

# 研 究 報 告 書

## 「水素ステーション普及のための貴金属を使用しない大規模水素生産材料の開発」

研究タイプ： 通常型

研究期間： 2015 年 10 月～2019 年 3 月

研 究 者： 伊藤 良一

### 1. 研究のねらい

水素は再生可能な次世代エネルギー源として注目されており、水力、風力、太陽光などの自然エネルギーと組み合わせることで、排気ガスが一切出ない再生可能なエネルギーキャリアとして期待されている。水素社会到来に向けて化石燃料由来ではないエネルギーを利用し、効率よくかつクリーンな水素を製造する方法の確立が求められている。その一つの可能性として電気と水から水素を製造する水の電気分解がある。水の電気分解は再生可能エネルギー由来の電力と組み合わせれば再生可能な水素を安く製造できる有力な候補の一つである。しかし、社会的また技術的な課題を多く抱えており社会実装に向けて一つ一つ課題を解決していかなければならない。特に本さがけで解決すべき課題として取り上げたのは、水の電気分解で用いられる電極である。次世代の水の電気分解装置は酸性条件下で効率よくかつ高純度で水素製造するために白金電極を採用しており、コストや希少性の面から非貴金属を用いた代替材料の開発が急務となっている。しかしながら、非貴金属電極は酸性条件下で劣化が避けられない。もし非貴金属系電極が酸性条件下で本来持つ電極性能を十分に発揮させることができれば極めて有用な白金代替電極候補となりえる。

貴金属代替材料開発は大きく分けて炭素系電極と卑金属系電極が研究候補として挙げられている。炭素系電極は近年化学ドーピングを行うことでその触媒能力は白金と同等になると理論予測されており、様々な手法で炭素材料を用いた白金代替電極へ開発が進められている。また、卑金属電極は元来白金と同等の触媒性能を持つと報告されていたが、酸性条件下ではすぐに溶解してしまうため酸性条件下での卑金属電極研究はほとんど行われていない状況であった。そこで本研究では、グラフェン電極にどのような化学ドーピングを施せば白金の触媒性能へ近づけさせることが出来るのかの基礎的な理解を目的とし、様々なタイプのグラフェン電極を作製してそれらの水素発生触媒能力を精査した。さらに、前述のグラフェン電極の特性を活用して卑金属表面状態を精密に制御することで卑金属が本来有する優れた触媒能力を酸性条件下でも発揮しつつ同時に腐食防止メカニズムを考案し、酸性条件下で卑金属は腐食して使えないという常識を打ち破るブレイクスルーをもたらすことを目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では非貴金属材料を用いた高効率な水電解用白金代替電極の開発およびその代替電極を水電解セルに組み込んだ実証実験を通して水電解用白金代替電極の研究を推進した。具体的には、(A)炭素材料を用いて白金電極を再現するために必要な要素理解、(B)アルカリ性条件下で卑金属を用いた白金代替電極の開発、および、(A)と(B)を複合した(C)酸性条件下で腐食しない卑金属を用いた白金代替電極の開発を研究テーマとして設定し、それ

それぞれの項目について研究を行ってきた。まず、(A)炭素材料を用いて白金電極を再現するために必要な要素理解に関しては、炭素系電極における「電気伝導度」と「触媒能力」のトレードオフの關係に着目した。化学ドーパントは化学安定性が高いグラフェンにおいて欠陥を生み出し触媒反応サイトとなる。しかし、化学ドーパントは炭素電極の本体に組み込まれているため、グラフェンの質を下げ電気伝導度を低下させ、電極性能を悪くすることが問題となっている。そこで、化学ドーパされた部分を電極本体から切り離す必要があると着想し、触媒反応をする場所と電子を供給する電極という機能を切り分けた階層構造を持つ炭素電極の開発に成功し、水素発生能力が著しく性能が上昇した。(B)アルカリ性条件下で卑金属を用いた白金代替電極の開発に関しては、水素発生能力と酸素発生能力の両方が優れているとされるニッケルモリブデンコバルト(NiMoCo)合金を多孔質化することで白金電極と同等の高効率な電極の開発に成功した。さらに、本多孔質化手法と発泡ニッケル(セルメット、住友電工製)を組み合わせることで、機械強度が高く扱いやすいアノードカソード兼用卑金属電極の開発に成功した。(C)酸性条件下で腐食しない卑金属を用いた白金代替電極の開発に関しては、(B)で開発した卑金属電極が本来持つ優れた触媒性能を酸性条件下でも腐食せずに発揮できる耐腐食性卑金属電極の開発を行った。(A)で開発したグラフェンを(B)の卑金属の表面に張り付けることで酸との直接接触を避けつつ卑金属の触媒性能が発揮されられる方法を開発し、白金と同等の触媒性能を発揮できる耐腐食性卑金属電極の作製に世界で初めて成功した。

## (2) 詳細

### ・研究テーマA「炭素材料を用いて白金電極を再現するために必要な要素理解」

炭素電極で白金電極を再現するためにいくつかの要素検討を行った。特に注目したのが「化学ドーパによる触媒能力」と「電気伝導度」である。通常、炭素系電極は化学ドーパントを導入することでドーパントを起点とした欠陥まわりで触媒能力を向上させているが、化学ドーパントが増えれば増えるほど電極の電気伝導度が減少してしまい、本来触媒能力を向上させるために導入している化学ドーパによって電極全体の触媒能力が減少してしまうことが問題視されていた。そこで、触媒性能を左右している化学ドーパ量と電気伝導度のトレードオフ關係に着目した。まず、化学気相蒸着(CVD)法によって電気伝導度が非常に良い多孔質グラフェン(1  $\mu\text{m}$ )を作製し、その表面に非常に高い化学ドーパ濃度を持つ多孔質グラフェン(75 nm)を担持することで図 1(a)に示した高い化学ドーパ濃度と高い電気伝導度からなる階層構造を持つ多孔質グラフェンを作製した。図 1(b)はその場元素マッピング測定結果であるがコブに窒素と硫黄元素が集中し、その他の領域には元素がドーパされていないことを示している。これらのグラフェンのカソードとして用いて0.5 M 硫酸性水溶液中での水素発生試験を行い、グラフェンの孔サイズや階層構造の違いによる触媒能力の比較を行った。図1(c)は孔サイズが小さくなるにしたがって水素発生能力が上昇していることを示し、さらに一番小さい孔を電気伝導度の良いグラフェンに担持した階層構造を持つグラフェンが一番優れた性能を明らかにした。このように電気伝導度を担う機能と触媒反応を担う機能を切り分けることで白金電極の性能には届かないが過電圧を大幅に小さくすることができた。本研究で理解できた白金電極を再現するための要素は金属を使用しない炭素系電極の触媒設計指針になると期待される。

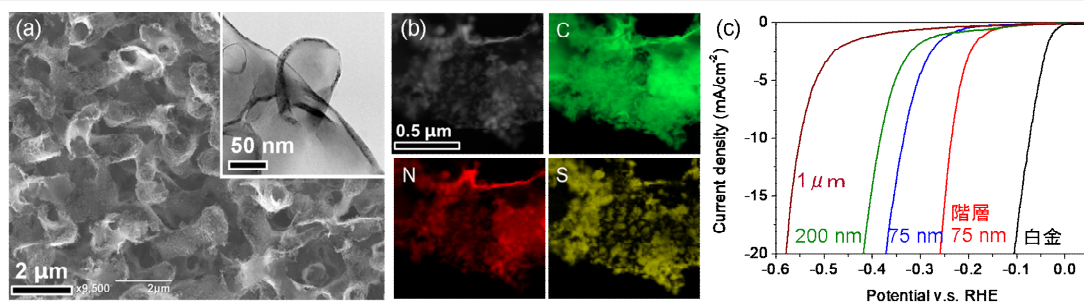


図 1. 本さがけで開発した多孔質グラフェン触媒兼電極. (a)  $1\ \mu\text{m}$  サイズの孔を持つ多孔質グラフェンの表面に  $75\ \text{nm}$  サイズの孔を持つ化学ドーピンググラフェンを担持した階層構造を持つグラフェンと (b) その化学元素マッピング像. (c) 酸性条件下で電気化学測定した水素発生能力の比較 (3 極式測定). 各数字は孔サイズの直径を示している。

#### ・研究テーマB「アルカリ性条件下で卑金属を用いた白金代替電極の開発」

アルカリ性条件下で使われる卑金属電極に着目し実用的な電極開発を行った。本研究は既存の卑金属電極よりも優れた触媒性能を持ちアノードでもカソードでも使用できる両極兼用電極の開発を目指した。酸素発生能力が高いアノードはニッケルコバルト合金、水素発生能力が高いカソードはニッケルモリブデン合金が良い報告されている。一般的に多孔質構造を持つ電極は平板電極よりも比表面積が広く触媒活性が高いため、本研究では図 2(a-c) に示したようにこれらを合金化した卑金属を多孔質化し発泡ニッケルの表面に担持した電極を作製した。この 3 元合金触媒担持発泡ニッケル電極をアルカリ性条件下でアノードとカソードの兼用電極としてアルカリ水電解実験を行った。図 2(d) に  $1.0\ \text{M}$  の水酸化ナトリウム水溶液中での電流電圧測定結果を示した。本 3 元金属触媒を担持した発泡ニッケルは触媒を担持していない状態の発泡ニッケルよりも電解電圧が  $0.4\ \text{V}$  減少することが明らかとなった。また、酸化ルテニウム触媒をカソード、白金炭素触媒をアノードとした電極ペアと比べてほぼ同等以上の触媒性能を示し、図 2(e) のように長期に渡って安定した動作をすることから、本 3 元合金触媒担持発泡ニッケルはアルカリ性条件下で白金代替電極になれると期待される。

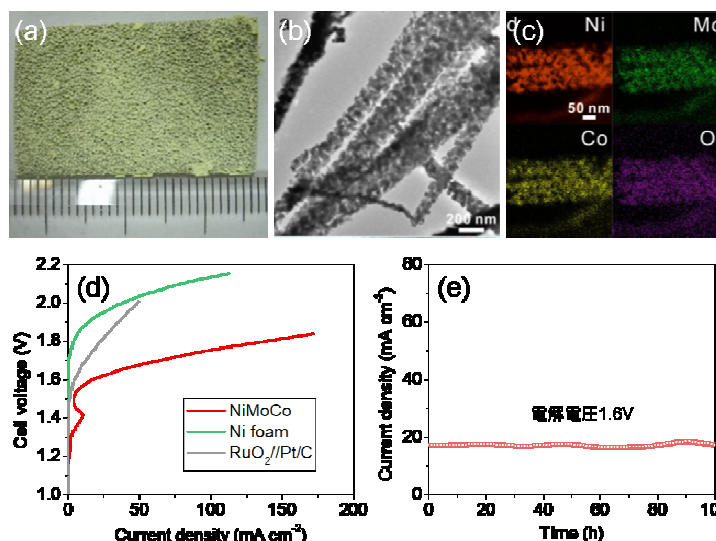


図 2. 3 元合金卑金属触媒担持発泡ニッケル電極. (a) 3 元触媒担持発泡ニッケルの写真. (b-c) 電極表面に担持されている 3 元合金触媒の電子顕微鏡像とその元素マッピング. (d) 3 元合金触媒担持発泡ニッケルの電流電圧特性. 触媒を担持していない発泡ニッケルと酸化ルテニウム/白金炭素をそれぞれ担持した発泡ニッケル電極と比較した. (e) 電解電圧  $1.6\ \text{V}$  における定電圧測定。



### ・研究テーマ C「酸性条件下で腐食しない卑金属を用いた白金代替電極の開発」

研究テーマ B の卑金属電極はアルカリ性条件下で白金代替電極になれるほど高性能だが酸性条件下で使うことができない。その理由は当然ながら酸性条件下での卑金属の腐食である。そこで研究テーマ C では研究テーマ A で得られた知見を研究テーマ B で開発した卑金属電極と融合させることで酸性条件下でも腐食せずに使用できる卑金属電極の開発を目指した。耐腐食性卑金属の開発を多角的に検討した結果、図 3(a-b)に示したように多孔質グラフェンの表面に卑金属ナノ粒子を担持し、そのナノ粒子表面をさらに窒素ドーピンググラフェンで保護した卑金属電極を開発した。図 3(c)に 0.5 M 硫酸水溶液中での本窒素ドーピンググラフェン/卑金属ナノ粒子/多孔質グラフェンをカソードとして水素発生能力の試験を行った結果を示す。水素発生過電圧が 0.32V のとき、200 mA/cm<sup>2</sup> を 1 週間保持し、腐食を抑えかつ卑金属が本来持つ触媒性能を最大限発揮することができ電極の開発に世界で初めて成功した。このような特性を持つカソードを電解セルに組み込んで実験を行った。図 3(d)は本グラフェン/卑金属複合電極をカソードと白金炭素をアノードおよび白金炭素をカソードとアノードとして用いた試験結果を比較した。本グラフェン/卑金属複合電極はカソードとして十分に白金代替電極として機能し、電解セル実験で白金代替の可能性を実証することができた。

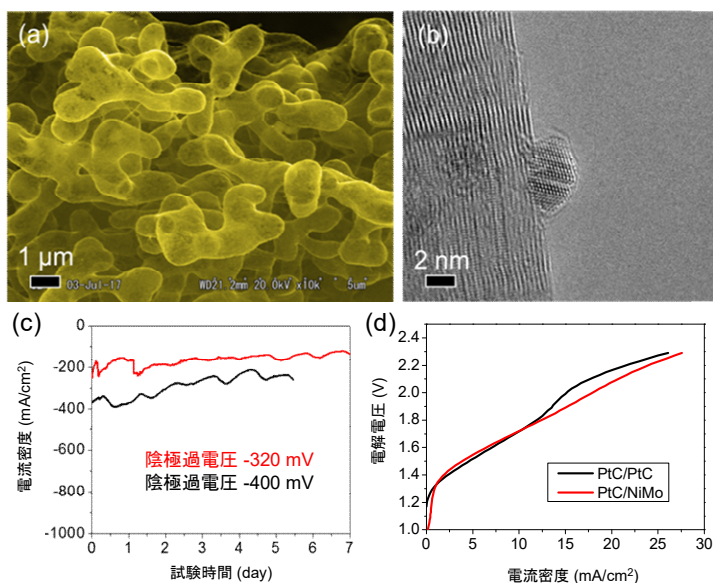


図 3. (a)卑金属ナノ粒子を担持した多孔質グラフェンの全体像を映した電子顕微鏡像. (b)ナノ粒子表面をグラフェンで覆った状態を観察した電子顕微鏡像. (c)本グラフェン/卑金属ナノ粒子/多孔質グラフェンをカソードとして用いた時の定電圧における水素発生能力と耐久能力. (d)卑金属ナノ粒子/多孔質グラフェンをカソード、白金炭素をアノードとして組み合わせた時の電流電圧特性.

以上より、本研究で得られた研究テーマ A～C の成果により、アルカリ性条件下や酸性条件下で用いられる水電解装置における白金電極の非白金化への貢献が期待される。

### 3. 今後の展開

今後は本研究で開発した非金属系炭素電極の白金代替に向けた更なる基礎研究の展開と耐腐食性卑金属電極による白金代替電極の実証試験を続ける予定です。特に酸性条件下で完全に溶けない本卑金属電極は白金電極の 100 分の1のコストで作製が可能であることから、白金代替が可能な卑金属電極を目指して研究を継続していきます。また、耐腐食などの特徴からこれまで酸性条件下での使用が難しかった卑金属を活用できる機会が増えると考えられます。今回実例で示した水の電気分解用の水素発生電極のみならず、固体触媒、燃料電池用電極、スーパーキャパシタや蓄電池などといったエネルギー関連材料などの先端材料として幅広い用途・

応用展開が期待されます。今後は本さがけで得られた技術の実用化を目指し、企業と連携を進めていく予定です。

#### 4. 自己評価

本研究は酸性条件下で触媒性能を発揮する非貴金属系電極の開発と詳細なメカニズムの理解という新しい切り口で研究に臨むことができました。その結果、炭素系触媒では効率的な触媒反応を促すための構造と触媒活性点の理解などによって炭素系触媒の設計指針を示すことに成功しました。また、それらの炭素系電極を卑金属表面に張り付けることで卑金属の表面状態を制御し卑金属が酸性条件下でも触媒として使用できる可能性を示すことが出来ました。さらに、実験室レベルの水の電気分解装置で耐腐食性卑金属電極が白金と同等の性能を持つことを明らかにすることができたため、耐腐食性卑金属電極の白金代替電極としての可能性を示せたと考えています。これらはさがけ研究を通じて他のさがけ研究者の異分野の研究を知り、総括やアドバイザーの幅広い視点や異なる考え方を学ぶ機会を頂き、それらの有機的な相互作用の末に生み出された研究成果であり、自分一人では到底辿り着けない素晴らしい研究になったと感じています。また、これらの相互作用を経て申請時よりも深く掘り下げたサイエンスが展開できたと確信しています。

本さがけ研究のアウトリーチ活動を精力的に行った結果、社会実装の問題点については大手保険会社との連携、量産化に向けた開発については大手メーカーとの学術指導を開始するところまで進展し、本さがけ研究を社会に発信し多くの方々に興味をもってもらえたことは大変印象深く、今後の研究活動と一般社会との関わりを一層強化していきたいと強く思います。

最後に本研究は水素関連のエネルギーキャリア研究に対してどのような貢献が出来るのか不透明で苦労した時期もありましたが、とにかく自由に研究をさせてくれた本領域でなければ花開かなかった成果であり、さがけ研究者の意思を最大限尊重して応援して下さった江口研究総括とアドバイザーの先生方に深く感謝致します。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

1. Yoshikazu Ito, Yuhao Shen, Daisuke Hojo, Yoji Itagaki, Takeshi Fujita, Linghan Chen, Tsutomu Aida, Zheng Tang, Tadafumi Adschiri, Mingwei Chen\*, Correlation between Chemical Dopants and Topological Defects in Catalytically Active Nanoporous Graphene, Adv. Mater., 2016, 28, 10644–10651.
2. Yoshikazu Ito, Tatsuhiko Ohto, Daisuke Hojo, Mitsuru Wakisaka, Yuki Nagata, Linghan Chen, Kailong Hu, Masahiko Izumi, Jun-ichi Fujita, Tadafumi Adschiri, Cooperation between holey graphene and NiMo alloy for hydrogen evolution in acidic electrolyte, ACS Catal. 2018, 8, 3579–3586.
3. Kailong Hu, Tatsuhiko Ohto, Linghan Chen, Jiuhui Han, Mitsuru Wakisaka, Yuki Nagata, Jun-ichi Fujita, Yoshikazu Ito, Graphene Layer Encapsulation of Non-Noble Metal Nanoparticles as Acid-Stable Hydrogen Evolution Catalysts, ACS Energy Lett., 2018, 3, 1539–1544.

4. Linghan Chen, Jihui Han, Yoshikazu Ito, Takeshi Fujita, Gang Huang, Kailong Hu, Akihiko Hirata, Kentaro Watanabe, Mingwei Chen, Heavily Doped and Highly Conductive Hierarchical Nanoporous Graphene for Electrochemical Hydrogen Production, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 13302-13307.

5. Kailong Hu, Mingxing Wu, Satoshi Hinokuma, Tatsuhiko Ohto\*, Mitsuru Wakisaka, Jun-ichi Fujita, Yoshikazu Ito, Boosting Electrochemical Water Splitting via Ternary NiMoCo Hybrid Nanowire Arrays, J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 2156-2164.

## (2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件 (公開前の出願件名については件数のみ記載)

## (3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### 【主要な学会発表】

#### 国際学会招待講演

1) Yoshikazu Ito, 3D graphene expands graphene applications for sustainable societies, Interdisciplinary Symposium for Up-and-coming Material Scientists 2017 (ISUMS2017), June 9th, June 8th-9th, 2017, Osaka, Japan.

2) Yoshikazu Ito, Three-dimensional nanoporous graphene for metal-free energy harvesting devices, 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, July 3rd-8th, 2016, Nara, Japan.

#### 国内学会招待講演

1) 伊藤良一, “3次元グラフェンの合成と物性評価およびデバイス応用”, 物理学会, 金沢, 2016 年 9 月 13 日~16 日.

2) 伊藤良一, 化学結合を制御した多孔質グラフェンの物性とその応用研究, 第 11 回酸化グラフェンシンポジウム、東北大片平キャンパス、12 月 21 日.

### 【受賞】

英国王立化学会・日本化学会 PCCP Prize 2016

平成 29 年度 科学技術分野 文部科学大臣表彰若手科学者賞

### 【プレスリリース等】

酸性条件下でも腐食しない卑金属電極

<http://www.tsukuba.ac.jp/attention-research/p201806181400.html>