

高度解析手法を用いた水電解触媒反応機構解明

(京大院人環) 内本 喜晴

Investigation of the reaction mechanism of water electrolysis catalysts using advanced analysis methods (*Graduate School of Human and Environmental Studie, Kyoto University*) ○ Yoshiharu Uchimoto

To elucidate the reaction mechanism of water electrolysis catalysts, advanced *ex situ* and *operando* measurements, as well as theoretical calculations, are required. These methods are essential for uncovering intrinsic catalytic properties during reactions, including identifying actual electrocatalytic sites, elucidating electrochemical reaction pathways, and understanding the behavior of electrochemical species during for the water electrolysis reaction. Herein, we examined IrO_x proton-exchange membrane (PEM) water electrolysis anodes with different degrees of crystallinity and revealed the relation between their structures and oxygen evolution reaction (OER) activities. Advanced techniques such as hard X-ray photoelectron spectra, *ex situ* and *operando* X-ray absorption spectroscopy (XAS), *operando* surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS) further clarified the origin of high activity. Additionally, density-functional theory calculations suggest that the monoclinic crystal structure has the lowest theoretical overpotentials, reducing the energy barrier for OER activity.

Keywords : *water electrolysis, x-ray absorption spectroscopy, crystal structure, oxygen intermediates*

水素社会実現のためには、再生可能エネルギーを用いて水素を効率的かつ安価に大量供給する水電解技術の発展が必要となる。水電解では、アノードで酸素発生反応が起こり、カソードで水素発生反応が起こる。一般的に酸素発生反応は4電子が関与する反応であるため、水素発生反応に比べて分極が大きい。そのため、高活性かつ高耐久である酸素発生反応触媒の開発が求められ、触媒設計のための活性支配因子の理解や劣化因子の解明が求められているが、明らかでない部分が多い。それは、酸素発生反応時の電極／電解質界面における反応活性点の情報が不足しているからであり、本講演では様々な *operando* 解析技術を用いて、PEM 水電解アノードにおける酸素発生反応機構を明らかにした例を紹介する。イリジウム酸化物の高い酸素発生反応活性の起源について、結晶性を制御した酸化イリジウム触媒を対象として、活性と構造の関係を調べた。高エネルギーX線回折と二体相関関数解析を行なった結果、活性の高い酸化イリジウムでは斜方晶の対称性と単斜晶の対称性の組み合わせが見られ、単斜晶相の割合が酸素発生反応活性とよく対応していることを明らかにした。単斜晶の対称性が低いために構造が乱れた結果、より多くの活性サイトが高電位において形成されることであることを、*operando* 軟X線 XAS、*operando* SEIRAS と第一原理計算を用いて明らかにした。