



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、ニッケル金属酸化物が用いられるが、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 O K-edge 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 O-K 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した。

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。オキシ水酸化コバルト CoOOH は、実験室にて合成した。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。O-K 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

CoOOH および CoFe_2O_4 、 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末の O-K 吸収端 X 線吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。化合物によって、ピークの形状およびエネルギーが大きく異なることがわかる。一般に 531 eV 付近のピークは遷移金属の 3d 軌道との混成に由来するピークである。 Co_3O_4 のでは 531 eV 付近にシャープなピークが観測されているが、コバルト 2 価である CoFe_2O_4 では、531 eV と 532 eV に割れたピークが確認できる。また、同じ 2 価である $\text{Co}(\text{OH})_2$ においては、531 eV 付近には、構造が確認できずに、532 eV 以降にはじめて明確なピークが出現する。3 価の CoOOH では、比較的ブロードなピークが 531 eV 付近に確認される。これは、二本のピークが比較的近いエネルギー位置にて、同強度にて存在するために、区別できていない可能性か、Co 3d との広い混成軌道を形成している可能性がある。以上の結果より、同価数の試料であっても、Co 3d-O 2p 軌道の混成が異なり、吸収端微細構造に違いが生じる。したがって、O-K 吸収端を用いることにより、指紋照合的に化合物の区別を判別することが可能である。

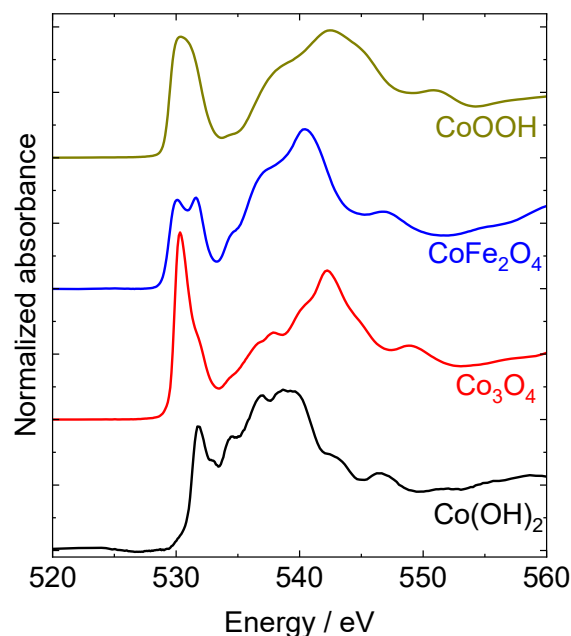


Fig. 1 CoOOH および CoFe_2O_4 、 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末の O K-edge XAFS (全電子収量法) .