

## 炭酸コバルト酸素生成触媒のオペランド測定 Operando Observation of Cobalt-Carbonate Oxygen Evolution Catalyst

樋上智貴<sup>1</sup>, 黒須洋克<sup>1</sup>, 大西翔<sup>1</sup>, 酒巻真粧子<sup>2</sup>, 雨宮健太<sup>2</sup>, 近藤寛<sup>1</sup>, 酒多喜久<sup>3</sup>, 吉田真明<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>慶應義塾大学理工学部化学科, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

<sup>2</sup>物質構造科学研究所, 放射光科学研究施設 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

<sup>3</sup>山口大学工学部応用化学科, 〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1

Tomoki HIUE<sup>1</sup> and Hirokatsu KUROSU<sup>1</sup>, Sho ONISHI<sup>1</sup>, Masako SAKAMAKI<sup>2</sup>,  
Kenta AMEMIYA<sup>2</sup>, Hiroshi KONDOH<sup>1</sup>, Yoshihisa SAKATA<sup>3</sup>, Masaaki YOSHIDA<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku, Yokohama, 223-8522, Japan

<sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science, Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

<sup>3</sup>Department of Applied Chemistry, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube, 755-8611, Japan

### 1 はじめに

再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造は持続可能な水素社会を構築するものと期待されている。しかし、水電解には理想よりも高い電圧が必要となるため、高効率な触媒の開発が求められている。そのような中で炭酸コバルト(Co-C<sub>i</sub>)が開発された[1]。この触媒は小さい過電圧で水分解反応が進行し、安定的に機能するため注目されている。そこで本研究では、電気化学 X 線吸収微細構造(XAFS)法を用いて触媒の化学状態と活性との相関を明らかにすることを目的として測定を行った。

### 2 実験

Co-K 及び O-K 吸収端の XAFS 測定を高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL9A、BL7A/16A にてそれぞれ行った。作用極を Au、対極を Pt、参照極を Ag/AgCl とした電気化学テフロンセルを用い、作用極上に Co-C<sub>i</sub> 触媒を電析することでオペランド Co-K 及び O-K 端 XAFS 測定を行った。

### 3 結果および考察

まず、BL9A において Co-K 端 XAFS 測定を行うと、Co-C<sub>i</sub> 内の Co は数 nm の CoOOH クラスター構造を形成していることが分かった。続いて、pH を変えた電解質溶液を用いて Co-C<sub>i</sub> を電析し、電位と吸収端の相関を調べた(Fig.1)。電位と吸収端の関係はどの pH においても殆ど等しいことから、pH を変化させても電位に対する Co の価数は変わらないことが示唆された。

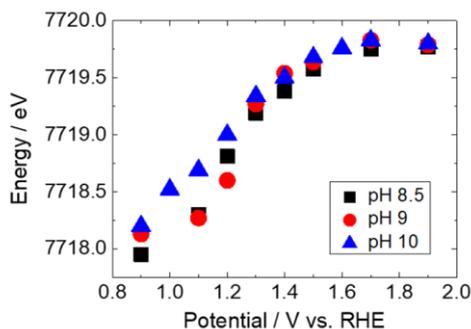


Fig 1. 各 pH における電位と吸収端の関係

次に、BL16A において O-K 端 XAFS 測定を行った(Fig. 2)。水分解反応が起きない 0.9 V vs. RHE の電位では、530.2 eV にピークが見られ、リファレンス試料より CoOOH に由来することが示唆された。一方水分解反応が起きる 1.7 V vs. RHE の電位では 529.2 eV 付近のピークが成長した。このピークは、Co-C<sub>i</sub> が酸化されたことにより生じた CoO<sub>2</sub> による吸収であると考えられる。以上から、酸素生成触媒の活性種である CoO<sub>2</sub> を観測することに成功した。

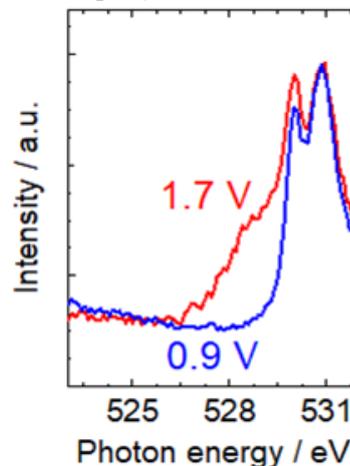


Fig 2. Co-C<sub>i</sub> の in-situ O-K 端スペクトル

### 4 まとめ

硬 X 線を用いた XAFS 測定を行った結果、Co-C<sub>i</sub> は数 nm の CoOOH クラスター構造を形成していることを明らかにした。また、電位と価数の関係はどの pH においてもおおよそ等しいことが分かった。さらに、軟 X 線を用いた XAFS 測定を行った結果、水分解反応中には活性種である CoO<sub>2</sub> 構造が形成されていることが示唆された。

### 参考文献

[1] K. s. Joya et al., Adv. Energy Mater., 2014, 4, 1400252.

\* yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp