



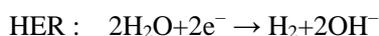
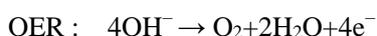
水電解プロセス用触媒における活性金属種の電子状態解析

佐藤勝俊, 北村昂也, 内藤剛大
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：再生可能エネルギー, 水素製造, 酸素発生, 非貴金属

1. 背景と研究目的

化石資源の枯渇に対する懸念から、太陽、風力等の再生可能エネルギーを用いて水を電気化学的に分解し水素を製造するプロセス（水電解プロセス）が注目されている。水の電解反応は酸素発生反応 Oxygen Evolution Reaction (OER) と Hydrogen Evolution Reaction (HER) の2つからなり、アルカリ雰囲気では以下の2式でそれぞれ表すことができる。



特に OER は HER より反応電子数が多いことからプロセスの律速であり、低コストで高活性な非貴金属触媒の開発が求められている。我々はこれまでに Co のニリン酸塩が OER に対して高い活性を示す可能性を見出しており^[1]、アルカリ雰囲気中で高活性を示す Co-Fe-Ni 三元系の OER 触媒を開発している^[2]。本実験では *operando*-XAFS 法によって反応雰囲気中の各金属の電子状態変化を観測することを試みた。

2. 実験内容

触媒の出発物質となるニリン酸塩は Co, Ni, Fe の硝酸塩水和物を前駆体として沈殿法で調製した。前駆体とニリン酸を超純水に溶解、攪拌し、アンモニア水を滴下して沈殿を得た。回収した沈殿を乾燥させた後、電気炉で 500 °C で 5 時間焼成した。*operando*-XAFS 測定はあいち SR-BL11S2 にて実施した。調製したニリン酸塩を含んだ触媒インクをカーボンペーパーに塗布したものを作用極、Hg/HgO(1 M NaOH)電極を参照電極、Pt ワイヤを対極として用いたセルを自作し、O₂ 飽和 1 M KOH 溶液を循環させ、ポテンショスタット (VMP-300, biologic) を用いて電位を制御しながら各金属の K 吸収端 XANES スペクトルを 7 素子シリコンドリフト検出器を用いた蛍光法で測定した。

3. 結果および考察

測定の結果、ニリン酸中では雰囲気および電位に応じて金属の状態が大きく変化していることがわかった。Fig. 1 には Co K 吸収端を例として示す。電解質液に浸漬すると直ちにスペクトルの形状が変化し (air → OCV), 印加電位の上昇 (OCV → onset → +150 mV) によってさらに変化が顕著になった。OER 活性が発現する約 1.36 V vs. RHE 以上の電位では、各金属とも三価以上の酸化数を示すことがわかり、それぞれオキシ水酸化物と類似した状態を示した。今後詳細な解析を進めるとともに、参照となる酸化物触媒のデータも取得して、作用機構についてより詳細に検討を実施する予定である。

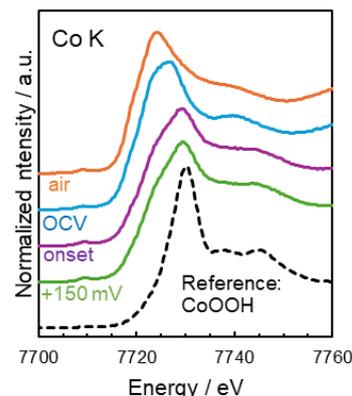


Fig. 1. Co K 吸収端 XANES スペクトル。

4. 参考文献

- Y. Hisa, K. Sato, H. Yamada and K. Nagaoka, 第 129 回触媒討論会, 2022, P14
- K. Kitamura, T. Naito, K. Sato and K. Nagaoka, 第 132 回触媒討論会, 2023, 2G15