アルカリ水電解における Fe-Ni-W 合金電極特性

吉原佐知雄,* 今野 七月

宇都宮大学大学院工学研究科物質環境化学専攻 (〒321-8585 宇都宮市陽東 7-1-2)

Development of Fe-Ni-W Plated Electrode for Alkaline Water Electrolysis

Sachio YOSHIHARA* and Nazuki KONNO

Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, 7-1-2 Yoto, Utsunomiya, Tochigi 321-8585, Japan

* Corresponding author: sachioy@cc.utsunomiya-u.ac.jp

ABSTRACT

This study was aimed at the preparation of an electrode for alkali water electrolysis, which had excellent catalytic activity by use of electroplating of alloys made of abundant metal, such as Fe and Ni. The hydrogen overvoltage of the Fe-Ni-W alloy plated electrode was the smallest through the measurement, moreover the hydrogen overvoltage was reduced after a long electrolysis. The elemental composition and the enlargement of the surface area were confirmed by SEM and EDX analysis. Involvement of Fe and W of Fe-Ni-W alloy plated electrode will be one factor for its high catalytic activity. Thus plated Fe-Ni-W alloy electrodes were compared with the Fe alloy plated electrodes considering of their water electrolysis performance. The catalytic activity of Fe-Ni-W plated electrode showed the best performance comparing to Fe-W-P or Fe-Ni alloy plated electrodes as both anode and cathode. Also comparing to the stainless steel which had been widely used in the field of industrial water electrolysis, the Fe-based alloy plated electrode showed better performance as the electrodes for water electrolysis.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Fe-Ni-W, Alloy, Electroplating, Alkaline Water Electrolysis

1. 緒 言

世界のエネルギー消費は経済成長と共に増加を続けており、1965 年の 1600 GJ から、年平均 2.6% で増加し続け、2013 年には 5300 GJ に達した。この膨大なエネルギー消費を担う主要なエネルギー源は化石燃料である。現在の世界のエネルギー需要の 80% 以上が天然ガス、石炭、石油によって賄われている。このような化石燃料を大量に消費した社会の弊害は、地球温暖化や環境汚染問題として現れている。この問題を解決するため、化石燃料から脱炭素、低環境負荷である再生可能エネルギーへの転換が世界的な課題となっている¹⁻³。

そこで次世代のエネルギーとして期待されるのが水素である。燃焼させても水のみが排出され、温暖効果ガスや有害ガスの発生がなく環境負荷の少ない燃料である。また、環境問題への関心の高まりから、太陽光発電や、風力発電など自然エネルギー発電が盛んに導入されている。このような自然エネルギー発電は、天候による影響を受けるために、電力を安定して供給する事が、難しいという側面があるため、電力の安定供給には電力の貯蔵技術が必要となる。電力を水素という化学エネルギーに変換する事で、大規模な貯蔵を可能にする技術にも注目が集まっている。

しかし、現在エネルギー需要を満たすことの出来る、安価で大量の水素を製造する技術の開発には至っていない。そのため、水素製造に関する研究が世界各国で盛んに進められている。その中でも水電解は工業的に唯一実績のある方法であり、水素エネルギーシステム社会にお

いてなくてはならないプロセスである。水電解において電極の高耐食性化、高触媒活性化は、水素製造の効率の向上、水電解装置のメンテナンスコストの低減に直結する事から、その研究・開発は大きな意義を持つ。

アルカリ水電解用カソード材料開発の報告は、アノード材料に比べて非常に盛んであり、これまで Ni-Al, Ni-Zn などのラネーニッケル系や Ni-S などの材料は、表面積が大きく水素過電圧が小さいことなどが理由として利用されてきている。特に、カソードは電位が卑であるため、腐食による問題は比較的少ない。一方で、水素過電圧が小さく、水素発生反応がスムーズに起こる材料が必要とされている。

そこで、本論文ではアルカリ水電解において用いられるカソード電極に、電気めっき処理を施すことにより電極の高耐食性、高発生効率化を可能にすることを目的とし、鉄、ニッケルを主体とする合金元素に着目し、そのめっき法の検討と電極特性の解析を行った。本実験で合金材料として用いた元素 Fe, Ni, W, P の選定理由を以下に述べる⁴⁻¹²。Fe はアルカリ水電解では Ni と合金化することで、アノードとして触媒活性を向上させるとの報告があるが、Ni よりも水素過電圧が低いことから、カソード電極としても注目している。Ni は濃アルカリ液中で優れた耐食性を示す事から、一般に水電解用電極に用いられる。アルカリ水電解用電極としての触媒活性を向上させるため、Ni 系合金化に関する様々な研究報告がなされている。W はクエン酸などで錯体化させ鉄族金属の存在化において共析を起こす。Ni との合金は高硬度、耐酸性に優れる事で知られている。また、Brewer intermetallic bonding theory

によれば、鉄族金属との合金化で Heyrovsky 反応速度が向上し水素反応に対する電気化学触媒活性が向上するとされる。価格の面では、白金などの貴金属¹³などと比べて安価であり^{14–16}、地殻内存在量も比較的多い。P は鉄族金属との誘起共析により合金化し、アモルファス構造を形成する。また、P 含有量の増加と共に不動態化保持電流の減少が起きるとの報告がある。この、アモルファス化による耐食性の向上のため、金属の合金材料として多く用いられる非金属元素である^{17,18}。

評価には、LSV 測定などを用いた。そして、SEM や EDX などの表面分析法を併用し、電極の表面処理の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 合金めっき作製方法

2.1.1 基板の前処理

電析めっき処理を施す基板として、表面が滑らかで Ni を含まない SUS430 を基板の母材として選定した。ステンレスのような表面に酸化膜を生じやすい難めっき素材に対しては前処理としてストライクめっきを施すのが一般的である。

Table 1 にニッケルストライクめっき条件を示す。

SUS430 を脱脂した後、強塩酸中に 2 分間浸漬して酸化被膜を除去し、そのまま Table 1 に示したウッド浴にてニッケルストライクめっきを施した。

2.1.2 Fe-Ni-W, Ni-W-P, Ni-P, Fe-Ni 合金めっき電極合金めっき浴組成と条件^{19–21}

電気化学測定システム（北斗電工社製 HA305）を使用し、前処理を施したステンレス基板（ニラコ社製 SUS430）を表面積が 4 cm² または 40 cm² となるようにマスキングをした。めっき処理には定電流電解法を用い、膜厚 5–10 μm となるようめっきを施した。対極には、カソードに対して十分大きい面積の Ni 板を用いた。各合金めっき作製に用いためっき浴組成及び条件を Table 2 に示す。

Fe-Ni 合金めっき浴組成と条件を Table 3、Table 4 に示す。Table 5 の条件 2 は浴組成を変えずに pH と浴温度を変更してめっきを行ったものである。前処理とその工程は Fe-Ni-W に対するものと同じである。作用面積は 4 cm² とし、膜厚は 5–10 μm となるようめっきを施した。Fe-Ni-W 合金めっきの浴組成との違いは Fe イオン濃度が大きいこと、クエン酸などの錯化剤がないこと、そして還元剤であるアスコルビン酸が入っているという点である。まためっき条件では、浴温度が低く、電流密度が小さく、

Table 1. Bath composition and plating conditions of nickel-strike plating from wood baths.

Bath Compo.	
NiCl ₂	240 g/dm ³
Conc. HCl	120 ml/dm ³
Plating Cond.	
Current Dens. [mA/cm ²]	100
Plating Period [s]	120
Bath Temp. [°C]	r.t.
Counter Electrode	Ni Plate

Table 2. Composition of Plating Bath for Ni-P, Fe-Ni-W and Ni-W-P Alloy.

Ni-P	
Bath Compo.	g/dm ³
NiSO ₄ ·6H ₂ O	200
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	25
H ₃ BO ₃	35
Plating Cond.	
Current Dens. [mA/cm ²]	20
Plating Period [min]	50
Bath Temp. [°C]	60
pH	3
Fe-Ni-W	
Bath Compo.	g/dm ³
FeSO ₄ ·7H ₂ O	10
NiSO ₄ ·6H ₂ O	22
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	40
H ₃ BO ₃	10
H ₃ Cit	4.57
Na ₃ Cit·2H ₂ O	55
Plating Cond.	
Current Dens. [mA/cm ²]	50
Plating Period [min]	30
Bath Temp. [°C]	75
pH	7.3
Ni-W-P	
Bath Compo.	g/dm ³
NiSO ₄ ·6H ₂ O	52.5
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	130.6
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	10
(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇	145.9
Plating Cond.	
Current Dens. [mA/cm ²]	100
Plating Period [min]	10
Bath Temp. [°C]	60
pH	8

※pH was adjusted by H₂SO₄ or NaOH aq. Sol.

Table 3. Composition of Plating Bath for Fe-Ni Alloy.

	mol/dm ³	g/dm ³
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.0504	14.0
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.0989	26.0
H ₃ BO ₃	0.2426	15.0
C ₆ H ₈ O ₆	0.0256	4.5

Table 4. Plating Condition 1.

Electrolysis duration [min]	20
Current density [mA/cm ²]	25
Bath Temperature [°C]	50
Counter Electrode	Ni Plate
pH	3.00

Table 5. Plating Condition 2.

Electrolysis duration [min]	20
Current density [mA/cm ²]	25
Bath Temperature [°C]	40
Counter Electrode	Ni Plate
pH	2.50

めっき時間も短く、pHも低い。めっき浴組成と条件の差はタングステンの有無で大きく変わる。作用面積を40 cm²から4 cm²としたものに変更し、合金めっき電極を作製した。

2.2 電解試験

2.2.1 LSV測定による触媒活性評価

Fe-Ni-W, Ni-P, Ni-W-P合金めっき電極にFe-Ni合金めっき電極を加えてLSV測定を行った。

カソード分極測定条件については、作用面積は40 cm²から4 cm²に変更したもので実験を行っている。また、アノード特性評価のための電位走査範囲は−500–700 mV、電位走査速度は10 mV/sとした。

2.2.2 大面積かつ長期間における電極特性の評価²²

工業電解では電極面積が1 m²以上、電流密度も100 mA/cm²以上の条件で水電解が行われている。本研究では、電極面積を40 cm²とし、電流密度を大きくし、太陽電池の1次エネルギー源に想定し、電解時間を一日の平均日照時間に合わせることで、工業電解の規模に近い条件で水電解試験を行った。また、長時間電解による電解性能の変化や電極表面の変化などについて検討した。

長時間水電解試験はLSV測定後、5時間の定電流電解を行い、その後、再度LSV測定を行い、その後、電解せずに19時間KOH電解液中に浸漬させる。以上の操作を6回（6日間）繰り返した。これらLSV測定と定電流電解試験の条件を以下に記す。

電気化学測定システム（北斗電工製HZ-5000）を使用し、LSV（リニアスイープボルタンメトリー）を行い、アルカリ水電解用電極としての水素触媒活性の評価を行った。電解液には30 wt% KOH（工業用フレーク状KOH 95.5%：日本曹達(株)）水溶液（電解液温度：25°C）を用いた。カソード電極面積は40 cm²、対極には、カソードに対して十分大きい表面積のNi電極、参照電極にはSCEを用いて室温（25°C）の条件で測定を行った。カソード特性評価のための電位走査範囲は0–1700 mV、電位走査速度は10 mV/sとした。

実水素発生電位の算出方法は、−1.6–−1.7 V vs. SCEの間に直線を電流密度0 A/cm²まで延長したときの交点の電位。理論水素発生電位はSCE基準とし、ネルンストの式から求めた。

電気化学測定システム（北斗電工製HZ-5000）を用いて5時間の定電流電解を行い、水電解前後の皮膜の観察を行った。電解液には30 wt% KOH（工業用フレーク状KOH 95.5%：日本曹達(株)）水溶液（電解液温度：25°C）を用いた。カソード電極面積は40 cm²、対極には、カソードに対して十分大きい表面積のNi電極を用いて測定を行った。定電流条件としては20 mA/cm²とした。

Table 6. Electrolysis Test Condition.

No.	Current Density [mA/cm ²]	Stirring	Bath Temp [°C]
1	20	No	25
2	100	No	25
3	100	Yes	80

上記六日間の水電解試験後に合金めっき電極（電極面積：40 cm²）1枚を65時間KOH浸漬させた。腐食溶液には30 wt% KOH（25°C、工業用フレーク状KOH 95.5%：日本曹達(株)）水溶液を用いた。

2.2.3 高電流密度条件での水電解試験

電気化学測定システム（北斗電工製HZ-5000）を用いて5時間の定電流電解を行った。電解液には30 wt% KOH（工業用フレーク状KOH 95.5%：日本曹達(株)）水溶液を用いた。Table 6に電流密度などを変更した3つの条件をまとめ、それらの条件で実験を行った。カソード及びアノードの電極面積は両方とも4 cm²、電解時間は5分とした。

2.3 皮膜表面の観察方法と条件

2.3.1 SEMの測定条件

電界放出形走査電子顕微鏡（(株)日立製作所製：FE-SEM）にて電極表面観察を行った。加速電圧15 kVにて1,000–30,000倍で表面状態を観察した。

2.3.2 EDXの測定条件

表面組成の定性・定量分析の目的で、エネルギー分散型X線分析装置（(株)堀場製作所製：EMAX-5770）による評価を、加速電圧20 kV、プローブ電流−0.2 nA、測定時間100秒の条件で行った。

2.3.3 XRD（X線回折）の測定条件

XRD（X線回折）により、試料の結晶構造解析を行った。分析にはリガク社製試料水平型多目的X線回折装置（Ultima IV）を用いた。X線源にはCuK_α線を用い、走査範囲2θ/deg 20–90°、走査速度4°/minにて評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 合金めっき皮膜の表面解析

3.1.1 SEMによる表面観察

Figure 1にSEMにより観察した各合金めっき皮膜表面の画像を示す。いずれの基板に対しても、クラックがなく、緻密に合金めっき膜が形成されていることが確認できる。それぞれの皮膜の特徴としては、Ni-Pめっき表面は、平滑な表面構造であり、結晶粒界は少なかった。Ni-W-Pめっき表面は平滑であるが、大きな結晶粒界が存在していた。Fe-Ni-Wめっき表面は平滑であるが、細かい結晶粒界が存在していた。

3.1.2 EDXによる元素組成分析

Table 7にEDXによる合金めっき皮膜の表面元素組成分析の結果を示す。いずれの浴からでもそれぞれの合金成分が含まれた皮膜が形成している事が確認できる。

3.1.3 XRDによる結晶構造解析

Figure 2にXRDによる各合金めっき皮膜の結晶構造解析の結果を示す。Fe-Ni-Wめっき皮膜は2θが45°付近に

Figure 1. Surface SEM Images for Alloy Plated Film.

Table 7. Composition of Plated Films Analyzed by EDX (wt%).

	Fe	Ni	W	P
Fe-Ni-W	30.4	25.0	44.6	
Fe-Ni-P		83.2	11.6	5.2
Ni-P		92.0		8.0

Figure 2. (Color online) XRD Patterns obtained for Alloy Plated Film.

Fe, Ni (1 1 1) のブロードなピークが存在する事からアモルファスに近い構造をとっていることが確認できる。Ni-P めっき皮膜は 2θ が 52° 付近の Ni (2 0 0) のピークが見えなくなり、Ni (1 1 1) のピークがブロードになっていることから、結晶のアモルファス化が起こったことが確認できる。Ni-W-P めっき皮膜は 2θ が 52° 付近の Ni (2 0 0) のピークが見えなくなり、Ni (1 1 1) のピークがブロードになっており、アモルファス構造をとっていることが確認できる。また、 23° 付近に Ni の合金が存在する事を示す新たなピークが出現した。

3.2 電解試験

3.2.1 LSV 測定による触媒活性評価

Figure 3 にカソード分極測定の結果を示す。 -1.7 V vs. SCE で最も電流密度が大きかったのは Fe-Ni-W 合金め

Figure 3. (Color online) Cathodic polarization curves.

Figure 4. (Color online) Daily Change of Hydrogen Overvoltage.

Table 8. Daily Change of Hydrogen Overvoltage (V).

	1st day	2nd day	3rd day	4th day	5th day	6th day
Fe-Ni-W	0.119	0.111	0.097	0.088	0.078	0.081
Ni-W-P	0.323	0.326	0.305	0.305	0.319	0.312
Ni-P	0.350	0.339	0.335	0.330	0.318	0.312

き電極、次いで Fe-Ni 合金めっき電極だった。この結果から Fe 系合金めっき電極の水素触媒活性が良好であることがわかった。

3.2.2 大面積かつ長期間における電極特性の結果

Figure 4 に六日間の水電解試験により得られた Fe-Ni-W, Ni-W-P, Ni-P 合金めっき電極の水素過電圧の日別変化を示す。Table 8 はそれらをまとめたものを示す。水素過電圧は電解に要するエネルギーに直結し、非常に重要な値である。

六日間を通して、水素過電圧は Fe-Ni-W 合金めっき電極が最も小さかった。また、Fe-Ni-W, Ni-P に関しては水電解日数に伴い、水素過電圧が小さくなっていった。水電解や KOH 浸漬により、合金めっきの表面の状態が変化し、表面積が大きくなったことが要因だと考えられる。

六日間の水電解試験で Fe-Ni-W 合金めっき電極の水素触媒活性が良好であることがわかった。要因としては、表面状態の変化が水素触媒活性を向上させた、と考えられる。そこで、表面状態や元素組成は六日間の水電解試験前後でどのように変わっているのかを SEM, EDX によ

Figure 5. Surface SEM Images of the Specimen before and after 6 day's water electrolysis test. Before electrolysis (Left), after electrolysis (Right).

Table 9. Composition of Plated Films (wt%) Analyzed by EDX for Fe-Ni-W plated electrode before and after the water electrolysis test for 6 days, and after successive dipping into KOH aq. sol. for 65 hours (wt%).

	Fe	Ni	W	O
Before El.	29.4	24.2	42.7	3.7
After El.	70.7	17.4	3.6	8.3
Followed by dipping into KOH aq. sol.	47.1	34.1	7.8	11.0

Figure 6. Surface SEM Images of the Specimen after 65 h dipping into KOH aq. sol. after 6 day's water electrolysis test.

り解析した。また、六日間の水電解試験後の Fe-Ni-W 合金めっき電極を長時間 KOH に浸漬させたときの表面状態と元素組成についても検討した。

Figure 5 に SEM による六日間の水電解試験前後の表面状態を示す。Table 9 に EDX による六日間の水電解試験前後の元素組成と水電解試験後に 65 時間 KOH に浸漬した後の元素組成を示す。水電解後の SEM 画像から、表面に付着物があることが確認できる。これは Fe の含有量が水電解前後で大幅に増加していることから、Fe の水酸化物や酸化物、もしくは KOH により溶けだした Fe^{2+} が還元され、再析出したものと考えられる。また、水電解後の SEM 画像から粒界のようなものが確認できる。これは Table 9 より W の含有量が 42.7 wt% から 3.6 wt% と水電解前後で大幅に少なくなっていることから、W が KOH により溶出したことで、できたものと考えられる。

Figure 6 に六日間の水電解試験後に Fe-Ni-W 合金めっき電極を 65 時間 KOH 浸漬させた後に SEM により撮影した画像を示す。水電解試験後に付着した Fe や Fe の水酸化物などはほとんど確認できない。また、Table 9 より Fe の含有量が 70.7 wt% から 47.1 wt% と減っていることから、長時間の KOH 浸漬により溶出したと考えられる。

Figure 7. Surface SEM Images for Fe-Ni Alloy Plated Film plated under condition 1. Second Specimen (Light), Third Specimen (Right).

Figure 8. Surface SEM Images for Fe-Ni Alloy Plated Film plated under condition 2. Second Specimen.

Table 10. Composition of Plated Films (wt%) Analyzed by EDX for Fe-Ni plated electrode Fe-Ni (wt%).

	Fe	Ni	O
Condition 1 2nd Specimen	59.9	37.6	2.3
Condition 1 3rd Specimen	59.8	37.5	2.3
Condition 2 2nd Specimen	67.8	28.4	3.0

Figures 7, 8 に SEM により観察した Fe-Ni 合金めっき皮膜表面の画像を示す。Figure 7 は、Table 4 で示した条件 1 で、4 枚連続で、めっきを行ったうちの 2 枚目と 3 枚目の SEM 像である。Fe イオンが浴中で酸化するのに伴い、複数回めっきを施すと Fe の組成に大きな影響を与える。Table 10 に EDX による合金めっき皮膜の表面元素組成分析の結果を示す。

条件 1 でめっきを施した 2 枚目と 3 枚目の表面状態に変化はなく、元素組成も割合にほとんど差はなかった。このことからアスコルビン酸の作用により数枚程度の連続めっきは可能であると考えられる。4 枚目のめっきを終えた後 Fe-Ni 浴の pH を測定したところ pH は 2.4 まで低下しており、連続めっきに影響を与える可能性があるため、pH を 2.5 とした、条件 2 でめっきを行った。

Figure 8 は、Table 5 で示した条件 2 で、4 枚連続で、めっきを行ったうちの 2 枚目である。表面状態は条件 1 と比べると平滑であることがわかる。また、元素組成は Fe の組成が多くなっており、浴温度と pH の僅かな差でも組成に影響があることがわかった。4 枚目のめっきを終えた後 Fe-Ni 浴の pH を測定したところ pH は 2.5 と変わらなかった。このことから、Fe-Ni 合金めっきの元素組成は浴温度、pH、浴組成により調整することが可能だと考えられる。

Fe-Ni-W 合金めっき電極との比較を行う目的で Fe-Ni 合金めっき電極を作製し、Fe の含有量は 70wt% まで増やすことができた。これは Fe-Ni-W 合金めっき電極に対する長時間水電解試験の電解後の元素組成と差のない結果である。

3.2.3 高電流密度条件での水電解試験

これまでの実験で Fe 系合金めっき電極の水素、酸素触媒活性が良好であることがわかった。しかし、世界各国で水電解電極の研究が行われており、水電解設備や測定方法の違いもあり、性能を比較するのは容易ではない。そこで、実際に工業電解で用いられてきたステンレスを両極とし、Fe 系合金めっき電極を両極としたものと同じ条件で水電解試験を行うことで、水電解性能の比較基準を容易にできると考えた。

Figure 9 にステンレスをアノード及びカソードとした、水電解試験の結果を示す。Table 6 の条件 2 と 3 では電解電圧が 0.14 V しか低くならなかった。この結果を基準にし、Fe-Ni-W 合金めっき電極との比較を行った。

Figure 10 にカソード Fe-Ni-W 合金めっき電極、アノード Fe-Ni 合金めっき電極を用いた水電解試験の結果を示す。ステンレス電極の結果と比べて Table 6 の全条件 1–3 で 0.2 V 以上、電解電圧を抑えることができた。また、100 mA/cm² の高電流密度、攪拌あり、電解溶液温度 80°C の条件では、ステンレス電極よりも 0.5 V 低い 1.80 V の電解電圧を達成することができた。

Figure 9. (Color online) Cell voltage change of SUS(Cathode)-SUS(Anode) during constant current water electrolysis test.

Figure 10. (Color online) Cell voltage change of Fe-Ni-W(Cathode)-Fe-Ni(Anode) during constant current water electrolysis test.

3.3 Fe 系合金めっき電極の高触媒活性の要因^{5,23–25}

Fe 系合金めっき電極の水素触媒活性が良好であることについて、カソード電極を Ni 系合金めっきやステンレスとしている場合、部分的に OH⁻ が吸着する。これらの電極表面には水素発生活性部位しか存在せず、OH⁻ の吸着が活性部位での水素発生反応を阻害してしまう。一方、カソード電極を Fe 系合金めっきとしている場合、Fe は空气中やアルカリ水溶液中で酸化しやすいため、電極表面に局部的に正に荷電した Fe²⁺ が存在する。これらの表面は水素発生不活性部位であるが、OH⁻ を優先的に吸着することにより活性部位での水素発生反応を促進していると考えられる。

Fe-Ni-W、ステンレス (SUS 304)、水電解電極として高水素触媒活性、高耐食性を有する Pt の金属材料費について、Fe-Ni-W は Pt と比べると 4000 倍、かかる費用が異なる。また、Pt と比べて Fe-Ni-W は安価で大量に手に入る材料からできているという点も優位である。水素触媒活性も良好であり、Fe-Ni-W 合金めっき電極は高コストパフォーマンスな電極触媒といえる。

4. 結 論

本研究は、Fe や Ni などの安価で大量にある金属により合金めっきを施すことで触媒活性に優れたアルカリ水電解用電極の作製を目的とした。また、工業的に活用するための大規模条件での水電解試験を行い、電解性能の評価を行うことを目的とした。

大規模条件での水電解試験では Fe-Ni-W 合金めっき電極の水素過電圧が六日間の測定を通して最も小さく、また Fe-Ni-W、Ni-P 合金めっき電極では長時間の電解により水素過電圧が小さくなるという結果が得られた。これは SEM と EDX による表面状態、元素組成の解析により、表面状態の変化による表面積の拡大が要因と考えられる。また、Fe-Ni-W 合金めっき電極の高触媒活性の要因としては Fe と W の含有量が関わっていると考察した。

この考察を踏まえて、Fe-Ni-W 合金めっき電極と水電解性能を比較するために Fe-Ni 合金めっき電極を作製した。Fe-Ni 合金めっきには Fe が 70 wt% 含まれており、Fe の含有量が多く、W の含有量が少なしき水電解性能が向上する、とした Fe-Ni-W に対する考察についての検討を行えるようにした。

4 つの合金めっき皮膜の触媒活性評価では Fe-Ni-W 合金めっき電極がカソードとして良好な性能を示した。

工業水電解で用いられてきたステンレスを電極としたものと、カソード電極として良好な性能を示した Fe 系合金めっきを電極とし、水電解性能の比較を行った。実験の結果、全ての水電解試験条件で Fe 系合金めっき電極がステンレス電極の水電解性能を上回った。また、100 mA/cm²、攪拌あり、電解溶液温度 80°C の条件では、ステンレス電極より 0.5 V 低い、1.80 V の電解電圧を達成した。

Fe 系合金めっき電極の水素触媒活性が良好である要因として、カソード電極を Ni 系合金めっきやステンレスとしている場合、部分的に活性部位に吸着した OH⁻ が水素発生を阻害してしまう。一方、カソード電極を Fe 系合金めっきとしている場合、Fe は酸化しやすいため、電極表

面に局部的に正に荷電した Fe^{2+} が存在し、これらが OH^- を優先的に吸着することにより活性部位での水素発生反応を促進していると考察した⁵。この考察を踏まえて Fe-Ni-W 合金めっき電極の水素触媒活性が Fe-Ni 合金めっき電極よりも優れている要因を考えると、Fe-Ni-W 合金めっき電極の表面に露出する W が高濃度アルカリ水溶液により溶出することで生じる表面積の拡大と、それにより広範囲で Fe の酸化が進むことで活性部位と不活性部位が適度な比率になっていると考えられる。

文 献

1. Atarashii Denikagaku, (ECSJ Ed.) Baifukan (2002) [in Japanese].
2. NEDO Suiso Enerugii Hakusho, (NEDO Ed.) (2015) [in Japanese].
3. M. Dresselhaus and I. Thomas, *Nature*, **414**, 332 (2001).
4. F. Safizadeh, E. Ghali, and G. Houlachi, *Int. J. Hydro. Energy*, **40**, 256 (2015).
5. M. Gong, W. Zhou, M.-C. Tsai, J. Zhou, M. Guan, M.-C. Lin, B. Zhang, Y. Hu, D.-Y. Wang, J. Yang, S. Pennycook, B.-J. Hwang, and H. Dai, *Nat. Commun.*, **5**, 4695 (2014).
6. Y. Zhao, K. Kamiya, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 13638 (2013).
7. P. Zhao, X. Hua, W. Xu, W. Luo, S. Chen, and G. Cheng, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 6365 (2016).
8. Y. Hou, T. Huang, Z. Wen, S. Mao, S. Cui, and J. Chen, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1400337 (2014).
9. Y. Hu, J. Jensen, W. Zhang, L. Cleemann, W. Xing, N. Bjerrum, and Q. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 3675 (2014).
10. P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin, A. Vimont, M. Daturi, O. David, and E. Magnier, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17839 (2011).
11. S. Yu, J. Kim, K. Yoon, J. Jung, J. Oh, and I. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 28116 (2015).
12. Y. Yang, Z. Lun, G. Xia, F. Zheng, M. He, and Q. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 3563 (2015).
13. W. Sheng, Z. Zhuang, M. Gao, J. Zheng, J. Chen, and Y. Yan, *Nat. Commun.*, **6** (2015).
14. P. Vesborg, B. Seger, and I. Chorkendorff, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 951 (2015).
15. J. Deng, O. Ren, D. Deng, L. Yu, F. Yang, and X. Bao, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1919 (2014).
16. R. Michalsky, Y. Zhang, and A. Peterson, *ACS Catal.*, **4**, 1274 (2014).
17. L. Li, X. Li, L. Ai, and J. Jiang, *RSC Adv.*, **5**, 90265 (2015).
18. C. Lv, Q. Yang, Q. Huang, Z. Huang, H. Xia, and C. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 13336 (2016).
19. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy Ed., Funtai Funmatsu Chikin Yougo Jiten, Nikkan Kogyo Shimbun sha (2001) [in Japanese].
20. D. Suzuki, S. Yoshihara, Y. Chikugo, and N. Kudo, *Hyomen Gijutsu*, **60**, 129 (2009) [in Japanese].
21. S. Yoshihara, D. Suzuki, K. Someya, T. Kikuchi, and Y. Ishikawa, *ECS Trans.*, **53**, 15 (2013).
22. Dai 6 han Denikagaku Binran, (ECSJ Ed.) Maruzen Co., Ltd. (2013) [in Japanese].
23. J. Staszak-Jirkovský, C. Malliakas, P. Lopes, N. Danilovic, S. Kota, K. Chang, B. Genorio, D. Strmcnik, V. Stamenkovic, and M. Kanatzidis, *Nat. Mater.*, **15**, 197 (2016).
24. R. Subbaraman, D. Tripkovic, D. Strmcnik, K. Chang, M. Uchimura, A. Paulikas, V. Stamenkovic, and N. Markovic, *Science*, **334**, 1256 (2011).
25. J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasche, J. Herranz, and H. Gasteiger, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2255 (2014).