

電気化学 XAFS 法による光電極上のリン酸コバルト助触媒に関する研究 Investigation of Cobalt-Phosphate Cocatalyst on a Photoelectrode by Electrochemical XAFS

峯尾岳大¹, 吉田真明^{1,*}, 蓬田匠¹, 阿部仁², 近藤寛¹

¹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

²物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Takehiro Mineo¹ Masaaki Yoshida^{1,*}, Takumi Yomogida¹, Hiroaki Nitani²,
Hitoshi Abe² and Hiroshi Kondoh¹

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

² Institute of Materials Structure Science, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

1 はじめに

近年、エネルギー問題を背景とした代替エネルギーの開発が世界各国で行われている。光電極を用いた水分解による水素製造は、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換して燃料として貯蔵することができることから、最近注目を集めている。光電極反応の活性を向上させる方法として、電極表面に助触媒と呼ばれる金属氧化物などの素材を修飾する方法が知られているが、中でもリン酸コバルト(Co-P_i)は水分解反応に対して高い活性を示すことが報告されている[1]。そのため、これまで多くの研究が行われており、Co-P_iは edge-sharing CoO₆ octahedra 構造をしたナノクラスター構造であることが明らかになっている[2]。しかしながら、Co-P_iの活性はリン酸緩衝溶液中でのみ高いことから、Co-P_iクラスターとリン酸種の間には何らかの相互作用が働いていることが考えられるが、これまで、リン酸種の構造について調べた例は報告されていない。そこで本研究では、光電極上に修飾した Co-P_i助触媒について、Co-K 端および P-K 端 XAFS 測定を行い、クラスターとリン酸種の構造を明らかにすることを目的とした。

2 実験

Co-K 端の電気化学 XAFS 測定は PF BL12C において行った。テフロン製の測定セル内に 0.3 mM Co(NO₃)₂を含む 0.1 M ホウ酸カリウム水溶液を満たし、作用極に Nb:SrTiO₃、対極に Pt、参照極に Ag/AgCl 電極を用いた。1.0 V の電極電位を印加した状態で、キセノンランプによる紫外光を照射しながら、Co-K 端 XAFS 測定を行った。その後、光電極サンプルを回収し、BL9A においてヘリウム雰囲気下での P-K 端 XAFS 測定を行った。

3 結果および考察

紫外光照射下における Co-K 端の電気化学 XAFS 測定を行うと、光電極反応の初期過程では Co-P_i助触媒が 2 価の Co 種として存在し、クラスターの成長と共に Co の価数が 3 価へとシフトしていく様子が観測された(Fig. 1)。それぞれのスペクトルについて線形結合フィッティングを行うと、2 価の Co 種は常に一定量存在することが分かった。続いて、ヘリ

ウム雰囲気下において P-K 端の XAFS 測定を行うと、リン酸カリウムよりも高エネルギー側にスペクトルが観測され、リン酸がコバルト酸化物クラスター周りに配位していることが示唆された。

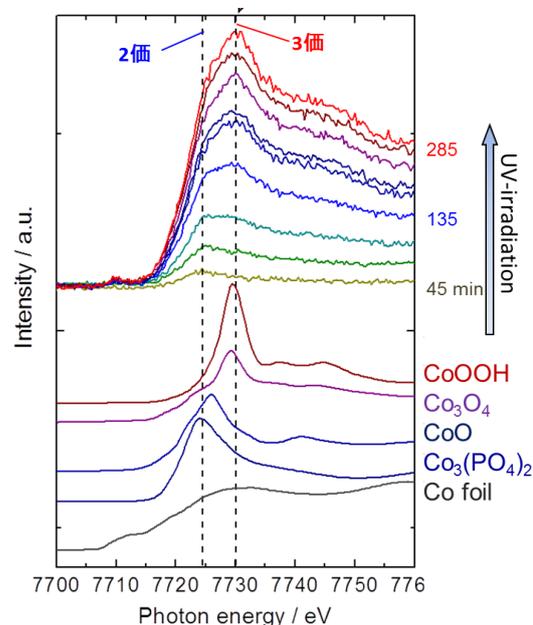


Fig. 1 Co-K 端電気化学 XAFS スペクトル。

4 まとめ

Co-K 端と P-K 端の XAFS 測定により、光電極上に修飾した Co-P_i助触媒の構造変化を調べた。まず光電極反応下の Co-K 端 XAFS 測定を行うと、Co-P_i助触媒が 2 価の Co 種として存在し、クラスターの成長とともに 3 価の Co 種へと成長していく様子が観測された。続いて P-K 端 XAFS 測定を行うと、コバルト酸化物クラスター周りにはリン酸が配位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] D. G. Nocera *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6405 (2013).

yoshida@chem.keio.ac.jp