

電気化学 X 線吸収分光法による ニッケル酸素生成触媒へのアミノ酸添加効果の解明 Function of Amino Acid in the Nickel Oxygen Evolution Catalyst Studied by Electrochemical X-ray Absorption Spectroscopy

大西翔, 吉田真明*, 光富耀介, 山元二葉, 黒須洋克, 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
Sho Onishi, Masaaki Yoshida*,

Yosuke Mitsutomi, Futaba Yamamoto, Hirokatsu Kurosu, and Hiroshi Kondoh
Department of Chemistry, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku, Yokohama, 223-8522, Japan

1 はじめに

水素燃料は発電後に水を排出するだけの環境低負荷なエネルギーである。最も単純な水素製造法は水の電気分解であるが、電解には理想よりも高い電圧が必要となるため、より高効率な触媒の開発が活発に行われている。その中で、J. P. Allen らはリン酸ナトリウム緩衝液中のリン酸ニッケル(Ni-P_i)酸素生成触媒にアミノ酸を添加すると、触媒活性が大きく向上することを報告した[1]。しかし、アミノ酸が系中でどのような役割を果たしているのかは不明のままである。そこで本研究では、電気化学 X 線吸収微細構造(XAFS)法を用いて触媒内の Ni を観察し、アミノ酸添加作用の解明を行った。

2 実験方法

Ni-K 吸収端の *in-situ* XAFS 測定を、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL 9A において行った。Ni²⁺イオンを含むリン酸緩衝液にアミノ酸など有機分子を添加した溶液を用い、作用極を Au, 対極を Pt, 参照極を Ag/AgCl とした電気化学系において、テフロン製セル内で 1.0 V の電位をかけて Au 作用極上に Ni-P_i 触媒を電析した。続いて酸素生成反応が進行する中で Ni-K 端 XAFS 測定を行い、Ni の電子状態を観測した。

3 結果および考察

アミノ酸であるグリシン(Gly), アラニン(Ala), グルタミン(Gln)を添加して XAFS 測定を行うと、添加しないサンプルと比較して吸収強度が顕著に増大し、アミノ酸が Ni 触媒の集積化を促すことが分かった。また、スペクトルの吸収端が低エネルギー側にシフトしており、Ni の価数が低下していた(図 1)。これはアミノ酸が配位したことによる電子供与により Ni 上の電子密度が増加した為と考えられ、アミノ酸は Ni に結合した状態で存在していることが示唆された。一方で *N*-アセチルグリシン(AcGly)を用いた場合、XAFS の強度変化や価数変化が小さいことから、AcGly は Ni 触媒に配位できず、Ni 触媒の集積化を起さなことが分かった。以上から、アミノ酸は

Ni に配位することで触媒の集積化を促進する役割を担っており、Ni 触媒の表面積の増加が触媒活性の向上に寄与していることが明らかとなった。

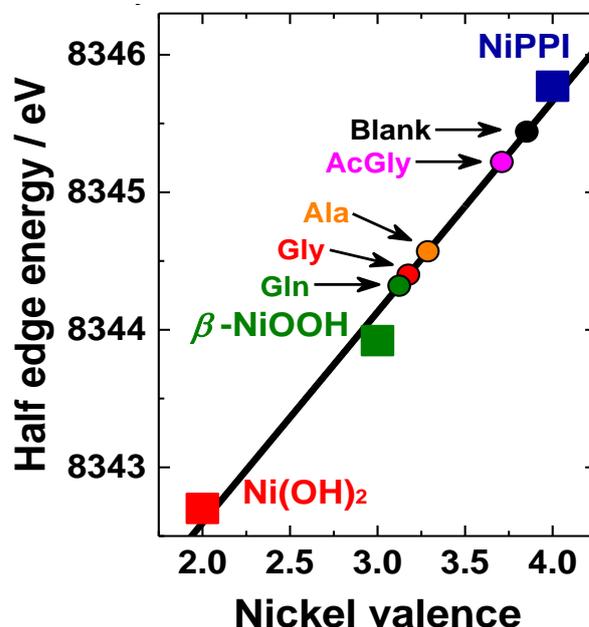


図 1. Ni-P_i 触媒内の Ni の価数。

4 まとめ

BL9A において硬 X 線を用いた Ni-P_i 触媒の電気化学制御 Ni-K 端 XAFS 測定を行い、Ni-P_i 触媒内におけるアミノ酸の役割が触媒の集積化であることを明らかにした。また、アミノ酸が触媒の集積化を促すためには Ni イオンへの配位が必要であることが示唆された。

参考文献

[1] J. P. Allen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10198-10201.

* yoshida@chem.keio.ac.jp