

酸素二電子還元に関与する Co カソードの SPE 電解中 XAFS 構造解析 Operando XAFS study of electrochemically active Co-based cathode for 2-electron reduction of molecular oxygen under SPE configuration

山本 雅納[†], 小島 湧平, 関根 優斗, 山中 一郎*

東京科学大学 物質理工学院, 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Masanori Yamamoto[†], Yuhei Kojima, Yuto Sekine, and Ichiro Yamanaka*

Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology,
Institute of Science Tokyo, Meguro-Ku, Tokyo 152-8552

1 はじめに

本研究では、固体高分子電解質 (Solid Polymer Electrolyte, SPE) を用いた酸素二電子還元反応 ($2e^-$ ORR)^[1] により高濃度かつ高純度の過酸化水素 H_2O_2 水溶液の電気化学的合成を可能とする Co 触媒の局所構造解析を検討した。 H_2O_2 は化学産業・半導体洗浄などで需要が拡大している一方、既存のアントラキノン法は大規模設備・多段階工程を必要とし、エネルギー消費と環境負荷が課題となっている。この代替として、SPE 型電解による O_2 還元は安全性と省エネルギー性に優れ、純度の高い H_2O_2 の直接製造が可能となる点で有望である。

本研究では、ポルフィリン骨格を有する Co-TPP をケッチェンブラック上で 1023 K 熱処理して得た Co-N-C 型触媒 (Co-TPP/KB(1023K))^[2,3] に着目し、その活性点構造を PF の XAFS により評価した^[4]。

2 実験

カソード触媒調製: 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II) (Co-TPP) と Ketjen black (KB) をアセトン中で含浸・混合し、Ar 雰囲気下 1023 K にて部分熱分解することで Co-N-C 構造を有する Co-TPP/KB(1023K) 触媒を合成した (Co 0.05 wt%)。

分析: コバルト活性点の局所構造解析のため、PF ビームラインにて Co K-edge XAFS (XANES/EXAFS) 測定を行い、熱処理に伴う配位環境変化を解析した。

3 結果および考察

本研究では、Co-TPP/KB(1023K) 触媒の Co 活性中心構造を明らかにするため、まず粉体試料を用いた *ex situ* Co K-edge XAFS 測定を実施し、熱処理に伴う配位環境の再構築を評価した。

XANES の結果では、Co-TPP/KB(1023K) のスペクトル形状は CoO および金属 Co とは大きく異なり、pre-edge のエネルギー位置は Co-TPP 結晶に比べて約 2 eV 高エネルギー側へシフトしていた。このシフトおよび明瞭な pre-edge ピーク強度の低下は、熱処理によって Co-N₄ 配位構造が大きく変化し、より歪んだ低配位構造へと再構築されたことを示唆する。

EXAFS 解析では Co-Co に由来するピークは観測されず、Co-N に相当する距離 (~1.5–1.6 Å) に明確なピークが確認された。カーブフィッティングの結果、Co-N 配位数は約 3.1、結合距離は 1.88 Å となり、未処理 Co-TPP の Co-N₄ (1.95 Å, CN = 4) に比べて短い

結合長と低い配位数を示した。これは、熱処理過程でポルフィリン環が部分的に崩壊し、Co が炭素骨格にアンカーされた CoN₂C_x 型の Co 単原子構造を形成したことを支持する。

この CoN₂C_x 構造は、既報の Co-TPP/VGCF 系触媒で高い 2 電子酸素還元活性を示した活性点と同一系列にあり、SPE 電解条件下での高い H_2O_2 選択性に寄与する基礎構造と考えられる。本研究で得られた *ex situ* XAFS の結果は、SPE 電解中の H_2O_2 生成活性点構造解析 (Operando 測定) に向けた基礎情報となる。

4 まとめ

本研究では、SPE 電解による高純度 H_2O_2 水溶液合成を可能とする Co-TPP/KB(1023K) 触媒の構造特性を明らかにするため、粉体試料を対象とした *ex situ* Co K-edge XAFS 測定を実施した。その結果、熱処理により Co-N₄ 構造が再構築され、CoN₂C_x 型の活性中心が形成されていることが示された。

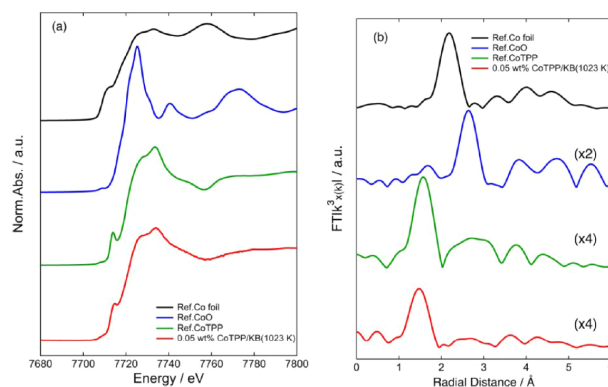


図 1: Co K-edge XANES spectra of 0.05 wt % Co-TPP/KB(1023K) and references. (b) Fourier transform of k^3 -weighted Co K-edge EXAFS spectra.^[4]

参考文献

- [1] I. Yamanaka, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1900–1902
- [2] I. Yamanaka, *et al. ChemSuschem* **2010**, 3, 59–62
- [3] T. Iwasaki, *et al. Electrocatalysis* **2018**, 9, 236–242
- [4] I. Yamanaka, *et al. ACS Sustainable Chem. Eng.* **2025**, in press; DOI:10.1021/acssuschemeng.5c06591

* 研究総括; [†]連絡先: yamamoto.m.2214@m.isct.ac.jp