

X 線回折法による水電解触媒のオペランド構造解析(1) Operando Structure Analysis of Water Electrolysis Catalysts by XRD Technique (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、アルカリ水電解用触媒について、X 線回折法を用いて、電解中に生じる活性相を特定することを試みた。

キーワード： アルカリ水電解

背景と研究目的：

水素は、貯蔵・運搬に適し、燃料電池により電気エネルギーへ変換できるため、化石燃料に代わるエネルギーキャリアの一つである。本研究で対象とする水電解手法であるアルカリ膜型水電解 (AEMWE) は、触媒に安価な 3d 遷移金属等を用いることができるため、低コストで大規模な水素製造が実現できる。AEMWE は下記の反応により水を分解する。



アノードでは酸素が、カソードでは水素が発生する。アノードの熱力学的平衡電位は 1.23 V (vs RHE) であるが実際はそれ以上の電位を印加しないと反応が進行しない (これを酸素過電圧と呼ぶ)。AEMWE では酸素過電圧が大きく、全体の反応を律速しているため、アノード電極触媒の設計が重要である。

現在取り組んでいる触媒は、参考文献[1] で報告したものよりも、電位耐性の高い Ni 金属粒子導電担体と Ni-Fe 水酸化物がナノスケールで複合された触媒であり、物性・構造の両面においてラボでの解析では未解明な部分が多い。それは、電解反応が電位を印加した非平衡な状態であり、電解印加前後の解体分析ではわからない現象が生じているためと考えられる。硬 X 線 XAFS を使って Ni K-edge を測定してみたものの、導電担体として Ni が含まれていることから、活性種の構造解析が困難であった。これまでは、軟 X 線を用いて Ni, Fe の L 吸収端や酸素 K 端の XAFS 解析により、表面の電子構造情報を得ることで触媒の解析を行った。その結果、電解中では酸素の電子構造が変わっていることがわかった。標準物質との比較では、NiOOH のような酸水酸化物相が生じていると考えられたが、NiOOH にも層間距離や構造が異なるものがあり、結局どのような結晶構造変化を起こしているのか明らかにするためには XAFS では不十分であった。

そこで Ni 金属と Ni-Fe 水酸化物を分離して解析することが可能であり、新たな相が生成すればその同定も可能になる in-situ 回折法によって、電位印加時の生成相を特定しようと考えた。今回計測対象とする NiFe-LDH (LDH; Layered Double Hydroxide, 層状複水酸化物) は $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ の一部が Fe で置換され、電気的中性を保つために層間にアニオンが挿入されたものである。 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ の二次電池としての電気化学的挙動はよく知られており、充電により準安定な $\gamma\text{-NiOOH}$ へ相転移することがわかっている。NiFe-LDH も類似の挙動を示すと考えられ、 $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成が触媒活性と密接に関係していると予想しているが、ラボの解体分析では準安定な $\gamma\text{-NiOOH}$ が $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ に戻るため、その実験的な証拠は得られていない。 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ と $\gamma\text{-NiOOH}$ の違いは、層間距離であることから、本実験では、(003)回折線 (最強線) を X 線回折法で追跡しつつ、電解電流値との関係を整理することで、活性支配因子を明らかにする。本研究のように、電解中の水電解触媒を電子構造 (吸収分光) と構造 (X 線回折) の両面から理解することで、活性支配因子を特定しようとする試みはこれまでにはなかったものである。

実験：

BL19B2 の多軸回折計にセルを据え付け、電気化学測定条件下において 003 回折線を 2 次元検出器を用いて収集した。触媒を金板に塗布し、測定試料とした。電解質として 1M の KOH を満たした状態で電気化学測定を行いながら、X 線回折測定を行った (Figure 1)。同時に電気化学測定を行うためにポテンショスタットを接続した。セル内は KOH 溶液が満たされているため、低角からの回折線を液越しに捉えるためには、透過力が高く、高強度の X 線が必要である。

基材に使う金板 (多結晶) は厚さ 0.5 mm、 $1.5 \times 15 \text{ mm}^2$ の短冊状である。金板に塗布された触媒層は $10 \mu\text{m}$ 程度である。これを自作セルのステージ上に固定した。(Figure 1)

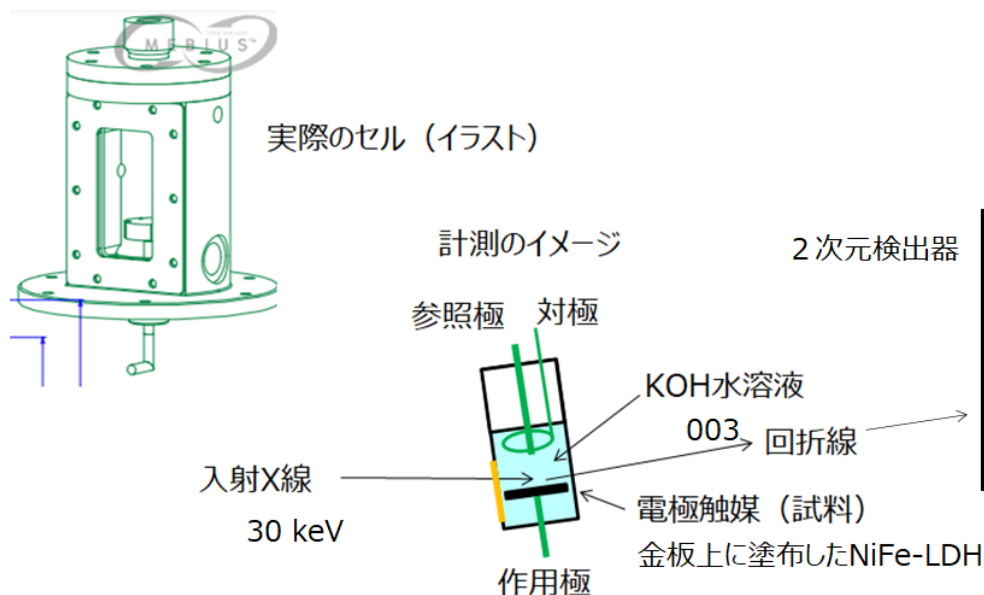


Figure 1 今回の実験配置

結果および考察：

今回の実験では、003 回折線の収集に成功し、酸素発生直前の 1.3 V (vs RHE) までは回折線のシフトが見られた。しかし、1.4 V よりも高電位では、シフトが認められなくなった。試料を確認したところ、触媒層が基材の金板から剥離している様子が認められた。

今後の課題：

基材の金板を粗面化し、触媒との接触を強化する。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用・産学連携推進室の小金澤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。

参考文献：

- [1] H. Koshikawa, H. Murase, T. Hayashi, K. Nakajima, H. Mashiko, S. Shiraishi, Y. Tsuji, *ACS Catalysis*, **10** (3), 1886–1893 (2020).