

アルカリ水電解中における
酸素発生電極触媒の XAFS 解析(2)
XAFS analysis of anode in alkaline media
under water electrolysis (2)

内山 智貴, 山本 健太郎, 渡邊 稔樹, 松永 利之, 内本 喜晴
Tomoki Uchiyama, Kentaro Yamamoto, Toshiki Watanabe, Toshiyuki Matsunaga, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

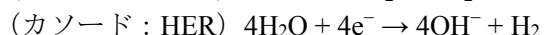
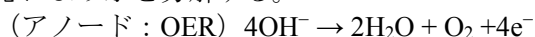
本課題では $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ スピネルのアルカリ水電解用電極触媒の活性の Li 量依存性について、放射光計測による機構解明に取り組んだ。

キーワード：アルカリ水電解

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。

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、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 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。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ の経験から Ni 3d と O 2p 軌道の混成具合が非常に重要であることが他の分析 (ex. O K-edge XAS) と併せることによりわかってきた。しかし、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ は Li 量に依存して結晶系が岩塩型から層状岩塩型に変化することや Ni が Li 量とともに変化するため、詳細な議論が難しい。そこで最近では、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ スピネル材料に着目している。この材料は、薬剤による化学処理によって他のカチオン組成を変えることなく Li を結晶から引き抜くことが可能である。Li を結晶から引き抜くと、その電荷を補償するために Ni や Mn の電子状態が定量的に変化することが期待でき、触媒活性との紐づけが可能になる。

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の酸素発生活性の評価の結果、Li 含有量が少なくなるほど活性が向上していることがわかった。さらに驚くべきことに Li 量が『ゼロ』の $\text{Li}_0\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は、参照用として Li を加えないプロセスにより合成した $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ よりも遥かに高い活性を示していた。すなわち、全く同じカチオン組成であっても、本課題で取り組んだ化学処理法が活性の高い触媒を調製するのに有利であることを示している。両者の活性の違いは、Ni の電子状態の違いで説明できると予想しており、 $\text{Li}_0\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ では Ni(IV)、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は Ni(II) と酸素欠損により電気的中性を維持していると考えられる。本課題ではこの仮説を Ni, Mn K-edge の XANES, EXAFS から検証する。

実験：

BL14B2においてXAFS測定を実施した。各Li量 x に対して透過法で最適な量の試料を秤量し、BNと混合することで試料を作製した。

結果および考察：

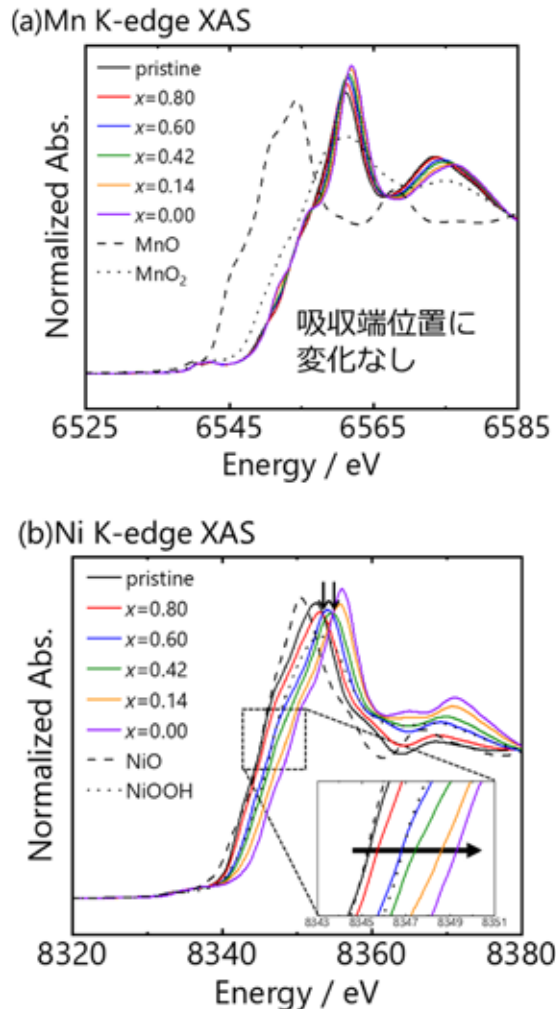


Figure 1 *ex situ* (a) Mn (b) Ni K-edge XANES

Figure 1 (a) Mn K-edge XANES から、Li の脱離前後で吸収端位置にそれほど変化がないことがわかる。これは、Mn の価数が Li 脱離前後でそれほど変化しないことを示している。また、吸収端位置は標準試料 MnO_2 の付近に位置していることから、Li を脱離させた LNMO 中 Mn は 4 価で存在していることが示唆された。一方、Ni K-edge の吸収端位置は Li 量の減少とともに高エネルギー側にシフトしていることがわかる。そのシフト量は Ni^{2+} から Ni^{4+} に対応している。これらのことから、本研究において調製されたスピネルにおいては Li の脱離による電荷補償は主に Mn ではなく Ni が担っていることがわかった。また、Ni K-edge については 8353.3 eV および 8354.9 eV に等吸収点が確認でき、2つの二相共存反応によって Li の化学脱離が進行していくことが示唆された。

今後の課題：

軟 X 線 O K-edge XAS 測定を行い、3d 遷移金属と酸素 2p 軌道の混成状態について解析を行う。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 本間様、大淵様、渡辺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。