

コバルト水分解触媒上での吸着アニオン挙動と触媒活性との相関

山田寛太¹, 樋上智貴², 近藤寛², 酒多喜久¹, 吉田真明^{1,3}¹ 山口大学大学院創成科学研究科化学系専攻, ² 慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻,³ 山口大学ブルーエネルギーセンター (BEST)

Correlation between Adsorbing Anion's Behavior on the Cobalt Catalyst and Catalytic Activity

Kanta YAMADA¹, Tomoki HIUE², Hiroshi KONDOH², Yoshihisa SAKATA¹, Masaaki YOSHIDA^{1,3}¹ Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University² Graduate School of Science and Technology, Keio University³ Blue Energy center for SGE Technology (BEST), Yamaguchi University

Abstract

循環型社会の実現に向け、再生可能エネルギーや夜間の余剰電力を用いた水の電気分解による水素の製造に注目が集まっている。しかしながら、水の電気分解反応では酸素生成極上での過電圧が大きく、水分解反応全体の効率を下げていることが問題となっている。そこで本研究では、酸素生成触媒表面での反応機構の解明を目指し、吸着アニオン種と触媒活性との相関をオペランド観測によって調べた。本稿ではその結果について紹介する。

1. はじめに

近年、世界各国では循環型社会の構築に向け、化石燃料に依存しないエネルギーが求められている。そのような中、化石燃料の代替エネルギーとして「水素」に大きな注目が集まっている。水素は燃焼時に二酸化炭素や窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x) を一切発生させないため、大気汚染をはじめとした環境問題の解決が可能である。しかし、現在の水素製造はナフサの分解などに代表される化石資源に由来した製造が主であり、水素製造時に大量の二酸化炭素が発生している。そのため、循環型で再生可能な水素製造法の確立が喫緊の課題となっている。

そのような状況の中、太陽光発電や風力発電に代表される再生可能エネルギーや夜間に発生した余剰電力を用い、水を電気分解することにより水素を得る手法が大きな注目を集めている。この方法だと実質的に追加の二酸化炭素や NO_x, SO_x を発生させず、循環型で再生可能な水素を製造することが可能である。また、水の電気分解による水素製造では原料として必要なものが水だけであり、海水や河川水などを活用できることから地政学的な懸念が極めて低いエネルギーとなることも特徴である。

水の電気分解反応では、水素生成反応と酸素生成反応が各電極上で同時に進行するが、酸素生成反応の過電圧が極めて大きく、反応全体の効率を下げていることが大きな問題となっている。そのような中、リン酸カリウム水溶液中で電析させたコバルト酸化物 (リン酸コバルト: CoP₂) が酸素生成過電圧を劇的に低下させることが報告された [1-

3]。また同様にホウ酸カリウム中で電析させたコバルト酸化物 (ホウ酸コバルト: CoB₃) [4,5] や炭酸カリウム中で電析させたコバルト酸化物 (炭酸コバルト: CoC₃) [6], ホウ酸カリウム中で電析させたニッケル酸化物 (ホウ酸ニッケル: NiB₃) [7], リン酸カリウム中で電析させたニッケル酸化物 (リン酸ニッケル: NiP₂) にグリシンなどの有機分子を添加させた有機分子添加 NiP₂ [8] をはじめとした様々な電解質・金属種の組み合わせによる水分解酸素生成触媒が世界中で開発されている。これらの触媒が電極表面で CoO₆ や NiO₆ などのナノクラスター構造をとっていることが X 線吸収微細構造法 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) や X 線 2 体相関分布関数 (Pair Distribution Function: PDF) 解析から明らかとなっている [9-13]。

しかしながら、多くの水分解酸素生成触媒の開発が報告されている一方、その反応機構や関与している原子・アニオン種の挙動を分光法にてとらえた例は少なく、未だ多くの触媒で反応機構が解明されていない。そのような中、当グループでは水分解酸素生成触媒上での反応機構の解明を目指し、様々な分光法を駆使した研究を行うことにより触媒上の吸着アニオンが触媒に吸着し、反応機構に関与していることなどを確かめている [14,15]。そこで本研究では、硫酸カリウム溶液中で電析したコバルト酸化物 (CoS₂) 触媒について、硫酸イオンやリン酸イオンが相互作用する様子をオペランド XAFS や全反射型赤外分光法 (Attenuated Total Reflection - Infrared spectroscopy: ATR-IR) などで観測し、吸着アニオン種と触媒活性との相関を調べた。

2. 実験

本研究における各種電気化学実験は溶液の連続交換が可能な三電極 (Counter Electrode : CE, Reference Electrode : RE, Working Electrode : WE) 式のテフロン製フローセルにおいて実施した。CE には白金線, RE には銀/塩化銀 (Ag/AgCl) 電極, WE には Au 薄膜 (XAFS) や Pt 薄膜 (ATR-IR) を用いた。まず, Co^{2+} イオンを含む硫酸カリウム (KS_i) 溶液を用いて CoS_i 触媒を 1.0 V の電位において電析した。続いて, 電極電位を印加した状態のまま連続的に Co^{2+} イオンを含まない KS_i 溶液を流し, そのままさらに連続的にリン酸カリウム (KP_i) 溶液を流すことで, 各溶液中における酸素発生電流を見積もった。またこれらの各過程においてオペランド XAFS や ATR-IR を用いて分析し, 触媒内の金属や吸着アニオンの変化を観測した。

Co-K 端, S-K 端, P-K 端のオペランド XAFS 測定は, 高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー (KEK-PF) の XAFS 実験ステーション BL-9A を用いて実施した。BL-9A は Si(111) による二結晶モノクロメーターを用いた平行単色 X 線ビームを作り出せるビームラインであり, 硬 X 線を用いた Co-K 端 XAFS だけでなく, ヘリウム雰囲気下で tender X 線を用いた S-K 端や P-K 端 XAFS を観測することが可能である。本研究では, 自作のヘリウム雰囲気チャンバー内に電気化学セルを配置することで, オペランド条件下での XAFS 測定を行った。さらに, BL-16A において自作の真空チャンバーを用いて軟 X 線を導くことにより, オペランド O-K 端 XAFS 測定を行った。

3. 結果及び考察

3-1. 触媒電析と電気化学活性試験

CoS_i 触媒電析時における電析電流及び連続的に溶液を交換したときにおける酸素発生電流を Fig. 1 に示す。図線が連続的に測定した電流値であり, 2 h 以前が Co^{2+} イオンを含む CoS_i の電析時, 2 ~ 2.5 h が Co^{2+} イオンを含まない KS_i 溶液での電気化学活性試験時, 2.5 h 以降が Co^{2+} イオンを含まない KP_i 溶液での電気化学活性試験時を示してい

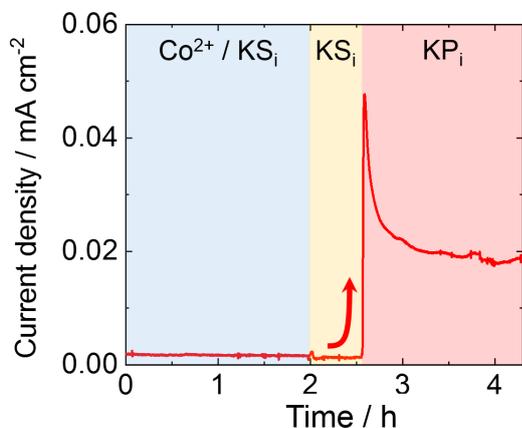


Figure 1 Current-time curve for oxygen evolution reaction by constant potential measurement in KS_i with Co^{2+} (0 ~ 2 h), KS_i (2 ~ 2.5 h) and KP_i (2.5 ~ 4.25 h) aqueous solutions.

る。触媒電析時には触媒電析に起因する電流と酸素発生に起因する電流の双方を観測しているため, 電析させた後に Co^{2+} イオンを含まない溶液に切り替えることにより, 真の酸素発生電流を計測することができる。今回電析させた CoS_i は Co^{2+} イオンを含まない KS_i 溶液において, 極めて微弱な電流値の観測しかないので酸素生成活性をほとんど示さないことが明らかとなった。その後連続的かつ短時間のうちに溶液を KS_i から KP_i に交換したところ, 一度電流値が 0.05 mA 程度まで急上昇を示した後に徐々に低下していき, およそ 0.02 mA 程度で一定値を示すようになった。ここで溶液交換直後に見られる電流値の急激な上昇は電気二重層の形成 [16] に起因するものであり, 安定的な値を示すようになった 0.02 mA 程度が酸素発生電流である。 KS_i 溶液から KP_i 溶液に溶液交換を行ったことで電流値が急激な上昇を示したことから, 今回電析させた CoS_i 触媒は KP_i 溶液中で高効率酸素生成触媒として機能したことが明らかになった。

3-2. オペランド XAFS による CoS_i の観測

KS_i 溶液中における CoS_i 触媒内の Co を調べるため, オペランド電気化学 Co-K 端 XAFS スペクトルを測定した。まず, X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure : XANES) スペクトルに着目し, CoOOH , Co_3O_4 , CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$ といったリファレンス粉末と比較することで, 1.0 V の時に Co 価数を 2.7 価, 0.5 V の時に 2.5 価と見積もった。続いて, CoS_i のオペランド Co-K 端広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS) スペクトルから, Co の局所構造は CoO_6 (CoOOH) 構造を有することが明らかとなった (Fig. 2)。また, CoS_i の Co-Co ピークが CoOOH 粉末試料よりも小さいことから, CoS_i 触媒内の CoO_6 構造は数 nm のクラスターとして存在していることが示唆された。

続いて, CoS_i 触媒のオペランド S-K 端 XAFS 測定を行った。その結果, CoS_i 触媒の測定でも K_2SO_4 粉末と似たような XANES スペクトルが得られ (Fig. 3), CoS_i 触媒内

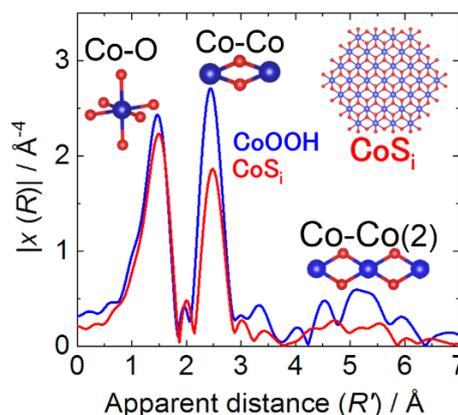


Figure 2 Fourier transforms of operando Co K-edge EXAFS spectra for CoS_i catalyst in KS_i aqueous solution (red line) and CoOOH powder reference.

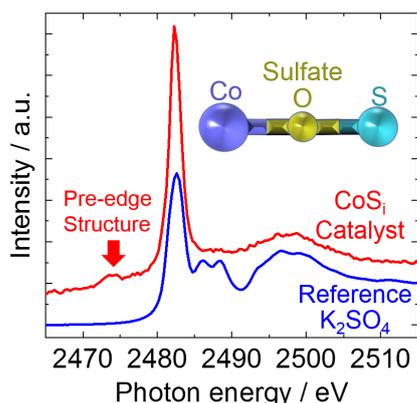


Figure 3 Operando S K-edge XANES spectra for CoS_i catalyst at 1.0 V and K₂SO₄ powder reference.

に硫酸基が存在することが分かった。さらに、CoS_i 触媒のスペクトルにはプレエッジピークが観測されたことから、S 3p・Co 3d・O 2p の軌道が混成するとプレエッジ構造が観測されるという既報 [17] を参考にして、今回電析した CoS_i 触媒内の CoO_x クラスターに硫酸イオンが吸着しているものと結論付けた。

3-3. ATR-IR による CoS_i 触媒のオペランド観測

CoS_i 触媒電析時における ATR-IR の結果を Fig. 4 に示す。20 min ごとに測定した IR スペクトルのうち 850 cm⁻¹ より短波長側 (図中赤色部) に時間経過とともにスペクトルの伸長が見られる。これは Co-O の伸縮振動に起因するものである [18]。またおよそ 950 cm⁻¹ から 1100 cm⁻¹ 付近のピーク (図中青色部) の伸長が見られたがこれは硫酸イオンの伸縮振動に起因するものである [19]。このことから時間経過とともに CoS_i の電析が進行し、そのコバルト酸化物層に吸着した硫酸イオンの量が増加したことが明らかとなった。電析後に、連続的に溶液を KS_i から KP_i に交換した時の IR スペクトルを示す (Inset in Fig. 4)。KP_i 溶液に交換した後に、リン酸イオンに起因する [20] シャープなス

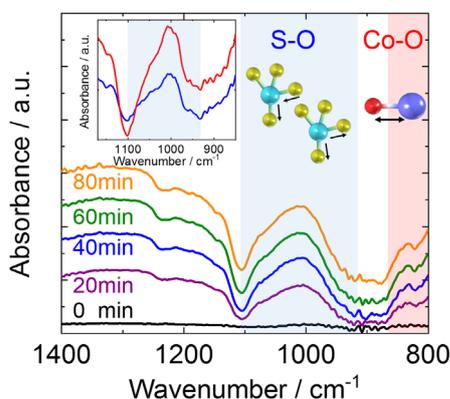


Figure 4 ATR-IR spectra during electrodeposition of CoS_i catalyst at 0 min (black line), 20 min (violet line), 40 min (blue line), 60 min (green line), 80min (orange line). Inset shows ATR-IR spectra before and after changing from KS_i (blue line) to KP_i (red line) aqueous solution.

ペクトルの伸長が見られたため、リン酸イオンのほうが硫酸イオンよりも吸着力が強いことが推測される。この結果より、溶液を KS_i から KP_i へ交換することでコバルト酸化物層に吸着していた硫酸イオンがリン酸イオンへ交換している可能性が示唆された。

3-4. KP_i 溶液における水分解触媒の高活性化

CoS_i 触媒が KP_i 溶液中で高活性化した原因を探るため、同種の材料である KP_i 中で電析した CoP_i 触媒のオペランド O-K 端及び P-K 端 XAFS 測定を実施した。その結果、リン酸イオンがコバルト触媒上に吸着することで、活性種である CoO₂ 構造が生成され、高い水分解活性を示すことが明らかになった。そのため、KS_i から KP_i 溶液に移した際に CoS_i 触媒が高活性化したのは、リン酸イオンが CoS_i 触媒に吸着し、活性点である CoO₂ 構造を生成したためだと考えられる。今後は、各種元素に対する更なる XAFS 測定を実施することにより、触媒活性と吸着アニオンの関連性をより詳細に調べていくことを計画している。

4. 総括

本研究は、水分解活性をほとんど示さない CoS_i を電析させた後に、KS_i、KP_i へと連続的かつ短時間のうちに溶液交換を行い、その時の触媒活性を測定するとともにオペランド XAFS や ATR-IR を活用することにより触媒構造や吸着アニオン種を直接観測したものである。その結果、コバルト上に吸着した硫酸イオンがリン酸イオンへと交換されることで、活性種である CoO₂ 構造が形成され、高い水分解活性を示すことが分かった。

5. 謝辞

本研究における XAFS 測定は PF 共同利用実験課題 (No.2016G647, 2017G529, 2018G589) にて行われました。また、本グループの研究を進めるにあたり、物質構造科学研究所の雨宮健太教授、阿部仁准教授、仁谷浩明助教、丹羽尉博技師に大変お世話になりました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

引用文献

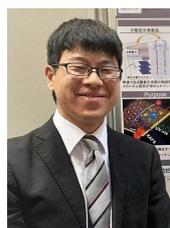
- [1] M. W. Kanan, and D. G. Nocera, *Science*, **321**, 1072 (2008).
- [2] D. K. Bediako, C. Costentin, E. C. Jones, D. G. Nocera, and J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10492 (2013).
- [3] K. Klingan, F. Ringleb, I. Zaharieva, J. Heidkamp, P. Chernev, D. Gonzalez-Flores, M. Risch, A. Fischer, and H. Dau, *ChemSusChem*, **7**, 1301 (2014).
- [4] Y. Surendranath, M. Dincă, and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2615 (2009).
- [5] A. J. Esswein, Y. Surendranath, S. Y. Reece, and D. G. Nocera, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 499 (2011).
- [6] K. S. Joya, K. Takanabe, and H. J. M. de Groot, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1400252 (2014).

- [7] M. Dincă, Y. Surendranath, and D. G. Nocera, *PNAS*, **107**, 10337 (2010).
- [8] D. Wang, G. Ghirlanda, and J. P. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 10198 (2014).
- [9] M. W. Kanan, J. Yano, Y. Surendranath, M. Dincă, V. K. Yachandra, and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13692 (2010).
- [10] G. Kwon, O. Kokhan, A. Han, K. W. Chapman, P. J. Chupas, P. Dub, and D. M. Tiede, *Acta Cryst.*, **B71**, 713 (2015).
- [11] P. Du, O. Kokhan, K. W. Chapman, P. J. Chupas, and D. M. Tiede, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11096 (2012).
- [12] C. L. Farrow, D. K. Bediako, Y. Surendranath, D. G. Nocera, and S. J. L. Billinge, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6403 (2013).
- [13] M. Risch, K. Klingan, F. Ringleb, P. Chernev, I. Zaharieva, A. Fischer, and H. Dau, *ChemSusChem*, **5**, 542 (2012).
- [14] M. Yoshida, T. Mineo, Y. Mitsutomi, F. Yamamoto, H. Kurosu, S. Takakusagi, K. Asakura, and H. Kondoh, *Chem. Lett.*, **45**, 277 (2016).
- [15] M. Yoshida, S. Onishi, Y. Mitsutomi, F. Yamamoto, M. Nagasaka, H. Yuzawa, N. Kosugi, and H. Kondoh, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 255 (2017).
- [16] G. M. Torrie, and J. P. Valleau, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5807 (1980).
- [17] N. Okude, M. Nagoshi, H. Noro, Y. Baba, H. Yamamoto, and T.A. Sasaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **101-103**, 607 (1999).
- [18] Y. Liu and D. G. Nocera, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 17060 (2014).
- [19] Z. Hu, Y. Xie, Y. Wang, L. Xie, G. Fu, X. Jin, Z. Zhang, Y. Yang, and H. Wu, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12502 (2009).
- [20] E. D. Dzyuba, L. N. Shchegrov, and V. V. Pechkovskii, *Žurnal prikladnoj spektroskopii*, **14**, 440 (1971).

(原稿受付日：2019年6月24日)

著者紹介

山田寛太 Kanta YAMADA



山口大学大学院創成科学研究科 化学系
専攻物質化学コース 固液界面化学吉田
研究室 博士前期課程1年

〒755-8611 山口県宇部市常盤台2丁目
16-1

TEL: 0836-85-9680

e-mail: b067vf@yamaguchi-u.ac.jp

略歴：2017年8月第11回サマーチャレンジ物質生命コース参加 (M03班), 2019年3月山口大学工学部応用化学科卒業, 同年4月山口大学大学院創成科学研究科化学系専攻物質化学コース博士前期課程入学。

最近の研究：XAFS・IR・UV等を用いた水電気分解酸素生成触媒の全元素オペランド観測。

趣味：旅客機。好きな機種はBoeing787-9。

樋上智貴 Tomoki HIUE

慶應義塾大学大学院理工学研究科 修士課程修了

近藤寛 Hiroshi KONDOH 博士 (理学)

慶應義塾大学理工学部 教授

酒多喜久 Yoshihisa SAKATA 博士 (理学)

山口大学大学院創成科学研究科 教授

吉田真明 Masaaki YOSHIDA 博士 (工学)



山口大学大学院創成科学研究科 テニュ
アトラック准教授

〒755-8611 山口県宇部市常盤台2丁目
16-1

TEL: 0836-85-9680

e-mail: yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp

略歴：2010年3月東京大学大学院工学系研究科博士課程修了 博士 (工学), 同年4月慶應義塾大学理工学部化学科 助教, 2014年4月北海道大学触媒科学研究所 共同研究フェロー兼任, 2018年3月山口大学工学部応用化学科 テニュアトラック准教授, 同年7月山口大学ブルーエネルギーセンター (BEST) 兼任。