

## 時間分解 XAFS を用いた 助触媒金属酸化物へのキャリア注入可視化

### Carrier injection to cocatalyst by time-resolved XAFS

(<sup>1</sup>高エネ研・<sup>2</sup>東京工業大) ○金澤知器<sup>1</sup>・前田和彦<sup>2</sup>・春木理恵<sup>1</sup>・深谷亮<sup>1</sup>・  
足立伸一<sup>1</sup>・野澤俊介<sup>1</sup>

【緒言】 半導体光触媒による水分解反応は、助触媒と言われる金属や金属酸化物微粒子の担持により活性が向上する。この理由として、助触媒が表面での水分解反応場として働くほかに、照射により半導体内部で生成した正孔や電子を効率よくトラップし、再結合を抑制する効果があると考えられている。このうち後者の効果を解析する手法について、溶液系での測定が可能で、加えて元素選択的な化学状態分析が可能な、XAFS 測定が挙げられる。本研究では放射光を用いたポンププローブ型の時間分解 XAFS 測定を実施することで、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面に担持した Co(OH)<sub>2</sub> に関して、光吸収に伴う Co の電子状態変化をピコ秒の時間スケールで調べた。

【実験】 シアナミドの熱重合で得た g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面へ Co 量換算で 3wt% の Co 酸化物担持を行った。本試料 180 mg を 20 mL の水へ懸濁させて試料溶液を作成した。時間分解 XAFS 測定は PF-AR NW-14A にて行った。試料液に対して励起レーザー光(343 nm)、及び一定の遅延時間で X 線パルス照射し蛍光 X 線を X 線検出器で測定した。

【結果・考察】 図 1 に Co 種担持 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の Co K 吸収端 XANES スペクトル、及び基底状態とレーザー照射後 150 ps における XANES の差スペクトルを示した。基底状態の XANES スペクトルから、担持 Co 種は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に近い酸化物であることが示唆される。励起前後の差スペクトルを比較すると、7730 eV 付近で大きな減少がみられた。これは光励起によって g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 内に生成した正孔が担持 Co 種に注入されるところで Co が酸化され、Co K 吸収端がレッドシフトしたことに起因すると考えられる。また 1s-3d 遷移に対応する pre-edge 領域においても差スペクトルの増大が観測された。これは先述した正孔が担持 Co 種の 3d 軌道に入ることによって 1s-3d 遷移確率が上昇し、pre-edge の強度が増大したためだと思われる。

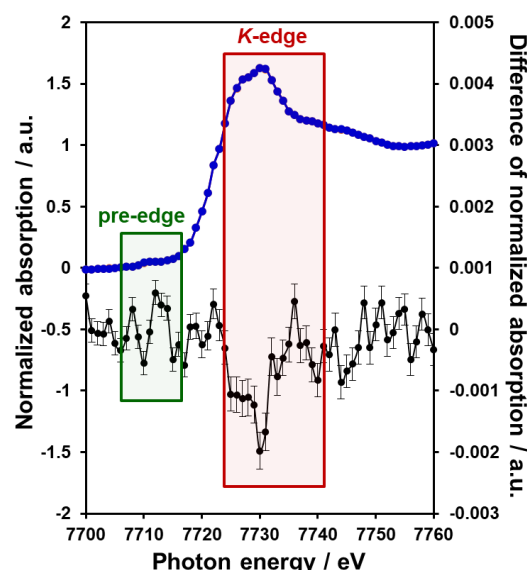


図 1. Co(OH)<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の基底状態 Co K-edge XANES スペクトル、及びレーザー照射後 150 ps と基底状態の差スペクトル

## XAFS を用いた担持 $\text{MnO}_x$ ナノクラスター触媒の活性構造 に関する研究

### XAFS Study on the active structure of the supported $\text{MnO}_x$ nanocluster

中村恭子, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾  
千葉大院工

現在まで、数多くの触媒が開発され、様々な種類の金属が触媒材料として利用されてきた。特に高機能な触媒材料として、多くの貴金属が利用されているが、資源枯渇への懸念やコスト面から卑金属への代替が望まれる。中でも Mn は、埋蔵量が豊富で安価であるだけでなく、多様な酸化状態を有することから、酸化還元反応に対する貴金属代替触媒材料として期待される。本研究では  $\text{MnO}_x$  をナノクラスター化することで、高活性な Mn 触媒の開発を目指した。

金属原子数百個で形成される直径数 nm のナノクラスターは、原子利用率の向上や配位不飽和サイトの増加による微粒子特有の性質発現が期待できる。加えて、ナノクラスターを担体へ固定化すると、粒子形状や化学種などのファクターが影響を受けるだけでなく、担体との協働的な触媒作用も期待できる。XAFS による構造解析を通して、触媒表面のナノ構造を明らかにするだけでなく、1-フェニルエタノール酸化反応に高活性なナノクラスターの触媒作用の起源解明を目指した。

アルミナを担体に用いた触媒(a)と比較して、シリカ担体を用いた触媒(b)の Mn 種がより微小化していることがわかった(Fig. 1)。一般的には活性種の粒子サイズが小さいほど表面露出量は増えるため、活性は(a)<(b)と期待される。しかし、興味深いことに Mn 種がより大きな粒径であったアルミナ担持触媒の方が 4 倍近く高い活性を示した。そこで、XANES 領域のフィッティング解析から Mn 化学種を求めたところ、シリカ担体上は低酸化状態の Mn 種が多く存在する一方、高活性を示したアルミナ担持触媒には 4 価の Mn 種が多く存在していることが分かった。これらの構造解析の結果から、ナノサイズ化された 4 価の Mn 種の存在が活性向上のキーファクターであるといえる。4 価の Mn は高い redox 能を持つことが知られており、その性質が酸化反応に有効に寄与したと考えられる。当日は更に、触媒の微細構造解析から反応メカニズムに関する詳細を報告したい。

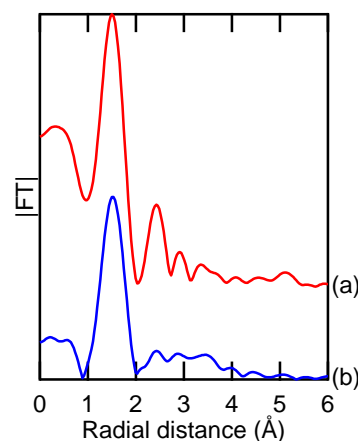


Fig. 1. FT of  $k^3$ -weighted Mn K-edge EXAFS for (a)  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ .

# アルカリ金属イオンを含む層状マンガン水分解触媒の オペランド XAFS 観測

## Operando XAFS Observations of Layered Manganese Catalyst including Alkali Metal Ions

○恒川舜、吉田真明  
山口大学大学院創成科学研究科

[背景] 近年、化石燃料に頼らない CO<sub>2</sub> フリーのエネルギー源として水素が注目され、再生可能エネルギーを利用した水電解による水素製造プロセスが提唱されている。そのため、高活性で安定な水分解触媒の開発が求められ、中でもカリウムを含んだ酸化マンガン(K:MnO<sub>x</sub>)が有用な酸素生成触媒として機能することが報告されている(M. Huynh et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 6002.)。当研究室でも、類似の触媒材料をオペランド Mn-K 端および K-K 端 XAFS で分析し、3 価のマンガンが反応活性に寄与していることを明らかにしてきた(S. Tsunekawa et al., *J. Phys. Chem. C.*, 2020, 124, 43, 23611.)。そこで本研究では、カリウムを別のアルカリ金属イオンに変えた Mn 酸化物触媒(M:MnO<sub>x</sub> :M=Na,K,Cs)を調製し、触媒活性への影響を調べた。さらに、オペランド XAFS 法を用いて水分解中の触媒内の Mn と陽イオンを観測し、触媒の機能解明を目的に実験を行った。

[実験方法] Mn 酸化物触媒(M:MnO<sub>x</sub> :M=Na,K,Cs)は、既報に従って電析法によって調製した。その後 PF-BL9A にてオペランド Mn-K 端および Cs-L<sub>III</sub> 端 XAFS、SPring-8 BL01B1 においてオペランド Cs-K 端 XAFS、UVSOR BL3U においてオペランド O-K 端 XAFS 測定を行った。

[結果と考察] まずはじめに、電気化学活性試験を行い、Cs:MnO<sub>x</sub> が優れた触媒活性を示すことが分かった。次に、各触媒の Mn-K 端 XAFS 測定を行った。XANES 解析から Cs:MnO<sub>x</sub> の吸収端は Na:MnO<sub>x</sub> と K:MnO<sub>x</sub> に比べて低エネルギー側に観測され、Cs:MnO<sub>x</sub> は Mn<sup>3+</sup> をやや多く含むことが示唆された。さらに EXAFS 解析から各触媒は δ-MnO<sub>2</sub> 構造を有することが分かった(図 1)。発表では、O-K 端 XAFS、Cs-L<sub>III</sub> 端 XAFS、Cs-K 端 XAFS 測定など様々な分光法、測定機器で調べた結果から陽イオンと触媒活性との相関について詳細に議論を行う予定である。

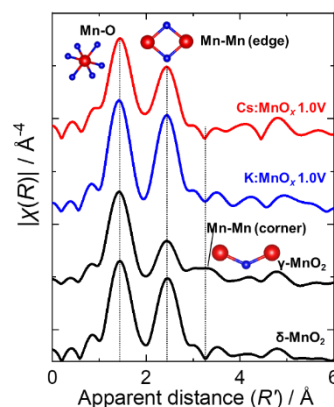


図 1. 触媒の Mn-K 端 EXAFS 解析

## 軟 X 線発光分光による Sn-βゼオライトの O 2p 部分電子構造 O 2p partial electronic structure of Sn-β zeolite by soft x-ray emission spectroscopy

細川伸也<sup>1</sup>、手塚泰久<sup>2</sup>、Anand Chokkalingam<sup>3</sup>、脇原徹<sup>3</sup>

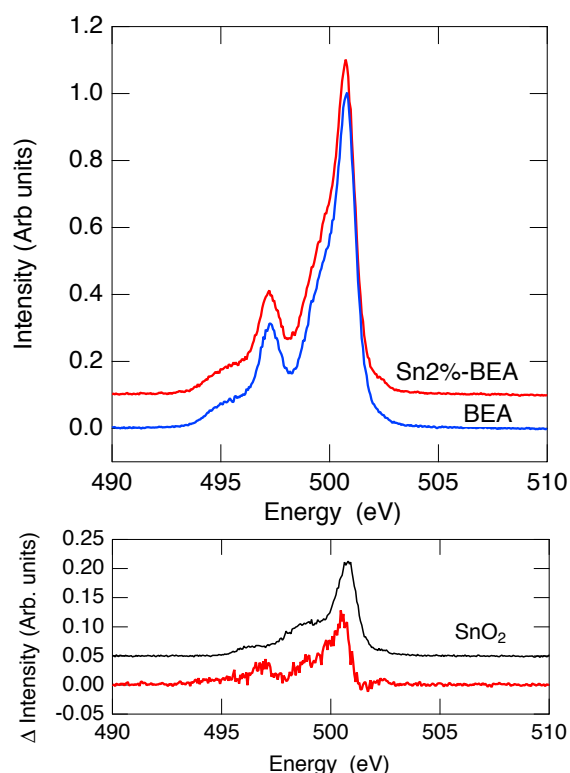
<sup>1</sup>熊本大、<sup>2</sup>弘前大、<sup>3</sup>東京大

ゼオライトは主として Si や Al の酸化物からできており、結晶性の無機多孔質物質の総称である。結晶中には縦横に nm 程度の直径の空洞がはりめぐらされている。その応用は、古典的な分子ふるいや吸着剤、あるいは最近では高耐久性排ガス処理、石油化学触媒や抗菌剤など多岐にわたる。Sn を含むβゼオライト[1]は CO<sub>2</sub> を吸着することが知られ、地球温暖化の解決に寄与できる可能性がある。しかしながら、Sn は数%程度しか Si と置換しないため、その構造や電子状態を測定することにより、より高濃度の Sn を含むゼオライトの作成をサポートすることが望まれる。

本研究では、絶縁性が高いゼオライトの電子構造を観測するため、試料の帯電が測定に影響しない軟 X 線発光分光測定を行い、O 2p 部分電子構造を求めた。試料は純粋な SiO<sub>2</sub> のβゼオライト(BEA)と 2%の Sn を含むものを、水熱合成法により作製した。発光分光測定は、PF-KEK の BL13A にスペクトロメータを設置して行った。エネルギー分解能はおよそ 0.2 eV に設定した。上図は、入射光エネルギー 550 eV での発光スペクトルを、500.5 eV 付近にあるピーク強度で規格化したものを示す。500.5 eV 付近にある主ピークは主として O 2p 孤立電子対、それより低エネルギーにある 3 つの構造は結合軌道によると考えられるが、その結果は結晶あるいはガラス SiO<sub>2</sub> の結果[2]と酷似している。下図の赤線は Sn の添加による発光スペクトルの差を求めたものである。この結合軌道の部分は、Sn が 6 配位構造を持つ SnO<sub>2</sub> の結果(黒線)とは異なり、Si と置換した 4 配位構造によく似ており、Sn は Si と置換した 4 配位構造を持つことが、実験的に示された。発表では、実験結果をより詳しく報告する。

[1] P. Fejes et al., Appl. Catal. 145, 155 (1996).

[2] S. Hosokawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 84, 024605 (2015).



# 菱マンガン鉱水電解触媒の開発と XAFS による機能解明 Development of Rhodochrosite Mineral catalyst and the Function Elucidation by XAFS

坂井ありす<sup>1</sup>、吉田真明<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 山口大学工学部応用化学科、<sup>2</sup> 山口大学ブルーエネルギーセンター(BEST)

持続可能な社会の実現を目指して、再生可能エネルギーを利用した水電解による水素製造プロセスが注目されている。しかし水電解では酸素生成側に大きな過電圧を必要とするため、高効率かつ安定な酸素生成触媒の研究が行われてきた。中でも近年、酸化マンガンが優れた酸素生成触媒として機能することが報告され、多くの研究グループによって開発が進められている<sup>1,2</sup>。そこで本研究では、全く新しい触媒開発法として、菱マンガン鉱( $\text{MnCO}_3$ )を利用した天然鉱物触媒の開発を行った。さらに、開発した触媒を X 線吸収微細構造(XAFS)法により分析し、電子状態や局所構造から触媒機能を解明することを目的に実験を行った。

最初に、ハンマーやメノウ乳鉢を使って  $\text{MnCO}_3$  鉱物を細かく砕いた。次に、砕いた粉末とジルコニアボール、アセトンンジルコニアポットに入れ、200 rpm の回転数で湿式ボールミル処理を行った。続いて、SEM によって粉末粒子を観察したところ、おおよそ数百 nm の均一な粒子となっていることを確認した。また、ボールミル粉碎後の鉱物を ITO 基板に塗布した電極触媒を作製し、電気化学測定による触媒活性試験を行ったところ、活性を示すことを確認した。さらにボールミル粉碎後の鉱物について、透過法・He 転換電子収量法による Mn-K 端 XAFS 測定を行った。透過法と電子収量法の測定結果を比較すると、ピーク強度やデバイワラー因子に差があることから、鉱物粉末の表面は内部と比べて構造に歪みを持つことが示唆された。したがって、ボールミル処理で生じた表面の構造歪みが触媒活性に寄与していると推測した。発表では、XAFS 測定で判明した触媒表面の構造歪みと触媒活性の詳しい相関について議論する予定である。

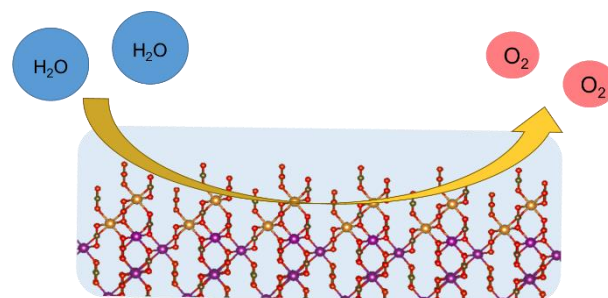


Fig1.  $\text{MnCO}_3$  鉱による触媒活性向上

[1] A. Ramirez *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 2014, 118, 26

[2] Y. Meng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 32

# スピネル型 $MCo_2O_4$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Zn)電極触媒の酸素生成反応活性と in situ XAS による構造評価

## In situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of Spinel $MCo_2O_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni and Zn) Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction

小手川福笑<sup>1</sup>、原田雅史<sup>2</sup>

1 奈良女子大院、2 奈良女子大生活環境

【緒言】 2 種類の金属を組み合わせた複合型スピネルナノ粒子は化学式  $AB_2O_4$  で表され<sup>1)</sup>、酸素生成反応(OER)の電極触媒として広く注目されている。本研究では、HRTEM, XRD, XPS を用いた  $MCo_2O_4$  ナノ粒子触媒の構造解析と、CV, LSV 測定等を用いた OER 触媒活性の評価を行った。また、in-situ XAS 測定を用いて OER 反応前後の 2 種類の陽イオンの分布(反転度)ならびに触媒活性サイトについても検討した。

【実験】 スピネル構造の  $Co_3O_4$  ナノ粒子の  $Co^{2+}$  イオンを他金属で置換した  $MCo_2O_4$  (M = Mn, Fe, Ni, Zn) ナノ粒子をマイクロ波急速加熱で合成し、精製後に  $300^\circ C$  焼成して粉末触媒を得た。CV, LSV 測定等を用いた OER 活性評価と in-situ XAS 測定を用いた構造解析を行った。

【結果と考察】 LSV 測定結果(Fig. 1)から、OER 活性は  $ZnCo_2O_4$  で最も高く、 $MnCo_2O_4$  が低かった。XPS 測定より  $ZnCo_2O_4$  ナノ粒子表面では 2 価の Zn 原子と、2 価と 3 価の Co 原子が存在したが、その他では 2 価と 3 価の M と Co 原子が混在していた。また、FT スペクトルのピーク位置から、 $ZnCo_2O_4$  は正スピネル構造をとり、反応前後でピーク強度は変動しないこと(Fig. 2(a))、 $MnCo_2O_4$  の XANES スペクトルから、OER 反応前後で Mn 原子の価数に変化することが分かった(Fig. 2(b))。以上から、 $ZnCo_2O_4$  では四面体サイトで  $Zn^{2+}$  が安定化され八面体サイトで  $Co^{3+}$  ( $Co-OOH$ ) の形成によって高活性となり、一方  $MnCo_2O_4$  では OER 前後で Mn 原子の価数が  $Mn^{2+}$  に変化して不活性になったと考えられる。

Ref. 1) Q. Zhao et al., *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10121.

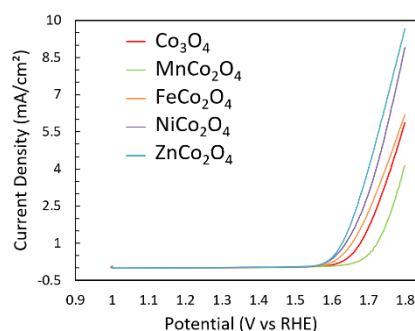


Fig. 1  $MCo_2O_4$  触媒の LSV 曲線

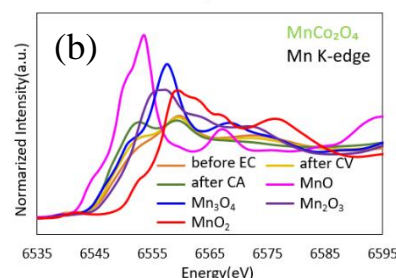
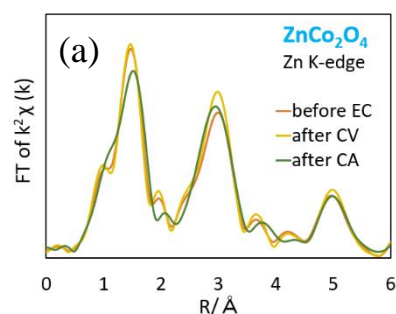


Fig. 2 電気化学測定前後での  
(a)  $ZnCo_2O_4$  の Zn-K 吸収端の FT 図  
(b)  $MnCo_2O_4$  と標準試料(Mn 酸化物)の  
Mn-K 吸収端の XANES 図