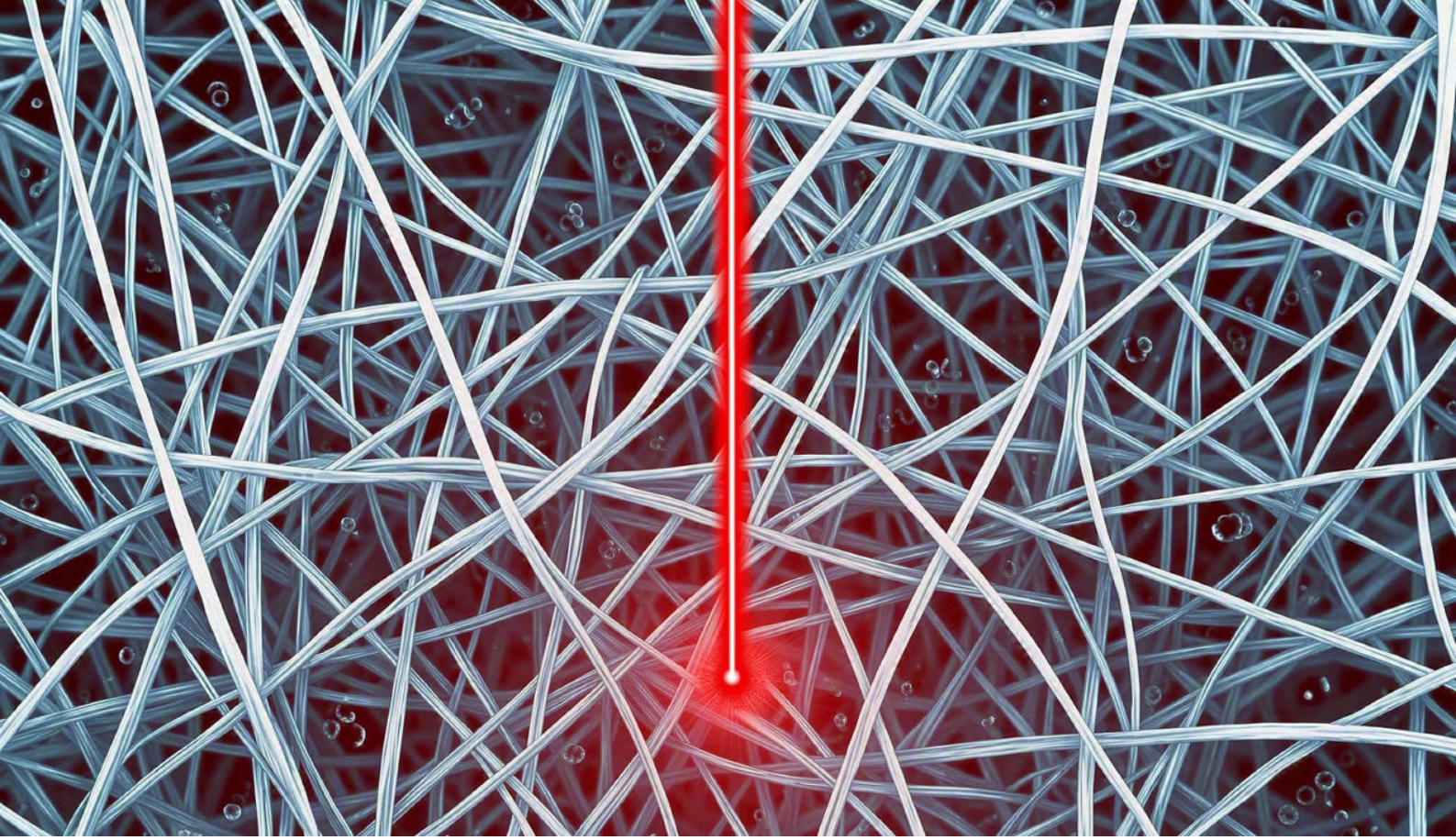


Application Note AN-RA-011

オペランドラマン分光電気化学測定によるニッケル系酸素発生反応触媒の解析

Gain insight into the electrocatalytic behavior of Ni-based electrocatalysts through Raman spectroelectrochemistry

オペランドラマン測定は、酸素発生反応用触媒の構造変化を直接的に把握することを可能にします。具体的には、ニッケル系材料は電位に依存した変化を起こし、その変化が触媒活性を決定づけます。ラマン分光電気化学によってこれらの変化を追跡することで、活性相の形成を特定し、電気化学的性能と関連付けることができます。振動シグナルと触媒挙動を結び付けることにより、オペランドラマン研究は効率的なNi系電極触媒の開発を支えます。

機器とソフトウェア

ラマン分光電気化学は、SPELEC RAMAN装置(**図1**)を使用して実施しました。このポータブル機器は、785 nmレーザー、分光器、(バイ)ポテンショスタット/ガルバノスタットを統合しており、光学信号と電気化学信号の完全な同期を実現します。SPELEC RAMANの制御には、電気化学信号とラマン信号の同時取得を可能にする専用ソフトウェアであるDropView SPELECを使用しました。さらに、取得したデータの処理および解析を行うためのツールも含まれています。本検討で使用したすべてのハードウェアとソフトウェアは、**表1**にまとめています。



図 1. SPELEC RAMAN

実験セットアップは、レーザー波長に対応したラマンプローブと分光電気化学セルによって構成しました。さらに、0.5 mg/cm^{2}のNi(OH)$_2$で修飾したToray Carbon Paper(TCP)をWE(作用電極)、Ag/AgClをRE(参照電極)、Pt線をCE(対極)として使用しました。

表1. ハードウェアおよびソフトウェア機器の概要。

機器	品番
装置	SPELECRAMAN
セル	RAMANCELL-M
接続ケーブル	CABSTAT

NI系電極触媒のラマンキャラクタリゼーション

分析グレードの水酸化カリウム(VWR社製)は、受け取ったまま使用しました。水溶液は超純水(Direct-Q® 5システム、Millipore)を用いて調製しました。

最初に、TCP表面と電解液との接触を向上させるため、15回のコンディショニングサイクルを適用して試料を前処理しました。電位は、1 mol/L KOH中で0.00 Vから+0.70 Vまで、走査速度0.01 V/sで走査しました。その後、材料の触媒挙動についてより深い知見を得るために、ラマン分光電気化学測定を実施しました。これらの実験では、異なる電位でアンペロメトリックパルスを印加しながら、ラマンスペクトルを同時に記録しました。Multipulsed Amperometric Detection(MAD)プロトコルは、0.00 Vから+0.60 Vまで+0.10 V刻みで600 sのステップを印加するように設定しました(図2a)。ラマンスペクトルは、積算時間30 sで同時に取得しました(図2b)。電気化学パルスとスペクトル取得は完全に同期しているため、印加した各電位に対応するスペクトルを明確に区別することができます。

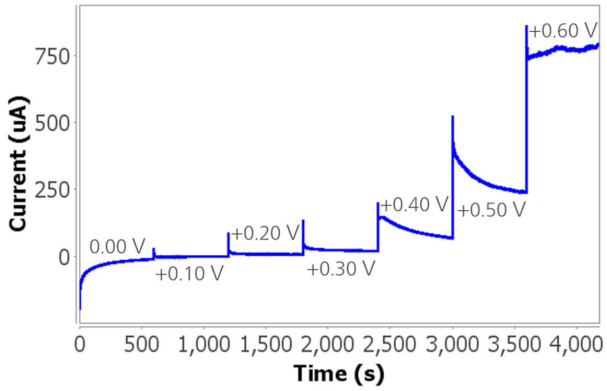


図 2a. 1 mol/L KOH中でのMultipulsed Amperometric Detection。

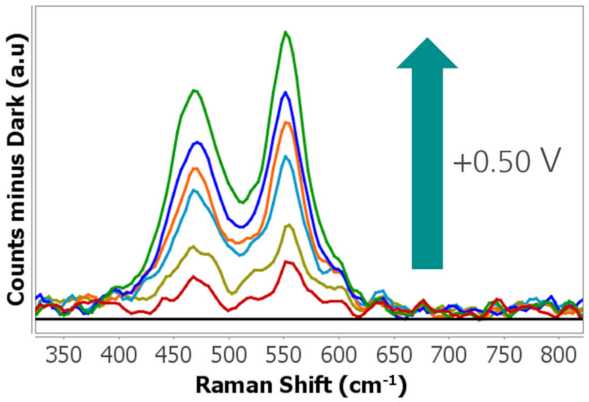


図 2b. ラマンスペクトルの同時記録(積算時間30 s)。

図2bに示すように、実験中に475 cm－1と550 cm－1に2つの新しいラマンバンドが観察されます。これらのバンドは+0.50 V以降に現れ、NiOOHの特徴です[1,2]。具体的には、NiOOH中のNi–O結合のE_g曲げ振動モードとA_{1g}伸縮振動モードに対応します。この活性オキシ水酸化物相の形成は、酸素発生反応(OER)の促進に直接関与するため、ニッケル系電極触媒における重要なステップです。

まとめ

In-situラマン分光電気化学は、OERにおけるNi系触媒の化学種の変化をリアルタイムで検出するための優れた手法です。例えば、$Ni(OH)_2$からNiOOHへの電気化学的変換は、475 cm^{-1}と550 cm^{-1}の特徴的なバンドの検出によって実証されます。これらの振動シグナルをモニタリングすることで、活性オキシ水酸化物相の形成と安定性に関する詳細な情報が得られ、ニッケル系触媒がどのように機能するかを理解するうえで不可欠です。

酸素発生に関わる機構的ステップの解明にとどまらず、この手法は新しい電極触媒の設計に役立つ有用な情報も提供します。電位に依存した構造変化と触媒性能との相関は、尿素酸化反応、アンモニア酸化、そしてニッケル系触媒が中心的な役割を果たす可能性のある関連する電気化学的変換など、他の重要な酸化プロセスにも拡張できます。

著者

本アプリケーションノートは、Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono INCAR-CSIC(スペイン、オビエド)のComposite Materials Group(María González-Ingelmo、Zoraida González Arias、Victoria García Rocha)との共同で作成されました。

参考資料

1. Yang, X.; Zhang, H.; Yu, B.; et al. in situラマン分光法による、尿素酸化に対するNiCo水酸化物の電極触媒作用の本質の解明。*Energy Tech* **2022**, *10* (5), 2101010. DOI:10.1002/ente.202101010
2. Yan, Z.; Sun, H.; Chen, X.; et al. 酸素発生のための堅牢な金属水酸化物/酸化物電極の、アニオン挿入により促進された電析。*Nat Commun* **2018**, *9* (1), 2373. DOI:10.1038/s41467-018-04788-3

関連するアプリケーションノート

- AN-RA-006 有機溶媒中でSERS効果を得るための新たな戦略
- AN-RA-007 フェンタニル検出のためのラマン強度の増強
- AN-RA-008 電気化学SERS効果による酵素の簡便な検出
- AN-RA-009 SPELEC RAMANと標準的なラマン顕微鏡の比較
- AN-RA-010 スクリーン印刷電極を用いた農薬のSERS検出

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階
metrohm.jp@metrohm.jp



Spectroelectrochemical Raman instrument (785 nm laser)

SPELECRAMAN is an instrument for performing spectroelectrochemical Raman measurements. It combines in only one box a laser class 3B (785 nm ± 0.5), a bipotentiostat/galvanostat and a spectrometer (wavelength range 787 – 1027 nm and Raman shift 35 - 3000 cm-1) and includes a dedicated spectroelectrochemical software that allows optical and electrochemical experiments synchronization.



Raman Cell for microscope

Cell for spectroelectrochemical applications in combination with a microscope, allowing the laser focus onto the surface of the working electrode, obtaining valuable information while the electrochemical process takes place.



mStat Cable connector (2WE) for conventional electrodes

Flexible cable connector that acts as an interface between DropSens bipotentiostats and conventional electrodes