カリウム溶液と硝酸カリウム溶液を用いて、二種類のコバルト酸化物触媒 (Co-KP_i および Co-KNi) を調製し、電気化学活性試験とオペランド XAFS 測定を行った。そして、カチオンの状態とそれが触媒活性に及ぼす影響を調べるために、異なるアルカリ金属カチオンを含むリン酸コバルト触媒 (Co-MP_i , $M = \text{Li, Na, K, Cs}$) を調製し、それぞれ比較を行った。なお、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 の BL9A, 9C, 16A および SPring-8 の BL01B1 にて実施した。

3 結果および考察

回転ディスク電極を用いた電気化学活性試験を行うと、 Co-KNi は硝酸カリウム溶液下で活性を示さなかったが、リン酸カリウム溶液に交換することによって活性化した。一方、 Co-KP_i は硝酸カリウム溶液に交換後もある程度の活性を維持した。続いて、オペランド Co-K 端 XAFS 測定を行うと、各触媒は CoOOH 構造のクラスターであることが示され、 Co-KNi では硝酸カリウム溶液からリン酸カリウム溶液に交換した際に、スペクトルが高酸化側にシフトすることが観測された。また、 Co-KP_i についてオペラ

ンド P-K 端および O-K 端 XAFS 測定を行ったところ、リン酸イオンが触媒に吸着して存在すること、活性電位において高酸化 Co を生成していることが示された。以上の結果から、触媒に吸着したリン酸イオンは、活性サイトとして機能する高酸化 Co の生成および安定化に寄与することが示唆された。

一方、触媒を形成するカチオンが Na と K で比較を行ったところ、 Co-K 端、 Co-L_3 , L_2 端のどちらの測定においても Co-KP_i のスペクトルが高エネルギー側にあることを確認した (Fig. 1)。この結果から、触媒を構成するカチオンが K であるとき、 Co はより高酸化状態になっていることが確認でき、 K が高酸化 Co の形成および維持を助ける役割を果たしていることが示唆された。

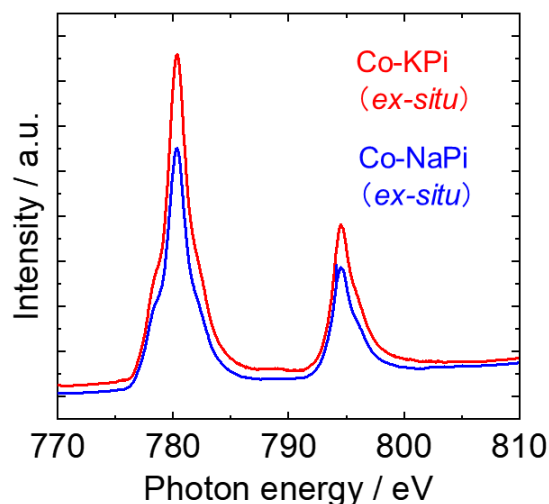


Fig. 1 リン酸コバルト触媒の Co-L_3 , L_2 端 XAFS

4 まとめ

リン酸コバルト触媒に吸着したリン酸イオンおよび触媒を構成するカリウムが、活性化の要因となる高酸化 Co に関与していることが明らかとなった。今後は、DFT 計算を用いて詳細な吸着状態や電子状態について調査することで、触媒活性と電解質イオンの更なる相関解明を進める予定である。

参考文献

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

* yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp