

アルカリ水電解中における酸素発生電極触媒の XAFS 解析(1) XAFS Analysis of Anode in Alkaline Media under Water Electrolysis (1)

内山 智貴, 山口 竜晴, 山本 健太郎, 内本 喜晴
Tomoki Uchiyama, Ryusei Yamaguchi, Kentaro Yamamoto, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本課題ではバブルを連続的に排除するフローセルを利用し、酸素発生状態における電極触媒の電子状態を計測・解析した。特に活性化状態の Ni 種の電子状態を XAFS により検証した。

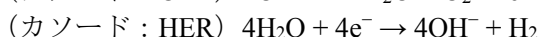
キーワード： 水電解、酸素発生触媒

背景と研究目的：

水素は貯蔵、輸送に適し、環境負荷が小さいエネルギー源であるため、燃料電池など水素をエネルギーキャリアに用いた水素エネルギーシステムに関心が集まっている。現在、水素は主に化石燃料の水蒸気改質、食塩電解工業の副生ガスなどにより製造されているが、地球環境保護・保全の観点から、ソーラーパネル、風力等の再生可能エネルギーを動力源に用いた水電解による大規模な水素製造 (Power-to-Gas; PtoG) の重要性が増してきている。

日本は食塩電解装置の分野でシェア・特許・論文数が世界 1 位と産業・研究共に電解技術のポテンシャルは非常に高い。しかし、PtoG を目的とする技術では、安価な電力が得られる諸外国に後れを取っており、電極の高性能化 (高活性化、高耐久化) などの高い技術で電力コスト分をカバーする他に対抗できる手段はない。すなわち、本課題で実施する内容は、日本の電解産業技術の核となる電極の高性能化、その先には日本のエネルギー自給を支えることにつながっている。

水電解の方式はいくつかあるが、大規模な水素製造を行う場合、白金系の貴金属を電極に用いる固体高分子型水電解よりも、ニッケル等の安価な材料を用い、電解セルの面圧を低くすることができるアルカリ水電解が適している。アルカリ水電解は KOH 水溶液を電解質とし、下記の反応により水を分解する。



アノードにおける酸素過電圧及びカソードにおける水素過電圧によりエネルギー損失が起こる。そのため、電極触媒材料の設計が非常に重要とされる。

当研究グループでは、まず、工業的に利用されている Ni 酸化物の OER 活性を中心に探索し、材料開発を行ってきた。その結果、Li-doped NiO が OER 活性、耐久性ともに、これまでの電極触媒に比べ優れた OER 活性を示すことがわかった。そこで本課題 2019A1763 では、バブルを連続的に排除するフローセルを利用し、酸素発生状態における電極の状態を計測・解析することで活性化状態の Ni の電子状態を XAFS により検証した。

実験：

BL14B2 において XAFS 測定を実施した。試料位置にフローセルを配置し、蛍光法により Ni K-edge XAFS スペクトルを収集した。触媒粉末、バインダー (Nafion®)、エタノールを混合した触媒インクを Au スパッタした高分子フィルムに塗布し、作用極兼セルの窓とした。セルは参照極、対極を有する三極式セルであり、電解液は 0.1M KOH とした。Figure 1 にフローセルの模式図を示した。本フローセルは、参照極に可逆水素電極を用いており、Ag/AgCl, Hg/HgO 電極を使う他のセルに比べて電解液の汚染なく、厳密な電気化学計測が可能である。また、フロー式を採用することで電極から発生する気泡を連続的に除去することができることを特徴としている。

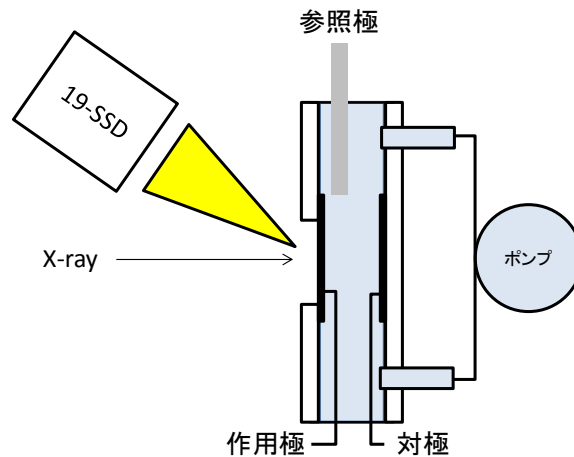


Figure 1. フローセル模式図

結果および考察：

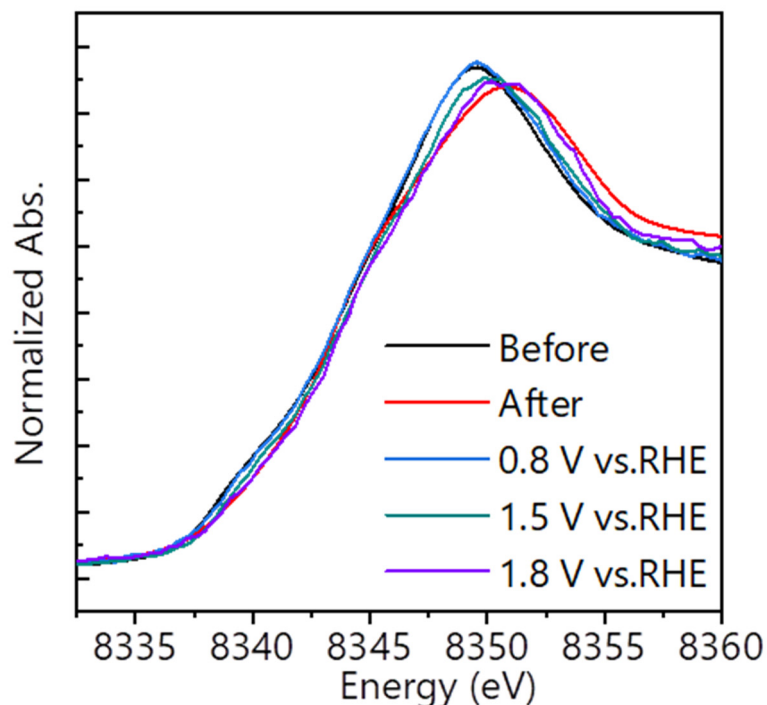


Figure 2. Ni K-edge XANES 解析結果

最も活性の高かった LiNiO_2 について、Ni K-edge の XAFS を測定した結果を Figure 2 に示した。1.8 V vs RHE で 8340 eV 付近のショルダーが消失し、ホワイトラインが高エネルギー側にシフトしていた。これは、電位印加により、高酸化数の Ni 種が生成していることを示唆する結果である。このように、フローセルにより非平衡状態における Ni の電子状態をオペランド計測できることを実証し、活性化状態の Ni の電子状態を XAFS により計測することに成功した。

今後の課題：

LiNiO_2 は Li 組成の微妙な違いにより Li と Ni のミキシング状態が生じる。今後、放射光 X 線回折測定によりミキシング量を定量化し、結晶構造を決定する。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 大淵様に大変お世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。