



水電解用アノード触媒の結晶構造解析（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，リートベルト解析，カチオンミキシング

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用電極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。そこで放射光 XRD 測定により得られる高精度なデータからミキシング量を定量的に算出し、耐久性と紐づけたいと考えている。

2. 実験内容

構造解析用の粉末回折データは、選択的配向性の影響をなるべく避けるため、回転試料台を用いた透過法による測定により収集した。試料粉末はリンデマンガラス製のキャピラリーに充填し、入射 X 線エネルギー20 keV で測定を行った。

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 系化合物の放射光 XRD パターンである。リートベルト解析の結果、全ての試料の空間群は $R-3m$ で説明でき、 Li 、 Ni 、 O はそれぞれ主に $3a$ 、 $3b$ 、 $6c$ サイトに帰属された。 $2\theta=7.5^\circ$ は 003 面、 17.5° は 104 面であり、 003 面の回折強度の減少は $3a(\text{Li})$ サイトと $3b(\text{Ni})$ サイトのカチオンミキシングを反映していると考えられる。合成条件を変えることにより、 $3a$ サイトにおける Ni の占有率を1%~40%に変化させることが可能であることがわかった。本実験結果から、カチオンミキシングすることで Li 層へ Ni が侵入し、 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、耐久性が高くなったと考えられる。

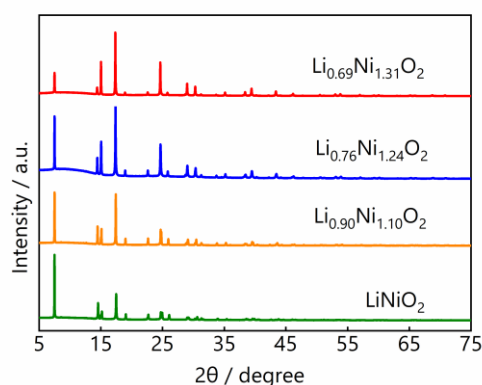


Figure 1 LiNiO_2 系化合物の放射光 XRD パターン