

## アルカリ水電解用電極触媒の X 線吸収分光法による劣化挙動解析 (1)

### Analysis of Degradation Behavior of Electrocatalysts for Alkaline Water Electrolysis by X-ray Absorption 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

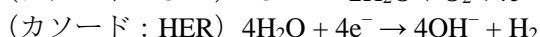
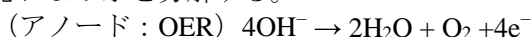
本課題では、アルカリ水電解用電極触媒の劣化機構について、放射光計測による解析に取り組んだ。自作のフローセルを用い、 $\text{LaNiO}_3$  の電解中における Ni の電子状態を追跡したところ、電位に追従した変化が認められた。これは、触媒活性、劣化耐性に Ni が強くかかわっていることを示す結果である。

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、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。

再生可能エネルギーは長時間一定出力で発電できるわけでは無く、電解槽に供給される電力の変動が生じ、電解の中断が度々生じる。電解時は、カソード側では還元反応、アノードでは酸化反応が生じており、それぞれ異なる化学種が生成しているため、電解が停止すると、バイポーラー板の表裏にあるカソードとアノード間にポテンシャル差が生じる。電解停止後は、この差を打ち消すように、カソードでは酸化反応が、アノードでは還元反応が生じ、逆電流と呼ばれるリーク電流が流れる。これにより、電極の腐食が引き起こされ、電解と停止を繰り返すと電解槽の劣化が加速する。これまでに様々な逆電流対策が取られているが、電解槽・電極の設計をこれまでの経験則に頼っているのが現状である。

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、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  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)。

本課題では、上記で開発したオペランド計測技術を用い、開発した電極触媒の逆電流試験中における添加元素の XAFS 解析を実施する。この解析を実施する目的は、逆電流耐性の高い電極設計のノウハウと最先端解析を結合させることで、よりよい電極開発やさらなる特許獲得につなげることである。

#### 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、透過法により Ni 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 7 M KOH をフローさせ、作用電極は  $\text{LaNiO}_3$  であり、対極はカーボンペーパーに塗布した Pt/C 触媒、参照極は可逆水素電極である。

#### 結果および考察：

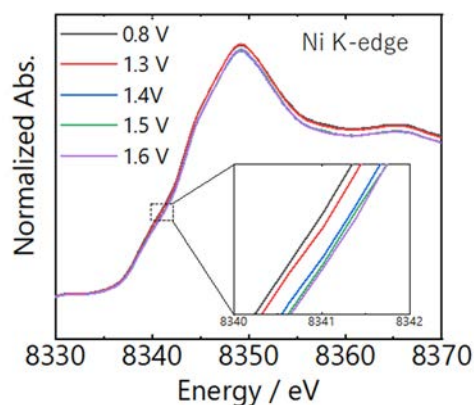


Figure 1 *ex situ* Ni K-edge XANES

Figure 1 は、*ex situ* で測定した Ni K-edge XANES である。電位が高くなるにしたがってスペクトルの立ち上がりが高エネルギー側へと変化しており、Ni が酸化されて、 $\text{Ni}^{3+}$  が生成していることがわかった。本研究で開発したオペランドセルが正常に動作していることがわかった。また、電流値として 1 A までの計測が気泡の発生を無視できる状態で可能であることがわかった。

#### 今後の課題：

逆電流プロトコルに基づいて、劣化中の Ni の電子状態を計測する。

#### 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。