



水電解触媒の軟 X 線吸収分光解析 3

折笠 有基
立命館大学生命科学部

キーワード：アルカリ水電解， ニッケル化合物， XAFS

1. 背景と研究目的

2050 年カーボンニュートラルへ向けて、水素エネルギーの活用は大きな期待が寄せられている。水素製造には再生可能エネルギーを用いた水電解が有望であり、電解触媒の性能向上が必須とされる。電解反応中にアノード触媒は高酸化状態にさらされる。ニッケル化合物では、アルカリ溶液中においては水酸化物として存在すると想定されることから、ニッケル水酸化物の X 線吸収スペクトルを解析して、触媒材料の設計へ適用させることが重要である。本実験では、酸化数の異なるニッケル水酸化物を合成して、Ni-L 吸収端および O-K 吸収端の軟 X 線吸収分光スペクトルの形状の差異について議論した。

2. 実験内容

実験室にて合成した NiOOH 粉末をあらかじめ X 線回折測定により相同定を行い、 γ -NiOOH が生成していることを確認した。この試料の酸化数は文献からおおよそ 3.5 であると想定される[1]。合成した粉末をあいしシンクロトロンセンターから貸与されたサンプルプレートにカーボン両面テープ上に塗りつけ、BL1N2 の測定室へ輸送した。Ni-L 吸収端および O-K 吸収端 X 線吸収スペクトルを高真空下にて、全電子収量法および部分蛍光収量法にて測定した。また、これまでに測定している酸化数 3 の β -NiOOH および酸化数 2 の β -Ni(OH)₂ のデータを用いてスペクトルを比較した。

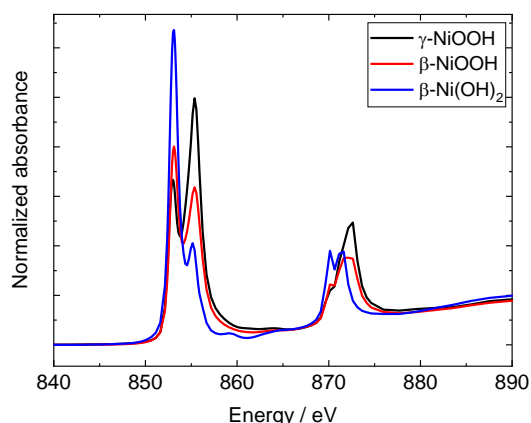


Fig. 1 γ -NiOOH、 β -NiOOH および β -Ni(OH)₂ 粉末の Ni L-edge XAFS.

3. 結果および考察

γ -NiOOH、 β -NiOOH および β -Ni(OH)₂ 粉末の Ni-L₃, L₂ 吸収端 X 線吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。853 eV 付近のピークが Ni-L₃ 吸収端であり、870 eV 付近のピークが Ni-L₂ 吸収端である。L₃ 吸収端では分裂した 2 つのピークにおいて、 γ -NiOOH、 β -NiOOH および β -Ni(OH)₂ の順でより高エネルギー側のピーク強度がより大きく観測された。より高酸化状態である γ -NiOOH では Ni 3d の空軌道が増加していることを反映している。Fig. 2 は O-K 吸収端 X 線吸収スペクトルである。 γ -NiOOH では β -NiOOH と同様に、529 eV 付近に強いピークが観測され酸素 2p 軌道と遷移金属 3d 軌道の強い混成に由来する遷移と帰属される。また、534 eV 付近のピークは β -NiOOH と比べて大きく増加していることから、高酸化状態の酸化還元はエネルギーの高い軌道が担っていることを示唆している。

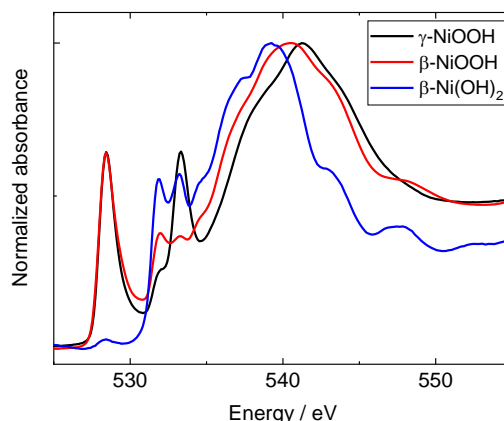


Fig. 2 γ -NiOOH、 β -NiOOH および β -Ni(OH)₂ 粉末の O K-edge XAFS.

[1] X. Fu, Y. Zhu, Q. Xu, J. Li, J. Pan, J. Xu, J. Lin, D. Liao, *Solid State Ionics*, **178** 987-993 (2007).