

X線吸収分光法によるリン酸ニッケル酸素生成触媒のオペランド観測 Operando Observation of Nickel-Phosphate Oxygen Evolution Electrocatalyst by X-ray Absorption Spectroscopy

河村美葉, 吉田真明*, 佐々井萌子, 峯尾岳大, 光富耀介, 近藤寛
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

Miwa Kawamura, Masaaki Yoshida*, Moeko Sasai, Takehiro Mineo,
Yosuke Mitsutomi, and Hiroshi Kondoh

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

1 はじめに

半導体光電極は、太陽光により水から水素を生成することができるため、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換するクリーンなエネルギーシステムとして注目されている。実用化のためにはより高効率な光電極システムの開発が必要であり、水を酸化して酸素を生成する反応が律速になっていることから、高活性な酸素生成触媒の開発が望まれている。そのため、効率的な酸素生成触媒の研究・開発が盛んに進められ、最近、リン酸ニッケル(Ni-P_i)触媒が新たに開発された^[1]。この触媒は小さな過電圧で水を酸化することができ、安定に機能し、安価な材料で調製可能など、魅力的な特性を有している。そこで本研究では、Ni-K吸収端 XAFS測定を行うことによって、酸素生成反応下におけるNi-P_i触媒のNiの化学状態の変化を観測し、Ni種の挙動と酸素生成活性との相関を明らかにすることを目的とした。

2 実験

Ni-K吸収端の *in-situ* XAFS測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon FactoryのBL12C及び9Aにおいて行った。硝酸ニッケルを含むリン酸カリウム緩衝溶液をテフロン製のセルに満たし、高分子膜上に蒸着した金電極を作用極、白金線を対極、Ag/AgCl電極(飽和KCl)を参照極として用いて、電気化学制御下での実験を行った。Ni-K吸収端 XAFS測定により、酸素生成反応が進行している状態でのNi-P_i触媒内のNiの化学状態の変化を追跡した。

3 結果および考察

まず、電極電位を0.0 VとしてXAFS測定を行うと、Ni²⁺に帰属されるXAFSスペクトルが観測され、電解質溶液中の溶存イオンが観測されることを確認した(図1)。続いて、酸素生成反応が進行する1.2 Vに電位を変えてNi-K吸収端 XAFS測定を行うと、スペクトル強度が増加して高エネルギー側に新しいピークの立ち上がりが見られ、金電極上にNi-P_i触媒が形成されることが分かった。既往の研究でNi-P_iは多数のNiO₆ナノクラスター構造から成り立っていることが報告されており^[1]、本研究においても高価数側のピークの出現から同様の結果を再現したことが分かった。XAFSの強度変化と酸素発生電

流の相関を比較すると、XAFS強度の増加と対応して酸素発生電流が増加しており、Ni-P_i触媒の成長とともに酸素生成の反応活性が上がることを示唆された。さらに、電位を1.0 Vに下げると酸素発生電流の低下とともにXAFS強度が低下し、1.2 Vに戻すと再び酸素発生電流が増加してXAFS強度の増加が観測されることから、一度溶けたNi-P_i触媒が電位を戻すと再生する、自己再生特性を示すことが明らかになった。

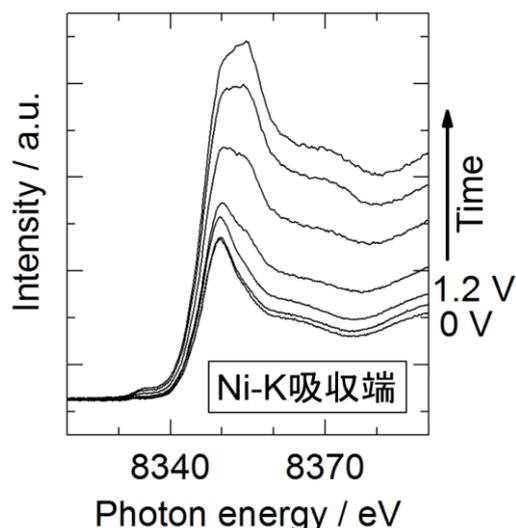


図1. 酸素発生電位(1.2 V)に変えた時のNi-K吸収端 XAFSスペクトル。

4 まとめ

Ni-P_i触媒のNi-K吸収端の *in-situ* XAFS測定を用いて、Niのスペクトル強度と電流の増加を確認することによって、Ni-P_i触媒の成長とともに酸素生成活性が向上することが分かった。また、Ni-P_i触媒は電位を下げた後再度1.2 Vに戻すと活性が回復する、自己再生特性を持つことを明らかにした。

参考文献

[1] M. Risch et al. *Chem. Commun.*, **47**, 11912 (2011).

yoshida@chem.keio.ac.jp