

固体高分子水電解触媒の硬 X 線光電子分光法による 活性化・劣化機構解明(1)

Activation and Degradation Mechanisms of Polymer Electrolyte Water Catalysts by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (1)

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

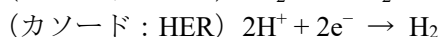
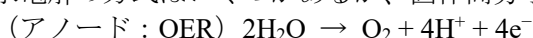
本課題では、HAXPES により固体高分子形水電解用酸化イリジウム触媒の Valence の計測を行うことにより、活性な電子構造を明らかにすることを目的としている。

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、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。

各種電気化学的な測定により、異なる方法で調製した酸化イリジウム系触媒の活性について検討したところ、XRD では解析不能なブラッグピークが生じない触媒試料の活性が高く、逆にルチル型の構造を有する試料の活性が低いことがわかった。PDF 解析を行ったところ、XRD で解析できなかった触媒試料は、これまで酸化イリジウム材料で報告されていた Tetragonal ルチル型の構造対称性とは全く異なり、対称性の低い Orthorhombic, Monoclinic 相であることが判明した。このような構造の違いが触媒の活性を決定していると考えていると考えられる。また、Ir L₃-edge の XANES 測定も行っているが、スペクトルはわずかに異なるだけで詳しい議論ができなかった。

そこで本課題では、各種酸化イリジウム触媒について、HAXPES スペクトルの計測を行う。特に Valence の計測を行うことによって活性な電子構造を明らかにすることを目的としている。

実験：

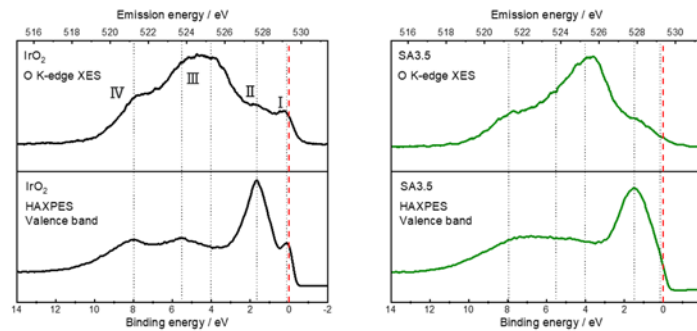
粉末試料は In 箔に埋め込み、試料ホルダーに張り付けて計測を行った。励起エネルギーは約 8 keV とした。測定対象のイリジウム触媒試料は、田中貴金属より購入した SA3.5 (BET 比表面積 3.5 m²/g の IrO_x) 標準試料の IrO₂ は高純度化学社より購入したものである。

結果および考察：

計測した Valence band を Figure 1 に示す。ルチル型の触媒材料 (Figure 1 左下 ; IrO₂) では、フェルミ端近傍にショルダーピークを生じるのに対し、Monoclinic 相の試料 (Figure 1 右下 ; SA3.5) では、ショルダーが認められなかった。この光電子スペクトル構造の由来を解析するために 2021B

において BL27SU の発光分光装置を用いて O K-edge の XES 測定を行った (Figure 1 左上、右上)。その結果、酸素由来の Valence 位置と XPS のピーク位置が一致しており、本触媒系では酸化物イオンの電子状態が触媒活性を主に司っていることを明らかにしつつある。

Valence band and O K-edge XES



- a shoulder peak near Fermi level was obvious observed in rutile $\text{IrO}_2 (t_{2g}^5 e_g^0) \rightarrow$ the IrO_6 coordination, while this feature disappeared for SA3.5, \rightarrow total change of IrO_6 octahedral coordination environment as pointed out by PDF analyses
- the four features in O K-edge XES \rightarrow π -antibonding (feature I and II), π -bonding (feature III) and σ -bonding (feature IV) orbitals, well corresponding to the features in VBS
- Different splitting of the orbital states \rightarrow different degree of Ir-O hybridization, and the deviations from the perfect IrO_6 symmetry.

Figure 1 Valence and O K-edge XAS spectra

今後の課題：

電気化学計測を行いながら酸素 K 吸収端を測定する手法を開発し、実際に計測を行うことで吸着種に関する情報を得る。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 安野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。