Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

半球空洞型コバルト水分解触媒の開発と オペランド XAFS 測定を用いた機能解明

○荒木優作 [1]，吉田真明 [1*]

[1] 山口大学大学院創成科学研究科

Development of the hemispherical-cavity-type cobalt electrocatalysts for water splitting and its functional elucidation by operando XAFS

○Yusaku Araki[1] and Masaaki Yoshida[1*]

[1]Yamaguchi University Graduate School of Sciences and Technology for Innovation

1. はじめに

近年、エネルギー問題を解決するため、水素エネルギーの利用が注目されている。しかし、現在の水素製造法は化石燃料を用いたものが主流となっており、将来的には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法の確立が望まれている。この水の電気分解では、水素生成反応に比べて酸素生成の反応効率が比較的良くないため、高効率な酸素生成触媒の開発が幅広く進められている。その一例として最近、Co イオンを含む炭酸溶液中で電析した炭酸コバルト(Co-C_i)触媒が優れた水分解触媒として機能することが報告されている[1]。そこで本研究では、ポリスチレン粒子膜を鋳型にしてサブナノ空孔を形成する粒子膜転写法[2]に着目し、これまでの平坦な触媒とは異なる半球空洞型の Co-C_i 触媒の開発を目的に実験を行った。さらに、オペランド X 線吸収微細構造(XAFS)観測によって Co の局所構造を調べることで、水分解反応の機能解明を行った。

2. 実験方法

ポリスチレン粒子膜転写法を用いて、ITO 基板上に半球型空洞状 Co-C_i 触媒を電析した。続いて、SEM,EDX,XPS などのキャラクタリゼーションを行い、3 電極式の電気学セルを用いて触媒の活性試験を行った。さらに、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー(KEK/PF)の BL9A において、オペランド Co-K 端 XAFS スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

最初に、SEM 観察を行い、作製した触媒は表面に数百 nm の均一な空孔を持つことを確認した。続いて、EDX や XPS で Co-C_i 触媒を形成できていることを確認した。次に、触媒活性を調べるため、薄膜状と半球空洞型の Co-C_i 触媒の酸素発生電流を観測した。すると、薄膜状の触媒に比べ、半球空洞型触媒は高い酸素発生電流を示し、触媒の形状を変化させることで触媒活性を向上できることが示された(Fig.1)。

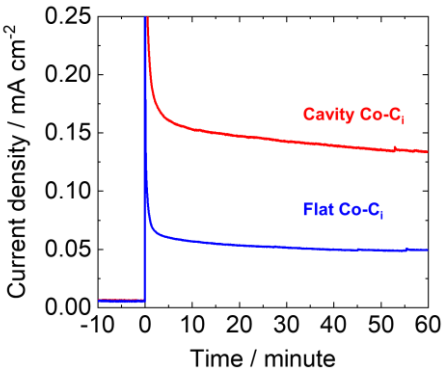

Fig.1 半球空洞型触媒の酸素発生電流

続いて、触媒の電子状態や局所構造を調べるため、触媒活性電位(1.7V)における半球空洞型 Co-C_i 触媒の Co-K 端 XAFS 測定を行った。その結果、調製した触媒に電極電位を印加すると、XAFS スペクトルの吸収端が高エネルギー側にシフトし、触媒内の Co が酸化されることが示された。また、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析を行うと、CoOOH の Co-O と Co-Co ピークと一致することが分かり、触媒内の Co は CoOOH 構造をとっていることが示唆された。以上のことから、半球空洞型 Co-C_i 触媒は CoOOH 構造を取っており、活性電位で生成された高酸化数 Co が活性サイトとして機能することで、優れた水分解触媒として働くことが明らかになった。

1) K. S. Joya et al., Adv. Energy Mater., 2014, 4, 1400252
2) K. Wang et al., Anal. sci., 2020, 36, 27-34

yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会