

共同利用研究ハイライト

# 軟X線吸収分光法による酸素生成触媒のオペランド観測

吉田 真明 慶應義塾大学理工学部化学科 助教

## 1. はじめに

近年、家庭用燃料電池・エネファームや燃料電池車が登場するなど、水素を化学エネルギーとして使用する水素エネルギー社会の到来が現実的なものとなりつつある。現在の水素の製造方法は化石資源に依存しているが、将来的には太陽光、風力、水力などの再生可能エネルギーを利用して水から水素を製造することで、真の持続可能社会を構築できるものと期待されている。そのためには水を電気分解する水素生成と酸素生成の触媒が必要であり、高効率な水素生成触媒はすでに開発されていることから、水を効率的に酸化して酸素を生成する優れた酸素生成触媒の開発が強く求められている。

そんな中、最近リン酸やホウ酸緩衝溶液中で機能するリン酸コバルト (Co-Pi) およびホウ酸コバルト (Co-Bi) 触媒が開発され、安価な材料で効率的に水を酸化できる触媒として注目を集めている<sup>[1]</sup>。これらの触媒は、硬X線を

用いたCo-K端X線吸収微細構造(XAFS)法によって触媒反応中の解析が進められており、X線吸収端近傍構造(XANES)法によってCo<sup>3+</sup>からCo<sup>4+</sup>へ電子状態が変わることや、広域X線吸収微細構造(EXAFS)法によってCo周りに6個のOが配位したCoO<sub>6</sub>八面体構造の層状クラスターとして存在していることが分かっている<sup>[2]</sup>。しかしながら、硬X線XAFSではCo周りのOについての詳細な情報は得られず、Co-PiとCo-Bi触媒の活性の違いを分光学的に説明できていない。そこで本研究では、近年開発された軟X線オペランドXAFS法を利用することで、軽元素まで含めた詳細な触媒の構造を明らかにすることを考えるに至った。

## 2. UVSOR BL3Uでの実験

透過法による電気化学軟X線XAFS測定は分子科学研究所のUVSOR-IIIの軟X線アンジュレータービームラインBL3Uで行った。この測定法は同研究

ある<sup>[3]</sup>。筆者らは、金を蒸着したSiC膜に酸素生成触媒を電析したものを作用電極として用いることで、固液界面で機能する酸素生成触媒のO-K端オペランドXAFS測定を行えるのではないかと考え、実験に着手した<sup>[4]</sup>。

まず始めに、0.0 Vの電極電位においてCo-Bi触媒のO-K端XAFS測定を行うと、530.1 eVと531.1 eV付近に吸収ピークが観測され、酸素生成触媒のO-K端XAFS測定を問題なく行えることを確認した(図2)。このスペクトルはCoOOHのスペクトルと一致しており、Co-Biの局所構造はCo周りにOが6個配位したCoOOH構造であるということが分かった。続いて、電極電位を少しずつ上げてO-K端XAFS測定を行うと、0.55 V以上から低エネルギー側の529.1 eV付近に新たな吸収ピークが観測された。これは、Co 3dのt<sub>2g</sub>軌道が空いてO 2p軌道と混成したためだと考えられ、酸素生成反応が進行する高電位においてCoOOHの一部がCoO<sub>2</sub>に構造変化することが示唆された。さらに同様の実験をCo-Pi触媒についても行うと、CoO<sub>2</sub>由来の低エネルギー側の吸収ピークがCo-Biよりも顕著に観測され、Co-Piの方が多くのCoO<sub>2</sub>種を生成することが分かった。電気化学測定の結果からCo-Piの方がCo-Biよりも高い酸素生成活性を持ち、Co-K端EXAFS測定の結果からCo-Piの方が小さなCoO<sub>6</sub>クラスターを生成することが示されていることから、Co-Pi触媒の方が縁部分に多くのCoO<sub>2</sub>種を生成することで高い酸素生成活性を持つことが明らか

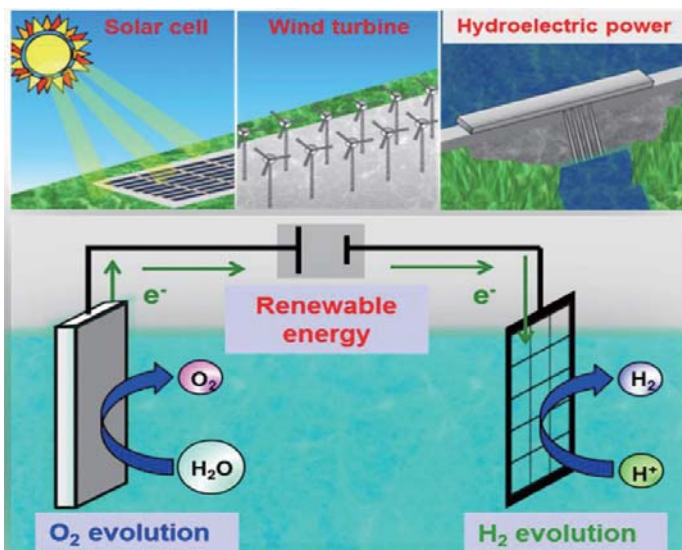


図1 再生可能エネルギーによる水素の製造。

所の小杉グループによって開発されたもので、100~150 nmのSiC(あるいはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)膜2枚に数百nmほどの溶液層を挟むことで軟X線が透過できるようにし、透過法による電気化学XAFS測定を可能にしたもので

かになった (図3)。

筆者らは最近、アミノ酸が遷移金属酸化物クラスターを集積化することを独自に見出しており、三次元的に機能する高活性な酸素生成触媒の開発に成功している。そのため今後は、軟X線オペラントXAFS法によって触媒内のアミノ酸の電子状態や結合状態を明らかにし、三次元的に反応場を持つ高活性な新規触媒の開発へとつなげていく予定である。

### 3. おわりに

本研究を進めていく上で、分子科学研究所の協力研究 (25-603, 26-206, 27-218) に採択され、大変お世話になりました。大学の若手教員は旅費の工面でも苦労する中で多くの支援をいただき、学生たちと共に実りある実験を行うことができました。大変感謝しております。学会発表や論文発表などを通して、これまでのご支援にお応えしていく所存でございます。

UVSORのBL3Uの実験にあたっては、分子科学研究所の小杉信博教授、長坂将成助教、湯澤勇人博士に多大な研究協力をいただきました。また、筆者が所属する慶應義塾大学の近藤寛教授と修士1年生の光富耀介君を始めとする学生の皆さんに多くのことでご協力いただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

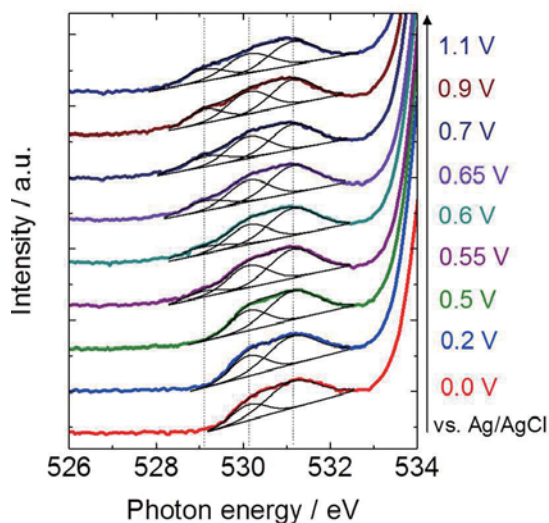


図2 Co-BiのO-K端XAFSスペクトル。

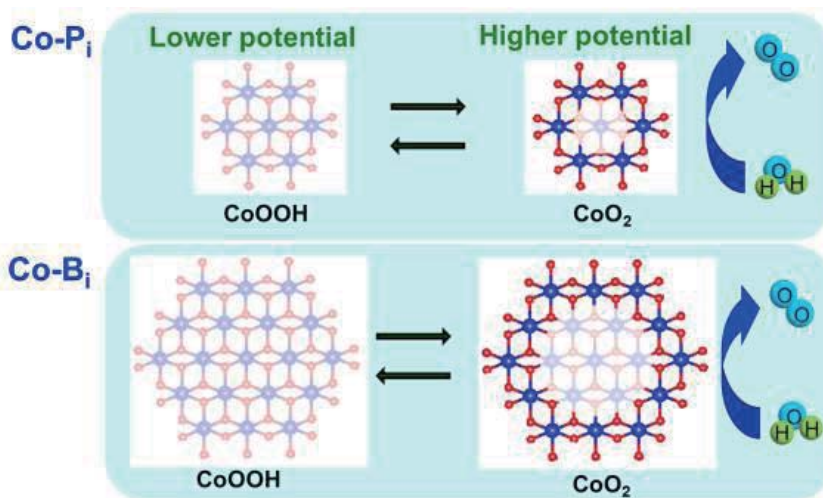


図3 Co-PiとCo-Biの酸素生成反応モデル。

### 参考文献

- [1] D. G. Nocera et al., *Science*, **321**, 1072 (2008); *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2615 (2009).
- [2] V. K. Yachandra et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13692 (2010).
- [3] M. Nagasaka et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 16343 (2013).
- [4] M. Yoshida et al., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 19279 (2015).



よしだ・まさあき

【略歴】

2005年3月東京工業大学理学部化学科卒業

2007年3月東京大学大学院工学系研究科修士課程修了

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)

2010年4月～現在慶應義塾大学理工学部化学科助教

2013年8月～現在北海道大学触媒化学研究センター 共同研究フェロー(兼任)

【近況】

様々なエネルギーのX線を用いて、「水分解触媒のオペラント観測」をテーマに研究を展開。