

臨場 X 光分析技術解析多金屬結構氧化物催化劑 於產氧反應之行為

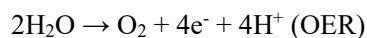
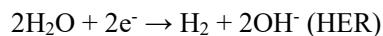
臺灣大學化學系暨研究所 許家碩 陳浩銘

背景

幾世紀以來，石化燃料已成為人類生活的主要能量來源，隨著近代文明的發展，更是加深了人們對於石化燃料的依賴性；然而石化燃料之使用存在兩個問題，第一是其並非取之不竭的，依據人們現在的使用速率，地球上的石化燃料被消耗殆盡是必然的[1]，第二為其燃燒後主要產物為二氧化碳，為增加溫室效應的主因[2]。因此，尋找替代能源便是現在的當務之急，雖然現今有許多能源持續被發展中，然而追根究柢地球上能量的源頭皆是太陽，若能直接使用太陽能將是很好的解決方案，太陽能電池的發展即為一例，然而近年來太陽能電池均處於無法更大幅的提升轉換效率或穩定性的瓶頸，所以在解決這難題的同時，人們同時去思考其它解決方案，然而實際上在自然界中一直存在可有效利用太陽能的方法—光合作用，光合作用是吸收太陽光後將水與二氣化碳轉換成葡萄糖及氧氣，沿用這個想法，若能夠吸收太陽光後產生可供人類使用的再生能源，將是一個解決能源問題的途徑，在綜合這些想法下，光水解反應(solar water splitting)因而產生[3-5]。

光水解反應是利用半導體材料吸收陽光後進而分解水產生氫氣及氧氣，可藉由複製此自然界中能量轉換之光電化學過程，作為日後發展太陽能轉換系統之基礎技術，氫氣於綠色能源研究發展中扮演著關鍵之角色，因它是一個完全無汙染之潔淨能源；然而在工業中，目前氫氣主要製造方式為化石燃料之蒸氣重組(Steam reforming)，整個過程是消耗石化燃料，因此產生大量二氣化碳，故工業上製氫轉換效率不佳，也同時增加汙染，並非為良好之氫氣來源，因此發展高效率之太陽能光分解水如果能成功廣泛利用，不僅可提供潔淨之燃料，更無任何石化燃料

之消耗。因此，有效率之氣體分離設備（分離氫氣與氧氣）、高效率且穩定性高與低成本之材料為目前發展之重點方向。其中光水解反應可分為兩個部分，分別為陽極的產氧反應(Oxygen Evolution Reaction)，以及陰極的產氫反應(Hydrogen Evolution Reaction)[6]，其半反應如下所示：



可從半反應式中發現產氧反應牽涉到更多的電子轉移[7]，因此在動力學上，產氧反應是為較難進行的反應，需要更多過電位促使反應的發生，為了有效降低過電位，通常用金屬氧化物作為催化劑，在此類催化劑中，以氧化鋅以及氧化釤(RuO_2 及 IrO_2)有最低的過電位[8]，然而這兩個金屬是貴重金属且在鹼性條件下的穩定性不佳，近年來多為發展第一列過渡金屬氧化物作為產氧反應之催化劑，因其在地殼的含量較高，而能有效的降低成本[9-10]。

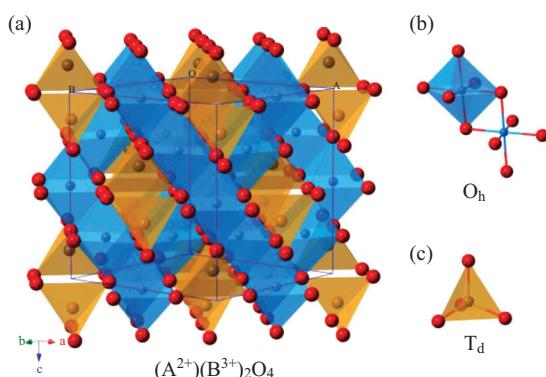
而在第一列過渡金屬氧化物中，以尖晶石結構最為廣泛的應用於產氧反應上，因其具有較高的導電性以及其在鹼性條件下的穩定性。但尖晶石結構本身為一複雜的結構，尖晶石結構主要構型為 AB_2O_4 [11]，其中 A 為二價金屬而 B 為三價金屬，而金屬的種類可能為 $2\text{A} \cdot 3\text{A}$ 或者是第一列過渡金屬。而在此結構中同時存在八面體中心(O_h site)及四面體中心(T_d site)，如圖一所示，而在結構中的二價金屬及三價金屬的位置主要由晶格場決定，因此在尖晶石結構中仍存在著正尖晶石結構($\text{A}^{2+}\text{T}_d(\text{B}^{3+}\text{O}_h)_2\text{O}_4$ 以及反尖晶石結構($\text{A}^{2+}\text{O}_h(\text{B}^{3+}\text{T}_d)(\text{B}^{3+}\text{O}_h)\text{O}_4$)。而由於尖晶石結構較複雜，同時存在不同幾何位置與相異價態，所以尖晶石結構應用於產氧反應的

機制是十分複雜的，以及在活性的決定因素上而言亦是待釐清的，所以現在許多研究致力於尖晶石結構的活性探討。

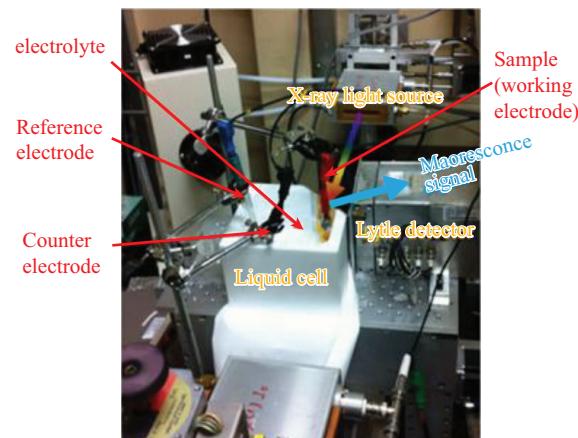
為了研究催化劑對於產氧反應活性的影響，以 X 光為主之應用技術包括 X 光吸收光譜(X-ray absorption spectra)以及 X 光繞射光譜(X-ray diffraction)作為分析工具，並設計臨場電化學反應之架設，藉以在反應發生的過程中偵測催化劑的變化行為。而在臨場 X 光吸收光譜整體架設為在一特製鐵氟龍反應槽中，如圖二所示，將其製作一開口作為觀測區域，並以鐵氟龍膠帶防止電解液溢出，催化劑與電解液之接觸面作為 X 光入射光位置，並在與入射光 90 度夾角的位置量測螢光訊號，並在工作電極後方以三電極系統作為電化學的測定，以催化劑分散於導電玻璃上作為工作電極，並以白金為對電極、甘汞電極作為參考電極。而在臨場 X 光繞射光譜架設上也以一個類似的鐵氟龍槽，如圖三所示，而差異為偵

測器的位置，在繞射光譜中為收集反射式的繞射訊號，除此之外，在整個產氧反應的過程中，在水的吸脫附主要是在表面進行，因此在收集數據的同時必須將表面訊號貢獻最大化，故須控制好入射 X 光之角度使其得以獲取表面訊號為主，而判別入射角度的方式則利用樣品訊號之半高寬以及導電玻璃之訊號做判斷，若入射角過大，便會有極強的導電玻璃訊號，此時半高寬雖小但導電玻璃訊號會高於樣品訊號而難以觀測，而必須調整至半高寬稍寬為代表是以極小入射角且僅利用低掠角的方式入射，將可最佳化所測得的表面性質，而此架設在台灣國家同步輻射中心光束線 17C 以及 01C 進行。

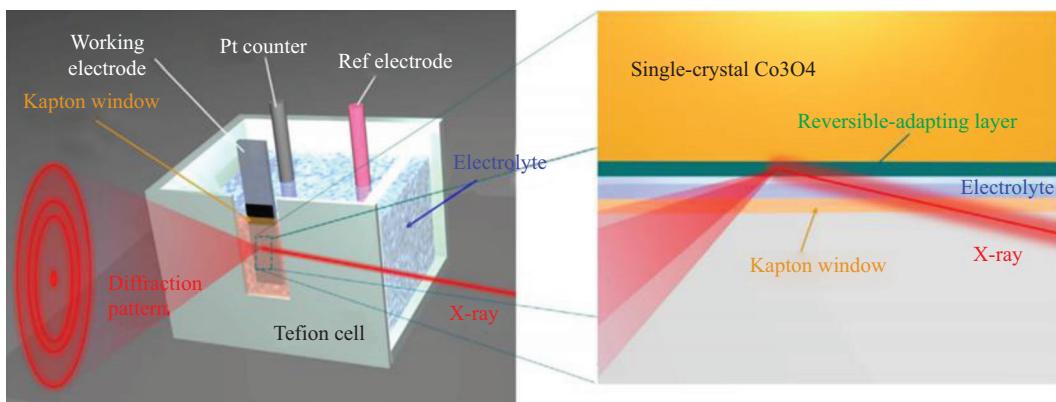
首先以單晶 Co_3O_4 奈米立方體作為研究主題，在早先的研究中已經預期 Co_3O_4 於進行產氧反應的過程中，會有-OOH 的生成[12-13, 15]，但在形成的時間點上尚未清楚瞭解，且證據亦不夠



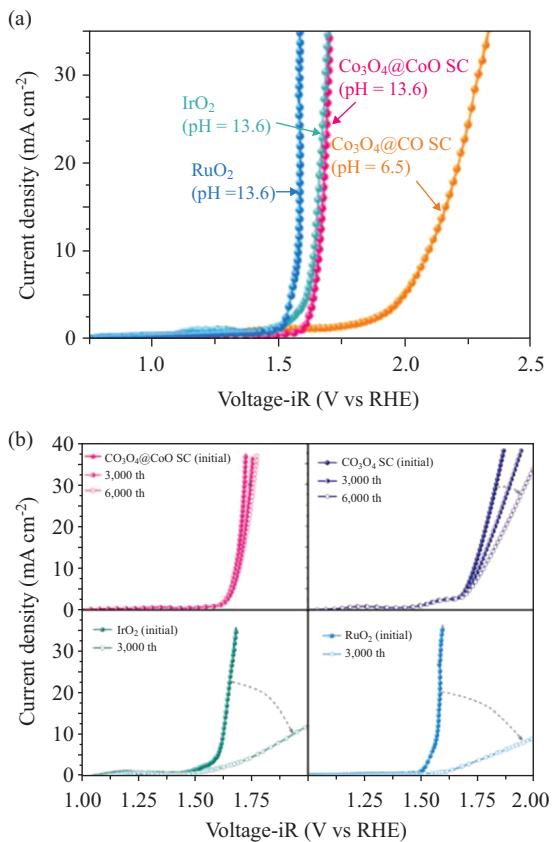
圖一 尖晶石結構之結構圖



圖二 臨場 X 光吸收光譜架設圖

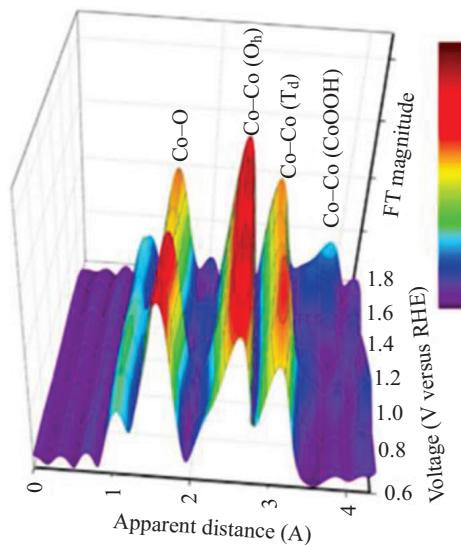


圖三 臨場 X 光繞射實驗示意圖



圖四 (a)線性伏安法測定 Co₃O₄@CoO 在鹼性條件 0.5 M KOH; pH = 13.6)以及中性條件 (0.5 M Na₂SO₄; pH = 6.5)中，並與在鹼性條件下之 RuO₂、IrO₂ 及 Co₃O₄ 比較 (b)四種樣品之多次線性伏安法之結果

明確，而為了增加觀察表面行爲的可能性，試著發展在合成 Co₃O₄ 後在將其表面還原為 CoO (Co₃O₄@CoO)[14]，並以線性伏安法進行產氧反應之活性測定，如圖四所示，在電化學的活性表現上可發現樣品 Co₃O₄@CoO 其表現活性和氧化鋅及氧化釤接近，且在多次的線性伏安法中可發現樣品 Co₃O₄@CoO 表現出較高於其它催化劑的穩定性，且同時此催化劑亦可於中性環境下進行。而在臨場吸收光譜的結果中，亦可以發現在施與較低電壓的情況下，其 X 光吸收光譜之延伸區精細結構(extended X-ray absorption fine structure; EXAFS)表現出之特徵峰都極為相似，如圖五所示，第一配位層約於 1.5 Å 而第二及第三配位層分別為 2.5 及 3.1 Å，而第一配位層為 Co-O 之散射途徑，而二及第三層皆為 Co-Co 之散射途徑，而在尖晶石結構中金屬至金屬的散射

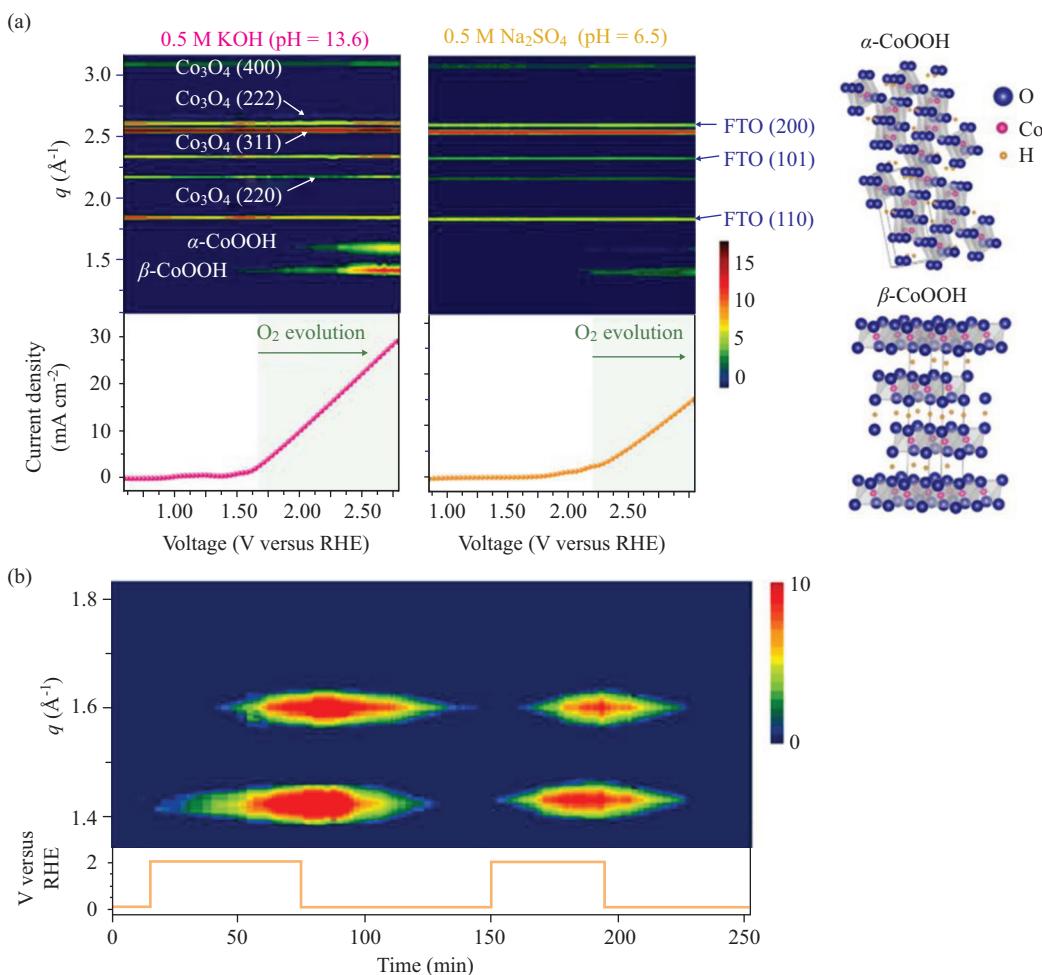


圖五 鹼性條件下之 Co₃O₄@CoO 臨場 EXAFS 圖

途徑有兩種，分別是八面體中心至四面體中心及八面體中心至八面體中心，八面體中心至八面體中心之散射途徑較近，約為 2.5 Å，而八面體中心至四面體中心之距離約為 3.1 Å。而當持續施加電壓至大於 1.7 V vs RHE (Reversible Hydrogen Electrode，標準還原氫電極)，會在 3.5 Å 的位置上發現一個新的特徵峰出現，而此一特徵峰應為 CoOOH 之 Co-O 之散射途徑，因此可以知道 CoOOH 是在開始進行產氧反應後才會生成。

而在臨場低掠角 X 光繞射光譜中，如圖六(a)所示，在未產氧氣時，可看到主要訊號均為尖晶石結構之特徵峰，並沒有 CoO 之特徵峰存在，然而在施與外加電壓後，隨著產氧反應的進行，在小角度的位置($Q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$)[16]可以發現 β -CoOOH 的生成，而如果再持續施以電壓，便可以觀察到 α -CoOOH 亦會生成。而此結果可作為直接證據，證實在產氧反應的過程中 MOOH 的生成，而與 X 光吸收光譜的結果作結合，便可得知其表面 CoO 層會轉換為一活性層 CoOOH，而在更進一步的測試，利用一個長時間施與氧化及還原電位的過程 (+2V 及 +0.1V) 可發現其活性層之特徵峰會在施與低電壓時消失，且當再次施與高電壓時此一活性層又會再次生成，因此可得知在表面形成一層緩衝層，能有效幫助活性層的生成並增加催化劑的安定性。

而在樣品 Co₃O₄@CoO 的研究中，並未深入

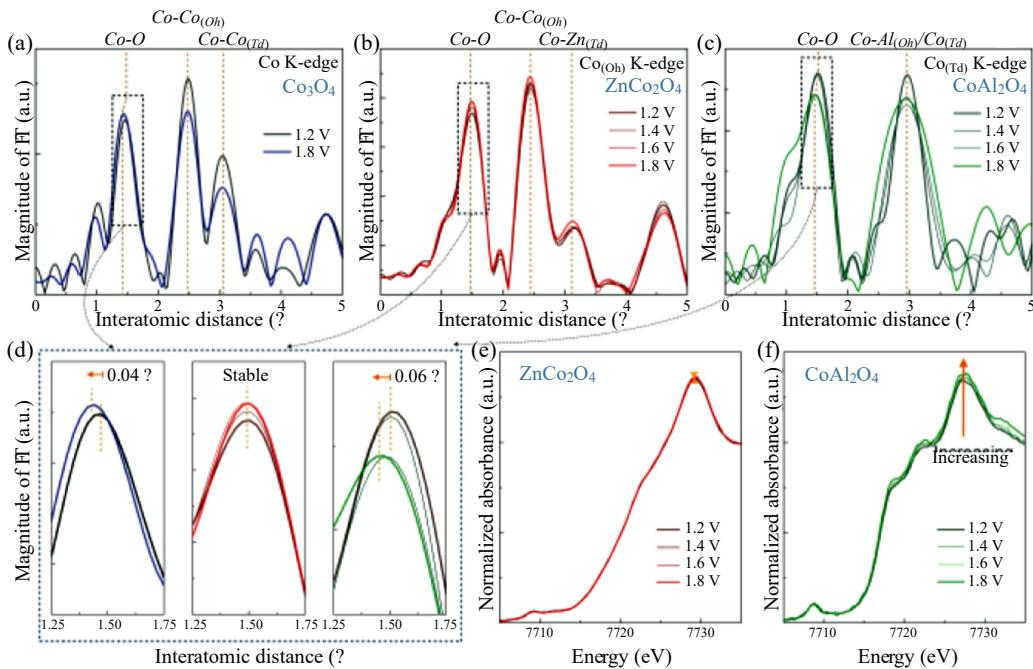


圖六 (a) Co_3O_4 @ CoO 之臨場 X 光繞射實驗結果(b)電壓轉換之臨場 X 光繞射結果

去討論關於尖晶石結構中對於產氧反應之行為。為達到此目的，後續研究進一步以兩種對產氧不具活性之金屬，Zn 以及 Al 取代進入 Co_3O_4 的結構中[17]，此二金屬均為已知對產氧反應不具催化活性，且此二金屬分別為二價及三價，因此可針對尖晶石結構中的不同價數作探討，而在分別對 Co_3O_4 、 ZnCo_2O_4 以及 CoAl_2O_4 的 Co edge 吸收光譜進行分析，其結果如圖七所示，由此結果中可看出三者皆以正尖晶石結構存在， ZnCo_2O_4 之 Co 的 EXAFS 光譜中有三個配位層，分別為 Co-O、Co-Co、Co-Zn 代表 Co 位於八面體中心， CoAl_2O_4 之 Co 的 EXAFS 光譜中則有兩個配位層，分別為 Co-O、Co-Al，則代表 Co 在此結構中處在四面體中心；而在臨場 X 光吸收光譜顯示這三個樣品中只有 ZnCo_2O_4 在施與電壓時沒有明顯的變化，而其它二樣品在過程中 Co-O 的配位層之距離均有隨著電壓的上升而變小，由此

可知在尖晶石結構中是以二價金屬為活性中心，而三價金屬並無顯著貢獻。而 ZnCo_2O_4 因其二價金屬為沒有活性的 Zn，因此在 EXAFS 中沒有明顯的變化。

總結而言，利用多種不同的系統設計，並配合臨場 X 光應用技術可用來瞭解多金屬結構催化劑在產氧反應過程中的行為。首先，於 Co_3O_4 上 CoO 的修飾能有效減少其相轉換的難易度，並提高催化劑的安定性，而從 Co_3O_4 取代不同金屬的研究中則可證實在尖晶石結構中並非所有金屬皆有活性貢獻，並能有效的利用吸收光譜鑑定活性中心，而更進一步的對不同金屬的價態作分析則能得知在此結構中僅有二價金屬有活性貢獻，而在臨場 X 光應用技術上而言，不會僅限於產氧反應，在不同的系統中也會是有效分析催化劑行為的工具。



圖七 (a) Co_3O_4 之 EXAFS 圖(b) ZnCo_2O_4 之臨場 EXAFS 圖(c) CoAl_2O_4 之臨場 EXAFS 圖(d) Co_3O_4 、
 ZnCo_2O_4 、 CoAl_2O_4 之配位層變化圖(e) ZnCo_2O_4 之臨場 XANES 圖(f) CoAl_2O_4 之臨場 XANES 圖

參考文獻

- [1] H. H. Rogner, Annu. Rev. Energy Environ., 22, 217(1997).
- [2] G. D. Bert, A. G.-M. Miquel and P. L. Steve, Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol., 48, 609(1997).
- [3] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry and W. B. Ingler, Science, 297, 2243 (2002).
- [4] A. Kudo and Y. Miseki, Chem. Soc. Rev., 38, 253(2009).
- [5] A. J. Bard and M. A. Fox, Acc. Chem. Res., 28, 141(1995).
- [6] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, Lewis and N. S., Chem. Rev., 110, 6446(2010).
- [7] N. T. Suen, S. F. Hung,; Q. Quan, N. Zhang, Y. J. Xu and H. M. Chen, Chem. Soc. Rev., 46, 337 (2017).
- [8] Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry and Y. Shao-Horn, J. Phys. Chem. Lett., 3, 399 (2012).
- [9] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters and T. F. Jaramillo, J. Am. Chem. Soc., 135, 16977 (2013).
- [10] J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough and Y. Shao-Horn, Science, 334, 1383(2011).
- [11] K. E. Sickafus, J. M. Wills and N. W. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 82, 3279(1999).
- [12] M. Zhang, M. de Respinis and H. Frei, Nat. Chem., 6, 362(2014).
- [13] I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov and J. Rossmeisl, Chem. Cat. Chem., 3, 1159(2011).
- [14] C.-W. Tung, Y.-Y. Hsu, Y.-P. Shen, Y. Zheng, T.-S. Chan, H.-S. Sheu, Y.-C. Cheng and H. M. Chen, Nat. Comm., 6, 8106(2015).
- [15] L. Trotochaud, J. K. Ranney, K. N. Williams and S. W. Boettcher, J. Am. Chem. Soc., 134, 17253(2012).
- [16] M. Butel, L. Gautier and C. Delmas, Solid State Ionics, 122, 271(1999).
- [17] H.-Y. Wang, S.-F. Hung, H.-Y. Chen, T.-S. Chan, H. M. Chen and B. Liu, J. Am. Chem. Soc., 138, 36(2016).