

炭酸ニッケル水分解電極触媒のオペランド全元素 XAFS 観測 Operando All-Element XAFS Observations of Nickel Carbonate Electrocatalysts for Water Splitting

坂井ありす¹, 李梓萌¹, 原田一輝¹, 吉田真明¹

¹ 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

Arisu SAKAI¹, Zimeng LI¹, Kazuki HARADA¹, and Masaaki YOSHIDA^{1*}

¹Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube, 755-8611, Japan

1 はじめに

持続可能な社会を実現するために、再生可能エネルギーによる水電解を通じて生成した水素エネルギーの利用が注目されている。しかし、水電解の酸素生成側の反応効率の低さが反応全体を阻害しているため、高効率な酸素生成触媒の開発が進められている。そのような中で、安価で豊富な遷移金属のひとつであるニッケルが高効率な酸素生成触媒として注目されており¹、特に炭酸カリウム溶液中で電析させたニッケル触媒が高い活性を示すことが報告されている²。そこで私たちは、炭酸カリウム溶液中でニッケルを電析させることで水分解電極触媒を作製し、その酸素生成活性を調べた。さらに、反応中の全元素を分析するオペランド全元素 XAFS 測定を活用することにより、触媒の活性起源について推測した。

2 実験

テフロン電気化学セルに白金対極、Ag/AgCl 参照極を使用して、硝酸ニッケルを含む炭酸カリウム溶液中で ITO 基板電極上に炭酸ニッケル触媒を電析させたのち、ニッケルフリーの炭酸カリウム溶液中で触媒活性試験を行った。さらに、溶液を炭酸カリウム溶液からリン酸カリウム溶液へ交換した際の触媒活性の変化についても調査した。また、同様の手順で硝酸ニッケルを含むリン酸カリウム溶液からリン酸ニッケル触媒を電析させ、ニッケルフリーのリン酸カリウム溶液や炭酸カリウム溶液で触媒活性試験を行った。続いて、触媒やリファレンス試料について、KEK-PF BL9A や SPring-8 BL01B1 で Ni-K 端 XAFS 測定を、KEK-PF BL7A・16A および UVSOR BL3U で C-K 端の XAFS 測定を行った。

3 結果および考察

最初に、電析させた炭酸ニッケル触媒について、電解質水溶液を変えながら電気化学測定による触媒活性試験を行った。その結果、炭酸カリウム溶液中での炭酸ニッケル触媒はリン酸ニッケル触媒に比べて高い酸素生成活性を示したほか、リン酸カリウム溶液に交換しても高活性を維持することが明らかになった。一方でリン酸ニッケル触媒は、炭酸カリウム溶液中でも触媒活性を示さなかった。

次に、炭酸ニッケル触媒の XAFS 測定を行った。オペランド Ni-K 端測定では、リン酸ニッケル触媒が触媒活性の低い β -NiOOH 型構造をとるのに対して、炭酸ニッケル触媒が触媒活性のある γ -NiOOH 型の構造をとり、リン酸カリウム溶液中でも γ -NiOOH 型構造を維持していることが明らかになった。続いて、炭酸ニッケル触媒のオペランド C-K 端測定では、炭酸カリウム溶液中、リン酸カリウム溶液中ともに 290eV 付近にピークが見られたことから、電析されたニッケル薄膜表面に炭酸イオンが吸着していることが示唆された。一方で、リファレンス試料の C-K 端測定では、Grassy carbon と HOPG において 285eV 付近に C 1s から π^* への遷移によるピーク、291eV 付近に σ^* への遷移によるピークを観測した (Fig. 1)。

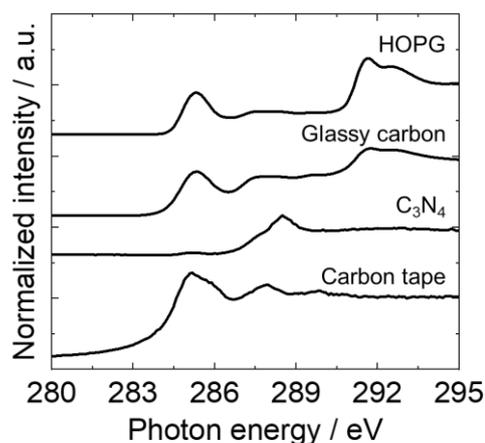


Fig. 1 リファレンス試料の C-K 端 XAFS

4 まとめ

炭酸カリウム溶液中で電析されたニッケル触媒は、表面に炭酸が吸着することで γ -NiOOH 型構造が成立することから触媒活性を示し、さらにリン酸カリウム溶液中でも炭酸吸着による活性構造を維持していることが明らかになった。

参考文献

- [1] D. K. Bediako *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 15 (2012)
[2] K. S. Joya *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 4, 16 (2014)

* yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp