

アルカリ水電解中における
酸素発生電極触媒の XAFS 解析(3)
XAFS analysis of anode in alkaline media
under water electrolysis (3)

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

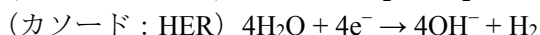
本課題では Fe ドープによる LiNiO₂ のアルカリ水電解用電極触媒の高活性化について、放射光計測による機構解明に取り組んだ。

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、Li_xNi_{1-x}O₂ 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。この材料の Ni K-edge XAS スペクトルを *operando* 計測した (2019A1763 など) ところ、Li が電解中に脱離し、Ni の価数変化を生じることがわかった。これが耐久性ならびに活性に寄与しているものと考えられる。この材料を含めこれまでの実験で得られた成果はデノラ社を中心として 3 件の知財化申請 (特願 2020-129161、特願 2020-174095、特願 2020-174096) を完了しており、論文として報告した (ChemElectroChem, 2020, DOI: 10.1002/celec.202001207R1)。

最近では、LiNi_yFe_{1-y}O₂ 材料に着目している。この材料は、Fe の少量ドープによりこれまで見出ししてきた LiNiO₂ 系材料よりも高い触媒活性を示すことが当グループの実験により明らかになっている。Fe は安価で産業的に有利な元素であるためこの特異な現象の解明を早期に行う必要がある。現在、LiNi_yFe_{1-y}O₂ 内にある、2 つの結晶学的なカチオンのサイト (3a, 3b) におけるそれぞれの Fe, Ni の割合が活性と関係している可能性を仮説として持っている。一般的には XRD 測定によりサイト占有率が算出できるが、本系の場合は EXAFS によってのみ解析が可能である。また、実際に電解条件でそれらが保たれているのかも検証する必要がある。

実験：

BL14B2においてXAFS測定を実施した。試料位置に自作の三極式オペランド電解フローセルを設置し、蛍光法によりNi, Fe K-edge XAFSスペクトルを収集した。電解液タンクからギアポンプを用いて0.1MKOHをフローさせ、作用電極はAu板上に形成させた $\text{LiNi}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_2$ （ドーピング量違い7種）であり、自己吸収ができるだけ小さくなるように薄く塗布した。対極はカーボンペーパー、作用極は可逆水素電極である。

結果および考察：

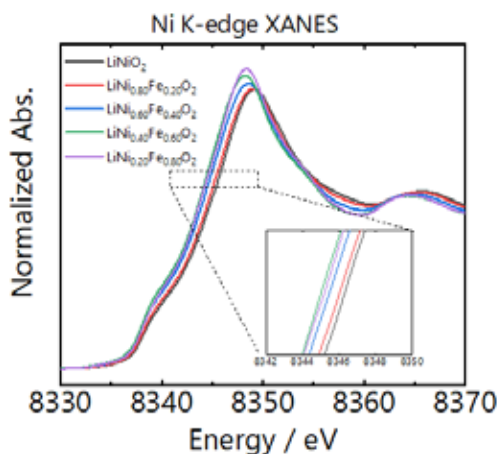


Figure 1 *ex situ* Ni K-edge XANES

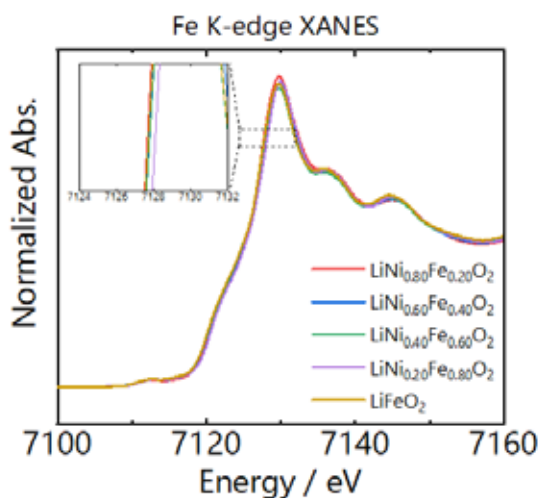


Figure 2 *ex situ* Fe K-edge XANES

Figure 1は、*ex situ*で測定したNi K-edge XANESである。Feのドーピング量が多くなるにしたがってスペクトルの立ち上がりが低エネルギー側へと変化しており、Niが還元されて、 Ni^{2+} が生成していることがわかった。Figure 2は*ex situ*で測定したFe K-edge XANESである。Niとは異なりFeの価数は変わらず Fe^{3+} である。以上のことは、NiのLiサイトへのミキシングがFeによって引き起こされていると解釈できる。

今後の課題：

Ex-situのXAFS測定結果について、XRDから求めた遷移金属のサイト占有率を束縛条件とし、EXAFSを解析する。その結果を基に*operando*計測結果について解釈する。

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。