

X 線回折と XAFS の融合技術を駆使した電極触媒の先進的挙動解析

北海道大学大学院工学研究院 特任助教 北野 翔

1. 緒言

持続可能な社会の実現に向けて、アルカリ水電解による水素ガスの製造が注目されているが、陽極側の水の酸化反応である酸素発生反応（OER）の反応効率が低いことが問題となっている[1]。近年、Fe, Co, Ni を含む酸化物が OER に高い活性を示す触媒として報告されており、特に、アノード酸化による Fe, Co, Ni 系電極の作製法は実用化に向けた本命の一つとして期待されている[2-4]。アノード酸化法は、基板となる金属を溶液中で電気化学的に酸化することにより、その表面に金属酸化物などの多孔質触媒皮膜を直接基板上に形成する手法である。多くの既報において、水電解触媒は粉末形態であり、電極化する際に有機バインダーと共に基板へ塗布する必要があるが、反応中の触媒の脱離などの問題が避けられない。一方、アノード酸化電極では触媒皮膜が基板に強固に密着しており、触媒合成と電極化を同時に行えるためバインダー無しに触媒を基板上に固定することが可能である。我々は最近、FeNi および FeCoNi 合金板をアノード酸化することで金属オキシ水酸化物の触媒皮膜を形成した電極が、優れた OER 活性と耐久性を示すことを見出した。作製条件の検討により活性を向上させることに成功したが、反応効率は未だ実用レベルには至っておらず、更なる高活性化は困難を極めている。これは、反応中に分光測定を行う *in situ*（その場）測定をアノード酸化電極に適用することができず、触媒皮膜における活性種の特定や各金属種の役割が不明であるため有効な触媒設計指針が得られていないことが原因である。触媒材料においては、実際の反応時における状態が通常の分析測定時とは異なることが少なくないため、反応を行いながら分析を行う *in situ* 測定が重要となる。多くの電極触媒において活性種は金属であることが知られており、元素の X 線吸収を利用した *in situ* XAFS (X 線吸収微細構造解析)によって金属種の価数変化を測定することで活性種を特定し、触媒設計指針を得る。しかし、アノード酸化電極は皮膜と基板が一体化しているため、皮膜と基板のスペクトルが混同された結果となり、皮膜の金属種のための価数変化を解明することが不可能であった。

そこで本研究では、アノード酸化電極に適用可能な *in situ* DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure)に着目した[5]。DAFS は、X 線回折法と XAFS を組み合わせた比較的新しい測定手法である。XAFS では透過光や蛍光によって元素の X 線吸収を測定するのに対し、DAFS では試料からの回折光によって X 線吸収を測定する。XAFS と大きく異なる点として、結晶学的に異なる箇所を選択的に測定ができることが挙げられる。本研究では、DAFS によってアノード酸化電極の皮膜に回折された X 線を測定することにより、基板の情報を含まない皮膜のみの測定を実施することを試みる。

2. 実験

2.1 試料作製

基板試料としてコバル合金板 (Fe 54%, Ni 29%, Co 17%) を用い、電極ホルダーに固定して電極面積を 1.5 cm^2 に規定した。0.54 M NH_4F , 2.5 M H_2O を含むエチレングリコール溶液中に合金板と Pt 板対極を 1.5 cm の間隔で固定し、二電極系を用いて定電圧 10 V, 20°C の条件でアノード酸化を行った。アノード酸化時間は、60 分とした。試料をエチレングリコールで洗浄、乾燥させることにより電極を作製した。作製した試料は電気化学的手法により、皮膜の活性化処理を行った。電気化学活性化は、対極を Pt 板、参照電極に Hg/HgO を用いた三電極電気化学セルを使用し、1 M KOH 水溶液中で行った。1.1-1.7 V vs RHE の範囲において掃引速度 5 mV s^{-1} でサイクリックボルタメトリー (CV) を行い、作製した電極の OER 活性を評価した。

2.2 DAFS 測定

DAFS 測定は Fig. 1 に示すようなレイアウトにて行った。回折線の検出は二次元検出器を用い、得られたデバイリングを raw データとして取得した。デバイリングを回折 X 線強度に変換するプログラムを用い、さらに回折 X 線強度から $2\theta/\theta$ スキャン XRD パターンに変換するプログラムと回折 X 線強度をエネルギー変調に変換するプログラムから、試料の回折線のエネルギー強度変調を取得した。

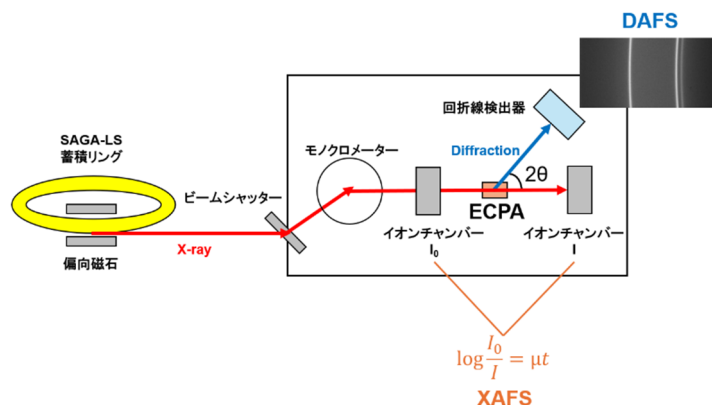


Fig. 1 DAFS 測定のレイアウト

2.3 In situ XRD 測定

皮膜の in situ XRD 測定は、独自の in-situ XRD 測定系を用いて行った。電気化学測定は作用極には OER 活性評価後の試料、対極に白金板、参照極に Hg/HgO 電極、電解液に 1 M KOH 水溶液を用いてステップ分極で行った。XRD 測定は SAGA-LS の BL06 で行い、回折線検出器で取得したデバイリングを raw データとして収集した。収集したデータを回折 X 線強度に変換するためのプログラムを開発し、さらに回折 X 線強度データから $2\theta/\theta$ スキャンの XRD パターンに変換するプログラムを用いて解析を行った。

3. 結果および考察

3.1 Fe_3O_4 を参照試料とした基礎的検討

DAFS 測定の基礎的知見を得ることを目的として、参照試料としてスピネル型酸化物である Fe_3O_4 (関東化学) を用いた測定を行った。 Fe_3O_4 は逆スピネル構造を有し、結晶中には四面体配位サイトと八面体配位サイトの二種類の鉄サイトが存在する。四面体サイトは全て Fe^{3+} によって占有されているのに対し、八面体サイトには Fe^{2+} と Fe^{3+} が混在していることが知られている。スピネル構造においては、回折面ごとに結晶学的に寄与する原子サイトが異なる。 Fe_3O_4 の場合、220 回折面は主として四面体サイトの Fe に由来し、311 回折面は八面体サイトの Fe の寄与が支配的である。したがって、これら特定の回折線に対してエネルギー掃引を行い、吸収端近傍の回折強度変化、すなわち DAFS スペクトルを取得することで、価数および局所構造の異なる鉄サイトを選択的に観測できると期待される。Fig. 2a には、ラボ XRD および放射光施設において測定した Fe_3O_4 の XRD パターンを示す。いずれの測定結果においても、 Fe_3O_4 に特徴的なスピネル構造由来の回折ピークが明瞭に確認され、試料の結晶相が適切であることが確認された。次に、220 面および 311 面の回折線に着目し、Fe K 吸収端近傍における回折強度のエネルギー依存性を測定した (Fig. 2b)。その結果、両回折面において明確に異なるエネルギー依存挙動が観測された。この差

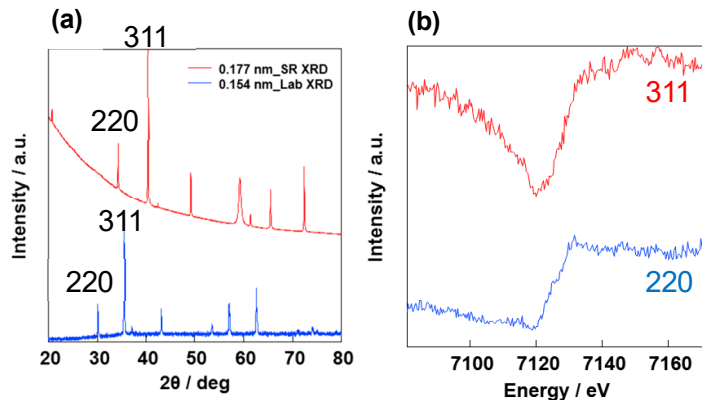


Fig. 2 (a)ラボ装置及び放射光施設で測定した Fe_3O_4 の XRD パターン および (b)結晶面ごとの回折 X 線強度のエネルギー変調

異は、四面体サイトに存在する Fe^{3+} と、八面体サイトに存在する Fe^{2+} および Fe^{3+} の電子状態および局所構造の違いを反映したものと解釈できる。以上の結果より、特定の回折線を選択して DAFS 測定を行うことで、結晶中の特定サイトに由来する吸収変化を抽出できることが実験的に実証された。本検討は、DAFS 法が価数および配位環境の異なる元素サイトを識別可能な強力なサイト選択的構造解析手法であることを示す基礎的かつ重要な実証例である。

3.2 作製したアノード酸化試料の分析

本研究で作製した Kovar-ECPA は、Fe Co Ni から成る Kovar 合金基板をアノード酸化し、その後アルカリ電解質中で電気化学的に活性化することで形成された皮膜電極である。表面 SEM 観察の結果、得られた皮膜は基板全面を均一に覆っており、剥離や亀裂が見られるが、基板との密着性は極めて良好であった(Fig. 3a)。皮膜は全体として粗く、多孔質な外観を呈しており、電気化学活性化前後で顕著な形態変化は認められなかった。断面 SEM 観察から、皮膜厚さはおよそ $1\sim 2\ \mu\text{m}$ であり、内部まで連続したスポンジ状の多孔質構造を有していることが確認された(Fig. 3b)。さらに詳細な微細構造解析を行ったところ、皮膜は平均粒径 $3.6 \pm 0.55\ \text{nm}$ の超微粒子から構成されていることが BF-STEM および TEM 観察により明らかとなった。高分解能 TEM ではスピネル酸化物に由来する格子縞が局所的に観察された一方、SAED パターンはブロードなデバイシェラーリングを示し、皮膜を構成する粒子が極めて低い結晶性を有していることが示された。STEM-EDS 分析の結果、Fe Co Ni は皮膜全体にわたり均一に分布しており、相分離は認められなかった。また、アノード酸化により形成された金属フッ化物前駆体は電気化学活性化後には完全に転換されており、活性化後の皮膜からは F は検出されなかった。

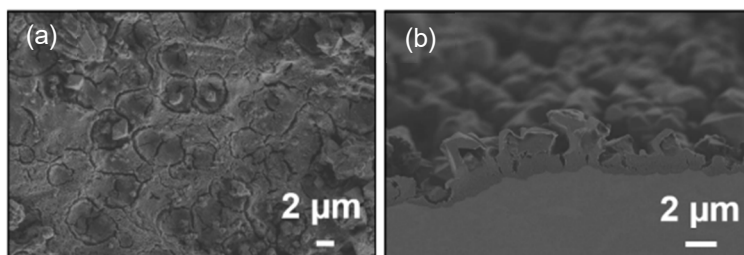


Fig. 3 作製した試料の皮膜の(a)表面 SEM 像
および(b)断面 SEM 像

アノード酸化で作製した試料の結晶構造を評価するため、X 線回折測定を行った(Fig. 4)。未処理の基板では、Fe、Co、Ni を主成分とする合金に由来する明瞭な回折ピークが観測され、基板が結晶性の高い金属相から構成されていることが確認された。一方、アノード酸化処理後の試料では、基板由来の回折ピークに加えて新たな回折成分が出現した。これはアノード酸化によって生成した皮膜に由来するものであり、金属フッ化物に由来するパターンであると考えられる。電気化学的活性化後の試料においては皮膜由来のピークは消失し、長距離秩序を有さない低結晶性相の物質に変化したことを示している。

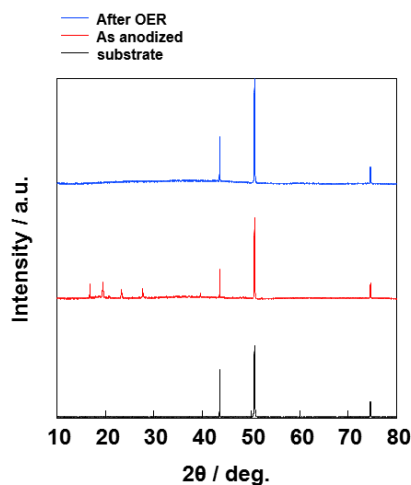


Fig. 4 作製した試料の XRD パターン

次に、放射光施設で XRD 測定を行った時の結果を Fig. 5 に示す。高輝度かつ高角度分解能の X 線を用いることにより、ラボ XRD では検出できなかった皮膜由来の弱い回折成分をより明瞭に捉えることができ、41.5°付近に弱くブロードな皮膜由来のピークがみられた。これはスピネル構造の 311 回折に由来する。したがって、放射光を用いることで皮膜由来の回折線を捉えることに成功した。

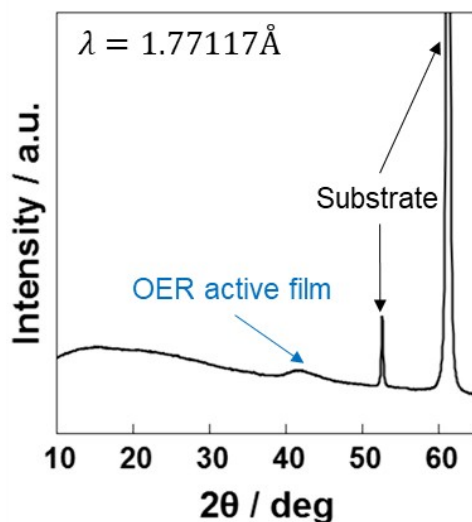


Fig. 5 作製した試料の放射光 XRD パターン

3.3 in situ XRD による アノード酸化試料の構造変化の評価

電気化学的活性化後の電気化学反応中における結晶構造変化を明らかにするため、反応条件下で in situ XRD を行った結果を Fig. 6 に示す。反応前の状態では、XRD パターン

は主として Kovar 基板に由来する Fe Co Ni 合金相の明瞭な回折ピークから構成されており、皮膜由来と考えられる回折成分は ex-situ 条件の測定結果と同様に 41.5° 付近に弱くブロードなピークとして観測された。電気化学反応が進行する 1.73 V vs RHE の電位を印加したところ、このピークが消失し、 43.5° 付近に新たなピークが出現した。この結果は、皮膜のスピネル構造が反応条件下で変化したことを示唆している。既報において、反応中にスピネル酸化物が酸水酸化物へ構造変化することが Raman 測定により報告されており、 43.5° 付近に出現したピークは酸水酸化物の 101 回折線に由来することが予想される。しかし、一般的な酸水酸化物で最強線として現れるピークが 20° 付近に見られなかったことから、特異的な結晶構造を有する状態であることが示唆された。その後、反応が進行しない -0.07 V vs RHE の電位を印加したところ、再びパターンが変化し、 43.5° 付近のピークが再度出現した。したがって、アノード酸化で得られた本試料の皮膜は、印加電位に応じて構造が変化することが明らかになった。

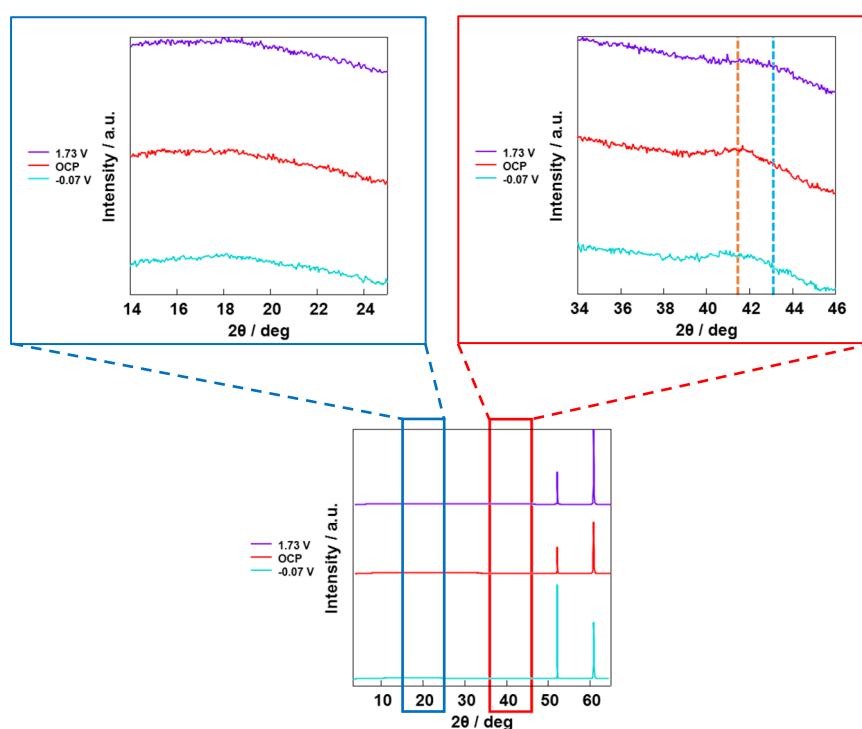


Fig. 6 アノード酸化試料の in-situ XRD パターン

本研究では、アノード酸化電極に対してサイト選択的情報を得ることを目的として DAFS 測定を検討した。しかしながら、電位を印加すると同時に、スピネル構造に帰属される 311 回折線は著しく減衰し、最終的にはバックグラウンドレベルまで消失することが確認された。したがって、本試料による DAFS スペクトルの取得は困難となった。今後はアノード酸化の条件を変更し、電位印加で構造変化を示さない試料を作製することで、

DAFS 測定による金属原子の価数変化を測定できるものと期待される。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成による支援を受けて実施しました。ここに深く謝意を表します。

引用文献

- [1] H. Wu, Q.X. Huang, Y.Y. Shi, J.W. Chang, S.Y. Lu, Electrocatalytic water splitting: Mechanism and electrocatalyst design, *Nano Res*, 16 (2023) 9142-9157.
- [2] M. Nishimoto, S. Kitano, D. Kowalski, Y. Aoki, H. Habazaki, Highly Active and Durable FeNiCo Oxyhydroxide Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts Derived from Fluoride Precursors, *Acs Sustain Chem Eng*, 9 (2021) 9465-9473.
- [3] M. Nishimoto, Z.T. Xiong, S. Kitano, Y. Aoki, H. Habazaki, The effect of anodizing temperature on the oxygen evolution reaction activity of anodized FeNiCo alloy in alkaline electrolyte, *Electrochim Acta*, 427 (2022).
- [4] X. Zetao, D. Quintero, S. Kitano, T. Nagao, M. Iwai, Y. Aoki, K. Fushimi, H. Habazaki, Preparation of highly active and durable electrodes for alkaline water electrolysis by anodizing of commercial FeNi and FeNiCo alloys, *Electrochim Acta*, 491 (2024).
- [5] T. Kawaguchi, K. Fukuda, E. Matsubara, Site- and phase-selective x-ray absorption spectroscopy based on phase-retrieval calculation, *J Phys-Condens Mat*, 29 (2017).