



水電解用アノード触媒の電子状態解析（１）

内山 智貴，松永 利之，山本 健太郎，内本 喜晴
京都大学

キーワード：アルカリ水電解，X 線吸収分光法，電子状態

1. 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。

現在、層状化合物である LiNiO_2 をベースとした酸素発生電極触媒材料の劣化機構の解析に取り組んでおり、その劣化について電気化学的に解析している。その結果、 R-3m , $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ で表される理想的な層状構造に近づくと、初期活性は高く、耐久性は低くなることがわかっている。逆に Ni が Li 層に拡散したミキシング状態を取ると初期活性は低い、耐久性は高くなる。ミキシングすることで Li の 2 次元拡散パスが阻害され、電解中に Li が結晶から抜けにくくなるため、耐久性が高くなるものと予測している。触媒活性は活性点の電子状態と局所構造に大きく依存しており、X 線吸収分光（XAS）測定により Ni の電子状態を解析することで、活性や耐久性と Ni の状態の紐づけを行うことが本実験の目的である。

2. 実験内容

透過法・蛍光法を用いた XAS 測定により、 Ni K-edge の XANES 測定, EXAFS 測定を行った。多量の試料の測定のため、オートチェンジャーを使用した。

3. 結果および考察

Figure 1 は、様々な合成条件で調製した LiNiO_2 系化合物の XAS スペクトルである。 Li 組成の増加にともなって、吸収端が高エネルギー側にシフトしており、高酸化状態の Ni^{3+} が生成されることがわかった。EXAFS から原子間距離を算出した結果、 Li 組成の増加に伴い、 Ni-O の原子間距離が短くなっていることがわかった。これはイオン半径の小さい Ni^{3+} 種の生成に起因すると考えられる。別途測定した酸素発生特性の評価結果から、このような高酸化状態の Ni 種が酸素発生活性点として機能していることがわかった。

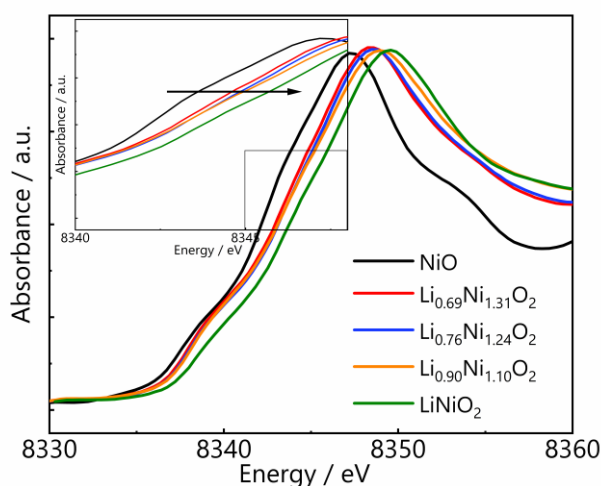


Figure 1 LiNiO_2 系化合物の XAS スペクトル