

ホウ酸緩衝液中で FeO_x 上に NiO_x を析出させた OER 触媒の開発と オペランド XAFS 測定

“Development of OER Catalysts via Deposition of NiO_x on FeO_x in Borate Buffer and Operando XAFS Measurements.”

小野凌輔¹, 吉田真明^{1,*}

¹ 山口大学大学院創成科学研究科, 〒755-0097 山口県宇部市常盤台 2-16-1

Ryosuke ONO¹ and Masaaki YOSHIDA^{1,*}

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

1 はじめに

持続可能な社会の実現に向けて、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が注目されている。しかし、水電解では酸素生成側の過電圧が高いために、反応全体の効率が制限されるという課題がある。この課題の解決に向けて、様々な酸素生成(OER)触媒の研究が行われている。そのような中で、Ni と Fe を組み合わせた触媒は高い活性を示すことが報告された¹。多くの先行研究では Ni と Fe が原子レベルで混合した Ni-Fe 触媒が研究されている。一方で、触媒内に Ni と Fe が界面を有するような触媒は研究が進められているものの²、Fe の構造が触媒活性に与える影響については明らかになっていない。そこで、本研究では 6 種類の鉄酸化物(FeO_x)を用いて $\text{NiO}_x\text{-FeO}_x$ 触媒の開発を行い、 FeO_x が触媒活性に与える影響を明らかにすることを目的とした。さらに、オペランド XAFS 測定により触媒の機能解明を目指して研究を行った。

2 実験

6 種の FeO_x で作成した触媒インクをそれぞれ基板上にドロップキャストし、ホウ酸緩衝液中で NiO_x を電析させて $\text{NiO}_x\text{-FeO}_x$ 触媒を調製した。その後、Ni フリーのホウ酸緩衝液に溶液を交換し電気化学活性試験を行った。また、調製した触媒について SEM、EDX、XRD によってキャラクタリゼーションを行った。さらに Ni-K 端 XAFS 測定を、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL9A および SPring-8 の BL01B1 にて実施した。

3 結果および考察

最初に、SEM で FeO_x と $\text{NiO}_x\text{-FeO}_x$ 触媒の表面観察を行ったところ、 FeO_x のそれぞれが数百 nm 程度で存在することがわかった。XRD を行うと、 FeO_x は NiO_x の電析後も各自の結晶構造を維持することがわかった。一方で NiO_x は電析後も回折ピークが見られなかったことから、 NiO_x はアモルファス構造として存在していることが示唆された。次に、電気化学活性試験を行うと、すべての $\text{NiO}_x\text{-FeO}_x$ 触媒が純粋な NiO_x よりも高い電流値を示し、また、用いる FeO_x によって活性が異なることがわかった。さらに、

$\text{NiO}_x\text{-}\beta\text{-FeOOH}$ 触媒を活性電位(1.7 V vs RHE)、非活性電位(1.2 V vs RHE)で Ni-K 端 XAFS 測定を行うと (Fig 1)、 NiO_x は非活性電位で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ として存在し、活性電位を印加することで $\beta\text{-NiOOH}$ に変化することがわかった。

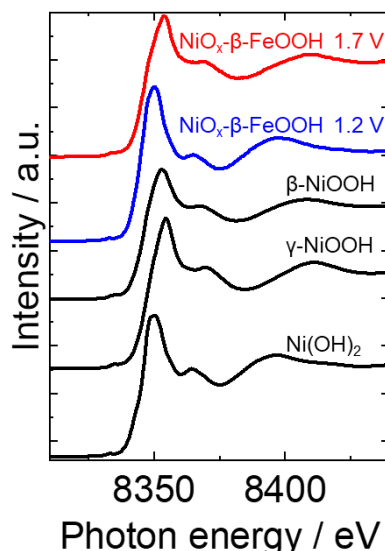


Fig 1 $\text{NiO}_x\text{-}\beta\text{-FeOOH}$ 触媒の Ni-K 端 XAFS

4 まとめ

$\text{NiO}_x\text{-FeO}_x$ 触媒は用いる FeO_x によって活性が異なることがわかり、 $\text{NiO}_x\text{-}\beta\text{-FeOOH}$ 触媒において、非活性電位から活性電位に電位を変化させると、構造が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ から $\beta\text{-NiOOH}$ に変化することが明らかになった。今後はその他の $\text{NiO}_x\text{-FeO}_x$ 触媒のオペランド XAFS 測定や電子収量法、理論計算を用いて、触媒機能の更なる解明を行う予定である。

参考文献

- [1] L. Trotochaud et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 18, 6744-6753, (2014).
[2] Md. Abu. Sayeed et al., *Adv. Sustainable Syst.*, 2, 7, (2018)

* yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp