

博士論文

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)

2025 年 3 月

中邑 敦博

山口大学大学院創成科学研究科

目次

第 1 章 序論

- 1. 1 水素製造コスト
- 1. 2 水電解
- 1. 3 アルカリ水電解
- 1. 4 アルカリ水電解用触媒
- 1. 5 研究の目的
- 1. 6 参考文献

第 2 章 電気化学測定法

- 2. 1 緒言
- 2. 2 原理
 - 2. 2. 1 反応速度論
 - (1) 過電圧
 - (2) 交換電流密度
 - (3) ターフェル方程式とターフェル勾配
 - 2. 2. 2 電子移動反応と OER メカニズム
 - (1) 単/多電子反応
 - (2) OER メカニズム
- 2. 3 結言
- 2. 4 参考文献

第 3 章 電析法により合成した Ni-Sn-Fe 被膜の酸素発生特性

- 3. 1 緒言
- 3. 2 実験
 - 3. 2. 1 試薬

- 3. 2. 2 Ni-Sn-Fe 修飾 Ni メッシュの作製
- 3. 2. 3 構造解析
 - (1) X 線回折(XRD)
 - (2) エネルギー分散型 X 線分光(EDX)法
 - (3) 走査電子顕微鏡(SEM)観察
 - (4) X 線光電子分光(XPS)測定
- 3. 2. 4 電気化学試験
 - (1) リニアスイープボルタンメトリー
 - (2) クロノポテンショメトリー
 - (3) 2 電極セルの性能評価
- 3. 3 結果と考察
 - 3. 3. 1 浴組成の影響
 - (1) XRD パターン
 - (2) EDX 分析
 - (3) SEM 像
 - 3. 3. 2 Ni-Sn-Fe 修飾電極の酸素発生特性
 - (1) 電気化学有効表面積
 - (2) リニアスイープボルタモグラム
 - (3) ターンオーバー頻度
 - (4) 電位サイクル試験
 - 3. 3. 3 電析時の電流密度の影響
 - (1) XRD パターンと EDX 分析
 - (2) 電気化学有効表面積と SEM 像
 - 3. 3. 4 電析時の電流密度が酸素発生特性に及ぼす影響
 - (1) リニアスイープボルタモグラム
 - (2) ターンオーバー頻度

3. 3. 5 安定性試験

(1) クロノポテンシヨメトリーと構造解析

(2) 2電極セルを用いた性能評価

3. 4 結言

3. 5 参考文献

第4章 Ni-Sn-Fe, Ni-Sn 修飾電極の温度依存挙動

4. 1 緒言

4. 2 実験

4. 2. 1 試薬

4. 2. 2 Ni-Sn-Fe, Ni-Sn 修飾 Ni メッシュの作製

4. 2. 3 構造解析

(1) X線回折(XRD)

(2) エネルギー分散型 X線分光(EDX)法

(3) 走査電子顕微鏡(SEM)観察

(4) 誘導結合プラズマ発光分光(ICP-AES)

4. 2. 4 電気化学試験

(1) 参照電極の温度補償

(2) リニアスweepボルタンメトリー

(3) インピーダンス(EIS)測定

(4) クロノポテンシヨメトリー

(5) 2電極セルの性能評価

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 Ni-Sn-Fe, Ni-Sn のキャラクタリゼーション

(1) XRD パターン

(2) EDX 分析

(3) SEM 像

4. 3. 2 異なる温度における Ni-Sn-Fe, Ni-Sn 修飾電極の酸素,
水素発生特性

(1) リニアスweepボルタモグラム

(2) 熱力学的平衡電位の温度補償

(3) ナイクストプロット

(4) ターフェル勾配

(5) 交換電流密度

(6) 活性化エネルギー

4. 3. 3 昇温条件下での安定性試験

(1) クロノポテンショメトリー

(2) 試験前後における触媒の構造解析

(3) 2 電極セルを用いた性能評価

4. 4 結言

4. 5 参考文献

第5章 総括

業績

謝辞

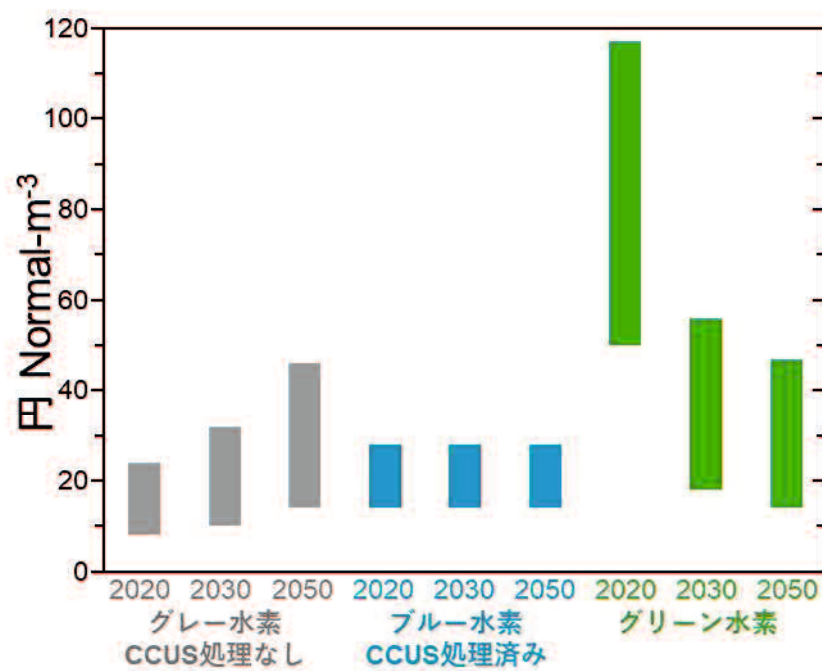
第 1 章 序論

1. 1 水素製造コスト

今日、化石燃料の枯渇が懸念される中、クリーン且つ、持続可能な代替エネルギー源として、水素が期待されている¹⁾。グリーン水素は、再生可能エネルギーを電力源とした水の電気分解により製造できる。水素は内燃機関や燃料電池により、CO₂発生を伴うことなく、エネルギーに変換できる。水素社会の実現のために、現在、世界中で水素製造コストを削減する努力がなされている。国際エネルギー機関(IEA; International Energy Agency)は、2050 年までの水素製造コストの推移を予測している²⁾。Figure 1-1 に、2020 年から 2050 年にかけて、電解装置のコスト、規模、再生可能エネルギーの電力単価が、今後のグリーン水素製造のコストに及ぼす影響を示す。最良のシナリオでは、1 MW あたり約 20 米ドルの再生可能エネルギーを使用すれば、現在の化石資源を用いたグレー、ブルー水素と競合できる価格帯になると予想する。2050 年までに、グリーン水素は、5 TW 容量の水電解装置が実現し、電解装置のコスト削減と組み合わせると、あらゆる低炭素代替品よりも安く製造することができる。日本では 2050 年までの水素製造コストの目標値は[20 円 Normal-m⁻³]以下と設定される。この目標を達成するには、水電解装置の性能にも配慮しなければならない。水電解装置は、4 つの主要な技術に分類される。これらは、電解質と動作温度に基づいて分類される。原理の概略図を Figure 1-2 に示す。水電解装置の基本原理は、電解質で分離された 2 つの電極で構成される。電解質は、電荷を一方の電極からもう一方の電極に輸送する役割を担う。Proton Exchange Membrane (PEM), Anion Exchange Membrane (AEM) および固体酸化物電解装置では、電極は電子絶縁固体電解質によって分離され、この固体電解質は、一方の電極からもう一方の電極にイオンを輸送する役割を担い、生成されたガスを物理的に分離する。これらの電解装置では、液体電解質を用いない。一方、アルカリ水電解の電解質は、高濃度の水酸化カリウム溶液である。生成されたガスは、KOH 溶液が透

過する多孔質無機隔膜によって物理的に分離される。アルカリ水電解は、あらゆる部材にバルク Ni を使用できることから、トータルコストが低いことを特徴とする (Table 1-1)。そのため、大規模水素製造に期待されている。しかしながら、このバルク Ni を水電解の舞台となる電極として、使用することができない。それは、工業条件では電流密度や温度が過酷であり、そのような条件では活性や耐久性が十分でないからである。特にアノードでは、酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction 以下, OER) が生じるため、速度論に基づく性能の観点から開発が強く求められている。

Table 1-2 に、現状の各水電解装置の性能と 2050 年に予想される各水電解装置の性能を示す。アルカリ水電解と PEM 電解装置は既に商用化されており、各技術には独自の競争上の優位性がある。PEM 電解装置は設置面積がはるかに小さく、電流密度と出力圧力が高い。固体酸化物は製造効率が最も高い。電解装置の性能を向上させるには、イノベーションが不可欠である。工業化とスケールアップを可能にするために製造と設計を標準化および簡素化してコストを削減する。効率を改善して水素製造に必要な電力量を削減する。そして、耐久性を高めて水電解装置の寿命を延ばすことが求められる。



※International Energy Agency, Global Hydrogen REVIEW 2021 を基に作成

Figure 1-1. Future outlook for hydrogen production costs(2020-2050).

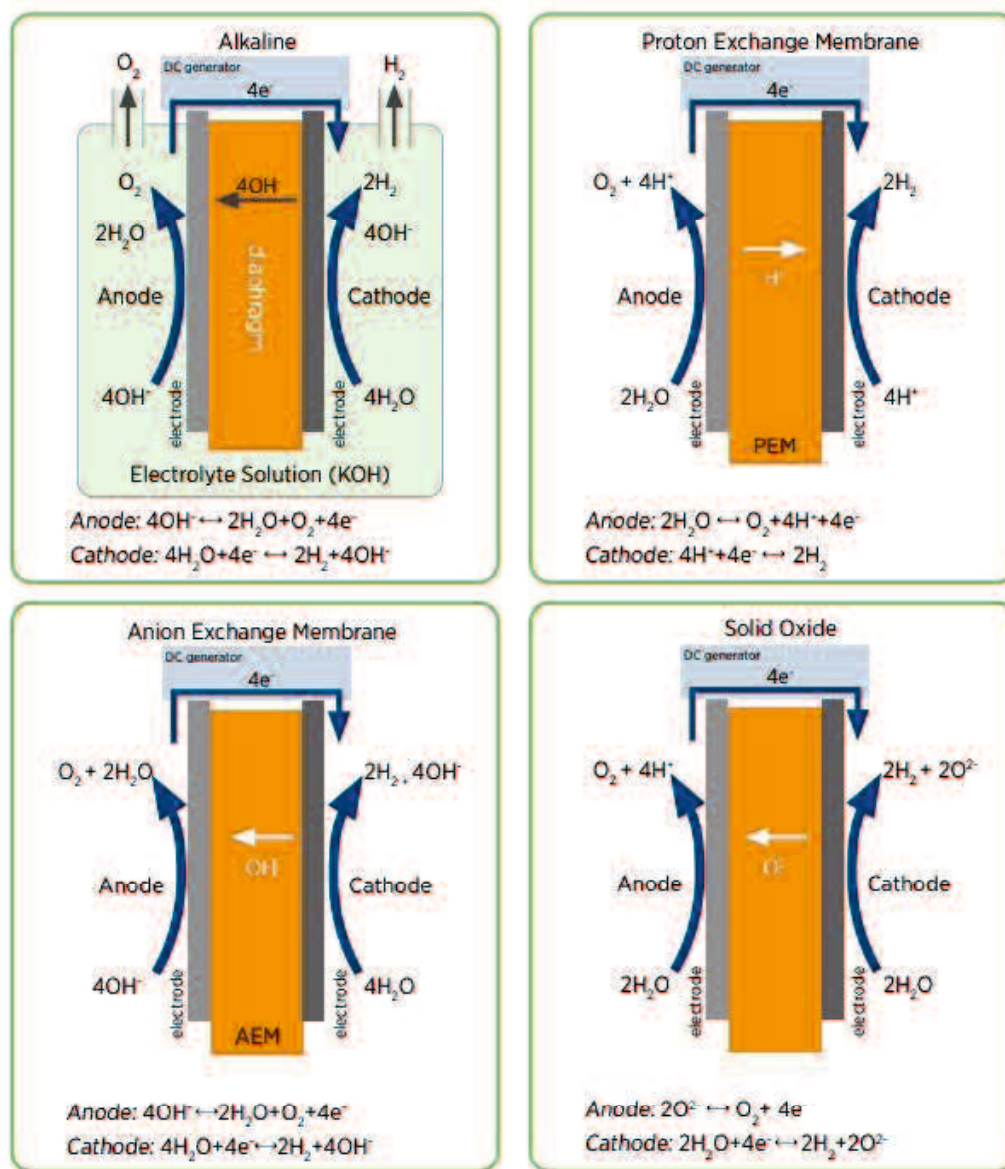


Figure 1-2. Different types of commercially available electrolysis technologies.

Table 1-1. Types of water electrolysis and their respective characteristics.

	Alkaline	AEM	PEM	Solid Oxide
Charge carrier	OH^-	OH^-	H^+	O^{2-}
Temperature	20–80 °C [※]	20–200 °C	20–200 °C	750–850 °C
Electrolyte	Alkaline liquid	Alkaline solid (polymer)	Acidic solid (polymer)	Solid (ceramic)
Anodic Reaction	$4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	$4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2$	$2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$
Cathodic Reaction	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$
Efficiency	59–70%	—	65–82%	up to 100%
Material	Ni	Ni-based alloy	Precious metal	Oxide, Ceramic

※ Under pressurized conditions, even at temperatures above 80 °C

Table 1-2. Key performance indicators for four electrolyser technologies today and in 2050.

	2020				2050			
	Alkaline	AEM	PEM	Solid Oxide	Alkaline	AEM	PEM	Solid Oxide
Cell pressure [bara]	< 30	< 70	< 35	< 10	< 70	< 70	< 70	< 20
Efficiency (system) [kWh kgH ₂ ⁻¹]	50–78	50–83	57–69	45–55	< 45	< 45	< 45	< 40
Lifetime [thousand hours]	60	50–80	> 5	< 20	100	100–120	100	80
Capital costs estimate for large stacks (stack-only, >1 MW) [USD kW ⁻¹]	270	400	-	> 2000	< 100	< 100	< 100	< 200
Capital cost range estimate for the entire system, > 10 MW [USD kW ⁻¹]	500–1000	700–1400	-	-	< 200	< 200	< 200	< 300

1. 2 水電解

水の電気分解は、200 年間の歴史を有し、水素と酸素が発生する現象を掴んでから、現代の水電解装置の開発に至るまでに多くの技術革新を経た³⁾。1789 年に Deiman と Troostwijk らは、静電気を利用して、水で満たされた管の中に浸漬した 2 本の金線に電気を通電し、ガスを発生させた⁴⁾。Volta は、1800 年にボルタ電池を発明し、数週間後に Nicholson と Carlisle らが、それを水の電気分解に使用した⁵⁾。その後、水の電気分解中に生成されるガスは水素と酸素であることを解明した。電気化学の発展に伴い、電気エネルギーの消費と生成されるガスの量は比例関係にあることが、ファラデーの電気分解の法則によって確立された。最終的に、水の電気分解の概念が科学的に定義された⁶⁾。その後、1888 年に Lachinov が工業用水電解装置を開発した。1902 年までに、400 台を超える工業用水電解装置が稼働し、現代に至るまで、さまざまなトレンドが水電解装置の開発に影響を与えた。国際再生可能エネルギー機関(IRENA; International Renewable Energy Agency)この期間を 5 世代に分類した⁷⁾(Figure 1-3)。

第 1 世代(1800 年–1950 年)

水電解装置は主にノルウェー、ペルー、ジンバブエ、エジプトで水力発電を利用したアンモニア生産に利用されていた。これらは大気圧で動作し、隔膜としてとしてアスベストを使用していた。

第 2 世代(1950 年–1980 年)

この世代は、ポリマー化学のブレークスルーによって定義された。1940 年に、DuPont は、優れた熱安定性と機械的安定性、およびイオン特性を備えた材料を発見した。これが、PEM 型水電解のはじまりとなった。PEM 型水電解のセルには、純水を供給できるため、これにより、システムの複雑さが大幅に軽減され、効率と電力密度が向上した。

第 3 世代(1980 年–2010 年)

これまでの設計を大幅に簡素化し，コストを削減し，容量規模を数百 kW に拡大した。その結果，システム効率が向上し，50,000 時間を超える耐久性が実現した。

第 4 世代(2010 年–2020 年)

グリーン水素の主なコスト要素となる電力単価が大幅に低下した。また，高度な電解装置が増加し，グリーン水素がエネルギー政策の議題の上位になった。

第 5 世代(2020 年以降)

低コスト(<USD 200/kW)，高耐久性 (> 50,000 時間)，高効率 (LHV の 80% に近づく)を達成する水電解装置の開発が求められる。

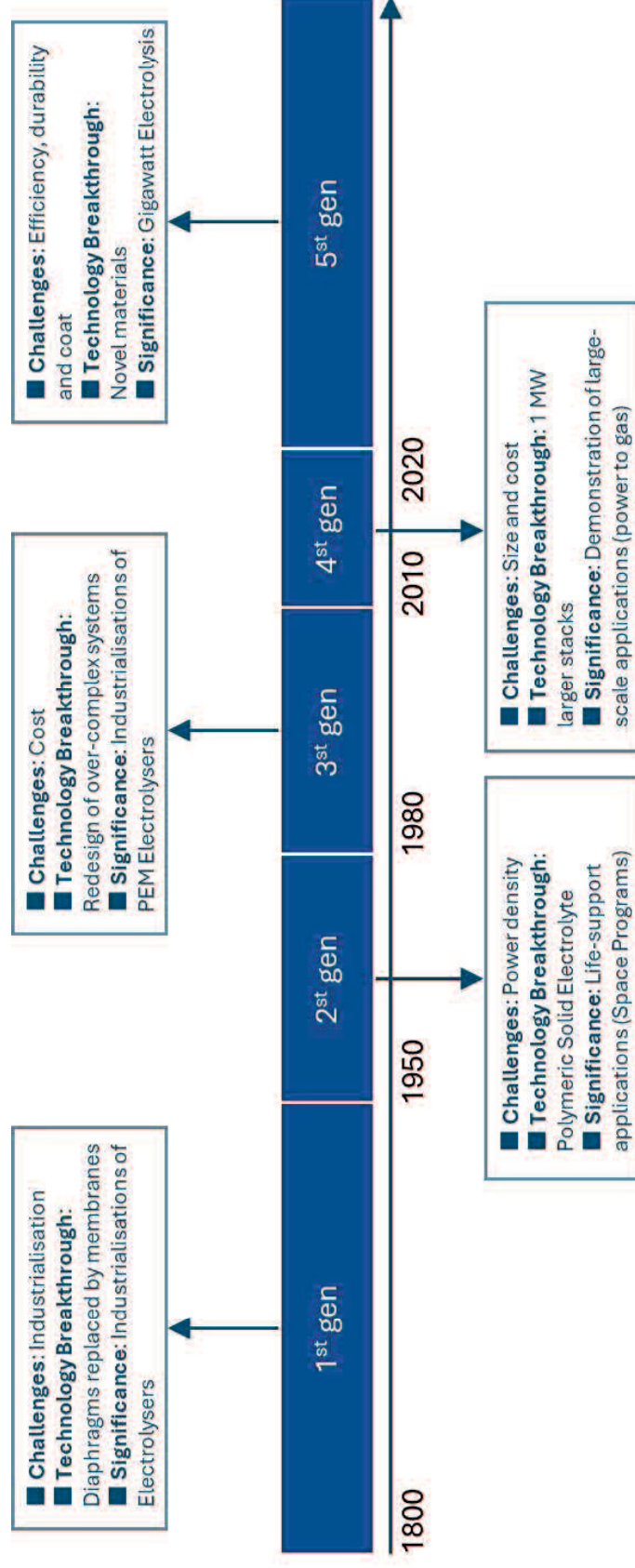
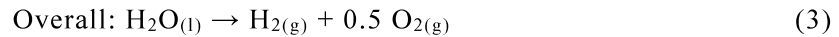
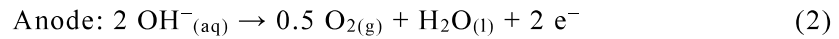
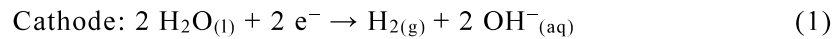


Figure 1-3. Challenges and technological breakthroughs for each of the generation of electrolyzers.

1. 3 アルカリ水電解

アルカリ水電解は、電気エネルギーを利用し、アルカリ水溶液を水素と酸素に分解する。eq. 1-3 にその反応式を示す。陰極では、水分子が水素と水酸化物イオンに還元される。陽極では、水酸化物イオンが酸素と水に酸化される。全体として、水分子は水素と酸素に 2 : 1 の比率で反応する。



この電気化学反応に必要なセル電圧は、eq. 4 に示すように、熱力学によって決定できる。 $\Delta_{\text{R}}G$ は標準エンタルピー、 $\Delta_{\text{R}}H$ は反応エンタルピー、 T は絶対温度、 $\Delta_{\text{R}}S$ は反応エントロピーを指す。

$$\Delta_{\text{R}}G = \Delta_{\text{R}}H - T\Delta_{\text{R}}S \quad (4)$$

可逆セル電圧 U_{rev} は、eq. 5 に示すように、 $\Delta_{\text{R}}G$ と反応電子数 ($z=2$)、ファラデー定数 F ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$) の積の比によって決まる⁸⁾。

$$U_{\text{rev}} = -\Delta_{\text{R}}G/zF \quad (5)$$

温度 25 °C、圧力 1 bar (標準状態) では、水分解反応の反応エンタルピーは $\Delta_{\text{R}}G = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、可逆セル電圧 $U_{\text{rev}} = -1.23 \text{ V}$ となる。反応エンタルピーは標準状態では正であるため、水分解は非自発的反応である⁸⁾。不可逆性のため、実際のセル電圧は水分解反応の可逆セル電圧よりも高くする必要がある。eq. 6 の熱力学電圧 U_{th} は、反応エンタルピー $\Delta_{\text{R}}H$ に依存し、これは反応エンタルピー $\Delta_{\text{R}}G$ と不可逆な熱損失である $T\Delta_{\text{R}}S$ で構成される。

$$U_{\text{th}} = -\Delta_{\text{R}}H/zF \quad (6)$$

標準条件下では，水の電気分解の反応エンタルピーは $\Delta_{\text{R}}H=286 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。
したがって，熱力学電圧は $U_{\text{th}} = -1.48 \text{ V}$ である ⁷⁾。

1. 4 アルカリ水電解用触媒

水素製造コストを低減させるためには、電極の性能を上げることがキーテクノロジーである。水電解の陽極では、4 電子 4 プロトン移動を伴う OER が生じ、大きな過電圧をもたらす。そのため、これまでに以下の触媒開発がなされた。

RuO₂ および IrO₂

RuO₂ と IrO₂ は、OER に対する高い触媒活性を示すため、ベンチマーク触媒と見なされている⁹⁾。ただし、両者の OER 性能は合成方法に大きく影響される。たとえば、IrO₂ フィルムは優れた OER 活性を示し、 $\eta = 0.275$ V 未満で 0.1 mA cm^{-2} に達するが、RuO₂ ナノ粒子は同じ過電圧でわずかに 0.1 mA cm^{-2} を示す。また、安定性に課題を残す。(Ru⁴⁺)O₂ は、高陽極電位下で含水化合物 RuO₂(OH)₂ に変換され、脱プロトン化され、高酸化状態の (Ru⁸⁺)O₄ になる¹⁰⁾。この結晶構造では、電解質中では安定せず、溶液中に溶解する。IrO₂ についても同様のケースが明らかにされている。高陽極電位下では高酸化状態の (Ir⁶⁺)O₃ が形成され、電解質中に溶解する。

Ni 酸化物

Ni 酸化物は、アルカリ性媒体中での腐食に耐性があるため、OER の優れた候補である¹¹⁾。これらの触媒の性能は、粒子サイズ、表面積、微細構造を変更することで向上できる。

Ni ベースの層状複水酸化物

Ni ベースの層状複水酸化物も、OER 触媒として有力な候補である¹²⁾。層状複水酸化物は電気伝導率が低いにもかかわらず、OER 性能の向上に役立つ特殊な構造を有し、NiFe-層状複水酸化物の活性が高いことが知られている。

Ni リン化物

Ni ベースのリン化物は、一般的にアルカリ水電解用の水素発生反応(Hydrogen

Evolution Reaction 以下, HER)用の触媒として知られてるが。近年, OER 触媒としての研究も盛んである¹³⁾。

Ni ベースの合金

Ni を他の遷移金属と合金化することで OER 性能を向上させることができる。その中で Co および Fe を含む Ni 合金は OER 性能の向上に特に効果的である¹⁴⁾。

上記, 触媒はハイドロ/ソルボサーマル, 蒸着, 高温固相反応法, ゾルゲル法などにより合成される。これらの合成法は, 多段階ステップであるため, 煩雑な上にコストを要する。また, 得られる触媒は粉末状であるため, ポリマーバインダーと混合し, 基材と接合する必要がある。そのため, 活性部位の利用率が低く, 触媒の剥離の問題が起こり易い。一方, 電析法では, ワンポット-ワンステップでの合成である。また, ポリマーバインダーを使用せず, 基材から直接触媒層を析出させることができる。更には, 触媒の膜成長, 核生成を制御できるといった利点がある。電析法は工業向けの触媒合成法と言える。

1. 5 研究の目的

本研究の目的は、水の電気分解の省電力化を図るため、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）を開発することである。ここでは、材料の基本的な評価から工業的応用（操作性、コスト面、材料の耐久性）までを視野に入れたアノード開発に着手した。

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、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 の理論的なメカニズムを理解する。

第3章では、 Ni^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{3+} を含む浴から陰分極することにより 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。

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。

1. 6 参考文献

1. S.A. Sherif, F. Barbir, T. N. Veziroglu, *Electr. J.*, **18**, 62-76 (2005).
2. Global Hydrogen REVIEW 2021, IEA (2021).
3. K. Zeng, D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**, 307 (2010).
4. R. D. Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **476**, (1999).
5. W. Kreuter, H. Hofmann, *Int. J. Hydrog. Energy*, **23**, 611 (1998).
6. P. H. Rieger, *Electrochemistry*, 1st ed., Prentice-Hall: New Jersey (1987).
7. IRENA GREEN HYDROGEN COST REDUCTION (2020).
8. O. Ulleberg, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **28**, 21–33 (2003).
9. R. Frydendal, E. A. Paoli, B. P. Knudsen, B. Wickman, P. Malacrida, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, *ChemElectroChem*, **1**, 2075–2081 (2014).
10. R. Kötz, H. J. Lewerenz, S. Stucki, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 825–829 (1983).
11. E. Arciga-Duran, Y. Meas, J. J. Pérez-Bueno, *Electrochim. Acta*, **264**, 49–58 (2018).
12. H. Liu, Y. Wang, X. Lu, *Nano Energy*, **35**, 50–357 (2017).
13. L. A. Stern, L. Feng, F. Song, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 2347–2351 (2015).
14. H. A. Bandal, A. R. Jadhav, H. Kim, *J. Alloys Compd.*, **726**, 875–884 (2017).

第2章 電気化学測定法

2. 1 緒言

水の電気分解は、2 電極構成である。アノードでの OER は 4 電子反応、カソードでの HER は 2 電子反応であるため、HER より OER の方が運動障壁を克服するためにより高いエネルギーを必要とする ¹⁾(Fig. 2-1)。性能を議論する上で、電極反応（特に多電子反応）における速度論の理解は必須である。

本章では、文献 1 に基づき、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、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 の理論的なメカニズムの解釈を説明する。

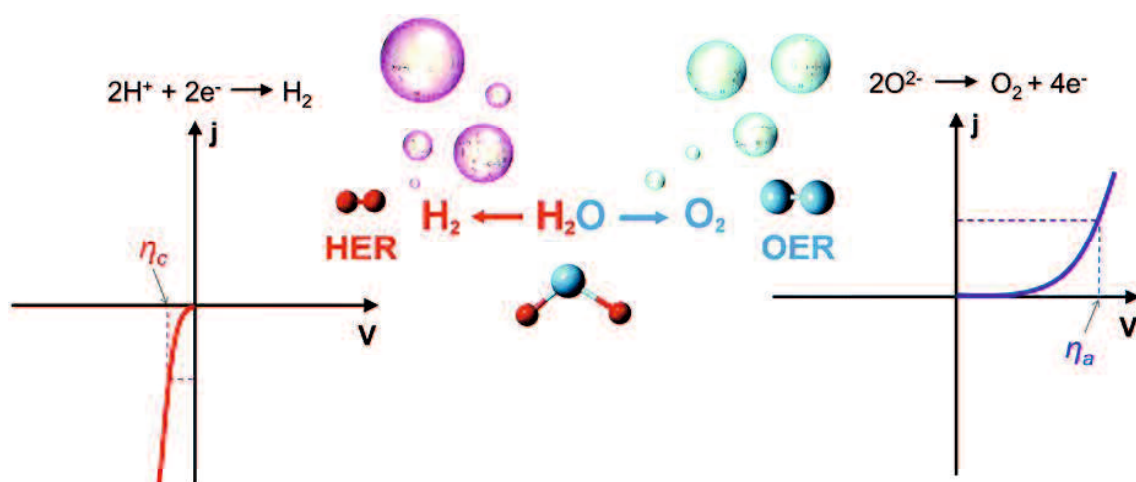


Figure 2-1. Polarization curves for HER (left) and OER (right). The η_c and η_a are the overpotentials for cathode and anode at the same current (j), respectively. Reproduced from *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 337-365 (2017) with permission from The Royal Society of Chemistry.

2. 2 原理

2. 2. 1 反応速度論

水の電気分解は、 ΔG が 273 kJ mol^{-1} の吸熱反応である。反応を促進させるには、活性化エネルギー($\Delta G^\ddagger$)を最小化する必要がある、この内、 ΔG との差が過電圧(η)に相当する(Figure 2-2)。電気化学反応における触媒の主な機能は、電極と反応物間で生じる eq. 1 に示す反応のような電荷移動を伴う反応を促進することにある。その機能は、過電圧、交換電流密度、ターフェル勾配の速度論パラメータで語ることができる。



(1) 過電圧

過電圧(η)は、対象となる触媒の性能を評価するために最も重要な因子である。理論上、特定の反応を駆動するために印加される電位は、熱力学平衡電位(E_{eq})と等しくなる。ネルンストの式によれば、 E_{eq} は eq. 2 のように表すことができる。

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{eq}}^\circ + \frac{RT}{nF} \{\ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}})\} \quad (2)$$

ここで、 E_{eq}° は反応全体の標準平衡電位、 T は絶対温度、 R は気体定数、 F はファラデー定数、 n は反応電子数、 a_{Ox} と a_{Red} はそれぞれ酸化体、還元体の濃度である。OERの E_{eq} は、アルカリ溶液中で 0.40 V vs. SHE (Standard Hydrogen Electrode)とされる。しかし、実際には E_{eq}° よりも高い電位を印加しなければ反応は進行しない。eq. 3 のように η は、印加される電位と熱力学平衡電位との差であり、値が低いほど、より少ないエネルギーで反応が進行することを意味する。通常、 η は、電流密度が 10 mA cm^{-2} 時の値を指す (Fig. 2-3 では j_{10} として示す。)。

$$\eta = E - E_{\text{eq}} \quad (3)$$

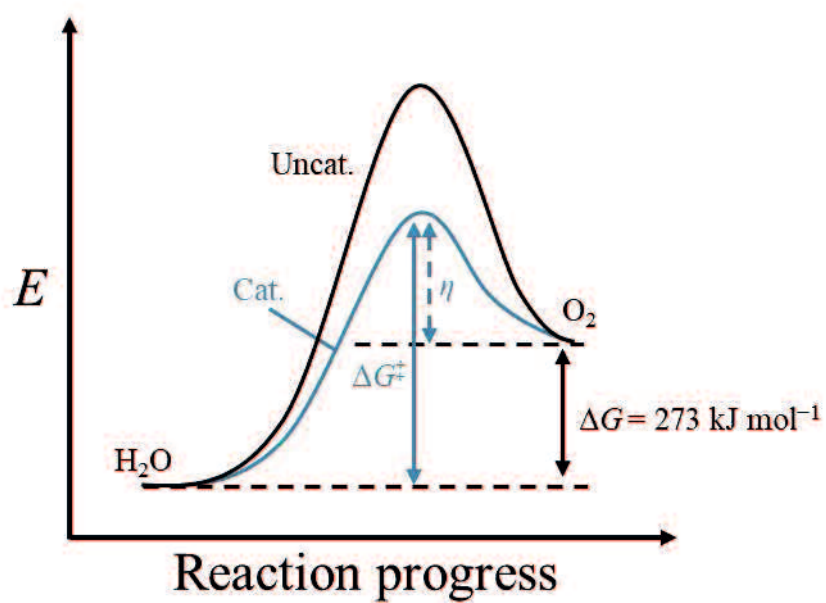


Figure 2-2. Schematic illustration of the catalyst's role in lowering the activation energy barrier.

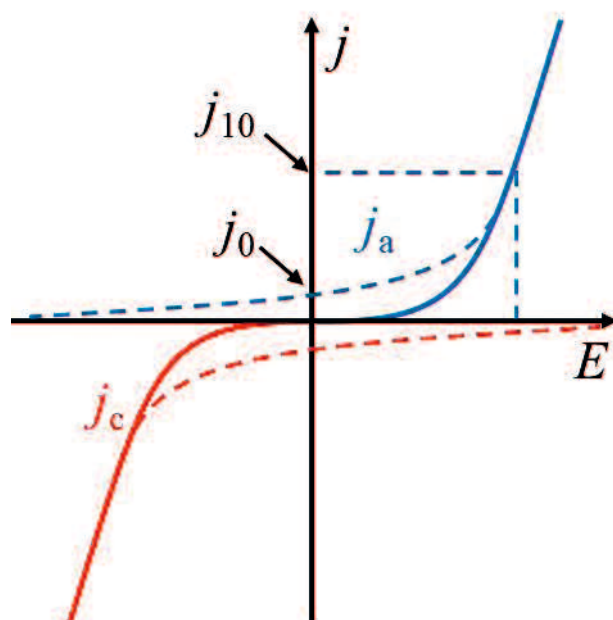


Figure 2-3. Polarization curves for cathode (red) and anode (blue) electrode. j_0 is the exchange current when $j_a = -j_c$. Reproduced from *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 337-365 (2017) with permission from The Royal Society of Chemistry.

(2) 交換電流密度

交換電流密度(j_0)は、反応の平衡時における電流の大きさである。eq. 1において、アノード電流(j_a)とカソード電流(j_c)は、反応速度論を利用すると、それぞれ、eq. 4, 5で表される。 k は速度定数である。観測される全体の電流(j)は、アノード電流(j_a)とカソード電流(j_c)との差のことであり(eq. 6)、平衡時($\eta = 0$; $E = E_{eq}$)は0となる。

$$j_a = nFk_a c_{Ox} \quad (4)$$

$$j_c = nFk_c c_{Red} \quad (5)$$

$$j = j_a - j_c \quad (6)$$

平衡時は、酸化体、還元体の濃度、また、 $\Delta G^\ddagger$ が一定で同じと仮定すると、 j_0 は、最終的に eq. 7で表され、反応速度 v に比例する。

$$j_0 = k_0 c n F \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \propto v \quad (7)$$

つまり、 j_0 が大きいということは、電荷移動過程における電子授受速度が速いということを意味し、触媒と反応物間の固有の結合/電荷移動相互作用を反映する。ただし、平衡時は、 j_a と j_c は互いに等しく、正味の電流はゼロとなり(Figure 2-3)、実験からは j_0 を直接見積もることができない。

(3) ターフェル式とターフェル勾配

j_0 は、バトラー・フォルマー式から算出できる²⁾。バトラー・フォルマー式は、電位を印加した際に変化する $\Delta G^\ddagger$ を考慮することで eq. 8 のように表され、 η とそれによって観測される j の関係式となる。つまり、どの程度の η を与えれば、反応が進行するかが分かり、その時の $\Delta G^\ddagger$ は、 $-(1-\beta)F\eta$ となる。

$$j = j_0 [\exp(\beta F\eta/RT) - \exp(-(1-\beta)F\eta/RT)] \quad (8)$$

バトラー・フォルマー式を簡略化した式をターフェル式^{3, 4)}と呼び、 b がターフェル勾配である (eq. 9, 10)。 b は Figure 2-3 を電流の対数と η の関係に変換した際の直線の傾きから得ることができる (Figure 2-4)。 b が小さいほど、反応速度が速いということを意味し、遷移係数(α)に依存する。この時、 j_0 は、 b を 0 V までの外挿した時の電流から算出できる。

$$\log(j) = \log(j_0) + \eta/b \quad (9)$$

$$b = \partial\eta/\partial\log(j) = 2.303RT/\alpha F \quad (10)$$

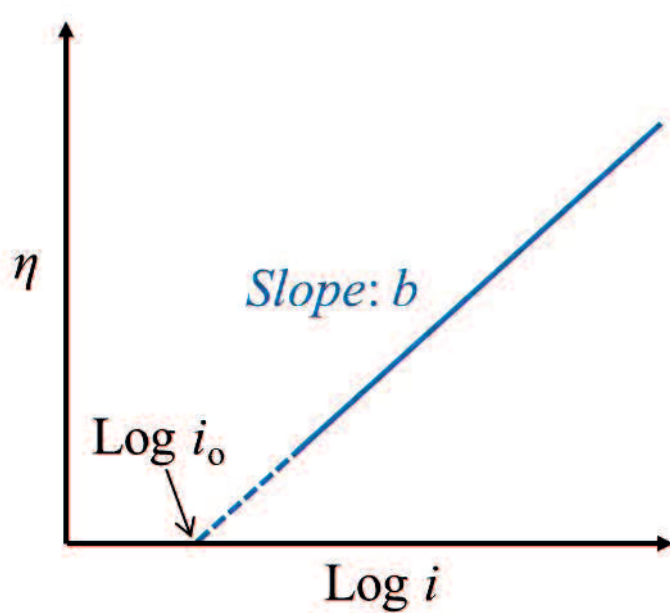


Figure 2-4. Tafel plot. Slope b is the Tafel slope. Reproduced from *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 337-365 (2017) with permission from The Royal Society of Chemistry.

2. 2. 2 電子移動反応と OER メカニズム

電荷移動過程における単電子，多電子反応および OER の理論的なメカニズムと b との関連について解説する。

(1) 単/多電子反応

単電子反応では，eq. 10 の α は eq. 11 で表され，通常，0.5 となる。この時，シンメトリーフアクター(β)と同じになる。この仮定であれば， b の理論値は，120 mV dec⁻¹ となる。

$$\alpha = \beta = 1/2 + \eta/\lambda \quad (11)$$

しかし，実際にははるかに複雑な反応ステップが含まれており，一連の連続した反応ステップで構成される。電子移動，または会合や解離反応などの化学ステップが含まれる。Bockris と Reddy によって導出された多電子反応の α は eq. 12 に示される⁵⁾。ここで， n_b は律速段階より前の素反応の反応電子数， v は全体の反応で起こる律速段階の回数， n_r は律速段階における反応電子数である。Guidelli らは，1 つ以上の電子が同時に移動することはほとんどないため， n_b は 1 または 0 と述べている⁶⁾。律速段階が電子移動反応である場合， n_b は 1 に等しくなるが，化学反応の場合，値は 0 になる。

$$\alpha_a = n_b/v + n_r\beta \quad (12)$$

eq. 12 は，律速段階を予測するのに有効である。たとえば，最初の電子移動反応が律速段階である場合， n_b と v の値は両方とも 0 に等しく， n_r と β はそれぞれ 1 と 0.5 となる。 α は 0.5 と計算され，対応するターフェル勾配は 120 mV dec⁻¹ となる（単一電子反応と同じ）。律速段階が化学反応である場合，単電子移動反応後， n_b と v の値は 1 に等しく， n_r の値は 0 となる。したがって， α は 1 で，ターフェル勾配は 60 mV dec⁻¹ となる。OER（4 電子反応）などの一連の系では，律速段階が III

ステップ目である場合、 n_b と ν はそれぞれ2と1(n_r と β は0)に等しくなる。これにより、 α は2、ターフェル勾配は30 mV dec⁻¹となる。

上記の分析に基づくと、異なる b は異なる律速段階を示唆することは明らかである。 α とそれに対応する b は、反応に関与する電子と密接に関連している。

(2) OER メカニズム

OER は、水の電気分解(eq. 13)におけるアノードの半反応式である。



OER のメカニズムは、Figure 2-5 に示す4つのステップから構成される。酸性(eq. 14-19)とアルカリ性条件(eq. 20-25)で異なることに留意されたい。 H_2O あるいは OH^- が触媒表面で吸着、脱離を繰り返す。その過程で、 M-OH , M-O , M-OOH (M は金属サイト)の酸素中間体を形成し、この結合の強さが触媒性能に重要とされる。OER の4つのステップのそれぞれの反応式をTable 2-1に示す。この時、それぞれの反応が律速段階の場合の b が提唱されている。そのため、実測の b から反応の律速段階を推察できる⁷⁾。

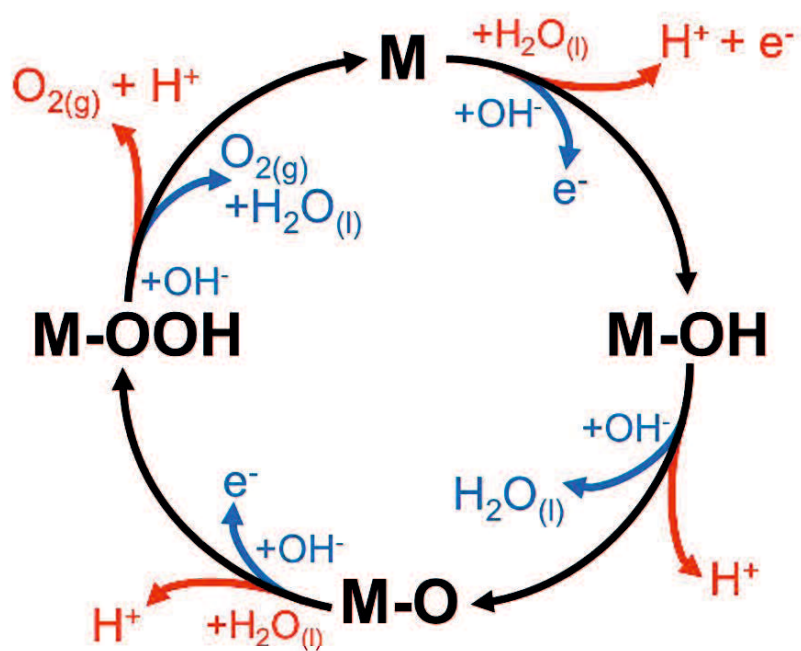


Figure 2-5. The OER mechanism for acid (red line) and alkaline (blue line) conditions. Reproduced from *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 337-365 (2017) with permission from The Royal Society of Chemistry.

酸性条件

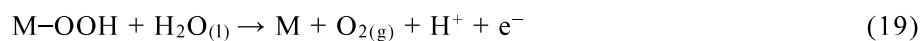
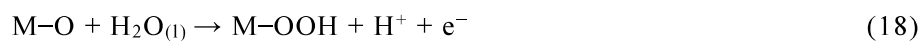
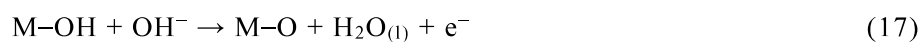
カソード反応：



アノード反応：



酸性条件下での酸素発生メカニズム



アルカリ条件

カソード反応：



アノード反応：



アルカリ条件下での酸素発生メカニズム

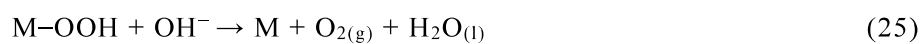


Table 2-1. Theoretical value of the Tafel slope when each elementary reaction of OER is rate-determining step.

Step No.	Elementary steps of OER	Tafel Slope (mV dec ⁻¹)
I	$M + OH^- \rightarrow M-OH$	118
II	$M-OH + OH^- \rightarrow M-O + H_2O_{(l)}$	59
III	$M-O + OH^- \rightarrow M-OOH + e^-$	24
IV	$M-OOH + OH^- \rightarrow M + O_{2(g)} + H_2O_{(l)}$	17

Figure 2-6a に OER におけるエネルギーポテンシャルの変化の模式図を示す。原系の H_2O から生成系の O_2 へ変化するには、各エネルギーの交点である活性化状態を超える必要がある。原系の極小値と活性化状態の変化量が $\Delta G^\ddagger$ である。水の電気分解は、原系のエネルギーポテンシャルよりも生成系の方が高い。この時、原系と生成系の極小値の差は $\Delta G = 273 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、吸熱反応であることが分かる。生成系の極小値と活性化状態の変化量が η である。Figure 2-6b に示すように、 $\Delta G^\ddagger$ は OER の各素反応におけるポテンシャルの変化で表すことができる。ほとんどの OER 触媒では、III ステップ目が律速段階と見なされ、 $\Delta G^\ddagger$ の大きさからそれが言える。

多くの OER 触媒では、M-OOH のステップが律速段階と見なされるため、 ΔG_{O}^* と ΔG_{HO}^* の差は、OER 活性を予測するための指標とされる⁸⁾。Figure 2-7 に酸性、アルカリ性溶液中における金属酸化物表面の OER の理論過電圧と ΔG_{O}^* と ΔG_{HO}^* の差との関係を示す。OER の理論過電圧が最も低い触媒は IrO_2 と RuO_2 であり、触媒表面で最適な結合強度が存在することを示す。 NiO_x は、 IrO_2 、 RuO_2 に匹敵する理論過電圧であり、第 1 章でも述べたように、代替触媒として相応しいことが分かる。

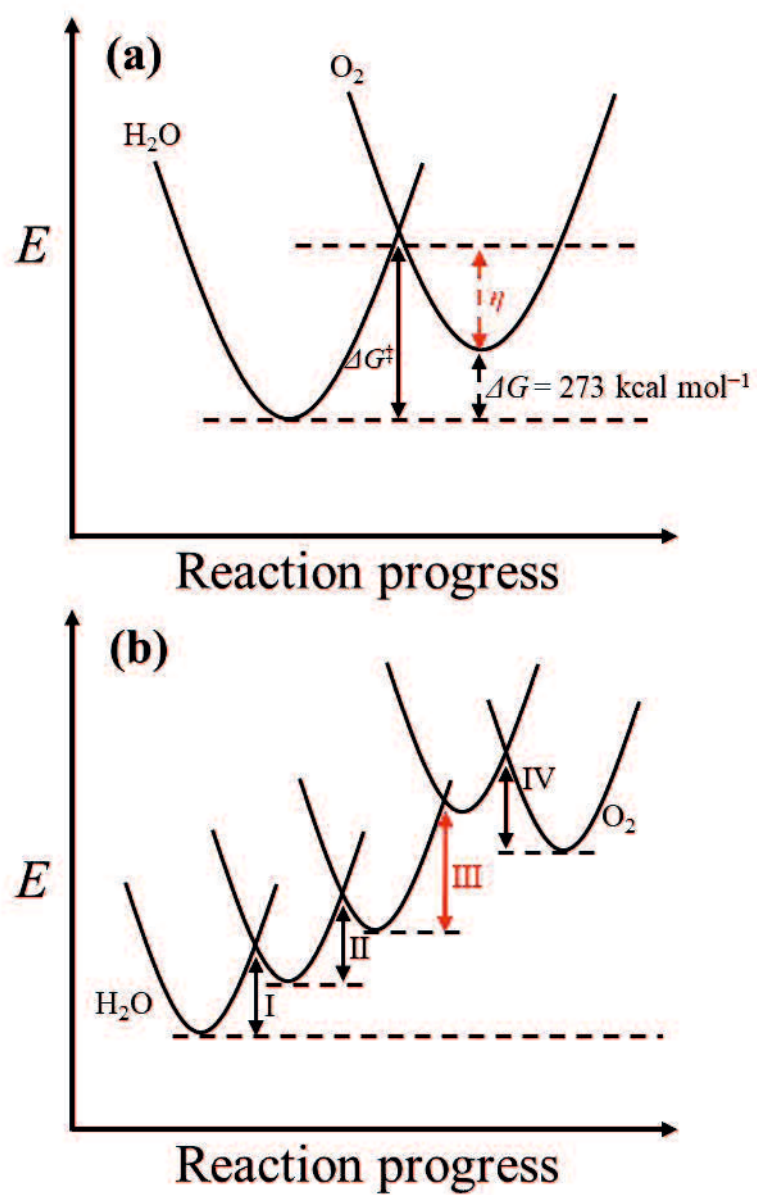


Figure 2-6. Schematic diagram of the energy potential in OER (a) and schematic diagram of potential change in each elementary reaction of OER(b).

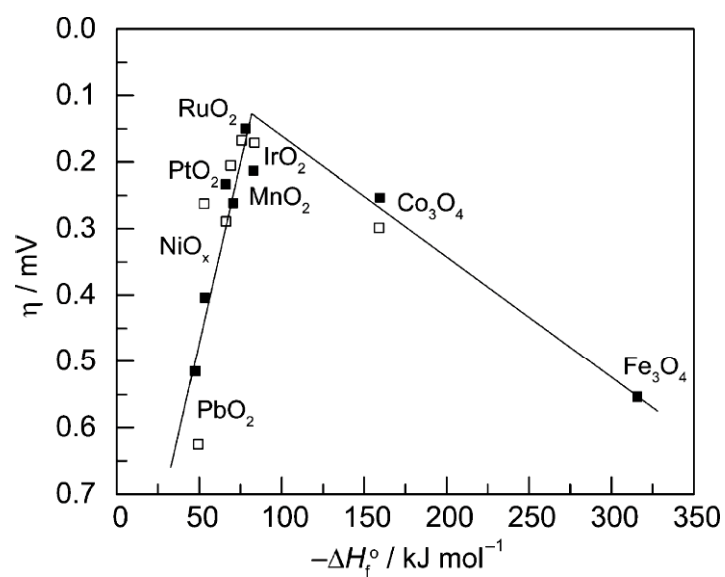


Figure 2-7. Volcano-shaped relationship between OER activities on metal oxide surfaces vs. enthalpy for the transition metal oxides in acidic (black square) and basic solution (white square). Reprinted from *Electrochimica Acta*, **29**, S. Trasatti, 1503-1512, Copyright (1984) with permission from Elsevier.

2. 3 結言

文献 1 に基づき、速度論の概念より、触媒の性能をするために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）について理解した。また、酸性、アルカリ条件下での OER の理論的なメカニズムについて理解した。

過電圧

指示電流密度を達成するために要する電位を指し、過電圧が低いほど、対象の反応において優れた性能を有していることとなる。過電圧は、指示電流密度を達成するために要する電位から、対象となる反応の熱力学平衡電位を減じることで算出できる。

交換電流密度

交換電流密度の大きさは、触媒と反応物間の固有の結合/電荷移動相互作用を反映する。平衡状態では、正味の電流が 0 になるため、実験から直接見積もることができない。ターフェル勾配の切片から求める。

ターフェル式とターフェル勾配

バトラー・フォルマー式よりターフェル式が導出できる。ターフェル勾配が小さいということは、より小さな過電圧の変化で、電流密度が大きく増加することを示しており、触媒性能が良好であることを意味する。律速段階におけるターフェル勾配の理論値が提唱されている。そのため、実測のターフェル勾配から律速段階がどの素反応であるかを推察できる。

電子移動反応と OER メカニズム

水の電気分解反応のカソード、アノード反応は、酸性条件とアルカリ性条件で異なる。OER 触媒は不均一反応で 사용되는ことから、酸素中間体（M-OH, M-O お

よび M-OOH) 内の結合の強さが触媒性能に重要である。

2. 4 参考文献

1. N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H. M. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 337-365 (2017).
2. J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A. Fundamentals of Electrodics*, Kluwer Academic, New York (2000).
3. J. Tafel Z., *Phys. Chem.*, **50**, 641 (1905).
4. G. T. Burstein, *Corros. Sci.*, **47**, 2858–2870 (2005).
5. J. O. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, New York, (1970).
6. R. Guidelli, G. Compton Richard, M. Feliu Juan, E. Gileadi, J. Lipkowski, W. Schmickler and S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.*, **86**, 4 (2014).
7. A. Damijianovic, *Electrochim. Acta*, **11**, 739 (1966).
8. J.K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, *PNAS*, **108**, 937-943 (2011).

第3章 電析法により合成した Ni-Sn-Fe 被膜の酸素発生特性

3. 1 緒言

今日、化石燃料の枯渇が懸念される中、クリーン且つ、持続可能な代替エネルギー源として、水素が期待されている。グリーン水素は、再生可能エネルギーを電力源とした水の電気分解により製造できる。水素は内燃機関や燃料電池により、CO₂発生を伴うことなく、エネルギーに変換できる。水素社会の実現のために、現在、世界中で水素製造コストを削減する努力がなされている。水素製造コストを低減させるためには、電極の性能を上げることがキーテクノロジーである。水電解の陽極では、4電子4プロトン移動を伴う OER が生じ、大きな過電圧をもたらす。アルカリ水電解では、電極に Ni を使用することができるが、活性や耐久性が不十分であり、大電流が印加される工業電解には不向きである。そのため、Ni 基材に触媒を修飾した電極が求められる。OER 触媒としては、ルテニウムおよびイリジウム系の酸化物（すなわち、RuO₂ および IrO₂）が最も優れているとされている¹⁾。しかし、これらは希少で高価である。貴金属に代わる触媒として、遷移金属系触媒が注目されている。例えば、Ni, Fe の酸化物、水酸化物、層状複水酸化物等の構造を有した複合酸化物が挙げられる²⁻⁵⁾。近年、Ni, Fe の錯形成が OER 活性の向上をもたらす理由を第一原理密度汎関数理論(DFT)計算により解析された⁶⁾。しかしながら、これら遷移金属系触媒の多くは、水熱法を用いるため、多段階の工程を経て合成される。また、得られた粉末試料をナフィオンなどの高分子バインダーを用いて集電体に担持させる必要がある。そのため、工業電解向けの大規模使用には適さない。そこで、低コストでスケラブルに合成でき、析出物の形態・構造の精密制御が行える電析法により作製した触媒に期待が寄せられている⁷⁻¹⁰⁾。

一方、電析法で合成される NiSn 合金は、従来、防蝕や装飾の用途として工業利用されてきたが、近年、水電解への応用が報告されている¹¹⁻¹³⁾。Wu らは Ni²⁺, Sn²⁺ および Fe³⁺を含む浴中で Ni メッシュを陰分極することで作製した Ni-Sn-Fe 修飾

電極の OER 性能を報告した¹⁴⁾。-20 mA cm⁻² の電流密度で作製した Ni-Sn-Fe 修飾電極は、253 mV の過電圧で OER に由来する 10 mA cm⁻² の電流密度が流れた。本研究では、工業電解向けの OER 用 NiSn 触媒の開発を目指す。NiSn 触媒の OER 性能を最大限引き出すために、Ni, Sn, Fe 前駆体イオンを含む浴の組成と電析の実験パラメータが、OER 特性(安定性を含む)に及ぼす影響を調査する。更に、工業電解を想定した条件（電解質の温度、濃度、および電解条件）での OER 特性を調査する。

3. 2 実験

3. 2. 1 試薬

すべての化学物質は Wako Pure Chemicals から試薬グレードの試薬を購入し、精製を行わず使用した。すべての溶液は、Advantec RFU464TA で精製された超純水 (18.2 MΩ cm) を使用して調製した。

3. 2. 2 Ni-Sn-Fe 修飾 Ni メッシュの作製

使用前に、作用電極である 30 メッシュの Ni メッシュをアルカリ溶液中で電解脱脂し、酸洗浄した。Ni-Sn-Fe 修飾電極を調製するための浴(Figure. 2 でサンプル a と表示)は、0.06 M NiCl₂, 0.02 M SnCl₂, 0.02 M FeCl₃, 0.5 M K₄P₂O₇ および 0.1 M C₂H₅NO₂ から構成され、pH は 8.5 であった。上記処理した Ni メッシュ(3×3 cm²)を前記浴に浸漬し、48 C cm⁻² の電荷が流れるまで -120 mA cm⁻² の定電流密度で分極した。後半では、OER 活性に関して触媒を最適化するために、電流密度を -10 から -200 mA cm⁻² まで変化させた。Ni-Sn 修飾電極の浴(Figure. 2 でサンプル b として示されている)は、0.06 M NiCl₂, 0.02 M SnCl₂, 0.5 M K₄P₂O₇ および 0.1 M C₂H₅NO₂ から構成され、pH は 8.5 であった。Ni-Fe 修飾電極の浴 (Figure. 2 でサンプル c として示されている)は、0.06 M NiCl₂, 0.02 M FeCl₃, 0.5 M K₄P₂O₇ および 0.1 M C₂H₅NO₂ から構成され、pH は 8.5 であった。条件は Ni-Sn-Fe 修飾電極と同じにした。

3. 2. 3 構造解析

(1) X 線回折(XRD)

XRD パターンは、X 線源として CuKα (λ=0.154051 nm) を使用し Rigaku SmartLab 9kW を用い取得した。解析条件は、40 kV のビーム電圧、30 mA のビーム電流、1 ° min⁻¹ のスキャン速度で 25 ° から 80 ° までの 2θ 領域に渡り収集した。

(2) エネルギー分散型 X 線分光(EDX)法

成分分析には，JEOL JSM-7000F SEM に付属されている JED-2300F を用いた。

(3) 走査電子顕微鏡(SEM)観察

表面観察には，JEOL JSM-7000F SEM を用いた。

(4) X線光電子分光(XPS)測定

X線光電子スペクトル(XPS)は，Al K α (1486.6 eV)単色源(1805 V, 3 mA)を備えた Thermo Scientific K-Alpha 分光計を使用して取得した。ワイドレンジスペクトルおよびナローレンジは，50 eV のパスエネルギーで，チャンネル幅をそれぞれ 1.0 および 0.1 eV として測定した。XPS フィットTINGは，CasaXPS ソフトウェアを使用し，C1s が 284.8 eV になる様に校正した。すべてのスペクトルは，ガウスローレンツ線形とシャリーバックグラウンドを使用してデコンボリューションした。

3. 2. 4 電気化学試験

すべての電気化学測定はポテンショスタット Bio-Logic SP-300 を用いて行った。

3 電極構成のセルを用い，触媒を修飾した Ni メッシュを作用極とした。Hg/HgO 電極 (1.0 M KOH を充填) と Pt コイルをそれぞれ参照極，対極として使用した。測定されたすべての電位 (vs Hg/HgO) は，60 %の iR 補償により記録し，次式により可逆水素電極 (RHE) 基準に換算した。

$$E(\text{RHE}) = E(\text{Hg/HgO}) + (0.059 \times \text{pH}) + 0.098 \quad (1)$$

測定前に掃引速度 150 mV s⁻¹，200 サイクルの CV (0.05 V – 1.2 V vs RHE) による前処理を実施した。電流の値が安定したことを確認した上で，OER 性能を評価した。

(1) リニアスイープボルタンメトリー

OER 性能評価のため，リニアスイープボルタンメトリー (LSV) を室温，1.0 M

KOH (pH = 14) 中で実施した。Rest potential から 1.65 V vs RHE の電位範囲で実施した。過電圧 (η) は, $\eta = E(\text{RHE}) - 1.23 \text{ V}$ により計算した。ターフェルプロットは, LSV の立ち上がり部分から抽出した¹⁵⁾。

(2) クロノポテンシオメトリー

+50 – +800 mA cm⁻² の電流密度で, 定電流電解試験を実施した。各電流密度における保持時間は 18 時間であった。

(3) 2 電極セルの性能評価

2 電極セルを用い, 工業電解を想定した条件下で電解特性を評価した。2 電極セルの模式図(a)と装置全体の外観(b)を Figure. 3-1 に示す。80 °C, 30 wt% の KOH 溶液中で 3 日間の電解を実施した。電流密度は, KIKUSUI ELECTRONICS CORP. PAS10–35 を用い制御した。100 mA cm⁻² ずつ電流密度を上げていき, 最大で +600 mA cm⁻² まで各電流密度におけるセル電圧を計測した。セル電圧は, デジタルマルチメーターを集電体に押し当てた際に表示される値を採用した。3 日間の連続運転のうち, 各電流密度における 24 分間分の平均値をセル電圧として用いた。

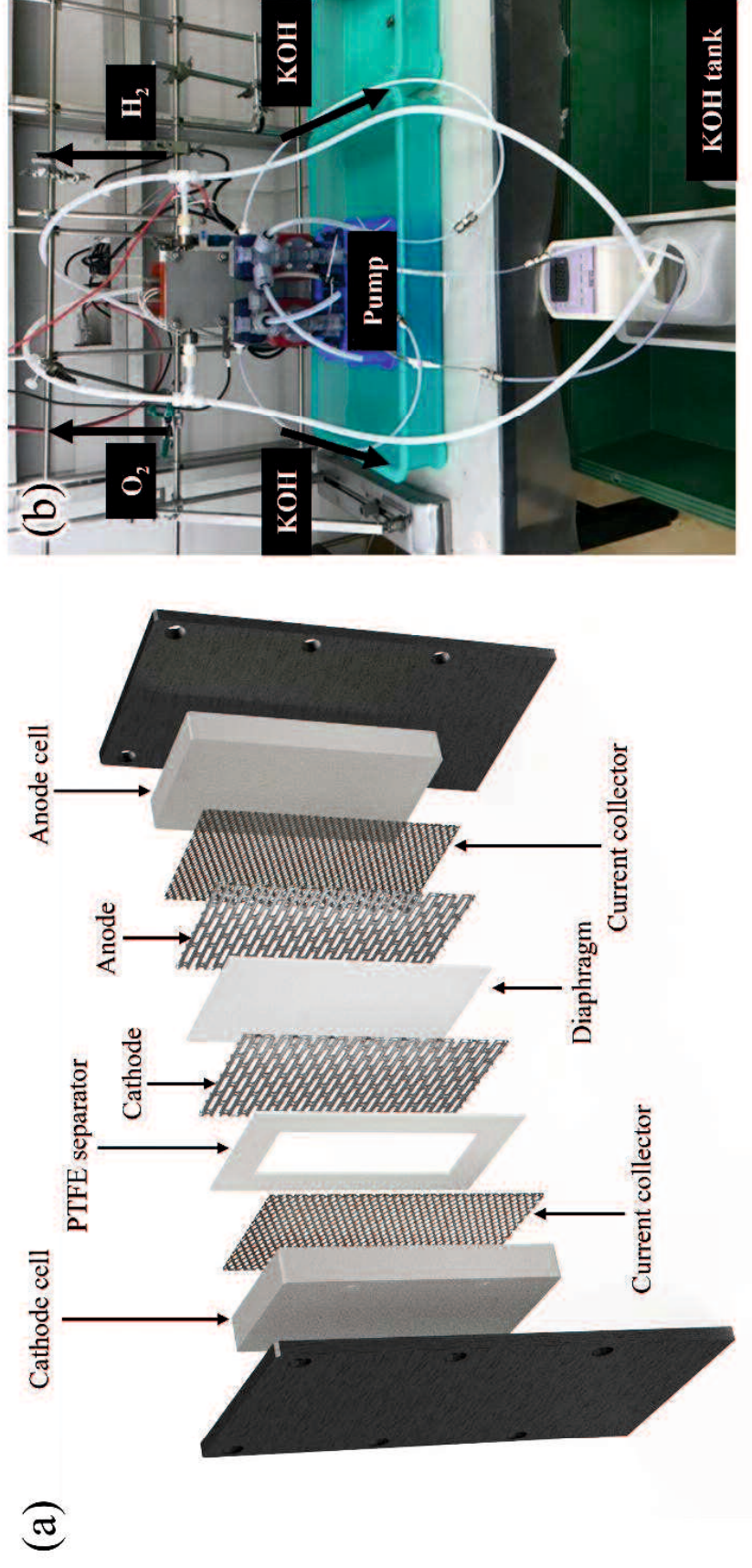


Figure 3-1. Schematic representation of the used two-electrode system (a) and photos of the external configuration of the said system (b).

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 浴組成の影響

(1) XRD パターン

$\text{NiCl}_2 + \text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3$ (サンプル a), $\text{NiCl}_2 + \text{SnCl}_2$ (サンプル b), $\text{NiCl}_2 + \text{FeCl}_3$ (サンプル c) 溶液中において, Ni メッシュを電流密度 -120 mA cm^{-2} で陰分極した後の XRD パターンを Figure. 3-2 に示す。サンプル(a)は $2\theta = 29.7^\circ, 43.8^\circ, 54.1^\circ, 63.1^\circ$, サンプル(b)は $2\theta = 30.4^\circ, 43.9^\circ, 54.3^\circ, 63.3^\circ$, サンプル(c)は $2\theta = 44.5^\circ, 51.9^\circ, 76.4^\circ$ に回折ピークを示した。サンプル(a)の XRD パターンはサンプル(b)の XRD パターンと, 基本的に同じであり, 六方晶系の Ni_3Sn_2 (ICSD No. 01-072-2561 $a=4.10 \text{ \AA}, b=4.10 \text{ \AA}, c=5.18 \text{ \AA}$, and $V=75.5 \text{ \AA}^3$) に帰属される。一方, サンプル(c)は, 立方晶系の FeNi_3 (ICSD No. 01-077-7971 $a=3.55 \text{ \AA}, b=3.55 \text{ \AA}, c=3.55 \text{ \AA}$, and $V=44.7 \text{ \AA}^3$) に帰属される。サンプル(a), (b)の格子体積はそれぞれ $77.1 \text{ \AA}^3, 77.0 \text{ \AA}^3$ とサンプル(c)の $44.0 \text{ \AA}^3$ に比べ, 明らかに大きい。シェラー式 (結晶子サイズ $= 0.89 \lambda / \text{fwhm} \times \cos\theta$, λ は X 線波長 (0.154051 nm), θ はブラッグ角) を用い, 結晶子サイズをサンプル(a), (b)の(102)ピークとサンプル(c)の(111)ピークの半値幅 (fwhm in radians) を基に算出した。サンプル(a)の結晶子サイズ(4.59 nm)はサンプル(b)の結晶子サイズ(4.21 nm)よりわずかに大きかった。この値はサンプル(c)で見積もられた 10.22 nm より明らかに小さい。

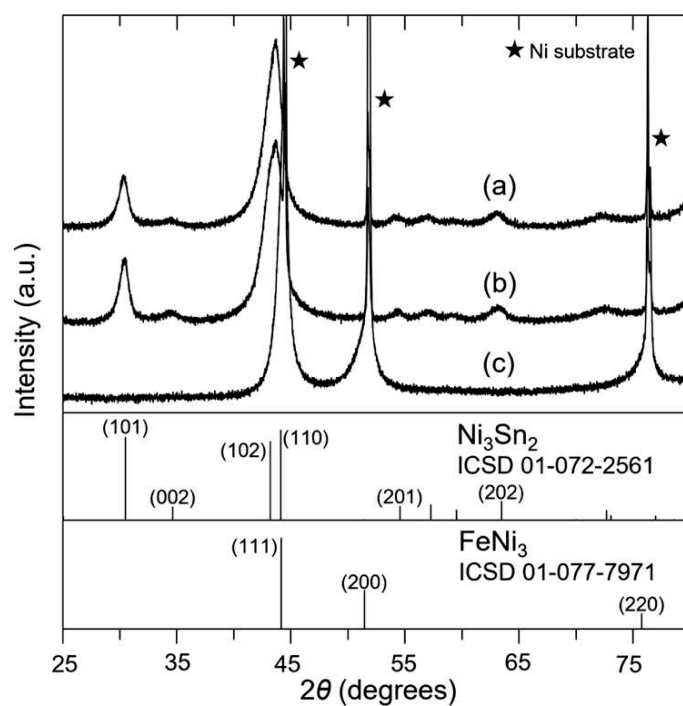


Figure 3-2. XRD patterns of the coatings deposited on a Ni mesh substrate from aqueous solutions containing 0.06 M NiCl₂+0.02 M SnCl₂+0.02 M FeCl₃ (a), 0.06 M NiCl₂+0.02 M SnCl₂ (b), and 0.06 M NiCl₂+0.02 M FeCl₃ (c).

(2) EDX 分析

エネルギー分散型 X 線分光法により Ni メッシュ上に析出した触媒表面の組成分析を行った(Table 3-1)。サンプル(b), (c)の Ni, Sn, Fe の組成比は, 前駆体溶液の組成比と概ね一致した。サンプル(a)の Fe 含有量(3%)は, 浴中の前駆体イオン ($[\text{FeCl}_3] \times 100 / ([\text{NiCl}_2] + [\text{SnCl}_2] + [\text{FeCl}_3])$)の濃度パーセンテージ(20%)よりもはるかに小さい。以下, サンプル(a), (b), (c)をそれぞれ Ni-Sn-Fe, Ni-Sn, Ni-Fe と記す。

(3) SEM 像

Ni-Sn-Fe, Ni-Sn, Ni-Fe の表面の SEM 像を Figure. 3-3 に示す。SEM 像が示すように, Ni-Sn-Fe, Ni-Sn は 10 μm 以下の球状粒子で構成される。一方, Ni-Fe は Ni-Sn-Fe, Ni-Sn に比べ凹凸のない形態である。

Table 3-1. Compositions of the coatings deposited on a Ni mesh from aqueous solutions containing 0.06 M NiCl₂+0.02 M SnCl₂+0.02 M FeCl₃ (a), 0.06 M NiCl₂+0.02 M SnCl₂ (b), and 0.06 M NiCl₂+0.02 M FeCl₃ (c) as determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy.

	Ni (%)	Sn (%)	Fe (%)
(a)	74.2	22.8	3.0
(b)	81.8	18.2	-
(c)	85.1	-	14.9

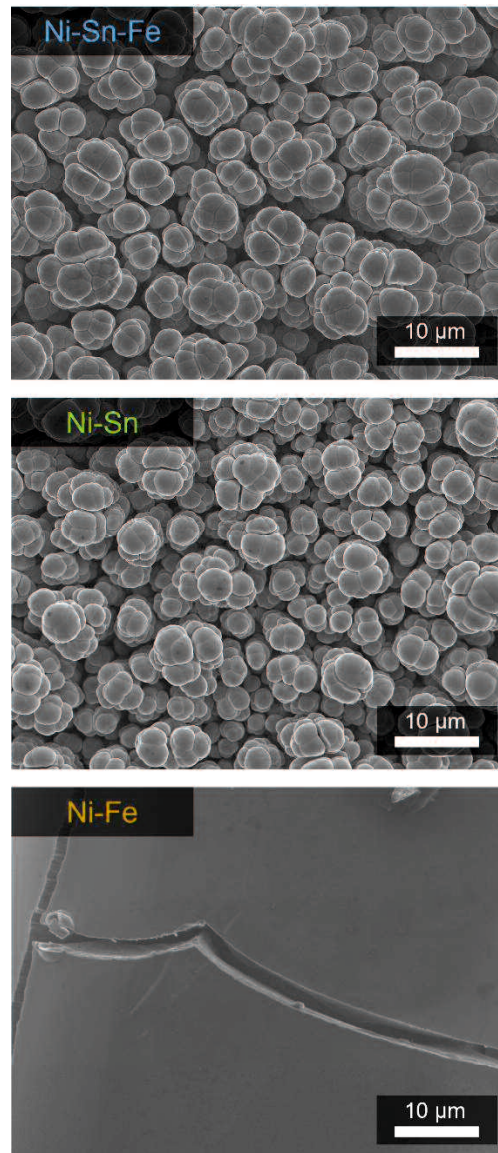
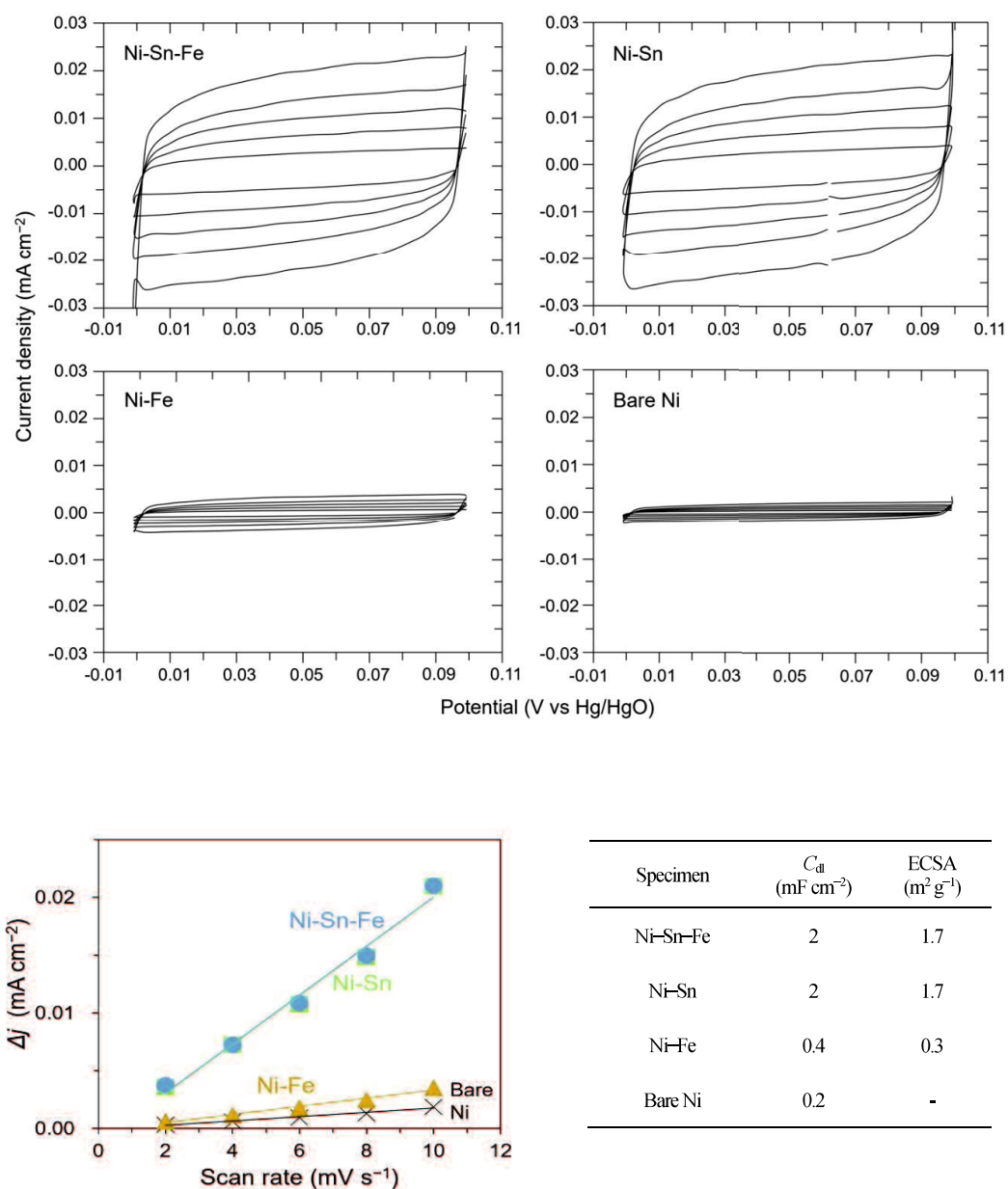


Figure 3-3. Scanning electron microscopy images of the Ni-supported Ni–Sn–Fe, Ni–Sn, and Ni–Fe coatings.

3. 3. 2 Ni-Sn-Fe 修飾電極の酸素発生特性

(1) 電気化学有効表面積

各触媒の電気化学活性面積(ECSA)を N_2 飽和 1.0 M KOH 中で取得した電気二重層容量 (C_{dl}) を基に決定した¹⁶⁾。ECSA は電気化学的に有効な表面積であり、活性サイト数に比例する。ここでは、0–0.1 V の電位範囲 (vs. Hg/HgO) において、2–10 mV s^{-1} の掃引速度でファラデープロセスを含まない CV 曲線を記録した (Figure. 3-4)。掃引速度に対して電流密度の差 ($\Delta j = (j_{\text{anodic}} - j_{\text{cathodic}})/2$ at 0.05 V vs. RHE) をプロットした。ECSA = C_{dl}/C_s の式を用いると、Ni-Sn-Fe, Ni-Sn, Ni-Fe の ECSA の値はそれぞれ $1.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $1.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。ここで C_s は、ある溶液中の平滑基盤 1 cm^2 当たりの C_{dl} の理論値であり、1 M KOH 中では 0.04 mF cm^{-2} となる¹⁶⁾。

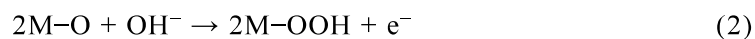


Specimen	C_d (mF cm^{-2})	ECSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Ni-Sn-Fe	2	1.7
Ni-Sn	2	1.7
Ni-Fe	0.4	0.3
Bare Ni	0.2	-

Figure 3-4. CV curves of Ni mesh electrodes modified with Ni-Sn-Fe, Ni-Sn, and Ni-Fe coatings recorded at scan rates from 2 to 10 mV s^{-1} in N_2 -saturated 1.0 M KOH electrolyte, and the resulting plots of the current density difference (Δj at 0.05 V vs. RHE) against the scan rate. Results obtained for the bare Ni mesh electrode were included.

(2) リニアスイープボルタモグラム

Figure. 3-5 に Ni-Sn-Fe, Ni-Sn, Ni-Fe 修飾電極および未修飾の Ni メッシュ電極の LSV を示す。測定は O₂ 飽和 1.0M KOH 溶液中で、1 mV s⁻¹ の掃引速度で実施した。作用極と参照極間の *iR* ドロップを補正した。電流密度 10 mA cm⁻² に到達するまでに要する過電圧の値は、Ni-Sn-Fe で 276 mV と最も小さい。Figure. 3-5(b)の拡大図に示す通り、1.45 (V vs RHE)付近に Ni 種の酸化反応に由来する電流を観測した¹⁷⁾。Figure. 3-5(c)に Ni 種の酸化反応や容量性の電流の影響を小さくするため、0.01 mV s⁻¹ で実施した LSV を示す。その結果、Ni 種の酸化反応に由来するピークが消失した。この時、すべてのサンプルにおいて、OER に対する電流密度 10 mA cm⁻² に到達するまでに要する過電圧の値は、掃引速度 1 mV s⁻¹ の結果と同等であった。Figure. 3-5(d)に LSV に対応するターフェルプロットを示す。Ni-Sn-Fe のターフェル勾配は 37 mV dec⁻¹ であり、反応速度が最も速い。これまで報告された Ni-Sn, Ni-Fe 触媒における OER 特性を Table 3-2 にまとめた^{8-9, 11, 14, 18-19)}。本研究で合成した Ni-Sn-Fe 触媒の OER 活性に対する過電圧は Ni-Sn 触媒を上回る低い値であった。ターフェル勾配は、Ni-Fe 触媒に匹敵する値であった。第 2 章では、Bockris と Reddy らによる OER の律速段階の解析結果を述べた。OER の 24 mV dec⁻¹ というターフェル勾配は 3 番目の電子移動過程が律速であるとし、上記、Ni-Sn-Fe で得られたターフェル勾配(37 mV dec⁻¹)に近い。すなわち Ni-Sn-Fe は OER の III ステップ目が律速段階と考える。



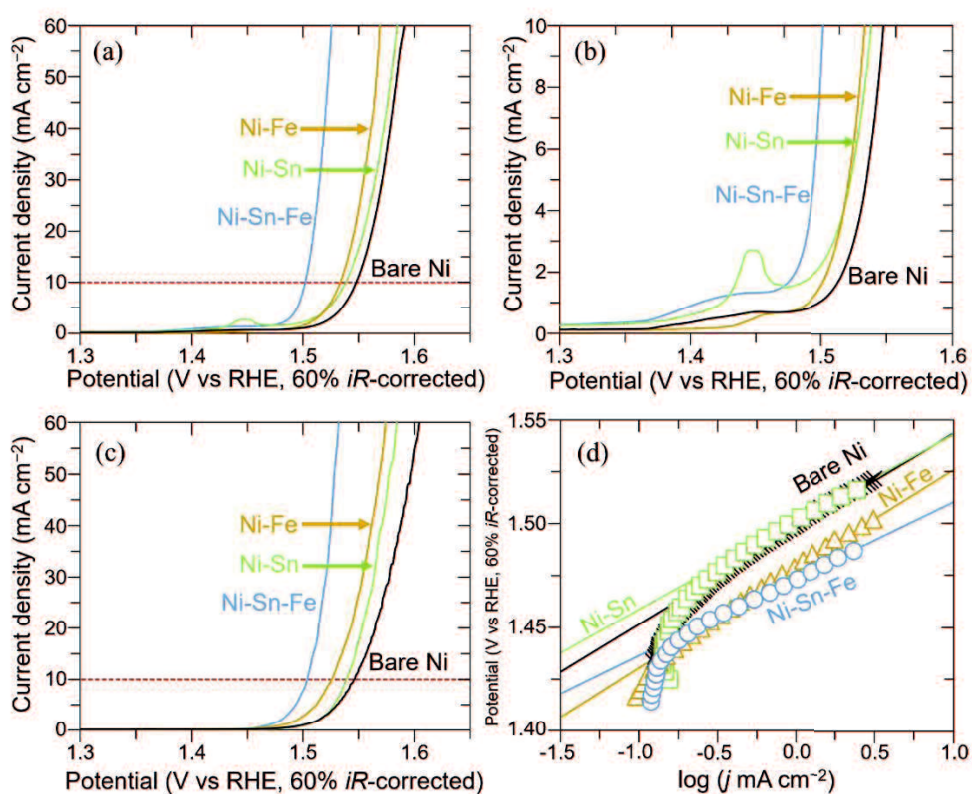


Figure 3-5. Linear sweep voltammograms of Ni mesh electrodes modified with Ni-Sn-Fe, Ni-Sn, and Ni-Fe coatings recorded in 1.0 M KOH solution at scan rates of (a and b) 1 mV s^{-1} and (c) 0.01 mV s^{-1} . (d) Tafel plots of the linear sweep voltammograms in Fig. 4c. Results obtained for the bare Ni mesh electrode were included.

Table 3-2. Oxygen evolution reaction properties of Ni and Sn or Fe-based oxides in alkaline conditions.

Catalyst	Electrolyte	Substrate	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Overpotential at 10 mA cm ⁻² (mV)	TOF (s ⁻¹)	Durability (h)	Ref.
Ni–Sn–Fe	1.0 M KOH	Nickel mesh	37	276	0.24 (η =300 mV)	162 (50-800 mA cm ⁻²)	This study
Ni–Sn–Fe	30 wt% KOH	Nickel foam	62	253	0.13 (η =253 mV)	12 (200 mA cm ⁻²)	14
Ni–Sn–Mn	0.1 M KOH	Graphite	63	576	-	-	18
Ni–Sn–Co	1.0 M NaOH	Copper foil	62	270	2.9 (η =370 mV)	10 (1.5 V vs RHE)	19
Ni–Sn	28 wt% KOH	-	72	-	-	-	11
NiFe/NiFe:Pi ^a	1.0 M KOH	Carbon fiber paper	38	290	-	10 (20 mA cm ⁻²)	8
NiFe-SW ^b	1.0 M KOH	Glassy carbon or Iridium tin oxide	39	240	8.7 (η =329 mV)	24 (10 mA cm ⁻²)	9

a”Pi” means inorganic phosphate. Here, the catalyst was synthesized by a two-step strategy of electrodepositing NiFe hydroxide on a carbon fiber paper substrate, followed by reaction with phosphorus vapor.

b”SW” means stepwise. Here, a stepwise strategy was used to synthesize the catalysts: Ni-based films were formed by cathodic electrolysis, followed by Fe-based films by anodic electrolysis.

(3) ターンオーバー頻度

触媒固有の本質的な活性を評価するために、ターンオーバー頻度 (TOF) で比較することが重要である。TOF は触媒(1.0 mol)が単位時間あたりに生成する O_2 分子のモル量として定義される。TOF は OER のファラデー効率を 100%と仮定し、次式に基づいて算出した。

$$TOF=(j \times A)/(4 \times F \times m) \quad (3)$$

式中の j は任意の過電圧における電流密度 ($A\ cm^{-2}$), A は電極の幾何面積 ($0.25\ cm^2$), 4 は OER 反応における電子移動数, F はファラデー定数 ($96,485\ C$), m は触媒中の Ni, Fe の総モル数(触媒に含まれるすべての遷移金属が反応に寄与すると仮定した)である。基材である Ni メッシュは、触媒で完全に被覆されていると仮定する。Figure. 3-5(c)の LSV に基づき各触媒の TOF を算出し、過電圧に対するプロットを Figure. 3-6 に示す。 $\eta=300\ mV$ における電流から、TOF の値を比較すると $Ni-Sn\ (0.03\ s^{-1}) < Ni-Fe(0.04\ s^{-1}) < Ni-Sn(0.24\ s^{-1})$ の順となった。

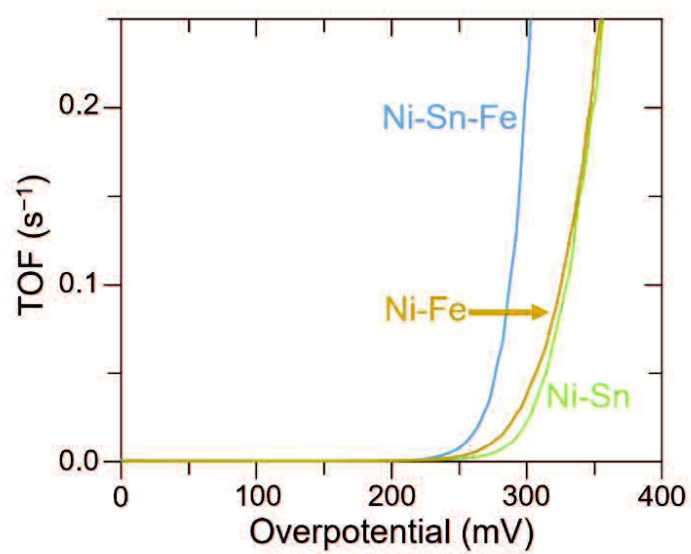


Figure 3-6. Plots of the turnover frequency of the oxygen evolution reaction as a function of the overpotential afforded by Ni mesh electrodes modified with Ni–Sn–Fe, Ni–Sn, and Ni–Fe coatings in the case of experiments conducted in 1.0 M KOH solution at a scan rate of 0.01 mV s⁻¹.

(4) 電位サイクル試験

Figure. 3-7 に 1000 サイクルの CV 後における (a)LSV と (b)LSV に対応するターフェルプロットを示す。掃引速度は Figure. 3-5(c)と同じ 0.01 mV s^{-1} とした。得られた特性を CV 前の結果と合わせて Table 3 に示す。Ni-Sn-Fe, Ni-Sn, Ni-Fe 触媒は CV 前後において OER に対する 10 mA cm^{-2} に到達する過電圧およびターフェル勾配の値に大きな変化はない。これは、耐久性が高いことを示す。一方、未修飾の Ni メッシュ電極は 10 mA cm^{-2} に要する過電圧の値が $\eta_{\text{before CV}}=317 \text{ mV}$ から $\eta_{\text{after 1000 CVs}}=352 \text{ mV}$, ターフェル勾配の値が 46 mV dec^{-1} (before CV)から 59 mV dec^{-1} (after 1000 CVs)と大幅に上昇した。

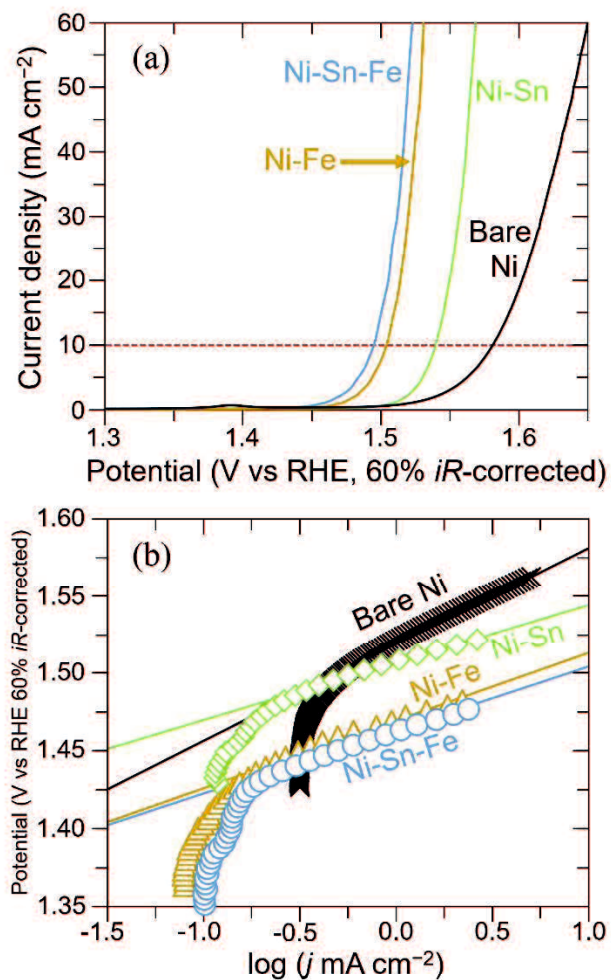


Figure 3-7. (a) Linear sweep voltammograms and (b) the corresponding Tafel plots measured after 1,000 cyclic voltammetry cycles recorded in a 1.0 M KOH solution for unmodified Ni mesh electrodes and Ni mesh electrodes modified with Ni-Sn-Fe, Ni-Sn, and Ni-Fe coatings.

Table 3-3. OER properties of various electrodes measured before and after 1,000 CV cycles.

Specimen	Before CV		After 1000 CVs	
	Overpotential (mV)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Overpotential (mV)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)
Ni–Sn–Fe	276	37	265	39
Ni–Sn	309	42	311	40
Ni–Fe	298	47	275	42
Bare Ni	317	46	352	59

3. 3. 3 電析時の電流密度の影響

(1) XRD パターンと EDX 分析

電流密度 -10 – 200 mA cm^{-2} で陰分極することによって Ni–Sn–Fe 被膜を合成した。この時、通過電気量を 48 C cm^{-2} に固定した。得られた XRD パターンを Figure. 3-8(a, b)に示す。すべての電流密度において、六方晶系である Ni_3Sn_2 (ICSD No. 01-072-2561 $a=4.10\text{ \AA}$, $b=4.10\text{ \AA}$, $c=5.18\text{ \AA}$, and $V=75.5\text{ \AA}^3$) に帰属される回折パターンが観察された。(102), (110)ピークが電流密度の増大に伴い、低角度側へシフトした。Figure. 3-8(c)の成分分析では、電流密度の増大に伴い、Fe 含有量が増大した。ピークがシフトした結果と合わせると Ni_3Sn_2 中への Fe の取り込みを示唆している。注目すべきは、Fe 導入の結果、電流密度の増大に伴い、(102), (110)ピークがブロードになったことである。結晶子サイズをシェラー式に基づき算出すると、電流密度の増大に伴い、値が減少した (Table 3-4)。

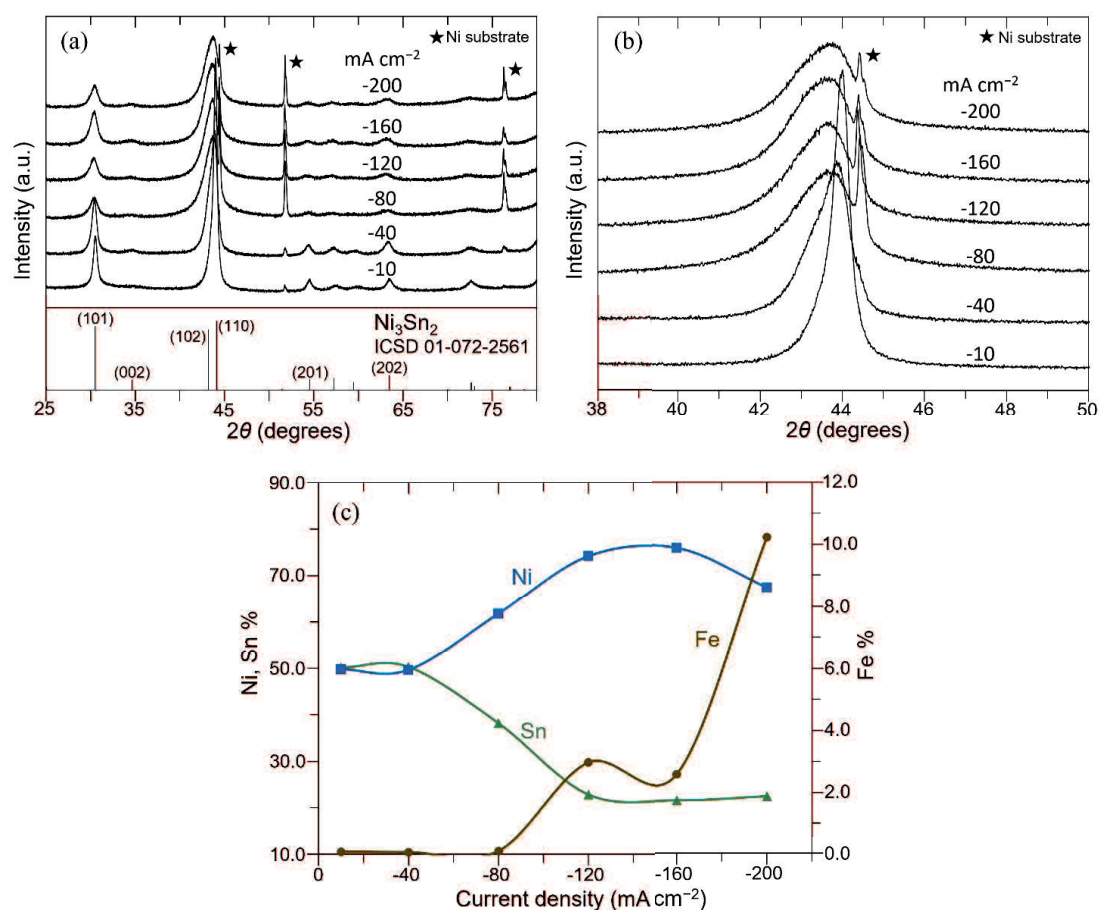


Figure 3-8. (a,b) X-ray diffraction patterns of the Ni–Sn–Fe samples obtained by applying the noted current densities. (c) Compositions of the said samples plotted against the applied current density.

Table 3-4. Crystal data on the Ni–Sn–Fe samples obtained at different values for the current density.

Current density (mA cm ⁻²)	Lattice constants			Cell volume (Å ³)	Lattice spacing (nm)	Crystallite size (nm)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)			
-10	4.17	4.17	5.03	75.6	0.206	17.28
-40	4.18	4.18	5.05	76.4	0.207	7.84
-80	4.08	4.08	5.19	75.0	0.209	6.04
-120	4.18	4.18	5.10	77.1	0.208	4.59
-160	4.09	4.09	5.24	75.9	0.211	4.77
-200	4.15	4.15	5.08	75.8	0.208	4.43

(2) 電気化学有効表面積と SEM 像

各電流密度で陰分極することにより作製した Ni-Sn-Fe 被膜の ECSA を算出した。Figure. 3-4 同様に、0–0.1 V の電位範囲 (vs. Hg/HgO) において、2–10 mV s⁻¹ の掃引速度でファラデー過程のない CV 曲線を記録した (Figure. 3-9)。掃引速度に対する電流密度のプロットを Figure. 10a に示す。ECSA は電流密度の増大に伴って増加した (Figure. 3-10b)。この傾向は、Figure. 3-11 の Ni-Sn-Fe 被膜の表面形態が示すように、結晶子サイズの減少によって容易に説明できる。実際、印加電流密度が -80 mA cm⁻² よりも負の値になると結晶子の球状形態が明瞭になる。

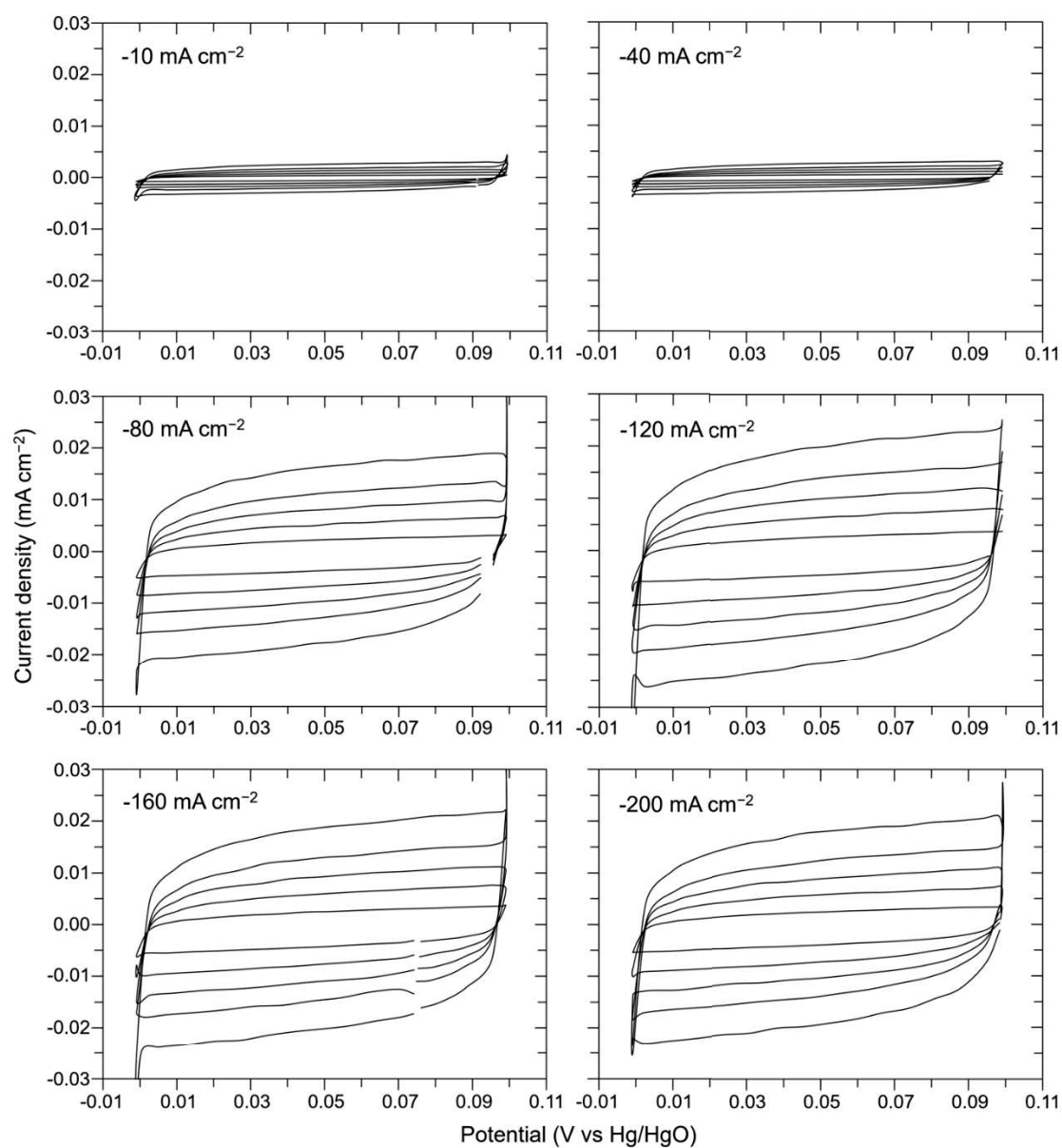


Figure 3-9. CV curves of the Ni-Sn-Fe samples prepared by the noted applied current densities, which were recorded at scan rates from 2 to 10 mV s^{-1} in N_2 -saturated 1.0 M KOH electrolyte.

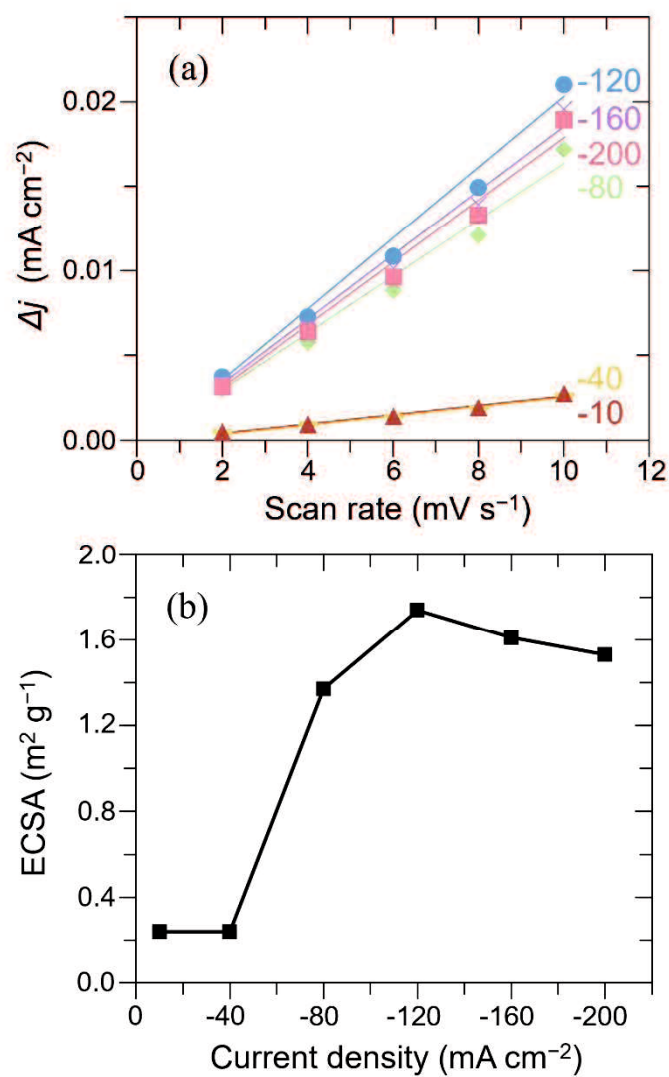


Figure 3-10. The resulting plots of (a) the current density difference (Δj at 0.05 V vs. RHE) against the scan rate and (b) the ECSA value of the Ni–Sn–Fe samples prepared by the noted applied current densities.

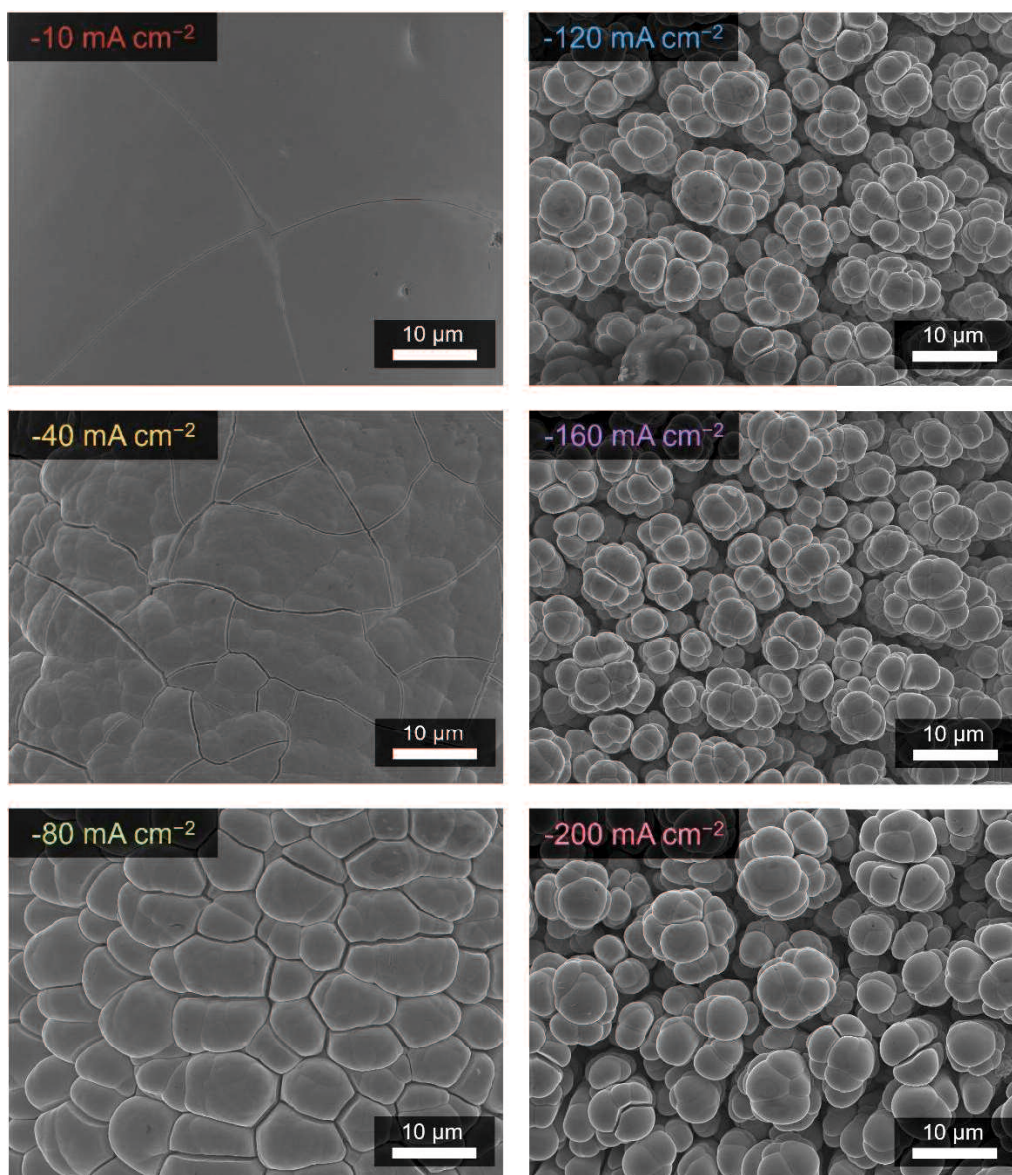


Figure 3-11. SEM images of the Ni-Sn-Fe samples obtained by applying the noted current densities.

3. 3. 4 電析時の電流密度が酸素発生特性に及ぼす影響

(1) リニアスイープボルタモグラム

LSV 測定は、Figure. 3-5(c)と同じの掃引速度 0.01 mV s^{-1} で実施した。Figure. 3-12 の(a)LSV および(b)LSV に対応するターフェルプロットから 10 mA cm^{-2} に要する過電圧，およびターフェル勾配を電析時の電流密度の関数として Figure. 3-13(a)の棒グラフに示す。電流密度の増大に伴い，過電圧およびターフェル勾配の値が減少し，電流密度 -120 mA cm^{-2} よりも負の値で陰分極を行うと過電圧が大幅に減少する。それぞれの ECSA の値で規格化した LSV(Figure. 3-14)から 10 mA cm^{-2} に到達するまでの過電圧の値を算出した。その結果，電流密度 -40 mA cm^{-2} を境に，規格化前後で過電圧が逆転した。このことより，性能向上の要因は，電流密度 -10 – -40 mA cm^{-2} では，サイト当たりの活性， -80 mA cm^{-2} 以降では，Sn 添加によりもたらされた活性サイト数が支配的に寄与していることが伺える。ECSA 規格化後においても電流密度 -120 mA cm^{-2} よりも負の値で陰分極を行うと過電圧が減少する(Figure. 3-13a)。

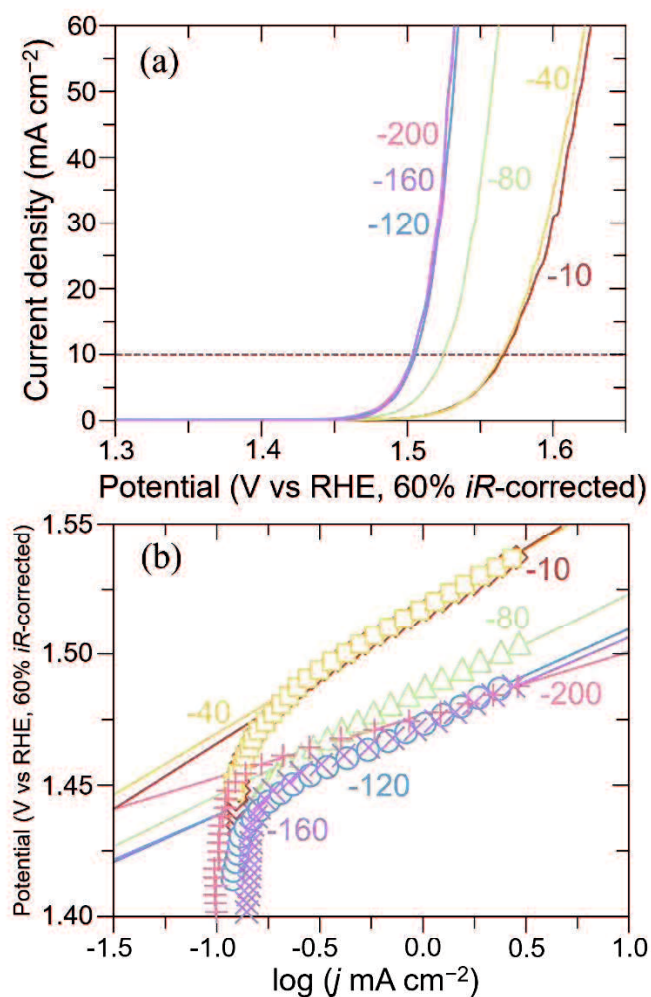


Figure 3-12. (a) Linear sweep voltammograms of the Ni-Sn-Fe samples obtained imposing the different noted applied current densities recorded in 1.0 M KOH solution at scan rates of 0.01 mV s^{-1} . (b) Tafel plots of the linear sweep voltammograms in Fig. S12a.

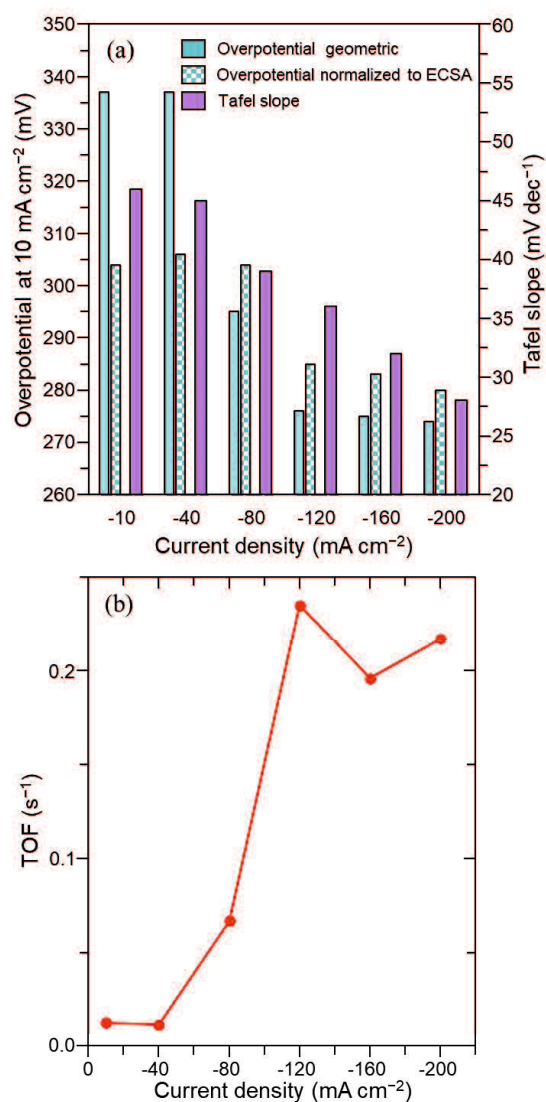


Figure 3-13. (a) Overpotential required to reach a geometric current density of 10 mA cm⁻² (obtained from Figure. 3-12a), overpotential normalized to ECSA required to reach a current density of 10 mA cm⁻² (obtained from Figure. 3-14), and Tafel slope (obtained from Figure. 3-12b) of the Ni-Sn-Fe samples obtained imposing the different noted applied current densities. (b) TOF of the Ni-Sn-Fe samples obtained imposing the different noted applied current densities.

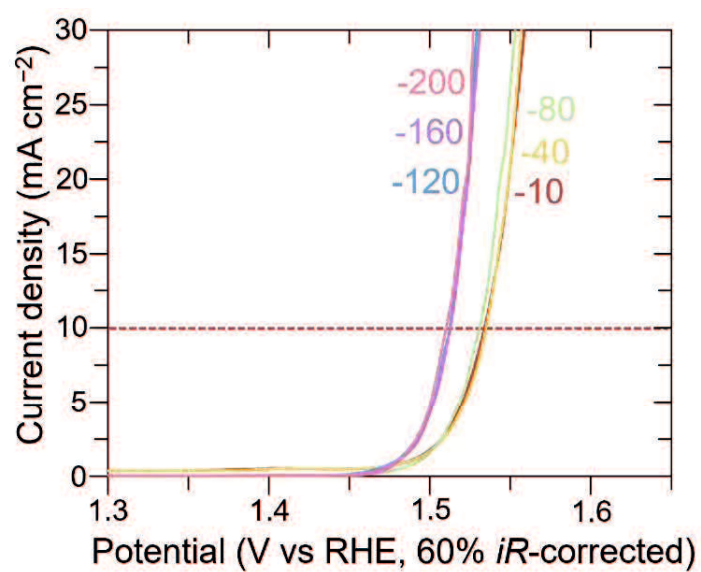


Figure 3-14. Linear sweep voltammograms of the Ni–Sn–Fe samples obtained imposing the different noted applied current densities recorded in 1.0 M KOH solution at scan rates of 0.01 mV s⁻¹. The current density was normalized to the ECSA.

(2) ターンオーバー頻度

Figure. 3-6 同様, TOF の値を計算すると, Figure. 3-15 のような TOF プロットが得られた。 $\eta=300$ mV の電流から算出した各電流密度における TOF の値を Figure. 3-13(b)に示す。電流密度 -120 mA cm^{-2} よりも負の値で陰分極を行うと TOF 値が大幅に増加する。このことから, Ni-Sn-Fe の OER 活性の向上は, 単に表面積増大の効果によるものではなく, 触媒の結晶性や組成(Ni, Sn, Fe)比による最適な電子構造がもたらしたと示唆される。それは, Fe が触媒に取り込まれることによって, OH 分子と Ni 間の結合エネルギー最適化されたと推察する(Figure. 3-16)。Ni, Sn, Fe の最適な濃度範囲は, 電流密度 -120 mA cm^{-2} 以上での Ni-Sn-Fe の組成である。Figure 3-8c より $67.4 \leq \text{Ni} \leq 75.8$, $21.6 \leq \text{Sn} \leq 22.8$, $2.6 \leq \text{Fe} \leq 10.2$ (単位は%)であった。

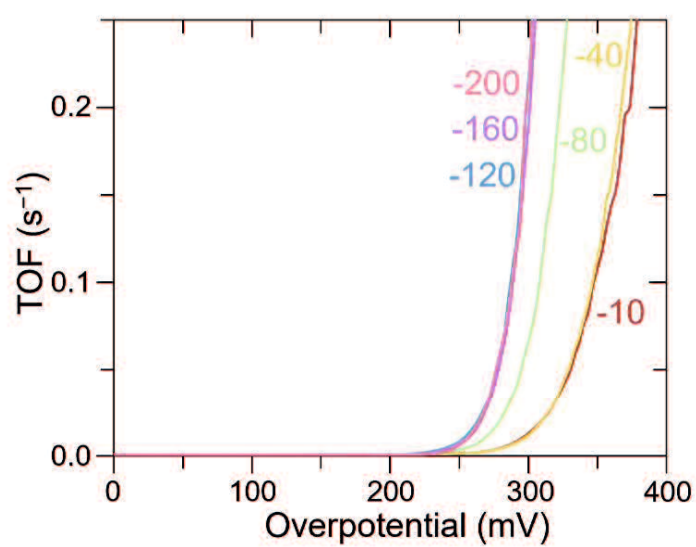


Figure 3-15. Plots of the turnover frequency of the oxygen evolution reaction as a function of the overpotential afforded by the Ni–Sn–Fe samples obtained imposing the different noted applied current densities in the case of experiments conducted in 1.0 M KOH solution at a scan rate of 0.01 mV s^{-1} .

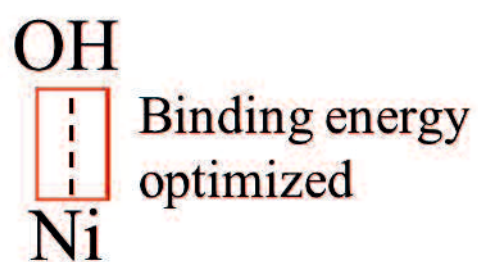


Figure 3-16. Schematic diagram of the bond energy between an OH molecule and Ni.

3. 3. 5 安定性試験

(1) クロノポテンシオメトリーと構造解析

Figure. 3-17(a)に Ni-Sn-Fe, Ni-Sn, Ni-Fe と未修飾の Ni メッシュ電極における定電流での電解試験の結果を示す。各電流密度における保持時間は 18 時間である。Ni-Sn, Ni-Fe 修飾電極はそれぞれ, 40 h, 90 h を超えた辺りから電位が上昇し, 最終的に未修の Ni メッシュ電極と同程度の電位となった。この時, 触媒が脱落したと予想される。一方, Ni-Sn-Fe の場合, 電位は電流密度の増大に伴って貴にシフトしたが, 少なくとも 162 h の間, 触媒は脱落しなかった。このことから, 本研究で合成した Ni-Sn-Fe 触媒は過去に報告された Ni-Sn, Ni-Fe 触媒よりも安定していることがわかる (Table 3-2)。電解試験後の Ni-Sn-Fe の XRD パターン (Figure. 3-17b) および表面の SEM 像 (Figure. 3-17c) を示す。Figure. 3-17b に示すように, 電解前の六方晶 Ni_3Sn_2 系による XRD パターンは, 電解後にも観察されたが, その強度は小さくなった。Fig. 3-17(c) に示す通り, 電解後においても電解前の球状のモルフォロジーを維持している。XPS により Ni-Sn-Fe の $\text{Ni}2\text{P}$ 領域の化学結合状態を調べた (Figure. 3-17d)。電解前は, 2 価に由来するピークが現出し, 電解後は, それらが消失し, 3 価に由来するピークが現出した。このことから, 電解前の物質は, Fe ドープ Ni_3Sn_2 の表層に酸化物層が形成されている core-shell 構造であったと推察する。電解後は表層の酸化物層が, 高次の Ni 酸化物に変化し, これは, Ni-Sn-Fe が OER 触媒として正しく機能したことを意味する。更に, 回折強度の減少に反映されている (Figure. 3-17b)。言い換えれば, 触媒の大部分は結晶質の Ni_3Sn_2 のままであった。Ni-Sn-Fe 被膜で観察される安定性は, 上記の活性に加えて, 気泡の放出の容易さによって説明できる。Figure. 3-3 からわかるように, Ni-Sn-Fe は Ni-Fe よりもはるかに多孔質な形態を有している。

Ni-Sn-Fe の活性サイトの構造は, Figure. 3-18 に示すように, 電解後の高次の Ni 酸化物と推察する。ここで示すように, Fe がドープされることで, 吸着エネルギーが最適化されたと結論する。

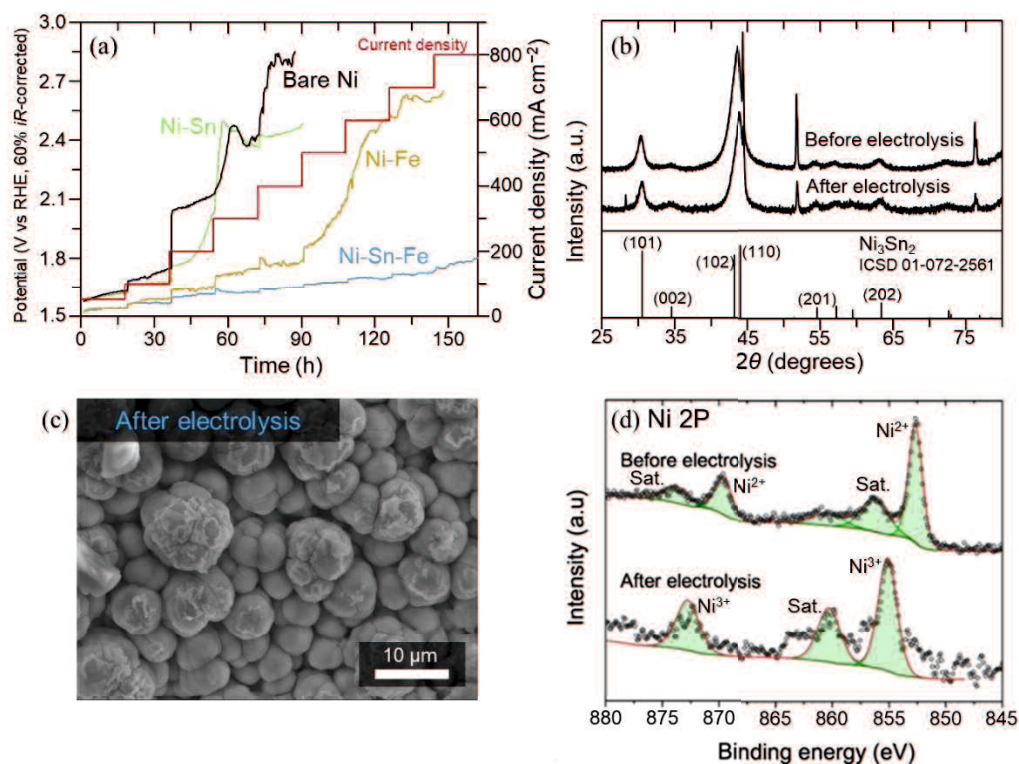


Figure 3-17. (a) Potential profiles of bare Ni mesh and Ni mesh electrodes modified with Ni-Sn-Fe, Ni-Sn, and Ni-Fe when polarized at the noted current densities (red). (b) The XRD patterns of the electrode modified with Ni-Sn-Fe before and after the stability test in Figure 3-17a. (c) SEM image of the electrode modified with Ni-Sn-Fe after the stability test. (d) XPS spectra of the same samples as in Figure 3-17a.

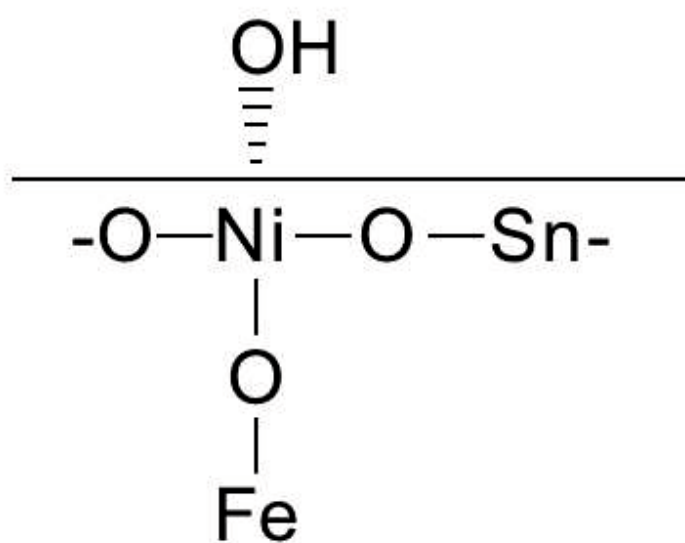


Figure 3-18. Structure of the active site of Ni-Sn-Fe catalyst.

(2) 2 電極セルを用いた性能評価

Figure. 3-19 は、Ni-Sn-Fe 修飾電極と未修飾の Ni メッシュ電極を陽極に用いた 2 電極セルの性能評価結果である。注目すべきは、陰極に Ni-Sn 修飾電極を用いたことである。Ni-Sn は高い水素発生反応活性を有することが知られている¹¹⁻¹³⁾。陽極が Ni-Sn-Fe 修飾電極のセルは、陽極が未修飾の Ni メッシュ電極のセルよりも、すべての電流密度で低い電圧を示した。実際、Ni-Sn-Fe 修飾電極からなる 2 電極セルで測定された電圧は、電流密度+600 mA cm⁻²で 1.81 V であった。この値は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構が定める目標値(600 mA cm⁻²において 1.8V 以下)²⁰⁾に対して+10 mV にまで迫る値であり初期性能としては、工業電解レベルであることが示された。一方、「NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ」²¹⁾には、2028 年までに 80,000 時間の寿命を有するセルの構築が目標であると記されている。したがって、将来的には同セルの長期耐久性が求められる。

Ni-Sn-Fe 修飾電極と未修飾 Ni メッシュ電極を陽極に用いた 2 電極セルの電力原単位を算出した。電流密度+600 mA cm⁻²でのエネルギー消費量(kWh)を水素発生量(Normal-m³)の理論値で除することにより算出した。Ni-Sn-Fe 修飾電極を陽極に用いた 2 電極セルの電力原単位は 5.59 kWh Normal-m⁻¹であった。未修飾 Ni メッシュ電極を陽極に用いた 2 電極セルのそれは、6.15 kWh Normal-m⁻¹であった。

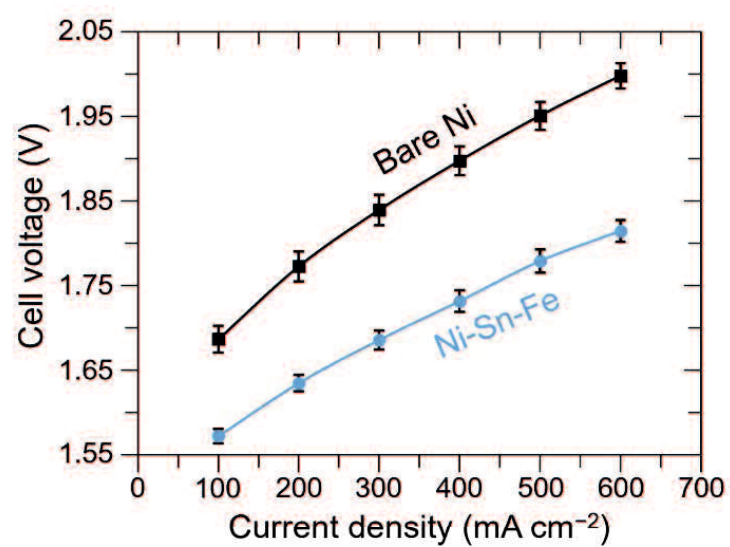


Figure 3-19. The cell voltage of untreated Ni mesh and the Ni mesh electrode modified with a Ni-Sn-Fe at each current density when used as the anode of a two-electrode cell.

3. 4 結言

Ni, Sn, Fe イオンを含む浴中で陰分極を行い, Ni-Sn-Fe 系被膜を Ni メッシュ上に析出させることに成功した。この析出物は六方晶系である Ni_3Sn_2 の結晶構造を有していた。電析時の電流密度を大きくすると, 析出物の結晶子サイズが小さくなり, ECSA 値が大きくなった。電流密度 -120 mA cm^{-2} の陰分極により作製した Ni-Sn-Fe 触媒の過電圧およびターフェル勾配は, 電流密度が 10 mA cm^{-2} に到達した際, それぞれ 276 mV および 37 mV dec^{-1} となった。 37 mV dec^{-1} というターフェル勾配は, Ni と Fe 複合酸化物触媒の既報値に匹敵する値であった。 $+50 \text{ mA cm}^{-2}$ から $+800 \text{ mA cm}^{-2}$ までの電流密度で電解試験を行ったところ, 少なくとも 162 時間に渡って電位が安定した。 $+800 \text{ mA cm}^{-2}$ の電流密度で安定する触媒はこれまでの報告にはない。また, 162 時間という値は, NiSn 系触媒や Ni と Fe 複合酸化物触媒の既報値よりも明らかに高い。Ni-Sn-Fe を陽極, Ni-Sn を陰極とする 2 電極セルで水の電気分解をした。 $30 \text{ wt\% KOH}$ 溶液, 80°C , 電流密度 $+600 \text{ mA cm}^{-2}$ でセル電圧は 1.81 V であり, 工業レベルの性能を示した。

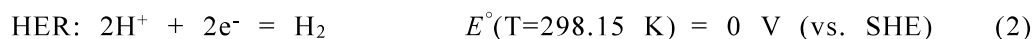
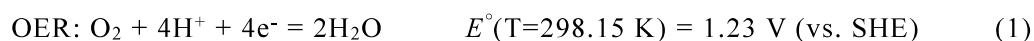
3. 5 参考文献

1. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 125–131 (1980).
2. D. A. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 377–384 (1987).
3. Y. Qiu, L. Xin, and W. Li, *Langmuir*, **30**, 7893–7901 (2014).
4. S. Sirisomboonchai, S. Li, A. Yoshida, X. Li, C. Samart, A. Abudula, and G. Guan, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 2327–2334 (2019).
5. J. Chen, F. Zheng, S.-J. Zhang, A. Fisher, Y. Zhou, Z. Wang, Y. Li, B.-B. Xu, J.-T. Li, and S.-G. Sun, *ACS Catal.*, **8**, 11342–11351 (2018).
6. H. Shin, H. Xiao, and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 6745–6748 (2018).
7. F. J. Pérez-Alonso, C. Adán, S. Rojas, M. A. Peña, and J. L. G. Fierro, *Int. J. Hydrog. Energy*, **39**, 5204–5212 (2014).
8. Y. Li, and C. Zhao, *ACS Catal.*, **7**, 2535–2541 (2017).
9. W. Zhang, Y. Wu, J. Qi, M. Chen, and R. Cao, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1602547 (2017).
10. T. T. H. Hoang, and A. A. Gewirth, *ACS Catal.*, **6**, 1159–1164 (2016).
11. M. B. F. Santos, E. P. da Silva, R. Andrade, and J. A. F. Dias, *Electrochim. Acta*, **37**, 29–32 (1992).
12. B. M. Jović, U. Č. Lačnjevac, N. V. Krstajić, and V. D. Jović, *Electrochim. Acta*, **114**, 813–818 (2013).
13. B. M. Jović, V. D. Jović, U. Č. Lačnjevac, L. Gajić-Krstajić, and N. V. Krstajić, *Zašt. mater.*, **57**, 136–147 (2016).
14. Y. Wu, Y. Gao, H. He, and P. Zhang, *Electrochim. Acta*, **301**, 39–46 (2019).
15. T. Liu, Y. Liang, Q. Liu, X. Sun, Y. He, and A. M. Asiri, *Electrochem. Commun.*, **60**, 92–96 (2015).
16. C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16977–16987 (2013).
17. X. Hu, X. Tian, Y.-W. Lin, and Z. Wang, *RSC Adv.*, **9**, 31563–31571 (2019).
18. N. Taherian, and S. Sanjabi, *Surf. Rev. Lett.*, **27**, 1950122 (2020).
19. Y. Liu, H. Lu, and X. Kou, *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 8099–8108 (2019).
20. 水素利用等先導研究開発事業 中間報告書, (2018).
21. NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ-水電解技術開発ロードマップの策定に向けた課題整理（解説書）-, (2023).

第4章 Ni-Sn-Fe, Ni-Sn 修飾電極の温度依存挙動

4. 1 緒言

化石燃料の枯渇が懸念される中、その持続可能な代替エネルギーキャリアとして水素が期待されている。水素は内燃機関や燃料電池により、炭素の放出を伴うことなく、エネルギーを創出できる。水素社会を実現するために、現在、世界中でグリーン水素を安価に製造する努力がなされている。グリーン水素は、再生可能エネルギーを電力源とした水の電気分解によって製造できる。水の電気分解は式(1)と(2)に示すようにアノードで OER、カソードで HER が進行する。



水素製造コストを抑えるためには、eq. 1, 2 の反応が生じる電極の性能を向上させなければならない。OER 触媒としてはルテニウムおよびイリジウム酸化物(すなわち RuO_2 および IrO_2)¹⁾, HER 触媒としては白金ベースの合金²⁾がベストだと認識されている。しかし、これらの元素は希少で高価である。そこで、これらの貴金属に代わる触媒として、遷移金属系触媒が注目されている。例えば、Ni と Fe の複合酸化物、LDH を含む水酸化物が挙げられる³⁻⁵⁾。一方、Ni と Sn からなる合金は、過去において防蝕や装飾のために工業的に利用されてきた、そして水電解のための電極としてはほとんど注目されていない⁶⁻⁷⁾。第3章で述べたように、Ni-Sn 触媒に Fe を導入した Ni-Sn-Fe 触媒が 1.0 M KOH 中で 276 mV という小さな過電圧で 10 mA cm^{-2} の OER 電流を生じさせた⁸⁾。一般に、OER のための触媒開発では、室温のアルカリ水溶液中でその性能が評価されている。その結果、工業条件に近い室温以上でのこのような触媒の特性に関する情報は、実験的研究だけでなく理論的研究においても不足している⁹⁾。それは水の電気分解の熱力学や速度論に温度が顕著な影響を与えることと矛盾する。以下のネルンスト式(eq. 3)は平衡電位が温度に

よって変わることを表している。

$$E = E^{\circ} + RT/nF \{ \ln(a_{Ox}/a_{Red}) \} \quad (3)$$

ここで、 E° は25℃での標準電極電位、 R は気体定数 ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、 T は絶対温度、 n は反応に関与する電子の数、 F はファラデー定数 (96485 C mol^{-1})、 a は酸化還元種の活性である。交換電流密度(j_o)もまた温度の関数である(eq. 4)。

$$j_o = kcnF \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT) \quad (4)$$

ここで、 k は速度定数、 c は平衡時の反応物の濃度、 n は反応電子数、 $\Delta G^{\ddagger}$ は活性化エネルギーである。以上より、温度がOER電流とHER電流に影響を与えることは明白である。また、eq. 3から分かるように、OER, HERの平衡電位(E)だけではなく、参照電極の平衡電位もまた温度によって変化する。異なる温度の電解質で電気化学測定を実行する場合、測定に使用される参照電極のSHE基準の平衡電位は温度によって変化することに注意する必要がある。触媒性能を表す指標として、 10 mA cm^{-2} に到達するのに必要な過電圧がしばしば用いられる¹⁰⁾。ここでも温度補償した上で真の過電圧について議論されなければならない。つまり、室温の場合は得られた電流-電位曲線において 10 mA cm^{-2} に到達するときの参照電極の指示電位から反応の標準電極電位 E° 値(25℃)を減じるだけで良い(OER($T=298.15 \text{ K}$): 1.23 V (vs. SHE)), HER($T=298.15 \text{ K}$): 0 V (vs. SHE))。しかし、温度が上昇すれば、各反応の熱力学的平衡電位も変化することに注意すべきだ。触媒の電解液温度依存性を評価したいくつかの文献において参照電極、OER, HERの平衡電位において温度の影響が考慮されていない¹¹⁻²³⁾。Zhuら、Duanら、Wangら、Kongらの論文では、参照電極の平衡電位(E)において温度の影響は考慮しているものの、OER, HERの平衡電位(E)は温度補償されていない²⁴⁻²⁷⁾。一方、Hausmannらは、参照電極とOERの平衡電位(E)を補償し、反応性を適切に評価した²⁸⁾。彼らは25–65℃の1.0 M KOH中において、アルゴン雰囲気中で鉄片とシリコン片を焼結することで合成したFe-

Si の電流-電位曲線を取得した。その結果、65 °Cの時に得られた電流-電位曲線において、10 mA cm⁻²に到達するのに必要な過電圧が25 °Cの時に比べ、17 mV 低いと結論づけた。本研究では、異なる温度のアルカリ水溶液中で Ni-Sn-Fe および Ni-Sn 触媒で修飾した Ni 電極の OER および HER 特性の温度依存挙動を調べた、領域 25-50 °Cにおいて。その挙動を解析する際に、参照電極、OER, HER の平衡電位(*E*)を温度補償した。更に、Ni-Sn および Ni-Sn-Fe で修飾した Ni 電極メッシュをそれぞれ陰極と陽極に組み込んだ 2 電極セルにおいて異なる温度での水電解特性を評価し、OER, HER 特性との関連を調べた。

4. 2 実験

4. 2. 1 試薬

すべての化学物質は試薬グレードであり、精製を行うことなくそのまま使用した。Ni 基板の前処理に用いる試薬 Pakuna-171-N (NaOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, C_{m+2n}H_{2+2m+4n}O_{1+n} m:12 程度 n:10 程度, CH₃OH)は Yuken Kogyo から購入した。その他のすべての化学物質は Wako Pure Chemicals から試薬グレードを購入した。すべての溶液は Advantec RFU464TA で精製した超純水(18.2 MΩ cm)を用いて調製した。

4. 2. 2 Ni-Sn-Fe, Ni-Sn 修飾 Ni メッシュの作製

使用前に作用電極である 30 メッシュの Ni メッシュ (3×3 cm²) を 50 g L⁻¹ の Pakuna-171-N の水溶液中(50 °C)で電流密度を -1 mA cm⁻² とし、1 分間陰分極した後、超純水で洗浄した。次に 3.0 M HCl, 0.3 M FeCl₃ から構成される浴(25 °C)に 1 分間浸漬した後、超純水で洗浄した。Ni-Sn-Fe 被膜を合成するための浴は 0.06 M NiCl₂, 0.02 M SnCl₂, 0.02 M FeCl₃, 0.5 M K₄P₂O₇ および 0.1 M C₂H₅NO₂ から構成される、その pH は 8.5 であった。Ni-Sn 被膜を合成するための浴は Ni-Sn-Fe 被膜を合成するための浴から FeCl₃ を除去したものであり、その pH は 8.5 であった。Ni-Fe 被膜を合成するための浴は Ni-Sn-Fe 被膜を合成するための浴から SnCl₂ を除去したものであり、pH は 8.5 であった。それぞれの浴に処理した Ni メッシュを浸漬し、-120 mA cm⁻² の電流密度で陰分極した、その間の通過電気量は常に 48 C cm⁻² であった。

4. 2. 3 構造解析

(1) X 線回折(XRD)

XRD パターンは X 線源として CuK_α (λ=0.154051 nm) を使用し、Rigaku SmartLab 9 kW を用い取得した。40 kV のビーム電圧、30 mA のビーム電流、1 ° min⁻¹ のスキャン速度で 25 ° から 80 ° までの 2θ 領域に渡り収集した。

(2) エネルギー分散型 X 線分光(EDX)法

成分分析には JEOL JSM-7000F SEM に付属されている JEOL JED-2300F を用いた。

(3) 走査電子顕微鏡(SEM)観察

表面観察には JEOL JSM-7000F SEM を用いた。

(4) 誘導結合プラズマ発光分光(ICP-AES)

触媒からの溶出により電気分解後に電解液中に含まれる遷移金属イオンを, SII Nano Technology SPS-3500 の誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) で調べた。

4. 2. 4 電気化学試験

すべての電気化学測定を Bio-Logic SP-300 で行った。標準的な 3 電極システムを用い, 触媒で修飾した Ni 電極あるいは未修飾 Ni 電極を作用極とした。Hg/HgO 電極(1.0 M KOH を充填)と Pt コイルをそれぞれ参照極, 対極として使用した。PTFE 製のビーカー中に作用極, 参照極, 対極を配置させ, 恒温槽を用いて 25, 40, 50 °C に制御した。測定されたすべての電位は, 60%の iR 補償により記録した。

(1) 参照電極の温度補償

各温度での Hg/HgO の指示電位 $E_{\text{meas}}(\text{Hg}/\text{HgO}, T)$ を eq. 5 により SHE 基準で表した(E_{meas})。

$$E_{\text{meas}}(\text{SHE}) = E_{\text{eq}}(\text{Hg}/\text{HgO}, T) + E_{\text{meas}}(\text{Hg}/\text{HgO}, T) \quad (5)$$

ここで Hg/HgO 参照極(1.0 M KOH)の温度 T における平衡電位 $E_{\text{eq}}(\text{Hg}/\text{HgO}, T)$ は次式より求めることができる²⁹⁾。

$$E_{\text{eq}}(\text{Hg}/\text{HgO}, T) = 109.27 + 1.00420T - 0.00348053T^2 \quad (6)$$

(2) リニアスイープボルタンメトリー

OER, HER 性能評価のため, リニアスイープボルタンメトリー (LSV) を室温, 1.0 M KOH (pH = 14) 中で実施した。OER 評価には, Rest potential から 0.8 V vs SHE, HER 評価には, Rest potential から -1.3 V vs SHE の電位範囲で実施した。

OER, HER における過電圧(η)はそれぞれ eq. 7 and eq. 8 により導出した。 $E_{eq}(\text{OER}, T)$ と $E_{eq}(\text{HER}, T)$ は任意の温度 T における OER と HER の熱力学的平衡電位(E_{eq}), SHE 基準で表される。

$$\eta_{\text{OER}} = E_{\text{meas}}(\text{SHE}) - E_{eq}(\text{OER}, T) \quad (7)$$

$$\eta_{\text{HER}} = E_{\text{meas}}(\text{SHE}) - E_{eq}(\text{HER}, T) \quad (8)$$

ターフェルプロットは LSV の立ち上がり部分から抽出した。

(3) インピーダンス(EIS)測定

電気化学インピーダンス分光法(EIS)は周波数 100 kHz~0.01 Hz, AC 電圧振幅 5 mV で実施した。電位は触媒で修飾した Ni 電極を 0.671 と -1.094 V (SHE), 未修飾 Ni 電極を 0.7271 と -1.158 V (SHE)にホールドした, そこではそれぞれ OER と HER に対する電流密度 $|10| \text{ mA cm}^{-2}$ が得られる。

(4) クロノポテンシオメトリー

$|10| \text{ mA cm}^{-2}$ の電流密度で 2.5 h の定電流電解試験を実施した。

(5) 2 電極セルの性能評価

Ni-Sn および Ni-Sn-Fe で修飾した Ni メッシュをそれぞれ陰極と陽極に組み込んだ 2 電極セルにおいて異なる温度での水電解特性を評価した。比較のため, Ni メッシュからなる対称セルでも同じ実験を行った。2 電極セルの概略を Figure 4-1 に示す⁸⁾。2 電極セルは陰極室, 陰極用の集電体, PTFE セパレーター, 陰極, 隔

膜，陽極，陽極用の集電体，陽極室からなる。陰極室，陽極室には 30 wt%の KOH 溶液がポンプにより導入，排出される。電気分解は定電流法により行った。

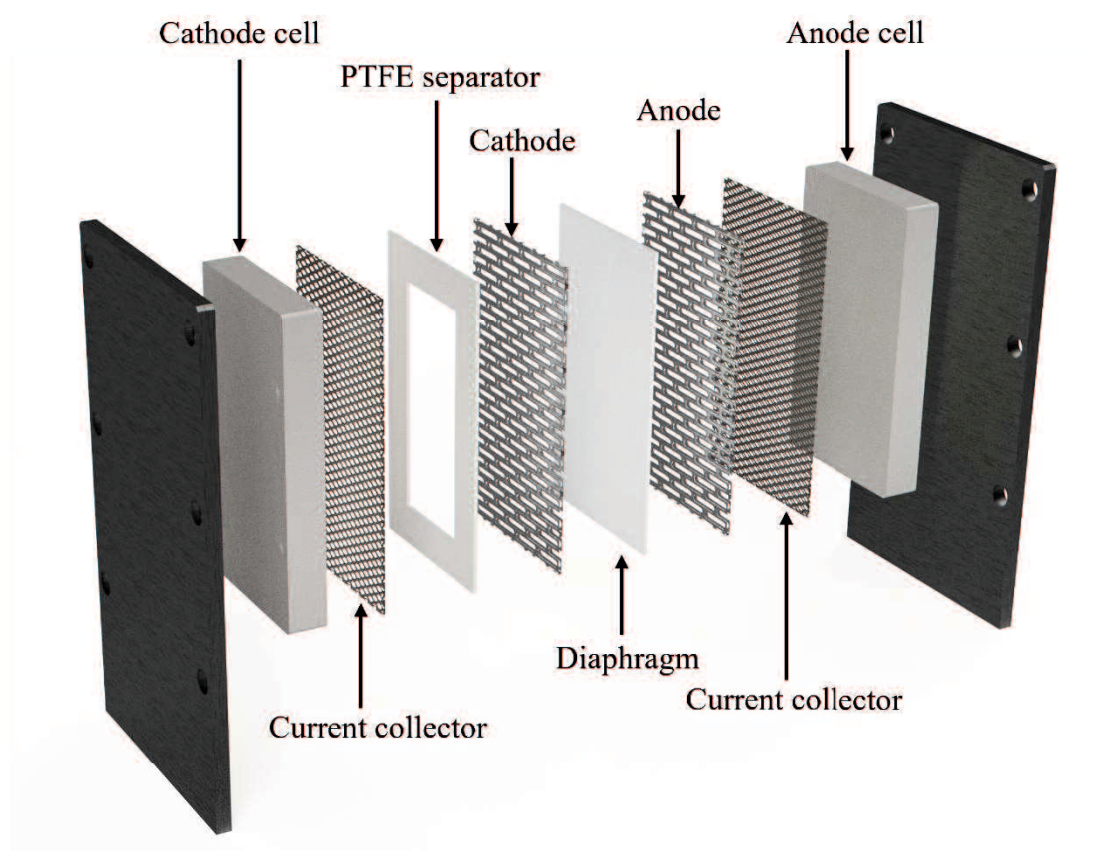


Figure 4-1. Schematic diagram of the two-electrode cell used for the durability tests. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 Ni-Sn-Fe, Ni-Sn のキャラクタリゼーション

(1) XRD パターン

NiCl₂+SnCl₂+FeCl₃(サンプル a)および NiCl₂+SnCl₂ (サンプル b)溶液に Ni メッシュを浸漬し、電流密度-120 mA cm⁻² で分極した後の XRD パターンを Figure 4-2 に示す。サンプル(a)は $2\theta = 30.5^\circ, 43.5^\circ, 54.5^\circ, 63.4^\circ$, サンプル (b)は $2\theta = 30.5^\circ, 43.3^\circ, 54.5^\circ, 63.4^\circ$ に回折ピークを呈した。サンプル(a), (b)の XRD パターンは概ね一致しており、六方晶系の Ni₃Sn₂(ICSD No. 01-072-2561)に帰属される。サンプル(a), (b)の格子体積はどちらも 77.1 Å³であった。他方、102 ピークの半値幅とシェラー式に基づくサンプル(a), (b)の 102 方向の結晶子サイズはそれぞれ 4.4 と 4.2 nm であった。

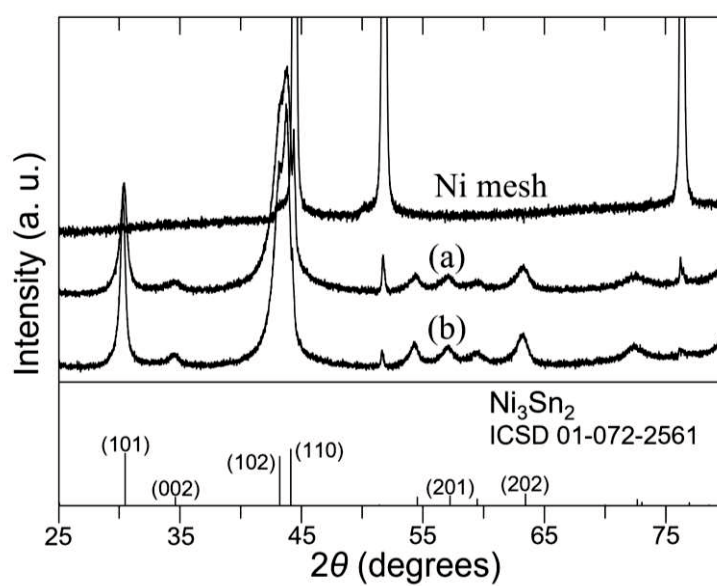


Figure 4-2. XRD patterns of the Ni mesh surface after cathodic polarization at a constant current density of 120 mA cm^{-2} in baths containing (a) $0.06 \text{ M NiCl}_2 + 0.02 \text{ M SnCl}_2 + 0.02 \text{ M FeCl}_3$ and (b) $0.06 \text{ M NiCl}_2 + 0.02 \text{ M SnCl}_2$, along with that of bare Ni mesh. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

(2) EDX 分析

エネルギー分散型 X 線分光法により Ni メッシュ上の析出物の組成分析を行った (Table 4-1)。サンプル(a)の Fe 含有量(3.2%) は電析浴中の前駆体イオンの濃度パーセンテージ(20%) ($=[\text{FeCl}_3] \times 100 / ([\text{NiCl}_2] + [\text{SnCl}_2] + [\text{FeCl}_3])$)よりもはるかに小さい。これは、析出する前駆体イオンの標準電位が関係している可能性がある。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ 析出の標準電位 (-0.44 V vs. SHE) は、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ (-0.26 V) および $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$ (-0.14 V) 析出の標準電位よりも卑である。サンプル(b)の Ni/Sn 比は前駆体溶液の濃度におけるそれと概ね一致した。以後、サンプル(a), (b)をそれぞれ Ni-Sn-Fe, Ni-Sn と表記する。

(3) SEM 像

Ni-Sn-Fe, Ni-Sn の表面 SEM 像を Figure 4-3 に示す。Ni-Sn-Fe, Ni-Sn-coatings は $10 \mu\text{m}$ 以下の球状粒子で構成されることが分かる。

Table 4-1. Composition of the deposits on Ni mesh from baths containing (a) 0.06 M $\text{NiCl}_2 + 0.02 \text{ M SnCl}_2 + 0.02 \text{ M FeCl}_3$ and (b) 0.06 M $\text{NiCl}_2 + 0.02 \text{ M SnCl}_2$. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

	(a)	(b)
Ni (%)	75.2	82.6
Sn (%)	21.6	17.4
Fe (%)	3.2	-

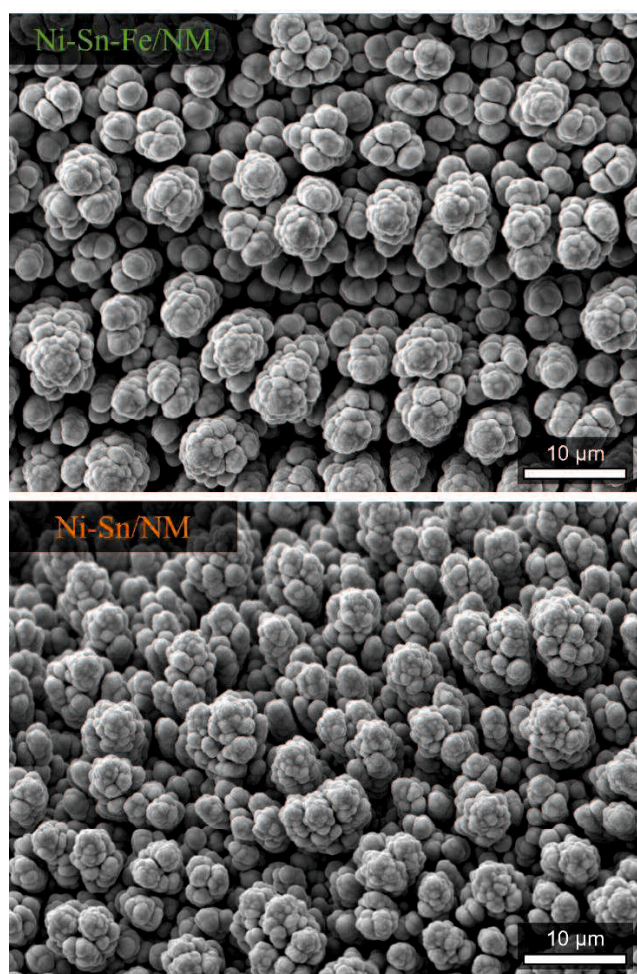


Figure 4-3. SEM images of Ni–Sn–Fe and Ni–Sn electrodeposited on Ni mesh. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

4. 3. 2 異なる温度における Ni-Sn-Fe, Ni-Sn 修飾電極の酸素, 水素発生特性

(1) リニアスイープボルタモグラム

第3章では, Ni-Sn-Fe, Ni-Sn, Ni-Fe 修飾 Ni および未修飾 Ni の OER 活性を比較した。25 °Cでの LSV において OER における電流密度 10 mA cm^{-2} に到達するのに要する過電圧は Ni-Sn-Fe に対して 276 mV と見積もられ, 試験した電極の中で最小であった⁸⁾。一連の電極の HER 活性評価のための 25 °Cでの LSVs を測定した (Figure 4-4)。HER 電流密度が 10 mA cm^{-2} に到達するのに要した過電圧は Ni-Sn に対して 266 mV(HER の平衡電位に対して)と見積もられ, 試験した電極の中で最小であった (Table 4-2)。これより, 陽極に Ni-Sn-Fe, 陰極に Ni-Sn に組み込んだ水電解を想定し, それぞれの電極の OER, HER の温度依存挙動を調べた, 未修飾 Ni といっしょに。

Figure 4-5a は Ni-Sn-Fe(グリーン)と Bare Ni(ブルー)の各温度での OER 挙動である。測定は O_2 飽和の 1.0 M KOH 中に行った。ここで横軸の電位は各温度での Hg/HgO 参照極の指示値を eq. 7 を使って, SHE 基準に変換したものである。OER 電流の前の陽極ピークは, Ni-Sn-Fe 触媒 (グリーン) の Ni^{2+} から Ni^{3+} に起因する^{8,30)}。この特徴は, Figure 4-5a の拡大図 (Figure 4-6) に示すように, 未修飾 Ni メッシュ(ブルー)でも観察されたが, その大きさは Ni-Sn-Fe/NM の場合よりもはるかに小さい。これは, NM 表面の酸化膜がさらに酸化されたためと考える。いずれの温度においても OER 電流は未修飾 Ni メッシュ(ブルー)よりも Ni-Sn-Fe 修飾 Ni メッシュの方が less positive である。そして, その差は高温になるほど小さくなっている。

Figure 4-5b は Ni-Sn 修飾 Ni メッシュ(オレンジ)と未修飾 Ni メッシュ(ブルー)の各温度での HER 挙動である。いずれの温度においても, Ni-Sn 修飾 Ni メッシュは Bare Ni メッシュよりも HER に対して活性である。そして, 各電極の HER 曲線は温度とともに less negative になった。Introduction で述べたように, OER および HER

電流におけるシフトはそれぞれ対応する反応の熱力学的平衡電位のシフトも含んでいるので、必ずしも触媒活性の温度依存性を反映しているわけではないことに注意が必要だ。

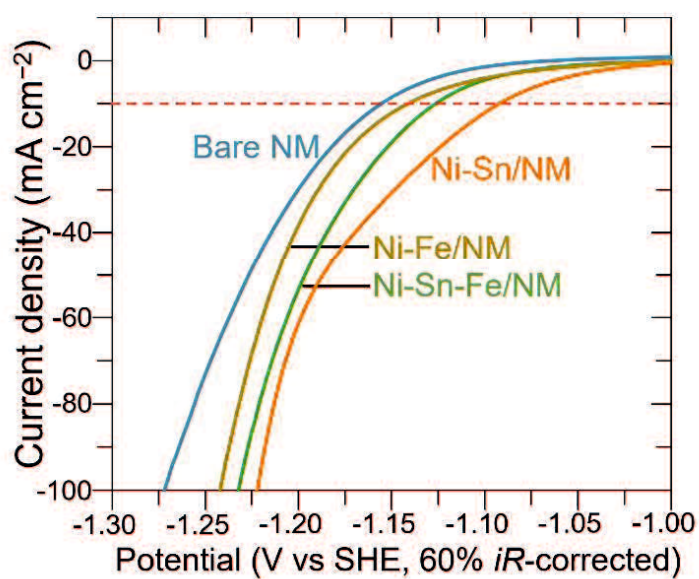


Figure 4-4. LSVs for Ni–Sn–Fe-, Ni–Sn-, and Ni–Fe-coated Ni mesh measured at a scan rate of 1 mV s⁻¹ in a 1.0 M KOH solution, along with that of bare Ni mesh. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

Table 4-2. HER overpotentials required for achieving a current density of -10 mA cm^{-2} in 1.0 M KOH solution held at 25 °C. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

Electrodes	Overpotential at 10 mA cm^{-2} (mV)
Ni–Sn–Fe/NM	300
Ni–Sn/NM	266
Ni–Fe/NM	314
Bare NM	330

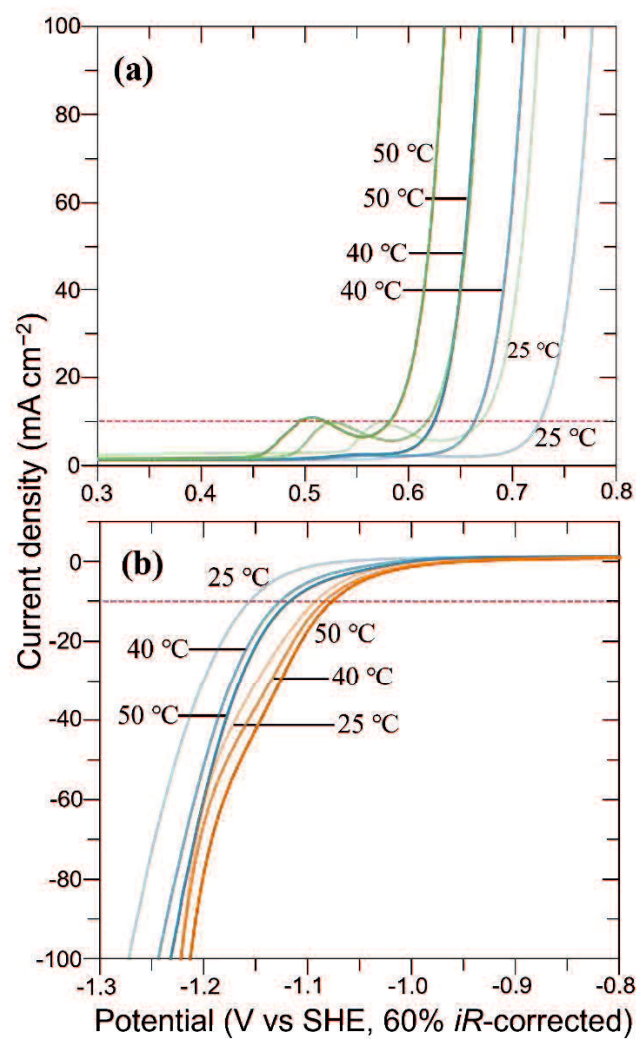


Figure 4-5. LSVs obtained for (a) Ni–Sn–Fe- and (b) Ni–Sn-coated and (a, b) uncoated NM electrodes when the electrode potential was scanned (a) anodically and (b) cathodically at 10 mV s^{-1} in a 1.0 M KOH solution held at the indicated temperatures. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

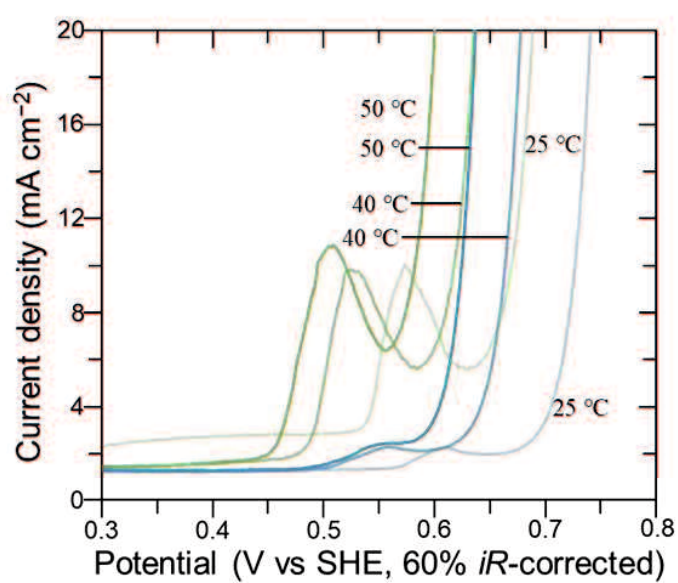


Figure 4-6. The enlarged version of Fig. 4-1a. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

(2) 熱力学的平衡電位の温度補償

平衡電位の温度による変化を考慮することによって, ”真の過電圧”を見積もった。OER, HER の反応式, eq. 1, 2 をネルンスト式(eq. 3)に当てはめると以下の通りになる。

$$E_{eq}(OER, T) = E^{\circ'}(OER, T) + RT/4F \{\ln p_{O_2}[H^+]^4\} \quad (9)$$

$$E_{eq}(HER, T) = E^{\circ'}(HER, T) + RT/2F \{\ln [H^+]^2/p_{H_2}\} \quad (10)$$

p はガス種の分圧である。ここで $E^{\circ'}$ は標準電極電位を温度補償した電位であり, eq. 11 と eq. 12 より計算できる温度係数を使って求めることができる³¹⁾。

$$OER: (\partial E/\partial T)_p = \Delta S/nF = (S_{O_2} + 4S_{H^+} - 2S_{H_2O})/4F \quad (11)$$

$$HER: (\partial E/\partial T)_p = \Delta S/nF = (2S_{H^+} - S_{H_2})/2F \quad (12)$$

S はエントロピーである。 $S_{H^+}, S_{H_2}, S_{O_2}, S_{H_2O}$ をそれぞれ 0, 130.68, 205.14, 69.91 (J K⁻¹ mol⁻¹) とする³²⁾ と OER, HER の温度係数はそれぞれ 0.169 mV K⁻¹ と -1.354 mV K⁻¹ と見積もられた。以上より, OER と HER の温度 T における $E^{\circ'}$ は, 各反応の標準電極電位(at 25 °C)と関連づけて下式で表される。

$$E^{\circ'}(OER, T) = E^{\circ}(OER, 25\text{ °C}) + 0.169(T-298.15) \quad (13)$$

$$E^{\circ'}(HER, T) = E^{\circ}(HER, 25\text{ °C}) - 1.354(T-298.15) \quad (14)$$

p_{H_2}, p_{O_2} を 1 とし, OER, HER の熱力学的平衡電位(E_{eq})を温度の関数として表した(黒実線 in Figs. 4-6a and 4-6b)。

以上より, Fig. 4-5 の電流-電位曲線を横軸過電圧に対してプロットし直した(Figure. 4-7)。過電圧は SHE 基準の指示電位から各温度における熱力学的平衡電位(E_{eq})を減じることで定義される。Figure. 4-7a, b に eqs. 13, 14 より計算した OER,

HER の熱力学的平衡電位(E)と温度の関係を示す、それぞれ。この図に、Figure. 4-5 より得られた Ni-Sn-Fe, Ni-Sn および bare Ni が各温度で電流密度 $|10| \text{ mA cm}^{-2}$ に到達した電位(vs. SHE)を示す。Figure. 4-7a より、OER に対して、Ni-Sn-Fe 修飾 Ni メッシュの方が未修飾 Ni メッシュよりも傾きが小さく、温度上昇に対する影響が小さい。25→50 °Cに対する実測電位の変化幅は、Ni-Sn-Fe 修飾 Ni メッシュに対して 0.088 V, Ni メッシュに対して 0.102 V であった。実測電位と熱力学的平衡電位の差が過電圧である。両電極とも温度とともに過電圧が小さくなるのは明白だ。25→50 °Cに対する過電圧の変化幅は、Ni-Sn-Fe 修飾 Ni メッシュに対して 0.014 V, 未修飾 Ni メッシュに対して 0.028 V と見積もられた。すなわち、本質的な過電圧の減少は、実測電位のそれよりも小さいことに注目すべきだ。他方、Figure. 4-7b より、HER に対して、Ni-Sn 修飾 Ni メッシュの方が未修飾 Ni メッシュよりも傾きがわずかに小さい。25→50 °Cに対する実測電位の変化幅は、Ni-Sn 修飾 Ni メッシュに対して 0.017 V, 未修飾 Ni メッシュに対して 0.040 V であった。実測電位と熱力学的平衡電位の差が過電圧である。両電極とも温度とともに過電圧が小さくなるのは明白だ。25→50 °Cに対する過電圧の変化幅は、Ni-Sn 修飾 Ni メッシュに対して 0.121 V, 未修飾 Ni メッシュに対して 0.144 V と見積もられた。すなわち、intrinsic な過電圧の減少は、実測電位のそれよりも大きい(enhance される)ことに注目すべきだ。

Figure 4-5 の電流-電位曲線を電流-過電圧曲線に変換したものを Figure. 4-8 に示す。そこでもやはり HER において温度による影響が enhance されていることが分かる。

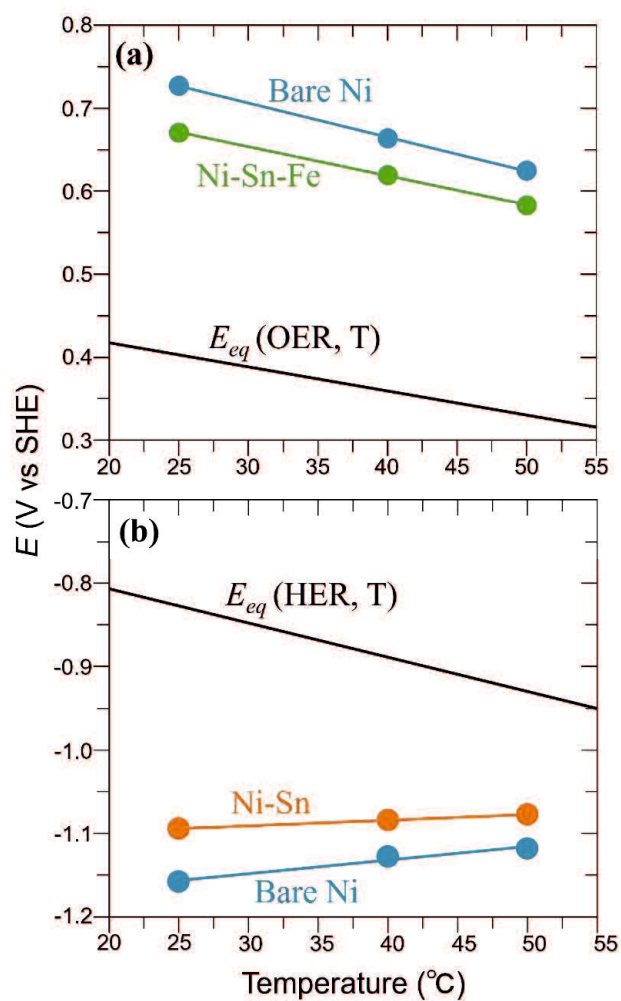


Figure 4-7. Plots of the indicated potentials required to realize 10 mA cm^{-2} for (a) OER and (b) HER on the indicated electrodes against the electrolyte temperatures, together with the temperature dependence of the E_{eq} values. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

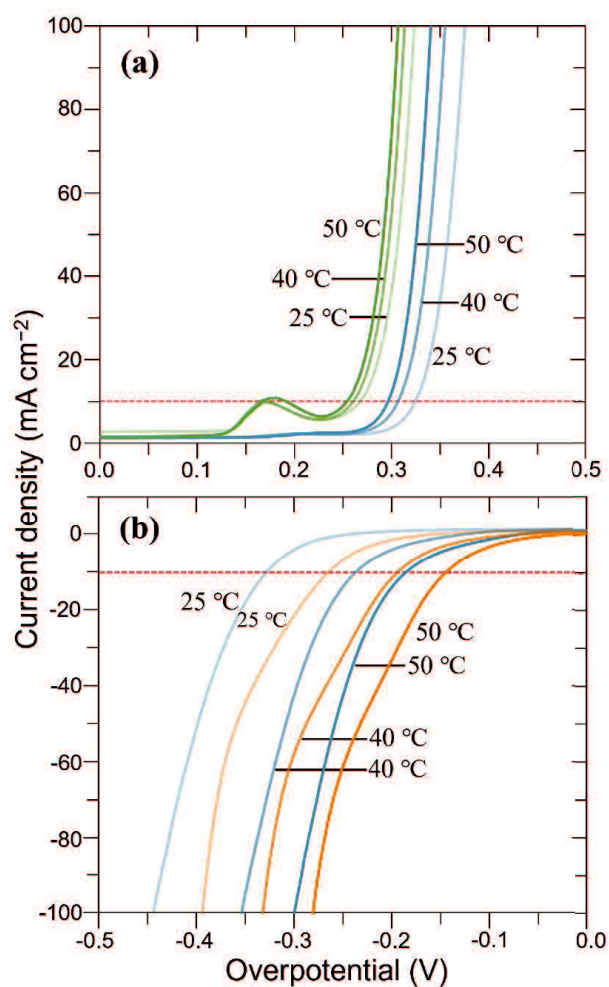


Figure 4-8. Relationship between overpotential and current density measured with (green) Ni-Sn-Fe/NM, (orange) Ni-Sn/NM and (blue) Bare NM, where the thermodynamic equilibrium potentials of OER and HER at the indicated temperature were considered. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

(3) ナイキストプロット

Figure. 4-9 に異なる温度で EIS 測定した際の Ni-Sn-Fe-(For OER), Ni-Sn-(For HER)修飾 Ni メッシュおよび未修飾 Ni メッシュ(For both)のナイキストプロットを示す。EIS 測定は Figure. 4-5 より得られた OER, HER による電流密度が $|10| \text{ mA cm}^{-2}$ となる電位 0.671 と -1.094 V (SHE) を印加しながら実施した。Figure. 4-9 に示すように、電荷移動抵抗(R_{ct})は OER, HER に対して、それぞれ Ni-Sn-Fe, Ni-Sn の方が未修飾 Ni メッシュのそれよりもはるかに小さい(両軸の目盛り注意)、これは触媒による両反応に対する活性の増大に対応する。Ni-Sn-Fe 修飾 Ni メッシュの OER に対する R_{ct} は温度上昇とともに小さくなる。また、Ni-Sn 修飾 Ni メッシュの HER に対する R_{ct} は温度上昇とともに小さくなった。未修飾 Ni メッシュ電極では両反応に対して、温度上昇に伴う R_{ct} が減少している。Tasic らは電気化学的に合成した Ni-Mo に対して、35-300 mV の HER 過電圧を印加しながら、6 M KOH 溶液中で 29.85-69.85 °C で EIS 測定を実施した¹¹⁾。Kaninski らは電気化学的に合成した Ni-W に対して、50-300 mV の異なる HER 過電圧を印加しながら、6 M KOH 溶液中で 19.85-69.85 °C で EIS 測定を実施した¹²⁾。どちらの電極において温度の上昇に伴い、 R_{ct} が減少し、voltammetry の結果と矛盾しない。

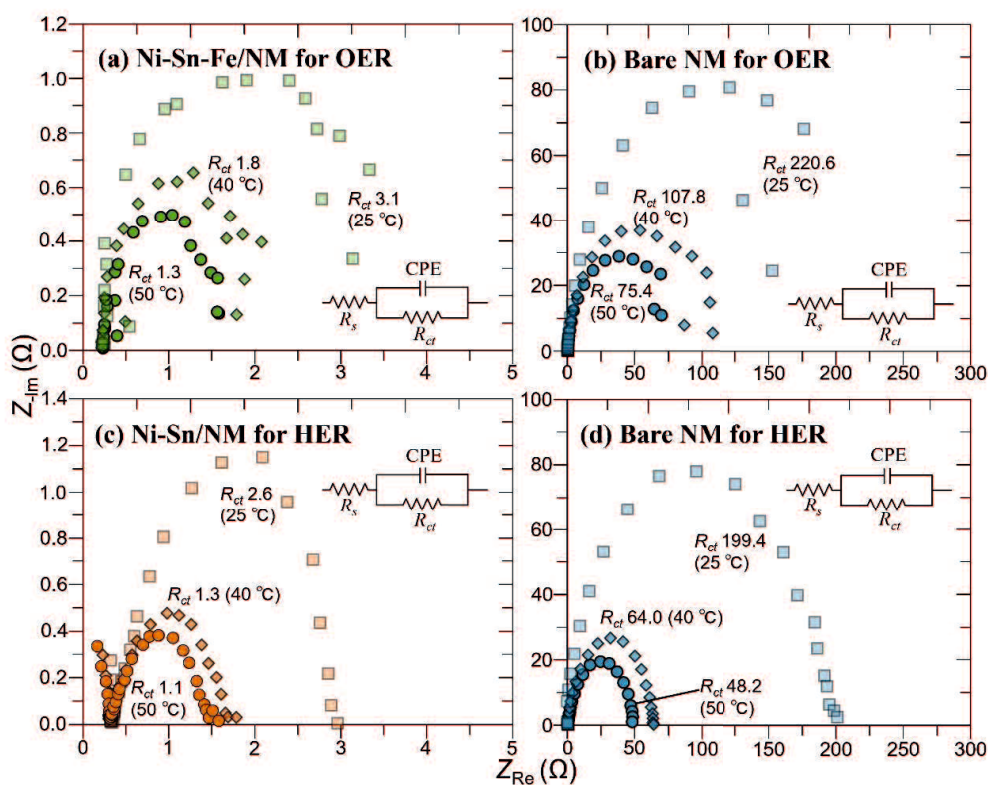


Figure 4-9. Nyquist plots of (a) Ni–Sn–Fe/NM, (c) Ni–Sn/NM, and (b,d) Bare NM obtained by EIS measurements while polarizing the electrodes at potentials of (a, b) +0.671 and (c,d) –1.094 V (vs SHE) in a 1.0 M KOH solution held at the noted temperature. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

(4) ターフェル勾配

Figure 4-10 に Figure 8 から抽出したターフェルプロットを示す, その縦軸は上述によって導いた真の過電圧である, On Ni-Sn-Fe/NM for OER; on Ni-Sn for HER; on unmodified NM for both. すべての場合でターフェル勾配が温度によってほとんど変化しないことが分かる。Figures. 4-10a, 4-10b に示すように, OER において, Ni-Sn-Fe のターフェル勾配は 55 mV dec^{-1} であり, unmodified NM のそれ(47 mV dec^{-1})よりも若干大きい。Figs. 4-10c, 4-10d に示す通り, HER に対する Ni-Sn/NM のターフェル勾配は 86 mV dec^{-1} 程度であり, unmodified NM のそれ(102 mV dec^{-1})よりも小さい。

Figure 4-11 に, Figure 4-10 から得た異なる温度での Ni-Sn-Fe-, Ni-Sn-modified NM および unmodified MN のターフェル勾配を示す。この図に, 他の研究グループから得たデータを付す^{11-20, 24, 28})。(それは必ずしも温度補償を行ったとは限らない。) Figure. 4-11-12, 4-14 に示すすべての他のデータにおける触媒とその合成方法を Table 4-3 にまとめた。

ターフェル勾配は次式(eq. 15)で表される。

$$\text{Tafel slope} = 2.303RT/\alpha F \quad (15)$$

ここで, R は気体定数, T は絶対温度, α は移動係数, F はファラデー定数である。eq. 15 によれば, 理論的には, 温度の上昇に伴い, ターフェル勾配が増大するはずだ。しかし, Figure. 4-11a が示すように, OER に対しては, 本研究の Ni-Sn-Fe/NM と unmodified NM は意味のある変化はなかった。これは Raney-Ni¹³)と同じであった。一方, NiCu alloy¹⁴), Surface-electrooxidized Ni¹⁵)はターフェル勾配が増大する傾向にある。これに対して, 温度の上昇に伴い Co_3O_4 ²⁴), NiFe alloy²⁴), FeSi²⁸)ではターフェル勾配が減少している。これらのデータのうち, 過電圧に温度補償が行われているのは Ref. 28 のみである。

Figure. 4-11b に示すように, HER に対しては本研究の Ni-Sn/MN と NM の Tafel

勾配は温度上昇に対して、わずかに増大するかほぼ同じと見て取れる。これは Ni-W¹²⁾, Ni¹⁶⁾, Ir-Co²⁰⁾と同じ傾向と見て良い。Ni_{0.95}-Ce_{0.05}¹⁹⁾は大きく増大している。一方、温度の上昇に伴い Ni-Mo¹¹⁾, NiS¹⁷⁾, Pt²⁴⁾, Ni-Fe LDH²⁴⁾のターフェル勾配は温度上昇によって減少した。これらのデータのうち、過電圧について温度補償が行われているのは見当たらない。 α は反応機構に依存するパラメータである。物質により温度変化に対する反応機構の変化の仕方が異なる。Tafel slope が温度上昇によって変化しない理由として、 α が増大したことが考えられる。Santos らは、高温でのアルカリ電解液中で Pt-Ce および Pt 電極の HER ボルタモグラムを示しており、温度が 25 °C から 55 °C に上昇するにつれて、 α は Pt-Ce では 0.52 から 0.66 に増加し、Pt では 0.45 から 0.29 に減少した。したがって、本研究でターフェル勾配が変化しなかったことは、Ni-Sn-Fe/NM, Ni-Sn/NM, および裸の NM では、電解液温度の上昇とともに α が増加することを示唆している³³⁾。

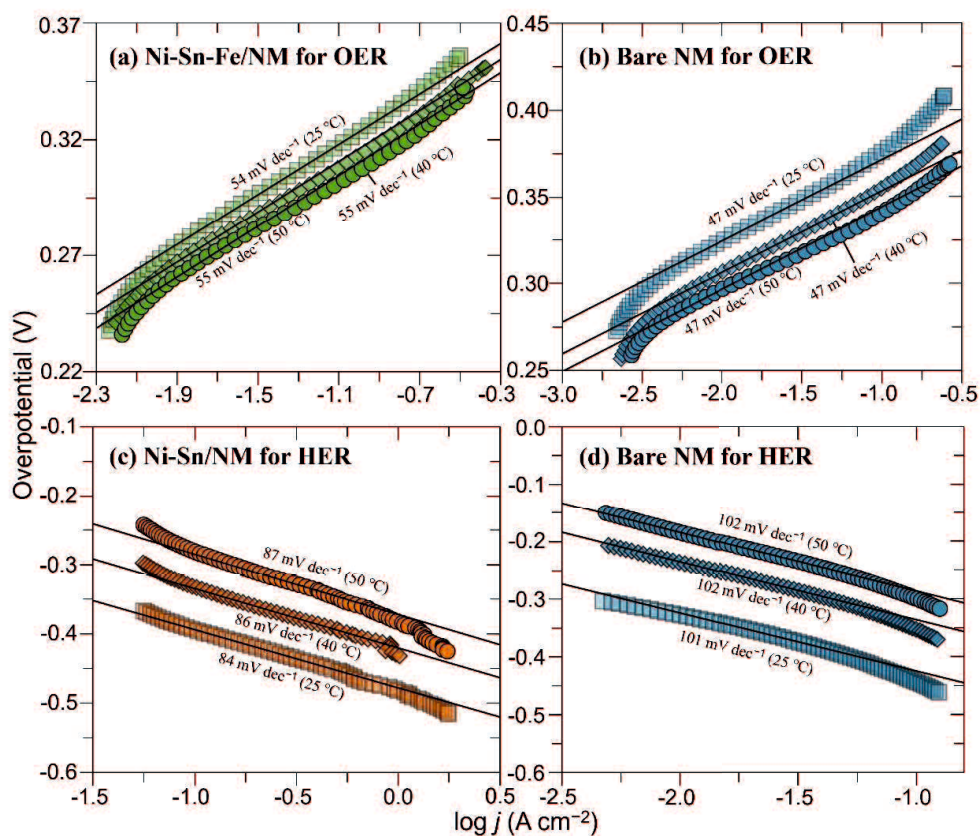


Figure 4-10. Tafel plots of (a) Ni-Sn-Fe/NM, (c) Ni-Sn/NM, and (b, d) Bare NM at the noted temperatures corresponding to Figure 4-7. (a), (b) OER and (c), (d) HER. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

Table 4-3. Catalysts used in Refs. 11–28 cited in Figs. 4-11–4-12, 14. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

References	Catalysts	Procedures
11	Ni–Mo	[Ni(en) ₃]Cl ₂ と Na ₂ MoO ₄ を含んだ水溶液中で，Ni plate を陰分極した。
12	Ni–W	[Ni(en) ₃]Cl ₂ と Na ₂ WO ₄ を含んだ水溶液中で，Ni plate を陰分極した。
13	Raney Ni	市販の RaneyNi 粉末を含んだ水溶液中で，Cu substrate を陰分極した。
14	Ni–Cu	アルゴン雰囲気中でのアーク溶解により合成した。市販の Ni 片 (Ni pieces), Cu 片 (Cu pieces) を準備し，Ni-30at% の割合で溶解した。
15	Ni	市販の Ni foam
15	NiOOH	Ni foam を 0.5 ～ 2.0 V (vs. RHE) の電位範囲において 0.1 M NaOH 中で 100 サイクル掃引した。
15	Ni–Pt	H ₂ PtCl ₆ を含んだ水溶液中に Ni foam を浸漬させ，表面に Pt を析出させた。
16	Ni	Ni plate
17	NiS	NiSO ₄ を含んだ水溶液中で，Fe plate を陰分極した。
18	Ni ₃ –Al–Mo	市販の Ni, Al, Mo の粉末 (3 ～ 5 μm) を 900 °C で熱処理した。

19	Ni	アーク溶解により合成した。Ni ,Ce rod を使用し，Ce を 5, 10 at.%含む成形体と Ni のみの成形体を合成した。
19	Ni _{0.9} -Ce _{0.1}	
19	Ni _{0.95} -Ce _{0.05}	
20	Ir-Co	Na ₃ [Ir(III)Br ₆])と CoSO ₄ を含んだ水溶液中で，Cu foam を陰分極した。
21	Ni-Co	異なる比率の C ₁₆ H ₃₀ NiO ₄ および C ₁₆ H ₃₀ CoO ₄ の前駆体塩による火炎熱分解
22	NiFeS ₂ OOH	粉末状 S を用いて水熱合成した NiFe 水酸化物を 450 °Cで熱処理
23	RuO ₂ (001)	市販の単結晶 Ru(0001)の 780 °Cでの熱処理と 380 °Cでのアルゴンスパッタリング
24	Ni-Fe	Ni faom のマグネトロンスパッタリング
24	Co ₃ O ₄	Fe(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , CO(NH ₂) ₂ を含む水溶液中での Ni フォームの水熱処理および熱処理
24	Pt	市販の Pt foil
24	Ni-Fe LDH	Fe(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , CO(NH ₂) ₂ を含む水溶液中での Ni フォームの水熱処理 (120 °C, 10 時間)
25	Ni _{2.5} -Co _{0.5} -Fe	Fe(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , Co(NO ₃) ₂ , CO(NH ₂) ₂ を含む水溶液を 120 °Cで 24 時

	LDH	間水熱処理
25	Ni ₃ -Fe LDH	Fe(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , CO(NH ₂) ₂ を含む水溶液を 120 °Cで 24 時間水熱処理
26	Co-Ni _{0.2} -Fe _{0.05}	2-メチルイミダゾールと CoSO ₄ の混合物を H ₂ /Ar 雰囲気下 700 °Cで熱処理
27	Fe LDH(FeCo)/Co(OH)) ₂	2 メチルイミダゾールと CoSO ₄ の水溶液にカーボンをクロスを浸漬し, 得られたカーボンを Na ₂ MoO ₄ 含有溶液に浸漬し, その後 FeSO ₄ 溶液中で 1.3V (vs SCE) の陽極分極を行う。
28	Fe-Si	アルゴン雰囲気下での市販の Fe 顆粒と Si 片の溶解

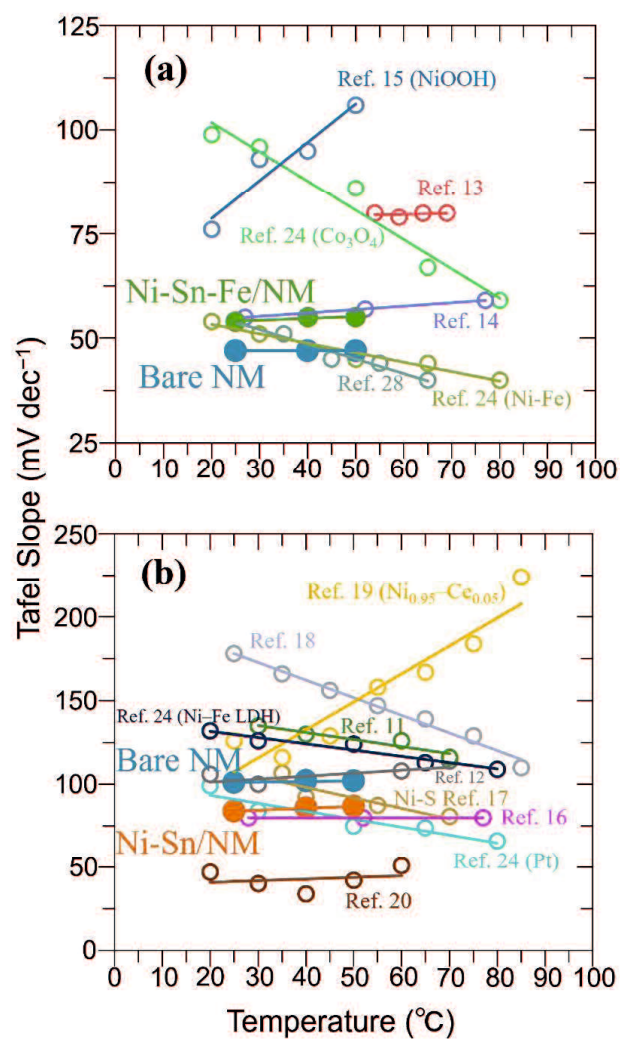


Figure 4-11. Relationships between the Tafel slopes of (a) OER and (b) HER and the electrolyte temperature, as obtained using (a) Ni–Sn–Fe/NM, (b) Ni–Sn/NM, and (a, b) Bare NM in this study (Fig. 4-10), and the electrodes reported in the references. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

(5) 交換電流密度

Figure 4-12 に温度と交換電流密度(j_0), OER(a)と HER(b)に対して, のプロットを示す, Ni-Sn-Fe-, Ni-Sn-modified NM および unmodified NM を使って。結果は, 他の研究グループから得たデータを含む^{11-20, 25)}。 j_0 は Fig. 4-10 のターフェルプロットを過電圧 0 V まで外挿することによって決定した。Wu らによって HER に対して報告された Ir-Co-O²⁰⁾を除くすべての電極において温度上昇に伴って j_0 は増大する。この結果は eq. 4 によって簡単に理解できる。Ni-Sn-Fe-, Ni-Sn-modified NM および unmodified NM の温度に対する j_0 の変化量を OER(a)と HER(b)で比べると, OER(a)の方が, HER(b)より傾きが小さいことが分かる。これは, Figure 4-7 で述べたように, 過電圧の温度補償を行った分, OER では, 温度上昇に伴い, 本質的な過電圧の減少が, 実測電位のそれよりも小さく, HER では, 温度上昇に伴い, 本質的な過電圧の減少が, 実測電位のそれよりも大きいためである。これが, Fig. 4-10 のターフェルプロットに反映され, 温度に対する j_0 の変化量の差を生む。

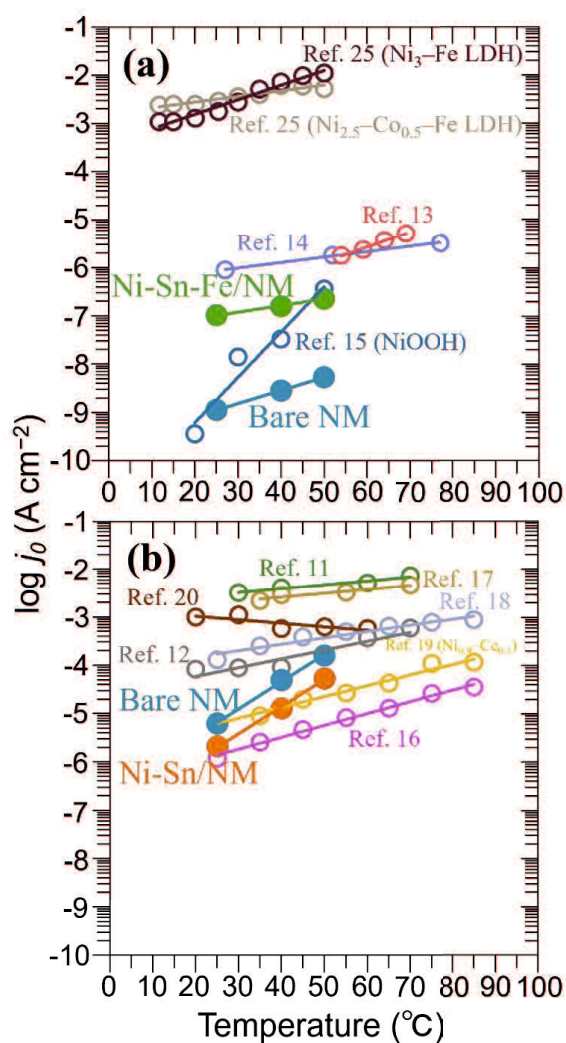


Figure 4-12. Relationships between j_0 for (a) OER and (b) HER and the electrolyte temperature, which was obtained with our (a) Ni-Sn-Fe/NM, (b) Ni-Sn/NM, and (a, b) Bare NM (Fig. 4-10) and the electrodes reported in the references. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

(6) 活性化エネルギー

OER と HER における見かけの活性化エネルギー($\Delta G^\ddagger$)は式(4)により決定される。 $\Delta G^\ddagger$ は j_0 の自然対数と温度の逆数のプロットの傾きから算出される。ECSA は異なる温度における 1.0 M KOH 中で電気化学二重層容量(C_{dl})に基づいて計算した¹⁰⁾。Faradaic な反応を含まない電位範囲(0–0.1 V vs. Hg/HgO)で 2–10 mV s⁻¹ の掃引速度で CV 曲線を記録した(Figure 4-13)。ここでは中間点(0.05 V)での電流密度の差($\Delta j = (j_{anodic} - j_{cathodic})/2$)を掃引速度の関数としてプロットした。Ni–Sn–Fe, Ni–Sn, bare Ni において ECSA が温度変化の影響を受けないことを確認した。Figure 4-14a に, Fig. 4-10 の Tafel plots から得た j_0 と温度の逆数との関係を示す。傾きより, $\Delta G^\ddagger$ を得た。その結果, OER に対する $\Delta G^\ddagger$ は Ni–Sn–Fe で 12 kJ mol⁻¹, bare Ni で 22 kJ mol⁻¹ であり, Ni–Sn–Fe の修飾によって活性が上がることを示された。Figure 4-15 に OER の各素反応におけるエネルギーポテンシャルの変化を示す。ほとんどの触媒では, IIIステップ目が最も大きいことが, DFT 計算により, 証明されている³⁴⁾。Ni–Sn–Fe の 12 kJ mol⁻¹ という値は, IIIステップ目の $\Delta G^\ddagger$ の減少を反映した結果である。 $\Delta G^\ddagger$ は触媒の Fe 含有量に依存する³⁵⁾。Swierk らは, Fe_xNi_{1-x}OOH の $\Delta G^\ddagger$ を調べた。Fe_{0.24}Ni_{0.76}OOH の $\Delta G^\ddagger$ が最も低く, Fe 含有量に最適値が存在することを示した。それは, Ni–OER 中間体間の結合エネルギーの最適化によるものと結論している。HER における $\Delta G^\ddagger$ は Ni–Sn/NM(45 kJ mol⁻¹)と NM(45 kJ mol⁻¹)間に優位な差は認められなかった。Fig. 4-14b に本研究で得られた Ni–Sn–Fe と bare Ni の OER における $\Delta G^\ddagger$ と他の研究グループから得た OER における $\Delta G^\ddagger$ を比較した結果を示す。その結果, Ni–Sn–Fe の $\Delta G^\ddagger$ は Ni–Co²¹⁾と概ね一致した。同様に, Fig. 4-14c に HER の $\Delta G^\ddagger$ をまとめた。Ni–Sn の $\Delta G^\ddagger$ は Ni_{0.9}–Ce_{0.1}¹⁹⁾と概ね一致した。データのうち, 過電圧の温度補償を行ったのは見当たらない。第 2 章でも述べたように, $\Delta G^\ddagger$ は, OER, HER の律速段階におけるエネルギー障壁の大きさを表す。Figure 4-14b, c で示すように, 物質により, $\Delta G^\ddagger$ の大きさが異なるが, これは ΔG が, 結晶構造, 組成, 電子構造に依存するためである。また, バトラー・フォルマー式から解釈され

るように，物質固有の $\Delta G^\ddagger$ が， b や j_0 の温度依存性を決める。

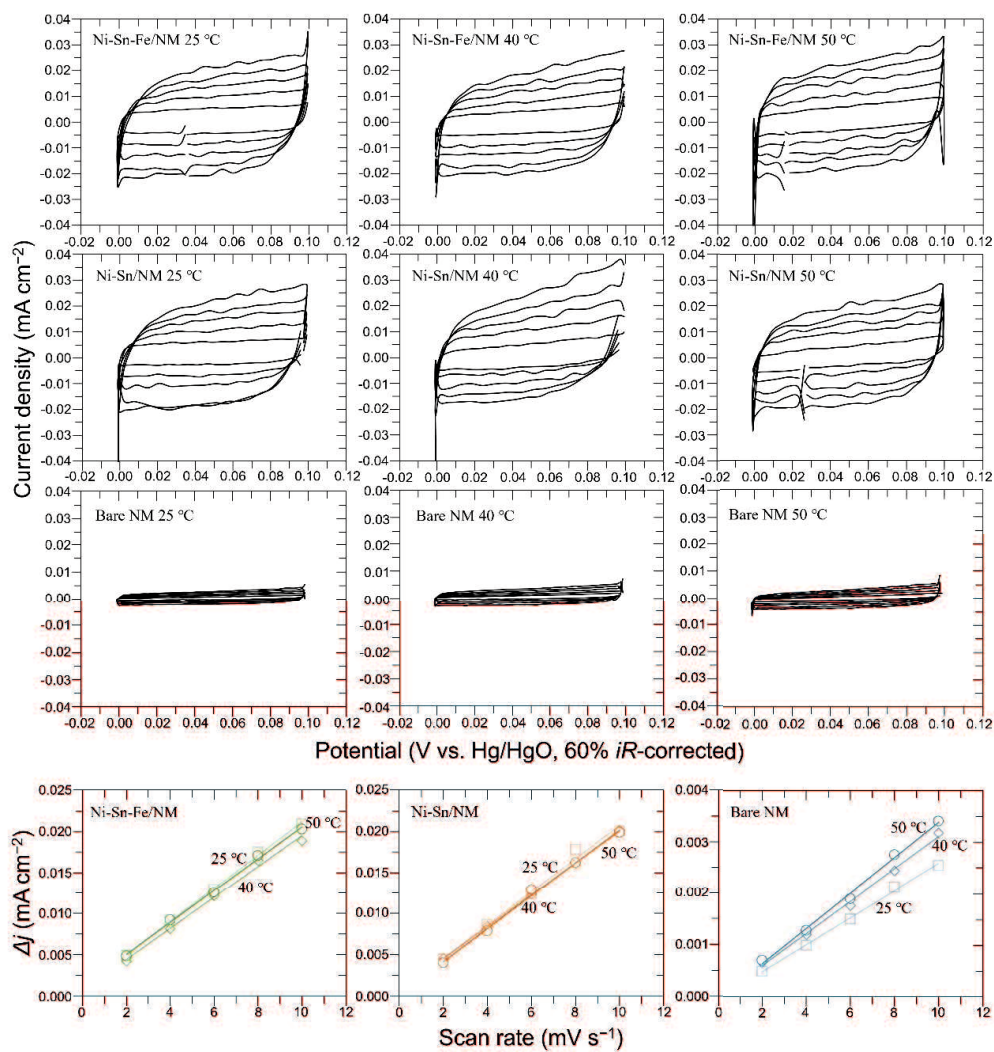


Figure 4-13. (Top) CV curves obtained with Ni–Sn–Fe- and Ni–Sn-coated NM and Bare NM at scan rates from 2 to 10 mV s⁻¹ in 1.0 M KOH solution held at 25, 40, and 50 °C. (Bottom) the difference between cathodic and anodic currents measured at 0.05 V (vs. Hg/HgO) plotted versus scan rate. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

Table 4-4. Parameters obtained based on the CV measurements in Figure. 13. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

Electrodes	C_{dl} (mF cm ⁻²)			ECSA (cm ² cm ⁻² -geo)		
	Temperature (°C)			Temperature (°C)		
	25	40	50	25	40	50
Ni-Sn-Fe/NM	2.0	1.9	1.9	50	48	48
Ni-Sn/NM	2.0	1.9	2.0	50	48	50
Bare NM	0.3	0.3	0.3	8	8	8

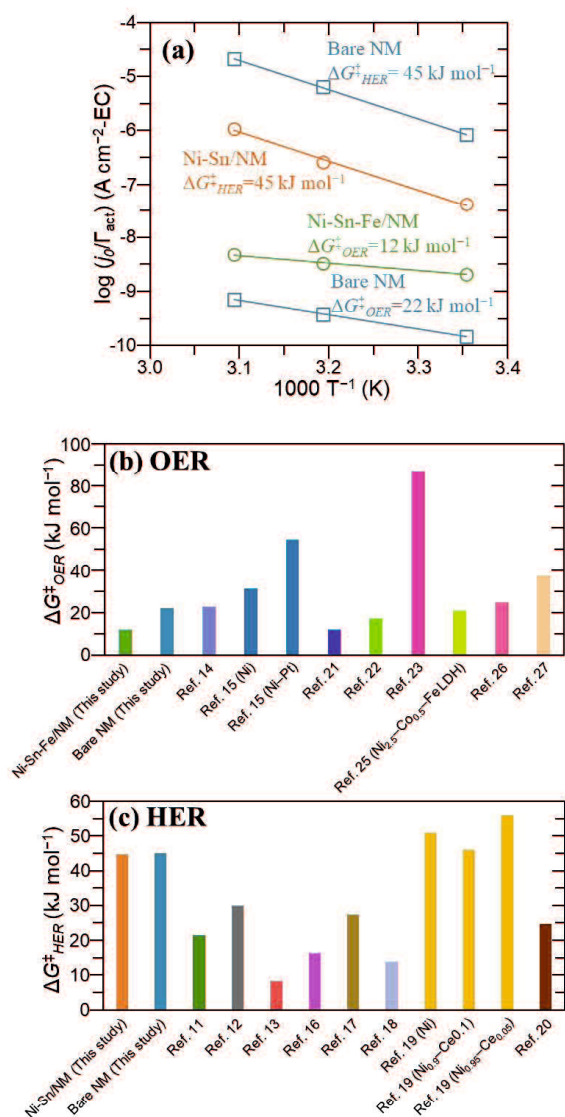


Figure 4-14. (a) Relationship between j_0 and reciprocal of the electrolyte temperature for Ni-Sn-Fe/NM, Ni-Sn/NM, and Bare NM obtained from the Tafel plots in Fig. 4, and the comparison of the $\Delta G^\ddagger$ values derived in this study for (b) OER and (c) HER with those reported by other research groups. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

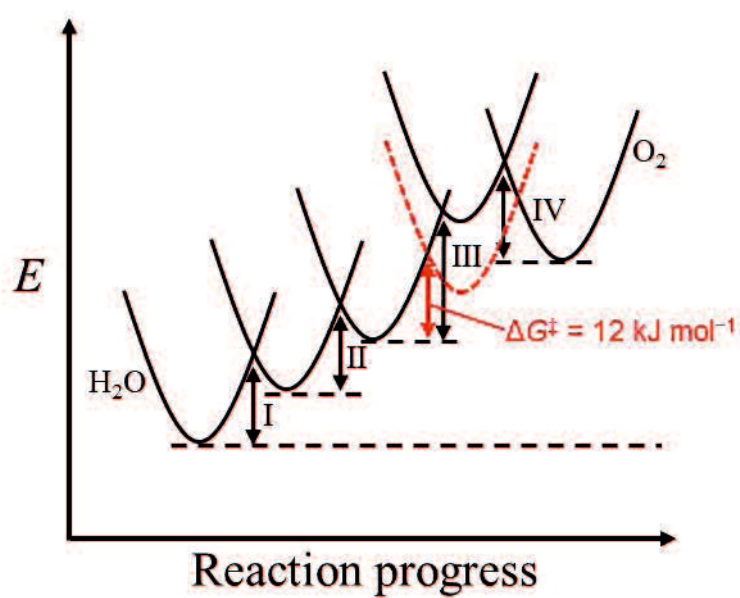


Figure 4-15. Schematic diagram of the energy potential change for each elementary reaction of OER in Ni-Sn-Fe.

4. 3. 3 昇温条件下での安定性試験

(1) クロノポテンショメトリー

Figure 4-16a は Ni-Sn-Fe/NM および Bare NM の電位プロファイルである，1.0 M KOH 溶液中で 10 mA cm^{-2} で電解した時の。ここでの縦軸の電位は各温度での参照極の指示値を eq. 7 を使って SHE 基準で表したものである。溶液温度を 25 °C から 40 °C または 50 °C に変化させ，その後 25 °C に戻した。比較のため，常時 25 °C で電解した結果を同図に付す。Fig. 4-5 の Voltammetry から予想されるように，いずれの温度においても Ni-Sn-Fe/NM の方が Bare NM よりも電位が less positive である。また，温度上昇とともに電位が less positive サイドにシフトした。すべての温度において観測された電位は Fig. 4-5a の LSV から得られた電流密度 10 mA cm^{-2} に到達した電位と概ね一致する。Ni-Sn-Fe において再度 25 °C に戻したときの電位は，温度を上げる前の電位と一致しており，Ni-Sn-Fe の温度による非可逆な変性がないことを示している，それは Bare NM よりも温度上昇に対する耐性が高いことを意味している。Fig. 4-16b は Ni-Sn/NM と Bare NM の cathodic 電位プロファイルである。観測された電位は Fig. 4-5b の LSV における電流密度 -10 mA cm^{-2} に到達した電位とほぼ一致する。図より，Ni-Sn の方が Bare NM に比べ，過電位が小さい。さらに温度変化に伴う電位のシフトが小さい。昇温に対する非可逆な変性がない，ことが分かった。このことより，上述の Bare NM の速度論パラメータは，構造変化の影響も含んでいることに注意しなければならない。

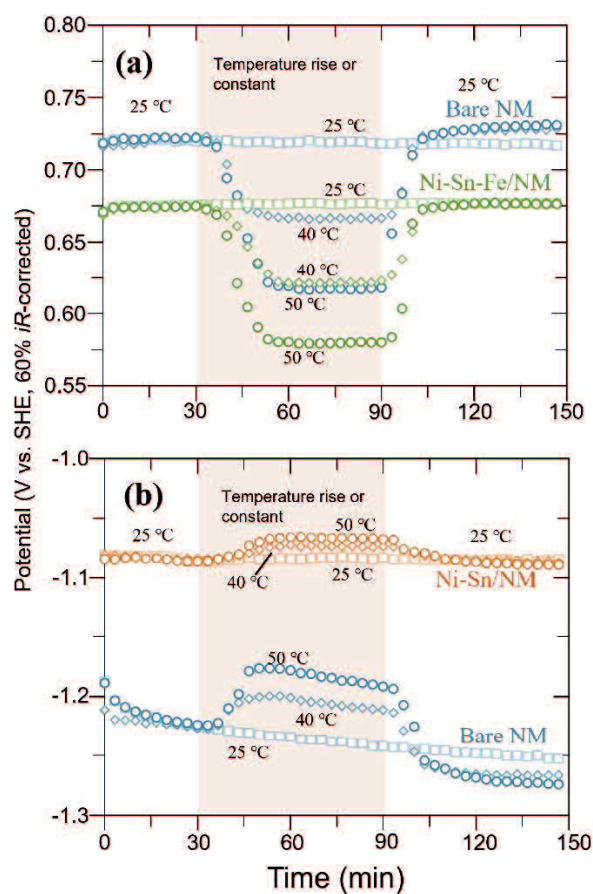


Figure 4-16. Potential profiles recorded during galvanostatic electrolysis at current densities of (a) +10 and (b) -10 mA cm⁻² in the 1.0 M KOH solution using Ni-Sn-Fe/NM (a), Ni-Sn/NM (b), and Bare NM (a,b). Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

(2) 試験前後における触媒の構造解析

Figure 4-17 に電解試験前後の電極の XRD パターンを示す。Figure 4-17a に示すように、温度を 50 °C に上げ、25 °C に下げた後、Ni-Sn-Fe/NM の XRD パターンは、電解前と同じ六方晶 Ni_3Sn_2 を示し、大きな構造変化がない。それは、Ni-Sn についても同様である (Figure 4-17b)。表面形態観察 (Figure 4-18) と成分分析 (Table 4-5) でも同様であった。さらに、電解後の溶液中に検出限界を超える遷移金属イオンは検出されなかった。

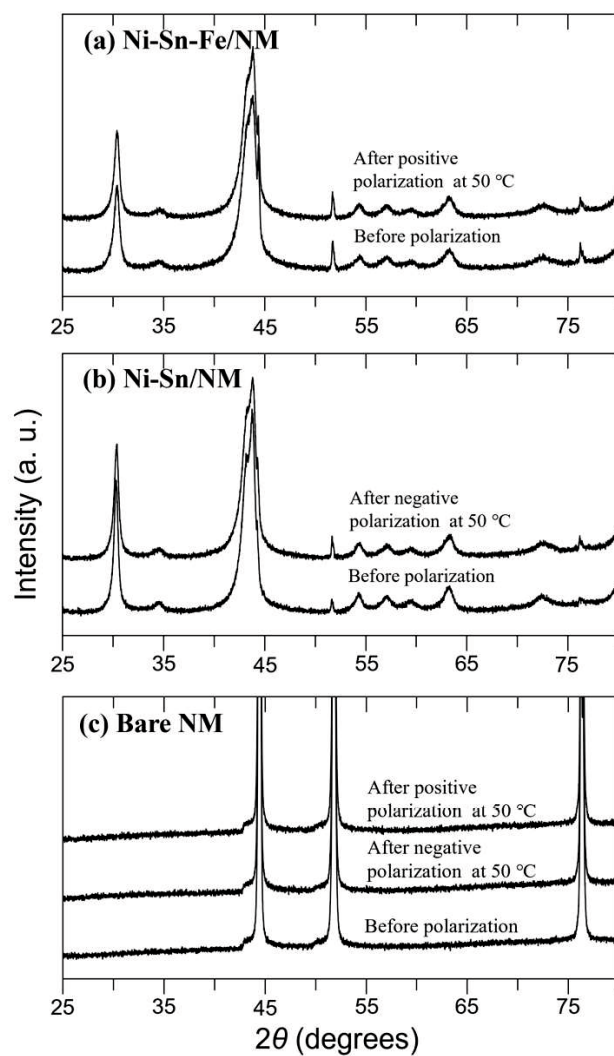


Figure 4-17. XRD patterns of (a) Ni–Sn–Fe- and (b) Ni–Sn-coated NM and (c) Bare NM before and after polarization at a constant current density of $|10| \text{ mA cm}^{-2}$ in 1.0 M KOH solution held at 50 °C for 2.5 h and then 25 °C for 2.5 h. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

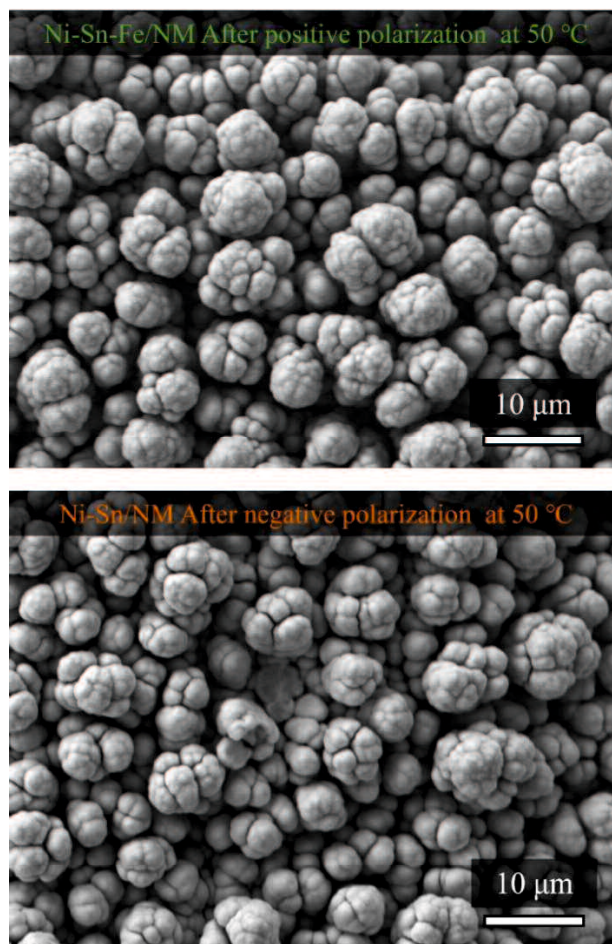


Figure 4-18. SEM images of Ni-Sn-Fe- and Ni-Sn-coated NM after polarization at a constant current density of $|10| \text{ mA cm}^{-2}$ in 1.0 M KOH solution held at 50 °C for 2.5 h. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

Table 4-5. Compositions of Ni–Sn–Fe and Ni–Sn on NM before and after polarization at a constant current density of $|10| \text{ mA cm}^{-2}$ in 1.0 M KOH solution held at 50 °C for 2.5 h. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

	Ni–Sn–Fe/NM		Ni–Sn/NM	
	before	after	before	after
Ni (%)	75.2	75.1	82.6	82.5
Sn (%)	21.6	21.9	17.4	17.5
Fe (%)	3.2	3.0	–	–

(3) 2 電極セルを用いた性能評価

Figure 4-19 に Ni-Sn-Fe/NM アノード，Ni-Sn/NM カソードを組み込んだ 2 電極セル中で，定電流(10 mA cm^{-2})電解した際のセル電圧のプロファイルを示す。比較のため，両電極とも Bare NM としたセルで同じ実験を行った。それぞれを Ni-Sn-Fe/NM//Ni-Sn/NM，Bare NM//Bare NM と記す。測定時間に対する温度制御の方法は Fig. 4-16 と同じにした。上述から予想されるように，Ni-Sn-Fe/NM//Ni-Sn/NM のセル電圧は Bare NM//Bare NM よりも 25°C で約 0.3 V セル電圧が小さい。その差は， 40°C で 0.281 V ， 50°C で 0.248 V と小さくなっている。これは，Fig. 4-16 の結果と一致する。Ni-Sn-Fe/NM//Ni-Sn/NM において，昇温前後のセル電圧は一致し，温度変化に対する両電極の安定性が反映された。一方，Bare NM//Bare NM 対称セルは昇温後にセル電圧が増大した。これは，Ni 表面に劣化に起因する酸化膜が形成されたためと思われる。

Figure. 4-20 に Ni-Sn-Fe/NM//Ni-Sn/NM 非対称セル，Bare NM//Bare NM 対称セルに電流密度 $100\text{--}600 \text{ mA cm}^{-2}$ を印加したときの定常状態でのセル電圧を示す。Ni-Sn-Fe/NM//Ni-Sn/NM は Bare NM//Bare NM に比べ，すべての温度，電流密度においてセル電圧が小さい。電流密度を大きくしたときのセル電圧の増大は，Ni-Sn-Fe/NM//Ni-Sn/NM は Bare NM//Bare NM よりも小さく，修飾された触媒の活性と昇温に対する耐性を反映している。

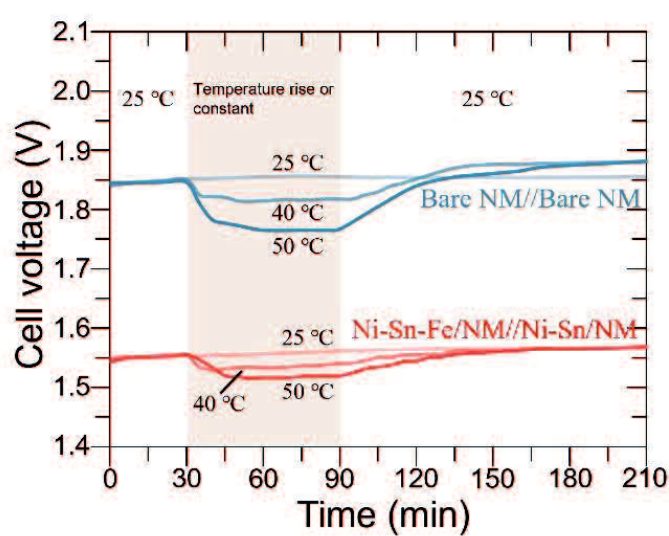


Figure 4-19. Voltage profiles of asymmetric Ni–Sn–Fe/NM//Ni–Sn/NM and symmetric Bare NM//Bare NM cells, which were obtained at a constant current density of 10 mA cm⁻² in a 30 wt% KOH solution, during which the electrolyte was set to the noted temperatures. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

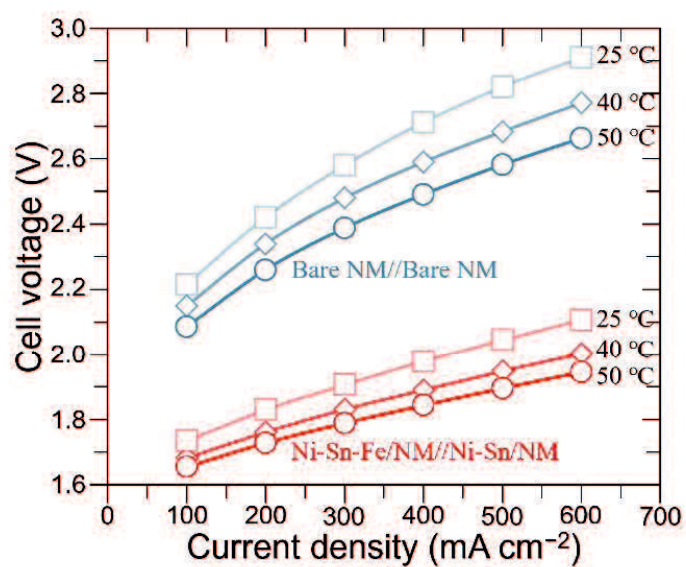


Figure 4-20. Relationship between the applied current density and cell voltage for asymmetric Ni–Sn–Fe/NM//Ni–Sn/NM and symmetric Bare NM//Bare NM recorded in a 30 wt% KOH solution held at the noted temperatures. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14578-14586 (2024). Copyright 2024 American Chemical Society.

4. 4 結言

Ni-Sn-Fe, Ni-Sn と bare Ni 対して異なる温度のアルカリ水溶液中で OER, HER 特性を評価した。いずれの電極も昇温によって OER, HER に対する過電圧の低下が見られたが、その大きさを参照電極による指示電位と対応する反応の熱力学的平衡電位を正しく温度補償することで, intrinsic な過電圧を見積もった。その結果のターフェル勾配は, OER に対して Ni-Sn-Fe/NM で 55 mV dec^{-1} , Bare NM で 47 mV dec^{-1} , HER に対して, Ni-Sn で 86 mV dec^{-1} , Bare NM で 102 mV dec^{-1} 。Ni-Sn-Fe と Ni-Sn 修飾によって NM が活性化された。また, いずれの電極においてもターフェル勾配は温度によって変化しなかった。一方, j_0 はいずれの電極においても昇温によって増加した。 R_{ct} は Ni-Sn-Fe, Ni-Sn の方が bare Ni より明らかに小さい。異なる温度で j_0 が得られれば, 活性化エネルギーの見積もりが可能になる。OER に対する $\Delta G^\ddagger$ は Ni-Sn-Fe で 12 kJ mol^{-1} , bare Ni で 22 kJ mol^{-1} であり, Ni-Sn-Fe の方が bare Ni に比べ小さい。HER における $\Delta G^\ddagger$ は Ni-Sn も Bare NM も同程度(45 kJ mol^{-1})であった。温度変化が伴う定電流での電解試験を実施した。Ni-Sn-Fe, Ni-Sn は NM の温度による変性を小さくする働きがあることが明らかになった。Ni-Sn-Fe/NM//Ni-Sn/NM 非対称セル, Bare NM 対称セルに電流密度 600 mA cm^{-2} を印加した際, 50°C で, 前者は 1.945 V と後者は 2.663 V を必要とした。昇温による電圧の増大は前者がはるかに小さかった。

4. 5 参考文献

1. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 125–131 (1980).
2. Nenad, M. M.; Stella, T. S.; Hubert, A. G.; Philip, N. R., *J. Chem. Soc.*, **92**, 3719–3725 (1996).
3. Dennis, A. C., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 377–384 (1987).
4. Gultom, N. S.; Abdullah, H.; Hsu, C.-N.; Kuo, D.-H., *Chem. Eng. J.*, **419**, 129608 (2021).
5. Ma, W.; Ma, R.; Wang, C.; Liang, J.; Liu, X.; Zhou, K.; Sasaki, T., *ACS Nano*, **9**, 1977–84 (2015).
6. Santos, M. B. F.; da Silva, E. P.; Andrade, R.; Dias, J. A. F., *Electrochim. Acta*, **37**, 29–32 (1992).
7. Jović, B. M.; Lačnjevac, U. Č.; Krstajić, N. V.; Jović, V. D., *Electrochim. Acta*, **114**, 813–818 (2013).
8. Nakamura, N.; Fujita, W.; Muranaka, T.; Nakayama, M., *ECS Adv.*, **2**, 040504 (2023).
9. Rajan, A. G.; Martirez, J. M. P.; Carter, E. A., *ACS Catal.*, **11**, 11305–11319 (2021).
10. McCrory, C. C.; Jung, S.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16977–87 (2013).
11. Tasic, G. S.; Maslovara, S. P.; Zugic, D. L.; Maksic, A. D.; Marceta Kaninski, M. P., *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 11588–11595 (2011).
12. Kaninski, M. P. M.; Saponjic, D. P.; Perovic, I. M.; Maksic, A. D.; Nikolic, V. M., *APPL CATAL A-GEN*, **405**, 29–35 (2011).
13. Choquette, Y.; Menard, H.; Brossard, L., *Int. J. Hydrog. Energy*, **15**, 21–26 (1990).
14. Fazle Kibria, A., *Int. J. Hydrog. Energy*, **27**, 879–884 (2002).
15. Pierozynski, B.; Mikolajczyk, T.; Luba, M.; Zolfaghari, A., *J. Electroanal. Chem.*, **847**, 113194 (2019).
16. Kibria, M., *Int. J. Hydrog. Energy*, **20**, 435–440 (1995).
17. Q, H., *Int. J. Hydrog. Energy*, **28**, 1207–1212 (2003).
18. Wu, L.; He, Y.; Lei, T.; Nan, B.; Xu, N.; Zou, J.; Huang, B.; Liu, C. T., *Energy*, **63**, 216–224 (2013).
19. Santos, D. M. F.; Amaral, L.; Šljukić, B.; Macciò, D.; Saccone, A.; Sequeira, C. A. C., *J. Electrochem. Soc.*, **161**, F386–F390 (2014).
20. Wu, W.; Liu, J.; Johannes, N., *J. Hydrog. Energy*, **46**, 609–621 (2021).
21. Guoyu, S.; Tetsuro, T.; Donald, A. T.; Miho, Y.; Akihiro, I.; Makoto, U.; Kazuo, I.; Chisato, A.; Sumitaka, W.; Katsuyoshi, K., *ACS Catal. Soc.*, **12**, 14209–14219 (2022).

22. Min, Z.; Qunhong, W.; Xiuyun, Z.; Xi, W.; Yanming, X.; Xianghua, Z.; Yoshio, B.; Dmitri, G., *J. Mater. Chem.*, **5**, 4335-4342 (2017).
23. Sohrabnejad-Eskan, I.; Goryachev, A.; Exner, K. S.; Kibler, L. A.; Hensen, E. J. M.; Hofmann, J. P.; Over, H., *ACS Catal.*, **7**, 2403-2411 (2017).
24. Duan, F.; Wei, X.; Huang, Y.; Yang, Y.; Liu, B.; Jia, B.; Liu, X.; Zhou, Y.; Ke, G.; He, H., *J. Phys. Chem. C*, **127**, 8041-8047 (2023).
25. Xiaolin, Z.; Cheng, T.; Hao-Fan, W.; Bo-Quan, L.; Qiang, Z.; Chunyi, L.; Chaohe, Y.; Fei, W., *J. Mater. Chem. A*, **4**, 7245-7250 (2016).
26. Wang, M.; Dong, C. L.; Huang, Y. C.; Li, Y.; Shen, S., *Small*, **14**, e1801756 (2018).
27. Kong, F.; Zhang, W.; Sun, L.; Huo, L.; Zhao, H., *ChemSusChem*, **12**, 3592-3601 (2019).
28. Hausmann, J. N.; Beltrán-Suito, R.; Mebs, S.; Hlukhyy, V.; Fässler, T. F.; Dau, H.; Driess, M.; Menezes, P. W., *Adv. Mater.*, **33**, e2008823 (2021).
29. Longhi, P.; Mussini, T.; Orsenigo, R.; Rondinini, S., *J Appl Electrochem*, **17**, 505-514 (1987).
30. Taherian, N.; Sanjabi, S., *Surf. Rev. Lett.*, **27**, 1950122 (2019).
31. Steven, G. B., *J Phys Chem Ref Data*, **18**, 1-21 (1989).
32. Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S. M. K.; Churney, L.; Nuttal, R. I., *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 11 (Suppl. 2)* (1982).
33. Santos, D. M. F.; Sequeira, C. A. C.; Macciò, D.; Saccone, A.; Figueiredo, *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 3137-3145 (2013).
34. Holger, D.; Christian, L.; Tobias, R.; Marcel, R.; Stefan, R.; Peter, S., *ChemCatChem*, **2**, 724-761 (2010).
35. John, R. S.; Shannon K.; Lena, T.; Alexis, T. B.; T. Don Tilley., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 19022-19029 (2015).

第 5 章 総括

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）開発に取り組んだ。各章において得られた知見を以下に示す。

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。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）は僅かであり、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(i_0)、ターフェル勾配(b)) および酸性、アルカリ条件下での OER の理論的なメカニズムの解釈を説明した。ターフェル勾配から OER の律速段階を判断することができる。また、OER 中間体（M-OH, M-O および M-OOH）と活性サイト間の結合（M-O）の強さが触媒性能を左右することが分かった。

第 3 章では、Ni²⁺, Sn²⁺, Fe³⁺を含む浴から陰分極することにより 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 Å³と見積もられ、Sn を加えていない Ni-Fe 被膜の 44.0 Å³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、1M 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⁻²と見積もられ、電析法で合成する Ni, Fe の複合酸化物と同程度であった。電流密度+50 – +800 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 162h 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 mA cm⁻²におけるセル電圧は 1.81 V と低く、工業電解レベルであることが示された。

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 $25 - 50^\circ\text{C}$ の変化に対して、 0.014 V 減少したが、未修飾 NM のそれは 0.028 V 減少した。他方、Ni-Sn/NM の HER 過電圧は $25 - 50^\circ\text{C}$ の変化に対して、 0.121 V 減少したが、未修飾 NM のそれは 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 ($\Delta G^\ddagger$) は Ni-Sn-Fe 触媒で修飾した NM (12 kJ mol^{-1}) の方が未修飾 NM (22 kJ mol^{-1}) よりも小さくなった。HER における $\Delta G^\ddagger$ については、Ni-Sn 触媒で修飾した Ni 電極は未修飾 Ni 電極と同程度 (45 kJ mol^{-1}) 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 13 mV しか上昇しなかった。 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。

業績

学術論文

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

学会発表

1. ○中邑 敦博, 村中 武彦, 中山 雅晴, 「Sn ドープ Ni-Fe 電極の OER 活性に与えるめっき浴組成および電流密度の影響」電気化学会第 89 回大会（大阪府立大学）, 3K19, 2022.3.17.
2. ○中邑 敦博, 村中 武彦, 中山 雅晴, 「Fe ドープ Ni-Sn 電極の OER 活性に与えるめっき浴組成および電流密度の影響」第 89 回化学関連支部合同九州大会(北九州国際会議場), EC-4-004, 2022.7.2.
3. ○中邑 敦博, 村中 武彦, 中山 雅晴, 「電析した Ni-Sn 触媒への Fe 複合化とその OER 特性」2022 年電気化学秋季大会（神奈川大学）, 1P04, 2022.9.8.

謝辞

本研究は、多くの方々のご支援のもとに行われました。ここに感謝の意を表します。

山口大学大学院創成科学研究科 中山雅晴教授には、本論文および関連論文の作成など、博士課程全般にわたり多くのことを教えていただきました。また、技術のみならず、仕事に取り組む姿勢を教えていただき、人間力の向上にも繋がりました。終始変わらぬご指導、ご鞭撻を賜りましたことを深く感謝致します。

化学系専攻の諸先生方に深く感謝致します。酒多喜久教授、藤井健太教授、吉田真明准教授、吉田航助教には、お忙しい中、審査をしていただき、本論文の作成にあたって貴重なご助言を賜りました。心より御礼申し上げます。

中山研究室の学生の皆様に深く感謝致します。本研究に係る実験と文献調査に多くの時間を割いていただきました。皆様のご協力なくしては、本研究は形になりませんでした。心より御礼申し上げます。

弊所、山口県産業技術センターの職員の皆様に感謝申し上げます。皆様のご協力により、安心して本課程での就学に専念することができました。心より御礼申し上げます。

最後に、この 3 年間のみならず、多くの面で支えてくれた家族に心から感謝申し上げます。