水素発生反応を活性化する Ni 電極界面の構造 Interfacial Structure of Ni Electrode Activating for Hydrogen Evolution Reaction

Yu Hwanjeong, 中村 将志* 千葉大学大学院工学研究院 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33 Hwanjeong YU and Masashi NAKAMURA* Chiba University, Graduate School of Engineering 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

1 <u>はじめに</u>

カーボンニュートラル社会の実現に向け,水素を エネルギーキャリアとした社会基盤が必要である。 水素製造には,再生可能エネルギーを利用した水電 解水素製造が期待されており,大規模な実証実験も 実施されている。水素極の電極触媒には Pt が高い活 性を示すが,コストや資源量の観点から代替触媒の 開発が求められている。アルカリ性の電解質では, 卑金属触媒の使用も可能となり,なかでもNiは,卑 金属のなかで水素発生反応(HER: Hydrogen evolution reaction)の活性が高く,アルカリ条件での耐久性も 高い。

一方で、Ni は Pt と比較すると HER 活性は低く、 エネルギー変換効率を上げるためには、HER 過電圧 を小さくする必要がある。Ni 電極は酸化されやすく、 水溶液中では容易に酸化膜を形成する。電気化学的 な研究から、低電位側で可逆的な α -Ni(OH)₂が形成 される。高電位にすると不可逆的な β -Ni(OH)₂が形 成され、還元されにくい酸化物となる。さらに高電 位側では NiO(OH)となる[1]。Ni(OH)₂の下層には NiO の存在も示唆されている[2]。

Ni 電極上の HER は Ni 酸化物が形成すると活性向 上することが知られている。そこで, 0.1 M KOH 中 において Ni 単結晶電極を酸化物形成電位に電位走査 させた後に卑電位側に電位走査し, -0.3 V(RHE)の 電流密度により HER 活性を評価した。上限電位がβ -Ni(OH)。の形成開始電位に近い 0.8 V や 0.9 V(RHE) において電位サイクルすると、1 サイクル以降で HER 活性が向上した。一方で、上限電位が 1.0 V か ら1.3 V(RHE)では、数サイクルでHER活性がピーク となりサイクル数増加で減少していく。1.6 V(RHE) では1サイクル後にHER活性が最大となるが最大の 電流密度は小さくなる。よって Ni 電極の HER 活性 化にはβ-Ni(OH)2が形成される電位までの印加が必 要であることが分かった。-0.3 V(RHE)まで走査す ると酸化物は還元されるが, HER 活性には不可逆的 酸化物 β -Ni(OH)₂の一部が還元されることも重要で あると考えられる。Ni(111), Ni(100)および Ni(110)に おいて上限電位を変化させ HER 活性を調査し, HER 活性が最大となる電流密度を比較すると、Ni(110) > Ni(111) > Ni(100)であり既報と一致した[3]。表面構 造依存性があるため、 β -Ni(OH)₂の形成にも表面構 造が関与していることが考えられる。そこで、HER 活性の高いNi単結晶電極を用い、電位サイクルによ りNi酸化層を形成後させX線反射率測定を試みた。 Ni酸化物構造と HER 活性との関連を明らかにする ことを目的とする。

2 実験

作用電極に Ni(110)および Ni(111), 電解質溶液は 0.1 MKOH とした。参照極に RHE, 対極に Pt線を用 い作用極表面上の液滴に参照極と対極を接触させる ドロップセルを使用した。Ni 電極はリン酸溶液中で 電解研磨後に誘導加熱炉を用いて Ar + H₂ 雰囲気 1200 K で 30 分間アニールした。BL-3A の回折計を 用いX線のエネルギーは13 keV である。散乱強度の 測定は,溶液などからの散乱を除くためロッキング スキャンからバックグランドを差し引いた。解析に は REFLEX を用いた。Ni 酸化物の構造としては,既 報の Ni 酸化の研究から NiO, Ni(OH)₂および NiO(OH) を考慮した[2]。

3 結果および考察

上限電位を 1.1 V, 下限電位を-0.3 V として電位サ イクルさせた後、0.1Vに電位保持してX線反射率測 定を実施した。上限電位1.1Vにおいては3サイクル 後に HER 活性が最大となる。図1に Ni(111)電極の 結果を示す。電位サイクル前(0サイクル)では、表面 は酸化されておらず, L=1付近まで Ni(111)表面から のX線散乱が観測された。AgやCuなどの金属では、 この領域まで十分な散乱強度で観測されているが、 Niは非常に弱い。Niはアニール後もラフネスが大き く,解析ではラフネスが2Åであった。1.1 V(RHE) まで1サイクルさせると、Ni酸化物形成のため反射 率が大きく減少した。L=0.4 付近に極大, L=0.7 付 近に極小となり、一定の膜厚のNi酸化層が形成され ている。この極値は2サイクル以降も変化しており, Ni 酸化物層が成長しているためである。詳細な解析 をしたところ, 既報と同様に Ni 基板上に NiO およ びβ-Ni(OH)2が形成されていた。電位サイクル増加

につれて Ni 酸化膜は成長するが, Ni(OH)₂は 2 サイ クル以降で増大しない。一方, NiO は HER 活性が低 下する 5 サイクル以降でも増大している。以上のこ とから β-Ni(OH)₂は HER 活性に重要であるが,同時 に生成する NiO の成長が HER 活性を低下させてい ることが考えられる。NiO の電子伝導率は低いため, NiO 膜厚が厚くなると電子移動抵抗が大きくなる。 Ni(110)においても同様な測定を実施したところ Ni(111)とは膜厚が異なっていた。Ni 基板の配向が異 なることにより,形成される Ni 酸化物の成長に影響 を及ぼし HER 活性にも表面構造依存性が出現したも のと考えられる。

4 <u>まと</u>め

Ni 電極は電極電位に依存し複雑な酸化物を形成する。振動分光法により表面化学種とHER活性が議論されているが、X線反射率測定による界面構造の決定から内部の酸化物の影響についても考慮する必要があることがわかった。



図1:0.1 M KOH 中, 0.1 V(RHE)における Ni(111)電 極の電位サイクル後の X 線反射率。上限電位 1.1 V(RHE),下限電位-0.3 V(RHE)

参考文献

- B. Beden, D. Floner, J. M. Leger, C. Lamy, *Surf. Sci.* 162, 822 (1985).
- [2] S. L. Medway, C. A. Lucas, A. Kowal, R. J. Nichols, D. Johnson, J. Electroanal. Chem. 587, 172 (2006).
- [3] K. L. Varvaris, D. Esau, F. M. Schuett, T. Jacob, G. Jerkiewicz, J. Phys. Chem. C 127, 14711 (2023).

* mnakamura@faculty.chiba-u.jp