

# 半球空洞型コバルト水分解触媒の開発とオペランド XAFS 観測

## Development of the hemispherical-cavity-type cobalt electrocatalysts for water splitting and its operando XAFS

荒木優作<sup>1</sup>, 吉田真明<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>山口大学大学院創成科学研究科

〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1

Yusaku araki<sup>1</sup>, and Masaaki yoshida<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Yamaguchi University The Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, 2-16-1 Tokiwadai, Ube, 755-8611, Japan

### 1 はじめに

近年のエネルギー問題の解決策として、水素エネルギーが注目されている。しかし、現在の水素製造は化石燃料を用いたものが主流となっており、二酸化炭素の排出が課題となっている。そこで二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーを用いた水の電気分解を実現できれば、持続可能な水素社会が構築できるものと期待されている。

水の電気分解は酸素生成反応の効率が比較的良好いため、高効率な酸素生成触媒の開発が幅広く進められている。その一例として、Co イオンを含む炭酸カリウム溶液中で電析した炭酸コバルト(Co-Ci)触媒が高い酸素生成活性を示すことが報告された<sup>[1]</sup>。一方で我々は、ポリスチレン粒子膜を鋳型としてナノ/マイクロ構造を持つ水酸化鉄触媒を開発し、触媒活性の向上に成功している<sup>[2]</sup>。そこで本研究では、ポリスチレン粒子膜を鋳型にして半球空洞型 Co-Ci 触媒の開発を行い、キャラクタリゼーションやオペランド XAFS 観測で機能の解明を行った。

### 2 実験

粒子膜を作製し、ITO 基板に粒子膜を定着させた。その後、ITO 基板に Co-Ci 触媒を電析し、半球空洞型 Co-Ci 触媒を作製した。得られたサンプルについて、KEK/PF の BL-9A において硬 X 線を用いた Co-K 端 XAFS を測定した。

### 3 結果および考察

触媒活性を調べるため、薄膜状と半球空洞型の触媒の酸素発生電流を観測した。すると、薄膜状の Co-Ci 触媒に比べ、半球空洞型触媒は高い酸素発生電流を示し、触媒の形状を変化させることで反応面積を向上できたことが示された。

続いて、触媒の電子状態や局所構造を調べるため、非活性状態と活性電位(1.7V)において、半球空洞型 Co-Ci 触媒の Co-K 端 XAFS 測定を行った(Fig. 1)。非活性状態から活性電位にすると、XAFS スペクトルの吸収端が高エネルギー側にシフトし、触媒内の Co が酸化されることが示された。

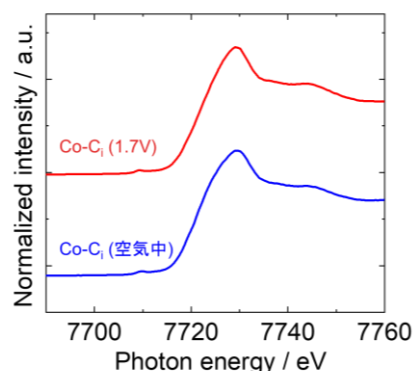


Fig1. 半球空洞型触媒の XAFS スペクトル

次に、広域 X 線吸収微細構造解析を行うと、どちらの電位においても CoOOH の Co-O と Co-Co ピークと一致しており、触媒内の Co は CoOOH 構造をとっていることが分かった。以上のことから、半球空洞型 Co-Ci 触媒は CoOOH 構造を取っており、活性電位で生成された高酸化数 Co が活性サイトとして機能することで、優れた水分解触媒として働くことが明らかになった。今後は、BL16A/BL7A において軟 X 線 XAFS 測定を行い、金属元素・軽元素の両面から触媒の機能を解明していくことを計画している。

### 4 まとめ

以上の結果から本研究では、高い水分解活性を持つ半球空洞型 Co-Ci 触媒を開発することに成功した。また、オペランド XAFS 測定の結果から、触媒は CoOOH 構造を持ち、活性電位において高酸化数 Co が反応サイトとして機能していることが判明した。

本研究を進めるにあたり、多くの先生方にお世話になりました。心より感謝申し上げます。

### 参考文献

- [1] K. S. Joya, K. Takanaba and H. J. M de Groot, *Adv. Energy Mater.*, 4, 16, 1400252 (2014).  
 [2] K. Wang, G. Watanabe and H. Ikeuchi, *Anal. Sci.*, 36, 1, 27-34 (2020).

b002vfv@yamaguchi-u.ac.jp