

固体高分子形水電解触媒の XAFS 解析による劣化機構解明(2) XAFS Analysis of Anode Catalyst in PEM 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

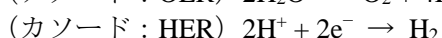
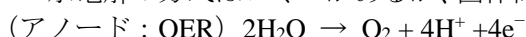
本課題では、固体高分子形水電解用電極触媒の触媒活性発現機構の解明を通じて、その劣化機構を明らかにすることを目的としている。Ir L₃-edge XANES を *operando* で計測し、初期品と劣化品を比較すると、Ir L₃-edge XANES スペクトルの変化量は、劣化品の方が少なく、XANES、EXAFS を解析したところ、結晶性ルチル型 IrO₂ の状態に近いことがわかった。

キーワード： 固体高分子形水電解

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、固体高分子型水電解では、下記の反応により水を分解する。



固体高分子型水電解は、優れた応答性、広い運転電流密度範囲、容易な高圧水素・高純度水素の製造、起動停止に対する高い耐久性といったメリットがある一方で、高コストの貴金属を触媒に用いている欠点がある。そのため、コストに見合う、数十年単位での耐久性が求められている。

当研究グループではまず、アルカリ水電解という方式に着目し、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。この材料を含めこれまでの実験 (2019A1763 など) で得られた成果は、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, 7, 1-8, doi.org/10.1002/celec.202001207, Cover Art)。

アルカリ水電解での触媒開発の経験を元に、固体高分子型水電解の触媒劣化要因について現在検証している。各種電気化学的な測定により、触媒の劣化要因について検討したところ、最も顕著な違いが見られたのは、サイクリックボルタモグラムであった。初期品は 0.6–1.0 V にかけてブロードなレドックスピークが認められたのに対し、劣化品はそれに加えて、0.4 V 付近に新たにピークが認められた。また、このピークはどのような加速劣化プロトコルでも共通して出現することもわかっている。したがって、劣化品にみられる 0.4 V 付近のピークは、触媒の劣化と密接に関係しており、この時に触媒表面でどのような構造、電子状態変化が起きているのか明らかにすることができれば、触媒の劣化要因を特定できる。さらに、それを押さえる手段や触媒層構造などを工夫することができる。

しかし、劣化品のポスト解析では、初期品との違いがあまり明確ではなく、初期品の触媒が X 線回折法では、明確なブラッグピークが認められず、解析が現状難しい。さらに、劣化品はおろか、初期品に見られるレドックスの帰属も未だ明らかになっていない。これは、サイクリックボルタモグラムが触媒の表面での現象を捉えていることや、電位が印加された非平衡な状態を捉えており、ラボレベルの分析手法では、解析が困難だからである。そこで、高強度の放射光を用いたオペランド解析が必要になる。2021A1557 では、初期品のオペランド Ir L₃-edge XANES 計測を行った。

0.5–1.4 V では、電圧が高くなるにつれて、Ir L₃-edge XANES スペクトルが高エネルギー側にシフト、ホワイトライン強度が増加していることがわかった。これは、電圧が高くなるにつれて、Ir が酸化していることを示している。1.5 V より高電圧では、スペクトルが変化しなくなった。したがって、酸素発生中では Ir の価数はほとんど変化していないと考えられる。本課題では劣化品のオペランド計測を行った。

実験：

BL14B2 において XAFS 測定を実施した。試料位置に自作のオペランド電解フローセルを設置し、蛍光法により Ir L₃-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超純水をフローさせた。測定試料は、アノードを酸化イリジウム触媒、カソードを Pt 担持カーボン触媒で構成される MEA(Membrane Electrode Assemblies)である。

さらに、測定セル電圧と XAFS スペクトルを同期させるため、電圧信号とスペクトルを紐づけるプログラムを SPEC により作製した(Figure 1, 2)。

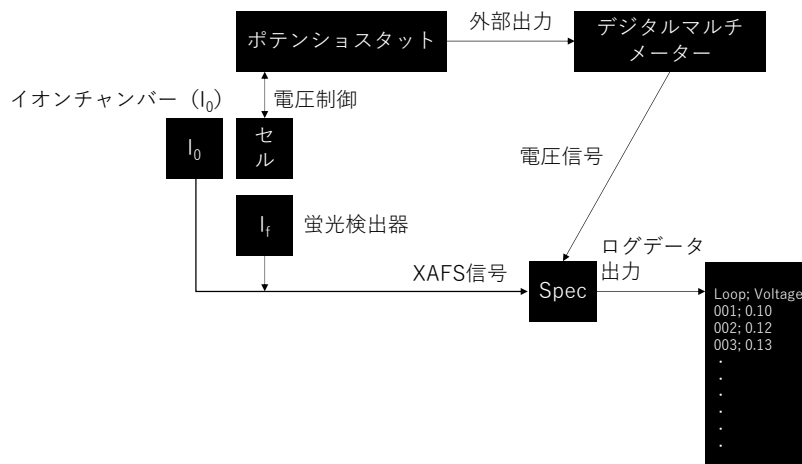


Figure 1 データ取得フロー

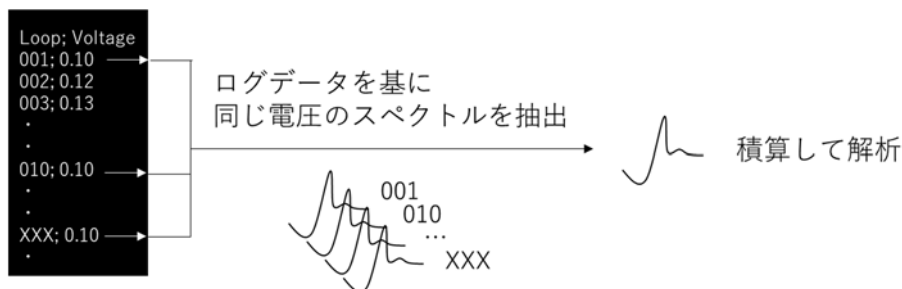


Figure 2 データ解析方法

結果および考察：

Figure 3 は、*operando* で測定した劣化品の Ir L₃-edge XANES である。初期品と同様、0.5–1.4 V では、電圧が高くなるにつれて、Ir L₃-edge XANES スペクトルが高エネルギー側にシフト、ホワイトライン強度が増加していることがわかる。これは、電圧が高くなるにつれて、Ir が酸化していることを示している。1.5 V より高電圧では、スペクトルが変化しなくなった。したがって、酸素発生中では Ir の価数はほとんど変化していないと考えられる。初期品と劣化品を比較すると、Ir L₃-edge XANES スペクトルの変化量は、劣化品の方が少なく、XANES、EXAFS を解析したところ、結晶性ルチル型 IrO₂ の状態に近いことがわかった。

今後の課題：

軟 X 線 XAFS(O K-edge)による酸素 2p と Ir 5d 軌道の混成状態を調査し、電子収量スペクトルから表面の情報を収集する。

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。

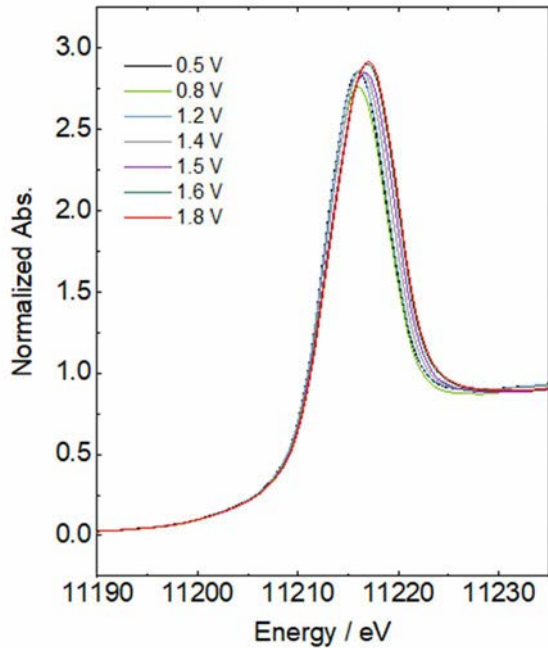


Figure 3 *operando* Ir L₃-edge XANES