



水電解触媒の軟 X 線吸収分光解析 4

折笠 有基
立命館大学生命科学部

キーワード：アルカリ水電解, コバルト化合物, XAFS

1. 背景と研究目的

2050 年カーボンニュートラルへ向けて、水素エネルギーの活用は大きな期待が寄せられている。水素製造には再生可能エネルギーを用いた水電解が有望であり、電解触媒の性能向上が必須とされる。アルカリ型の水電解触媒として、遷移金属酸化物が用いられている。これまでに、ニッケル化合物の XAFS 測定を実施してきたが、実用的には異種金属を組み合わせた触媒試料が用いられることが多い。そこで本研究では、コバルト化合物の X 線吸収スペクトルを解析して、触媒材料の設計の基盤情報を取得することを試みた。酸化数が定まっているコバルト酸化物およびコバルト水酸化物の Co-L 吸収端の軟 X 線吸収分光スペクトルの形状の差異について議論するとともに、異種金属を含むスピネル構造酸化物についても比較を行った。

2. 実験内容

酸化コバルト Co_3O_4 、水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、酸化鉄コバルト CoFe_2O_4 は購入した粉末を用いた。酸化ニッケルコバルト NiCo_2O_4 は、既報の手順に従い[1]、実験室にてクエン酸を用いたゾルゲル法にて合成した。それぞれの粉末をあいちシンクロトロンセンターから貸与されたサンプルプレートにカーボン両面テープ上に塗りつけ、BL1N2 の測定室へ輸送した。Co-L 吸収端 X 線吸収スペクトルを高真空下にて、全電子収量法および部分蛍光収量法にて測定した。

3. 結果および考察

Co_3O_4 および $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末の Co-L3, L2 吸収端 X 線吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。780 eV 付近のピークが Co-L3 吸収端であり、795 eV 付近のピークが Co-L2 吸収端である。 Co_3O_4 のコバルト平均価数は +2.67 であり、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ は +2 である。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の吸収端は低エネルギー側に位置しており、価数と吸収端エネルギーが相関していることを示す。Fig. 2 は NiCo_2O_4 および CoFe_2O_4 の X 線吸収スペクトルを示す。ともにスピネル構造であるが、 NiCo_2O_4 では 3 価として存在し、 CoFe_2O_4 では 2 価として存在する。 NiCo_2O_4 では、高価数の Co_3O_4 のスペクトルに類似しているのに対し、 CoFe_2O_4 では $\text{Co}(\text{OH})_2$ のスペクトルによく類似している。以上より、Co-L3 吸収端では、価数を明確に反映したスペクトルが観測される。

[1] Y. Zhu, X. Ji, Z. Wu, W. Song, H. Hou, Z. Wu, X. He, Q. Chen, C. Banks, *J. Power Sources*, **267** 888-900 (2014).

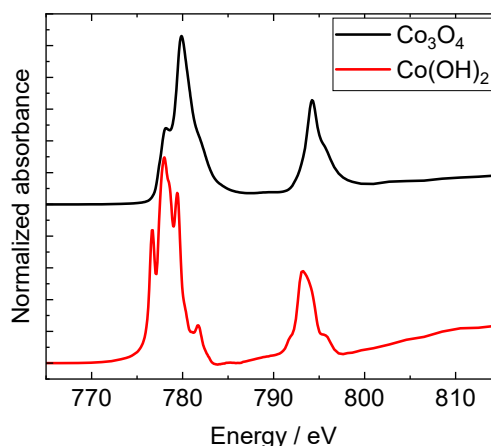


Fig. 1 Co_3O_4 および $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末の Co L-edge XAFS.

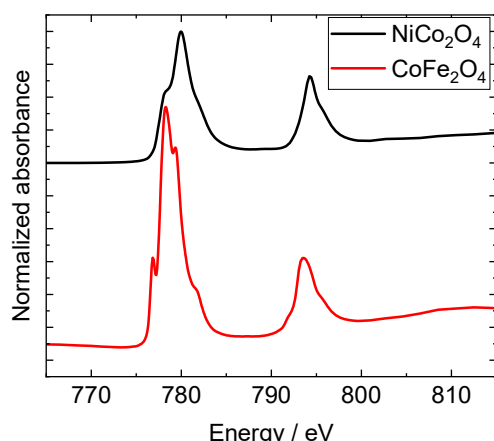


Fig. 2 NiCo_2O_4 および CoFe_2O_4 粉末の Co L-edge XAFS.