



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 (2)

佐藤勝俊, 北村昂也, 李天麒, 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

最近, 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. 水電解反応は酸素発生反応 Oxygen Evolution Reaction (OER: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$) と Hydrogen Evolution Reaction (HER: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) の2つからなり, 特に OER は HER よりも反応電子数が多いことから全反応における律速であり, 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, アルカリ雰囲気中で高活性を示す Co-Fe-Ni 三元系の複合ニリン酸塩 OER 触媒を開発している^[1]. これまでに *operando*-XAFS 法によって開発した複合ニリン酸塩触媒の反応雰囲気下での電子状態変化を観測することを試みた^[3]. その結果ニリン酸塩は反応環境下で化学状態, 構造の変化が極めて迅速に起こり, OER に活性を示す高価数のカチオンを含む状態に変化することが明らかになった^[2]. 本実験では開発した複合ニリン酸塩と同じ金属組成を有する酸化物触媒を調製し, 同様の *operando* 測定を行って, 複合ニリン酸塩との差異を比較検討した.

2. 実験内容

触媒となる複合酸化物は硝酸塩を原料に用いた固相反応法で調製した. *operando*-XAFS 測定はあいち SR-BL11S2 にて実施した. 調製した複合酸化物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 溶液を循環させながら, ポテンシostat (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

調製した金属酸化物触媒の OER 活性をニリン酸触媒と比較したところ明かに低い結果であった. Fig. 1 に測定結果の一部として Co K 吸収端の XANES スペクトルを示す. air は大気下での測定結果であり, 標準試料の Co₃O₄ によく一致する形状を示した. 大気下での測定後, 触媒を電解液に浸漬し, onset, +150 mV と徐々に電圧を印加したがスペクトルはほとんど変化せず, Co₃O₄ の状態が維持されていることがわかった. 図には+150 mV のスペクトルのみを示している. ニリン酸塩では電解液浸漬直後からスペクトルの変化が見られたことから, 酸化物はニリン酸に比べて電気化学反応環境下での安定性が高く, この結果, 各金属が OER に活性な化学状態を取りにくいことが示唆された.

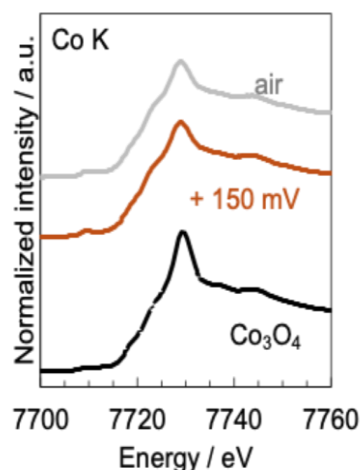


Fig. 1. Co K 吸収端 XANES スペクトル.

4. 参考文献

1. K. Kitamura, T. Naito, K. Sato and K. Nagaoka, 第 132 回触媒討論会, 2023, 2G15
2. 佐藤ら, あいち SR 利用報告書, 2024, 実験番号 202402064