

全反射 XRD によるアルカリ水電解用 Ni 薄膜アノード電極における 活性点構造の解明(1)

GIXD Analysis of Ni Thin Film Anode for Alkaline Water Electrolysis (1)

内山 智貴, 山本 健太郎, 内本 喜晴
Tomoki Uchiyama, Kentaro Yamamoto, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本課題では、アルカリ水電解用 Ni 薄膜アノード電極上に生成する活性点構造を特定するため、新規に開発したオペランドセルを用いた全反射 XRD 測定手法を確立した。入射 X 線のエネルギーとカメラ長を最適化し、電極材料の XRD プロファイルを収集することに成功したが、KOH 電解液の濃度が高いと、X 線の吸収が大きく、高エネルギーの X 線の利用が必要であった。

キーワード： アルカリ水電解、全反射 X 線回折、オペランド計測

背景と研究目的：

本研究で対象とする水素製造法としての水電解は、分離操作が無く可動部が少なく、小型から大型まで、設備容量に応じた仕様変更が容易であり、安価な電力が得られる場合には有効な方法である。中でもアルカリ水電解は、Ni、Fe、Co など低コスト材料が使用可能であり、比較的高効率での水素製造が可能であるが、日本では少数派である。現状、多数派の固体高分子形水電解は、アルカリ水電解より高い効率での水素製造が可能であるが、白金族 Ir、Ru 等を電極触媒として使用しており、コストを下げることは難しい。したがって、水素製造技術を 2020 年までに日本の産業基盤技術ならしめるためには、アルカリ水電解技術のさらなる革新が必要である。

そこで本研究では、アルカリ水電解における電極の部材開発に資する知見を放射光 XRD 測定により取得し、最終的には、水素社会の実現に貢献することを目標とする。

そこで 2018A 期の本申請では、新規に開発したオペランドセルを用いた XRD 測定手法の確立を第 1 目的とし、典型的な Ni 系電極の XRD 測定を行った。Ni 上の活性点は、電極//電解液界面近傍でのみ生成すると考えられるため、Ni 系電極を薄膜化し、全反射測定によって界面の活性点構造を抽出することを試みた。

実験：

図 1 に全反射セルと計測のイメージ図を示す。基板は導電性基板 (Nb-doped SrTiO₃) とし、スパッタリング法により、Ni 系モデル薄膜電極を製膜し、試料とした。参照極は電解水素ため込み式の RHE 電極、対極は Ni ワイヤである。アルカリ中では一般的な窓材として用いられているポリイミド膜が劣化・溶解するため、化学的耐性の高い窓材を様々に検討した。その結果、PEEK 膜を窓材として用いると、PEEK 由来の非常に強い回折線が出現するが、スペリオ®UT 膜を窓材とすると窓由来の散乱が低減でき、化学的耐性も充分であった。

セルは多軸回折計の自動ステージ上に固定した。斜入射で X 線を試料に入射し、反射配置で 2 次元検出器により XRD プロファイルを収集した。X 線の吸収を考慮し、X 線のエネルギーは 15 keV、カメラ長 80 mm とした。

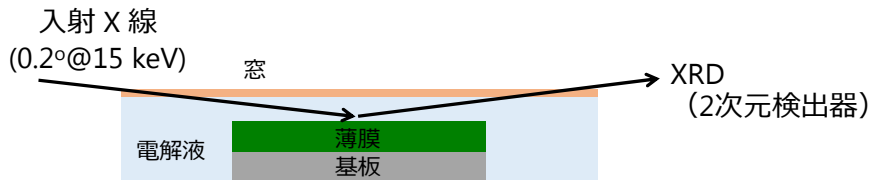


図 1. 全反射セルと計測のイメージ図

結果および考察：

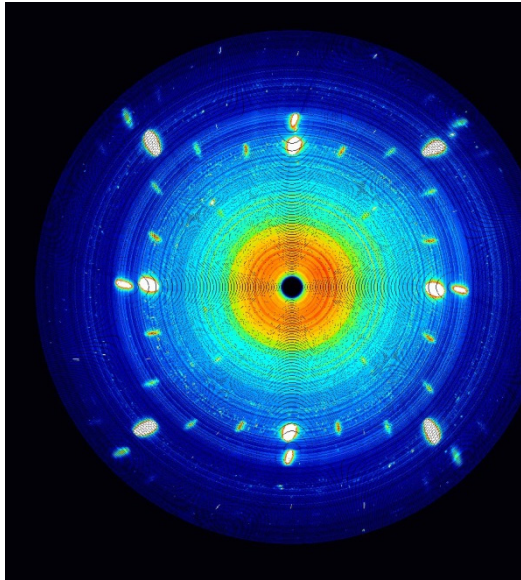


図 2. 薄膜電極試料の逆格子空間測定結果

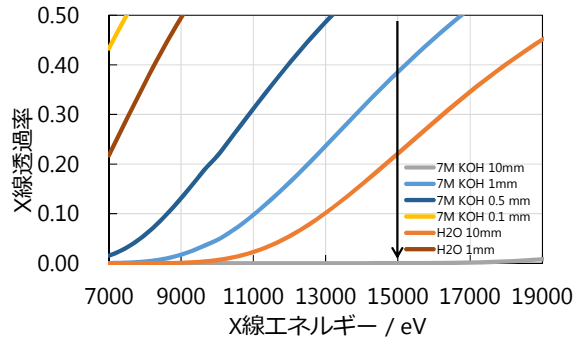


図 3. 電解液濃度と X 線透過率の関係

まず、薄膜電極試料の評価の一環として、全反射条件における逆格子空間計測を行った(図 2)。その結果、Nb-doped SrTiO₃ (100) 基板上に NiO がエピタキシャルに成長していることがわかった。次に、薄膜電極をセルに固定し、7M KOH を電解液としたセルを組んで全反射 XRD 測定を行ったところ、電極からの散乱は全く観察されず、窓と電解液からの散乱しか認められなかった。これは電解液濃度が 7M と濃いため、溶液による X 線の吸収が大きいためと考えられた(図 3)。

今後の課題：

本測定結果から、窓と試料間の距離を自在に制御できる機構が必要であること、電解液である KOH 水溶液の濃度を低くする必要があることがわかった。計算上、0.1M KOH で窓と基板の距離が 1 mm 以下であれば、溶液の X 線吸収による入射 X 線強度の減衰は 1/10 程度に抑えられるため、これを実現するためのセルの設計を行う。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 小金澤 智之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。