

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目
(Dissertation Title)

ニッケル合金触媒の電気化学合成と水電解への応用に関する研究

氏 名 (Name)

中 邑 敦 博

化石燃料の枯渇や地球温暖化に対する懸念から、カーボンニュートラルは世界全体にとっての不可避の課題である。この課題の前提となるのが水素社会の構築である。水素社会では、水の電気分解 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) によってグリーン水素を製造することが望まれる。水の電気分解は、アルカリ水電解、固体高分子 (PEM) 型水電解、アニオン交換膜 (AEM) 型水電解、固体酸化物型水電解に大別される。アルカリ水電解は、電解槽や集電体などの部材にニッケル (Ni) を使用できるため、材料コストを低く抑えられるというメリットがある。しかしながら、水電解の舞台となる電極として、Ni を使用することはできない。それは、陽極での酸素発生反応 (OER; Oxygen Evolution Reaction) や陰極での水素発生反応 (HER; Hydrogen Evolution Reaction) に対する活性が十分でなく、消費電力が大きくなるからである。本研究では、Ni をベンチマークとし、工業レベルの電流密度や昇温条件でも高活性で安定な電極 (触媒) の開発に取り組んだ。

第 1 章では、水電解を概説するとともに、アルカリ水電解用電極 (触媒) の歴史を整理した。性能、材料コスト、合成の簡便さを考慮すると、電気化学合成による Ni 合金触媒が、OER, HER 触媒として有望であることが知られている。しかし、工業レベルの電流密度や昇温条件で評価された電極 (触媒) はわずかであり、そのほとんどが室温やピーカースケールで評価されていた。

第 2 章では、速度論の基本概念を説明し、触媒の性能を評価するために使用される電気化学パラメータ (過電圧 (η), 交換電流密度 (j_0), ターフェル勾配 (b)) および酸性、アルカリ条件下での OER メカニズムの解釈を説明した。交換電流密度から活性化エネルギー (ΔG^\ddagger) を算出し、過電圧との関連性を説明した。ターフェル勾配から OER の律速段階を見積もることができる。また、OER 中間体 (M-OH, M-O および M-OOH, M は金属サイト) と活性サイト間の結合の強さが触媒性能を左右することを解説した。

第 3 章では、 Ni^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} を含む浴から陰分極により、Ni メッシュ上に Ni, Sn, Fe からなる被膜を析出させ、その OER 特性を調べた。Ni-Sn-Fe 被膜の格子体積は 77.1 \AA^3 と見積もられ、Sn を加えていない Ni-Fe 被膜の 44.0 \AA^3 と比べ、大幅に増大した。電流密度 -120 mA cm^{-2} の陰分極により作製した Ni-Sn-Fe 被覆電極は、1 M KOH 中、276 mV の過電圧で 10 mA cm^{-2} の電流密度を達成した。この電極のターフェル勾配は 37 mV dec^{-1} と見積もられた。触媒中の Ni, Sn, Fe の組成 (%) が、 $67.4 \leq \text{Ni} \leq 75.8$, $21.6 \leq \text{Sn} \leq 22.8$, $2.6 \leq \text{Fe} \leq 10.2$ のとき、活性が大幅に向上した。触媒中への Fe の導入により Ni-OH の結合エネルギーが最適化され、Sn の複合により表面積が増大したと考えられる。電流密度 $+50 - +800 \text{ mA cm}^{-2}$ での定電流電解試験を実施したところ、少なくとも 162 h の間、安定した電位を示した。Ni-Sn-Fe 被覆電極を 2 電極セル (80°C , 30 wt% KOH) の陽極として使用し、3 日間電解した。電流密度 $+600 \text{ mA cm}^{-2}$ におけるセル電圧は 1.81 V であり、電力原単位は $5.59 \text{ kWh/Normal-m}^3$ であった。これは初期性能が工業電解レベルであることを意味する。今後は、長期耐久性試験 (80,000 h) が求められる。

第 4 章では，Ni, Sn, Fe からの任意の組合せからなる触媒で修飾した Ni メッシュ(NM)電極と未修飾の NM 電極について 25, 40, 50 °C に保持したアルカリ水溶液中で OER と HER の温度依存挙動を研究した。そのために，参照電極の指示値と平衡電位に対する適切な温度補償が必要であった。その結果，OER および HER による電流密度が 10 mA cm^{-2} に到達するまでの本質的な過電圧は，いずれの電極においても温度上昇に伴い，小さくなった。その変化の仕方は触媒によって異なった。例えば，Ni-Sn-Fe/NM の OER 過電圧は 25 から 50 °C への変化に対して，0.014 V 減少したが，未修飾 NM では 0.028 V 減少した。他方，Ni-Sn/NM の HER 過電圧は 25 から 50 °C への変化に対して，0.121 V 減少したが，未修飾 NM では 0.144 V 減少した。対応するターフェル勾配はいずれの触媒においても温度による意味のある変化は見られなかった，一方，交換電流密度(j_0)は昇温によって増大した。電気化学インピーダンス測定に基づく電荷移動抵抗(R_{ct})は Ni-Sn-Fe および Ni-Sn 触媒で修飾した NM の方が未修飾の NM より明らかに小さくなった。OER に対する見掛けの活性化エネルギー(ΔG^*)は Ni-Sn-Fe 触媒で修飾した NM の方が未修飾 NM よりも小さくなった。HER に対する ΔG^* は Ni-Sn 触媒で修飾した Ni 電極は未修飾 Ni 電極と同程度であった。定電流による電解試験を実施したところ，Ni-Sn-Fe, Ni-Sn 触媒で修飾した NM は温度変化に対して高い安定性を示したが，未修飾 NM を 40°C あるいは 50°C で電解した場合は非可逆な劣化が顕著であった。陽極に Ni-Sn-Fe を，陰極に Ni-Sn を組み込んだ 2 電極セルは，50°C， 10 mA cm^{-2} での電解の間，電圧はほとんど変化しなかった。 600 mA cm^{-2} での定電流電解におけるセル電圧は 25°C で 2.107 V であり，50°C にすると 1.945 V に減少した。これに対して，両極とも未修飾の NM の場合は 50°C， 10 mA cm^{-2} での電解の間，36 mV 電圧が増大した。 600 mA cm^{-2} での定電流電解におけるセル電圧は 25 °C で 2.910 V であり，50 °C にすると 2.633 V まで減少した。

第 5 章において，本研究で開発したニッケル合金触媒とその常温および昇温下での性能評価プロトコルが有用であると結論した。

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Investigations on the electrosynthesis of nickel alloy catalysts and their application to water splitting
氏 名 (Name)	NAKAMURA Nobuhiro
<p>Due to concerns about the depletion of fossil fuels and global warming, carbon neutrality is an unavoidable issue for the entire world. The premise of this issue is the construction of a hydrogen society. In a hydrogen society, it is desirable to produce green hydrogen by electrolysis of water ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$). Water electrolysis can be broadly classified into alkaline water electrolysis, polymer electrolyte membrane (PEM) water electrolysis, anion exchange membrane (AEM) water electrolysis and solid oxide water electrolysis. Alkaline water electrolysis has the advantage of being able to use nickel (Ni) for components such as the electrolyzer and current collector, which keeps material costs down. However, Ni cannot be used as an electrode for water electrolysis. This is because it is not active enough in the oxygen evolution reaction (OER) at the anode or the hydrogen evolution reaction (HER) at the cathode, and it consumes a lot of power. In this study, we used Ni as a benchmark and worked on the development of a highly active and stable electrode (catalyst) even at industrial current density and temperature conditions.</p> <p>In Chapter 1, we outlined water electrolysis and summarized the history of electrodes (catalysts) for alkaline water electrolysis. It is known that electrochemically synthesized Ni alloy catalysts are promising as OER and HER catalysts considering their performance, material cost and ease of synthesis. However, only a few electrodes (catalysts) have been evaluated under industrial current densities and temperature conditions, and most of them have been evaluated at room temperature or on a beaker scale.</p> <p>In Chapter 2, we discussed the basic concepts of kinetics and the electrochemical parameters (overpotential (η), exchange current density (j_0), Tafel slope (b)) used to evaluate catalyst performance, as well as the interpretation of the OER mechanism under acidic and alkaline conditions. We calculated the activation energy (ΔG^\ddagger) from the exchange current density and explained its relationship with the overpotential. The rate-determining step of the OER can be estimated from the Tafel slope. It was also explained that the strength of the bond between the OER intermediate (M–OH, M–O and M–OOH, where M is the metal site) and the active site determines the catalytic performance.</p> <p>In Chapter 3, a film consisting of Ni, Sn and Fe was deposited on a Ni mesh substrate by anodic polarization from a bath containing Ni^{2+}, Sn^{2+} and Fe^{3+} ions, and the OER properties of the film were investigated. The lattice volume of the Ni–Sn–Fe film was estimated to be 77.1 \AA^3, which was significantly larger than that of the Ni–Fe film without Sn (44.0 \AA^3). The Ni–Sn–Fe coated electrode prepared by anodic polarization at a current density</p>	

of 120 mA cm^{-2} achieved a current density of 10 mA cm^{-2} at an overpotential of 276 mV in 1 M KOH. The Tafel slope of this electrode was estimated to be 37 mV dec^{-1} . The activity was significantly improved when the composition (%) of Ni, Sn and Fe in the catalyst was $67.4 \leq \text{Ni} \leq 75.8$, $21.6 \leq \text{Sn} \leq 22.8$ and $2.6 \leq \text{Fe} \leq 10.2$. It is believed that the binding energy of Ni–OH was optimized by the introduction of Fe into the catalyst, and the surface area was increased by the complexation of Sn. When a constant current electrolysis test was carried out at a current density of $+50 - +800 \text{ mA cm}^{-2}$, a stable potential remained constant for at least 162 h. A Ni–Sn–Fe-coated electrode was used as the anode in a two-electrode cell (80 °C, 30 wt% KOH) and electrolysis was carried out for three days. The cell voltage at a current density of $+600 \text{ mA cm}^{-2}$ was 1.81 V and the specific power was $5.59 \text{ kWh/Normal-m}^3$. This means that the initial performance is at the level of industrial electrolysis. Long-term durability tests (80,000 h) will be needed in the future study.

In Chapter 4, the temperature dependence of OER and HER was studied for Ni mesh (NM) electrodes modified with catalysts composed of any combinations of Ni, Sn and Fe, and for unmodified NM electrodes in alkaline solutions maintained at 25, 40 and 50 °C. This required appropriate temperature compensation for the reference electrode and equilibrium potentials. As a result, the intrinsic overpotential when the current density reached 10 mA cm^{-2} decreased with increasing temperature for both electrodes. The manner of the change was different for each catalyst. For example, the OER overpotential of Ni–Sn–Fe/NM decreased by 0.014 V when the temperature changed from 25 to 50 °C, but it decreased by 0.028 V for unmodified NM. On the other hand, the HER overpotential of Ni–Sn/NM decreased by 0.121 V when the temperature was increased from 25 to 50 °C, while the unmodified NM decreased by 0.144 V. The corresponding Tafel slopes did not show any significant change with temperature for any of the catalysts, while the exchange current density (j_0) increased with increasing temperature. The charge transfer resistance (R_{ct}) based on electrochemical impedance spectroscopy was significantly lower for the Ni–Sn–Fe and Ni–Sn modified NMs than for the unmodified NMs. The apparent activation energy (ΔG^\ddagger) for OER was lower for the Ni–Sn–Fe-modified NMs than for the unmodified NMs. The ΔG^\ddagger for HER was similar for the Ni electrode modified with Ni–Sn catalyst and the unmodified Ni electrode. When galvanostatic electrolysis was carried out, the NM modified with Ni–Sn–Fe and Ni–Sn coatings showed high stability against temperature changes, but when the unmodified NM was electrolyzed at 40°C or 50°C, irreversible degradation was enhanced. The voltage of the two-electrode cell with Ni–Sn–Fe at the anode and Ni–Sn at the cathode hardly changed during electrolysis at 50 °C and 10 mA cm^{-2} . The cell voltage during the galvanostatic electrolysis at 600 mA cm^{-2} was 2.107 V at 25 °C and decreased to 1.945 V at 50 °C. In contrast, the unmodified NM for both electrodes showed an increase in voltage of 36 mV during electrolysis at 50 °C and 10 mA cm^{-2} . The cell voltage during constant current electrolysis at 600 mA cm^{-2} was 2.910 V at 25 °C and decreased to 2.633 V at 50 °C.

In Chapter 5, we concluded that the nickel alloy catalyst developed in this study and the performance evaluation protocol at room temperature and elevated temperature are useful.

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	中 邑 敦 博
審 査 委 員	主 査：中山 雅晴
	副 査：酒多 喜久
	副 査：藤井 健太
	副 査：吉田 真明
	副 査：吉田 航
論 文 題 目	ニッケル合金触媒の電気化学合成と水電解への応用に関する研究 (Investigations on the electrosynthesis of nickel alloy catalysts and their application to water splitting)

【論文審査の結果及び最終試験の結果】

化石燃料の枯渇や地球温暖化に対する懸念から、カーボンニュートラルは人類存続のための不可避の課題である。この課題の前提となるのが水素社会の構築であり、水の電気分解 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) によるグリーン水素製造が望まれる。様々な水電解法の中で、アルカリ水電解は、電解槽や集電体などの部材にニッケル (Ni) を使用できるため、材料コストを低く抑えられるというメリットがある。しかしながら、水電解触媒として、Ni を使用することはできない。それは陽極での酸素発生反応 (OER; Oxygen Evolution Reaction) や陰極での水素発生反応 (HER; Hydrogen Evolution Reaction) に対する活性が十分でなく、消費電力が大きくなるからである。本研究では、未修飾 Ni を起点とし、工業レベルの電流密度や昇温条件でも高活性で安定な電極 (触媒) の開発に取り組んだ。

第 1 章では、水電解を概観するとともに、アルカリ水電解の歴史を整理した。工業レベルの電流密度や昇温条件での評価はわずかであり、そのほとんどが室温やビーカースケールで行われていた。

第 2 章では、速度論の基本概念を示し、触媒性能を評価するために使用される電気化学パラメータ (過電圧、交換電流密度、ターフェル勾配) および酸性、アルカリ条件下での OER メカニズムを説明した。交換電流密度から活性化エネルギー (ΔG^\ddagger) を算出し、過電圧との関連性を説明した。

第 3 章では、 Ni^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{3+} を含む浴から陰分極により、Ni メッシュ上に Ni, Sn, Fe からなる被膜を析出させ、その OER 特性を調べた。Ni-Sn-Fe 被膜の格子体積は Sn を加えていない Ni-Fe 被膜に比べ、大幅に増大した。最適な電流密度での陰分極によって作製した Ni-Sn-Fe 被覆電極は、1 M KOH 中、276 mV という小さな過電圧で 10 mA cm^{-2} の電流密度を達成した。この電極のターフェル勾配は 37 mV dec^{-1} と見積もられた。これは触媒中への Fe の導入により Ni-OH 間の結合エネルギーが最適化されたこと、Sn の複合化により表面積が増

大したことによると考えられる。さらに定電流電解試験を実施したところ、少なくとも 150 時間以上、安定に動作した。電流密度 0.6 A cm^{-2} におけるセル電圧は 1.8 V であり、電力原単位は $5.59 \text{ kWh/Normal-m}^3$ と見積もられた。これは初期性能において工業電解レベルに達したことを意味する。

第 4 章では、Ni, Sn, Fe の任意の組合せからなる触媒で修飾した Ni メッシュ (NM) 電極と未修飾 NM 電極について、昇温 ($25 \sim 50^\circ\text{C}$) したアルカリ水溶液中で OER と HER の温度依存挙動を追跡した。ここでは、参照電極の指示値と OER および HER の平衡電位に対する適切な温度補償が必要であった。その結果、OER および HER による電流密度が 10 mA cm^{-2} に到達するまでの本質的な過電圧は、いずれの電極においても温度上昇に伴って小さくなり、その変化の仕方が触媒によって異なることを明らかにした。対応するターフェル勾配はいずれの触媒においても温度による有意な変化は認められなかったが、交換電流密度 (j_0) は温度とともに増大した。各温度における j_0 より、OER に対する見掛けの活性化エネルギー (ΔG^\ddagger) を求めたところ、Ni-Sn-Fe 触媒で修飾した NM の方が未修飾 NM よりも小さいことが分かった。他方、HER に対する ΔG^\ddagger は Ni-Sn 触媒で修飾した Ni 電極と未修飾 Ni 電極で同程度であった。一方、定電流電解試験の結果、Ni-Sn-Fe, Ni-Sn 触媒で修飾した NM は温度変化に対して高い安定性を示したが、未修飾 NM を使った 50°C での電解では非可逆な劣化が顕著であった。

第 5 章において、本研究で開発したニッケル合金触媒とその常温および昇温下での性能評価プロトコルが有用であると結論した。

公聴会は現地開催のみとし、参加者は 16 名であった。本審査および公聴会における主な質問は、①活性化エネルギーの変化はどのようなメカニズムによるか、②活性サイトの構造、特に Ni は電解中どのような状態にあるか、③温度による触媒の構造変化はあるか、④スケールアップや長期耐久性を検討しているか、⑤各成分の酸化状態はどうなっているか、などであった。いずれの質問に対しても適切に回答がなされた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 2 編)

- 1) Nobuhiro Nakamura, Wataru, Fujita, Takehiko Muranaka, Masaharu Nakayama, “Long-Term Stability of Ni-Sn-Fe-Based Coatings Prepared by Electrodeposition for the Oxygen Evolution Reaction”, *ECS Advances*, 2, 040504 (2023). 2023 年 10 月
- 2) Nobuhiro Nakamura, Maho Yamaguchi, Masaharu Nakayama, “Water Splitting in Alkaline Electrolytes at Elevated Temperatures Using Nickel-, Tin-, and Iron-Coated Electrodes”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 128, 14578–14586 (2024). 2024 年 9 月