

酸素発生反応に高活性な Ru(0001)電極表面の構造 Interfacial Structure of Ru(0001) Activating for Oxygen Evolution Reaction

趙佑鎮, 田中駿乃介, 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

Ujin JO, Shunnosuke TANAKA and Masashi NAKAMURA*

Chiba University, Graduate School of Engineering

1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

1 はじめに

水素社会の実現に向け、再生可能エネルギーを用いた水素製造と燃料電池による発電が注目されている。水素製造方法については、水の電気分解が有力であり、大規模な実証実験も実施されている。一方で、触媒コストやエネルギー変換効率を上げるために高活性電極触媒の開発が求められている。水電解反応においては、カソードにおいて水素発生反応(HER: Hydrogen evolution reaction), アノードにおいて酸素発生反応(OER: Oxygen evolution reaction)が起こる。HERは比較的過電圧が小さいが、OERは過電圧が大きく高活性な電極触媒が必要とされる。OERは、RuやIrが高活性を示すが、これらの金属はコストが高く希少なため貴金属使用量を大幅に削減する必要がある。OER電極触媒として主にIrが用いられているが、Ruがより過電圧が小さい。一方、RuはOERが起こる電位領域で複数の酸化物が形成されるが、この酸化物は溶解しやすく耐久性が低い問題がある[1]。

近年、Pt単結晶電極のOER活性を調査したところ、Pt(111)の電気化学的な酸化還元サイクルによりOERが活性化した。表面X線回折により表面構造を調査したところ、表面に形成される数原子程度の空隙サイトの底部が活性サイトであることが分かった[2]。Pt(111)表面に特有なサイトであり、他の金属表面においても同様な活性サイトが存在する可能性がある。

電極触媒反応は基板の原子配列や物質に大きく依存するが、電解質側に形成される電気二重層の構造によっても活性が変わる。イオンの親水性・疎水性によりイオン水和水構造が異なる。イオン周囲の水素結合形態が反応活性に影響を及ぼすことが示唆されている[3]。また、表面の酸化過程においても電気二重層内のイオンが影響し、Pt(111)表面においてはLi⁺のような親水性カチオンは表面と強く相互作用し表面酸化によるラフネスを抑制するのに対し、Cs⁺のような疎水性カチオンは表面との相互作用が弱く酸化を抑制する効果は弱い[4]。このように電気二重層内のカチオン種によっても表面酸化状態を制御することができる。

そこで、本研究ではOERに高活性なRu電極を用いて、はじめにOER活性のアルカリ金属カチオン依存性を調査した。つぎにOER低活性なLi⁺および高活性なCs⁺を用いて表面X線回折測定を行い、表面構造とOER活性との関係を考察した。

2 実験

電極にはRu(0001)、電解質溶液には0.1 M AMOH(AM = Li, Na, K, Cs)を用いた。電極電位は全て可逆水素電極(RHE)基準である。測定前には誘導加熱炉を用いてAr + H₂雰囲気において1300°Cまでアニーリングすることにより清浄表面を調製し、冷却後に超純水に浸し電気化学セルに移動した。OER活性は1.35 Vにおける電流密度で評価した。X線回折測定はPhoton Factory BL-3Aにて入射X線のエネルギーは13 keVで実施した。OERにより発生した酸素ガスを除去するため図1のようなフローセルを用いた[5]。不活性ガスにより脱気された電解質溶液を液溜からローラーポンプを用いて作用極表面に連続的に供給した。このセルを4軸回折計に取り付けた。

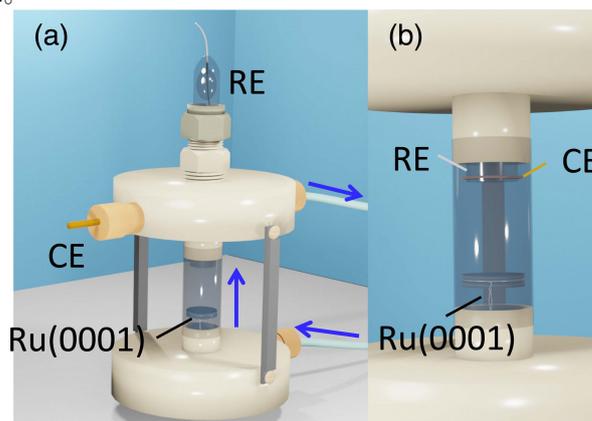


図1 : (a) 電気化学フローセルの概略図, (b) 電極部の拡大図

3 結果および考察

はじめに、Ru(0001)におけるOER活性のカチオン依存性を調査した。図2に異なるアルカリ金属カチオンを含む溶液中における電位サイクル中のOER活

性値を示す。電位サイクルは 0.0 V~1.35 V において 0.05 Vs⁻¹ で走査した。OER 活性は K⁺~Cs⁺>Na⁺>Li⁺ となり、カチオン依存性がみられた。一方で電位サイクルにより活性は低下し 5 サイクル以上ではカチオン依存性が消失した。サイクリックボルタモグラムにおいては、大きな電位サイクル依存性は見られなかった。

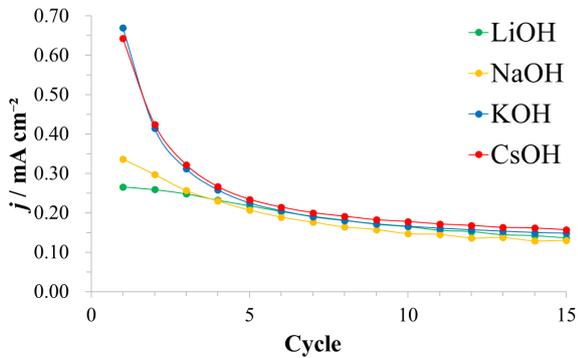
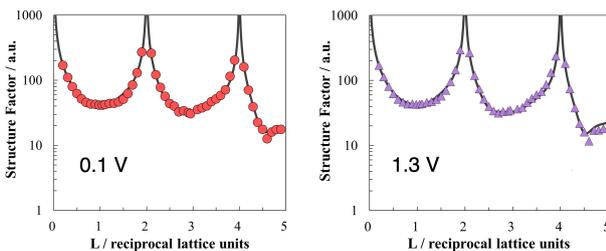


図 2：各アルカリ金属カチオンを含む溶液中の Ru(0001)電極における OER 活性電位サイクル依存性

次に OER 活性が高い CsOH および OER 活性が低い LiOH 中において表面 X 線回折測定を実施した。測定は表面垂直方向の界面電子密度分布が分かる specular crystal truncation rod (CTR) を測定した。図 3 に 0.1 M LiOH および CsOH 中における Ru(0001) の specular CTR を示す。OER 活性評価した 1.35 V の電位保持では不可逆的な酸化が進行するため、表面 X 線回折測定は 1.3 V にて行った。また、比較のために 0.1 V の結果も示す。CsOH 中においては、L=1 付近に凸型の強度増加が見られた。これは表面近傍に Cs⁺ が接近するためであり表面から 2.1 Å に被覆率(θ) = 0.1 くらいの Cs⁺ が存在している。

(a) LiOH



(b) CsOH

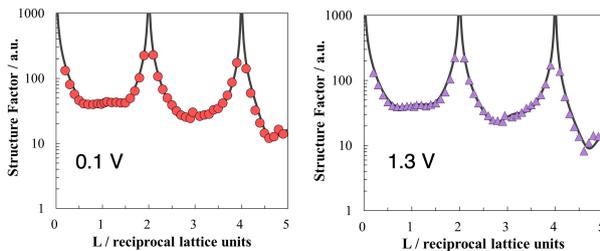


図 3：0.1 M LiOH および 0.1 M CsOH 中における Ru(0001)電極の specular CTR 実線は構造解析後のモデルから計算した構造因子

LiOH および CsOH 中では、カチオン構造以外にも表面の酸素種の構造が異なり、LiOH 中では表面から 1.8 Å に $\theta = 0.5$ であるのに対し、CsOH 中では表面から 2.1 Å に $\theta = 1.0$ であった。また、0.1 V および 1.3 V において構造はほぼ同じであった。酸素によって表面からの距離は変わり、CsOH 中では水および OH が吸着していると考えられる。一方、LiOH 中では酸素が吸着しており表面の酸化状態が異なることを示唆している。この酸化状態の違いが OER 活性に影響していると考えられる。

4 まとめ

Ru(0001)表面の OER 活性においてもアルカリ金属イオン依存性が観測され、表面 X 線回折による構造解析から表面酸化状態が異なることが分かった。酸素種の起源を明らかにするために、振動分光法によって帰属する予定である。

参考文献

- [1] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catal.* **2**, 1765 (2012).
- [2] K. Iizuka, T. Kumeda, K. Suzuki, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, *Commun. Chem.* **5**, 126 (2022).
- [3] T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, *Nat. Commun.* **9**, 4378 (2018).
- [4] M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Hoshi, O. Sakata, *ChemPhysChem* **14**, 2426 (2013).
- [5] S. Tanaka, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 8403 (2022).

* mnakamura@faculty.chiba-u.jp