

試験研究助成報告書

(平成29年度 助成分)

平成31年 3月12日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

国立大学法人 筑波大学

所属学部学科・所属部課室・役職

数理物質系・准教授

氏名 伊藤 良一



貴財団より助成を受けました件につき下記の通り (中間 **最終**) 報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

研究テーマ：持続可能な水素社会に向けた酸性条件でも溶けない卑金属による白金代替電極の開発
研究期間：平成30年 4月～平成31年 3月

2. 共同研究者名

氏名 所属機関・職名

3. 成果の概要

本成果は研究課題である腐食耐性があり水素発生効率の高い卑金属電極を開発に成功しました。穴の空いたグラフェンを卑金属表面に張り付けることで酸性条件下ですぐに溶解してしまう卑金属電極に対して
①酸性電解液と卑金属表面との過度の接触を防いで卑金属の溶出(腐食)を最小限に抑え、
②酸性電解液と卑金属表面が直接接触できるナノサイズの化学反応場を与える、
という二つの役割を与えることに世界で初めて成功しました。

研究成果のポイント

- シリカナノ粒子を付着させたニッケルモリブデン卑金属注1多孔質合金の上にグラフェン(炭素の単原子シート)を蒸着することで、ナノサイズの穴の空いた3次元構造を持つグラフェンで覆われた卑金属電極の作製に世界で初めて成功しました。
- この穴の空いたグラフェンに覆われた卑金属電極は、酸性電解液中でも腐食しにくく、かつ高い水素発生効率を有する水素発生電極として有用であることがわかりました。
- これまで水素発生電極に用いられてきた白金などの貴金属に代わる、低コストな電極への展開が期待されます。

本研究で開発した卑金属合金電極は従来の卑金属電極は酸性電解液で10分も経過せずに腐食してしまうのに対して初期電流値を2週間以上維持しました。現在次世代エネルギー源として注目される水素のクリーンな製造プロセス(水の電気分解)において、電極に用いられている白金(1グラム当たり3800円程度)

の使用量を減らすことが課題となっていますが、本電極は白金の100分の1のコストで合成できることから、大量生産への移行を視野に、低コストな電極への展開が期待されます。

研究背景

水素は排気ガスが一切出ない次世代エネルギー源として注目されています。現在、水素は石油精製過程の副次的に生産される方法と、化石燃料と水蒸気を高温で反応させて二酸化炭素を副生成物として水素を製造する方法が主流となっています。ただ、いずれの製造方法も、化石燃料等の既存エネルギーを大量消費していることが問題視されています。水素が真にクリーンなエネルギー源になるためには、再生可能エネルギー電力などの化石燃料由来ではないエネルギーを使用して、例えば水の電気分解等で効率よく製造できる方法の確立が望まれます。

本研究グループは、水素製造時における純度とエネルギー変換効率が良いとされる固体高分電解質膜(PEM)水電解に着目しました。この方式では、使用される電極に希少な白金などの貴金属がよく使用されます。その理由として、性能の良さだけでなく、強酸性電解液で溶解せず耐久性が良い(腐食しない)ことが挙げられますが、このことが白金代替電極を作成する際の技術的な課題の一つとなっていました。そこで、コストの高い白金に代わる、炭素卑金属複合材料を用いた高効率な水素発生電極の開発を行ってきました。

研究内容

今回開発した穴の空いたグラフェンで保護された多孔質卑金属合金(ニッケルモリブデン多孔質体)は、超臨界水熱合成法注5を用いて合成した酸化ニッケルモリブデンナノファイバーに、シリカナノ粒子(20nm)を混ぜて固化したシートを水素雰囲気下で加熱還元しながらナノ多孔質構造を形成させ、連続的に化学気相蒸着法(CVD)法を用いて、ワンステップで作製しました。シリカナノ粒子はグラフェンの成長を阻害する物質であり、多孔質が形成される過程で表面に偏析することが知られています。電子顕微鏡観察結果より、ニッケルモリブデン多孔質表面に白い斑点が見られ、表面を拡大してみると、グラフェン膜の中にシリカナノ粒子が埋め込まれている状態が観測されました。シリカナノ粒子が埋め込まれている部分はグラフェンが成長できていないため、この粒子が取れると、ナノサイズの穴が形成されます。シリカナノ粒子の量を調節することで、穴の大きさもナノサイズとマイクロサイズで調節できることが確認されました。また、このような多孔質化卑金属は、比表面積(3m²/g)と孔半径が500~1000nmまで調節可能な構造体であり、従来の2次元平面構造より10倍近い表面積を持つことから、水素発生の化学反応に必要な流路と面積を十分確保できていることがわかりました。さらに、作製工程の簡略化と卑金属の材料費の安さから、白金よりも100分の1のコストで作製することに成功しました。

これらの穴の空いたグラフェンで被膜したニッケルモリブデン多孔質体を電極(陰極)として用い、硫酸性水溶液中で水素発生試験を行いました。ナノサイズの穴が空いたグラフェン/ニッケルモリブデン電極とグラフェンで覆われていないニッケルモリブデン電極を測定したところ、両電極は白金/炭素(白金10wt%)よりも優れた電極性能を示しました。電源オンオフに相当する試験では、グラフェンで覆われていないニッケルモリブデン電極は、1000回オンオフ繰り返すと還元電流値がほぼゼロまで減少し、電極が溶けてしまっていることがわかりました。一方で、穴が空いたグラフェン/ニッケルモリブデン電極は、同様に還元電流値が減少するものの1000回のオンオフ試験で最大で68%の性能値を維持しました。試験後に、電子顕微鏡観察で卑金属の様子を調べてみると、穴の空いたグラフェンで被膜した卑金属電極は卑金属の溶出が抑えられていることが確認できました。これらの結果より、ナノサイズの穴が空いたグラフェンで卑金属表面を覆うことにより、卑金属が持つ電極性能を最大限に引き出しつつ、電極としての寿命を両立させることが可能であるという指針を得ることができました。

4. 研究成果の発表状況 (予定を含む)

本研究成果はアメリカ化学会誌である「ACS Catalysis」(インパクトファクター11)の雑誌に

Cooperation between holey graphene and NiMo alloy for hydrogen evolution in acidic electrolyte

日本語タイトルの訳:酸性電解液中での穴の空いたグラフェンとニッケルモリブデン合金の連携

というタイトルで掲載された。申請者は筆頭著者兼責任著者である。

また、本研究に関して招待講演を受け、

グラフェンのナノ構造と酸性条件下で腐食しない卑金属触媒

というタイトルで2018年度微細構造解析プラットフォームシンポジウム、産業技術総合研究所臨海副都心センターで講演を行った。また、博士課程後期の学生が海外の国際学会で口頭発表を行った。

Graphene layer encapsulation of non-noble metal nanoparticles as acid-stable hydrogen evolution catalysts

2018 Annual Nanotechnology Conference, 03-05 September 2018, Vienna, Austria

さらに、申請者自身が海外での国際学会で招待講演にて

Development of Non-Noble Metal as Acid-Stable Hydrogen Evolution Catalysts

World Chemistry Forum 2019, Barcelona, Spain, May 22-24 2019.

スペインのバルセロナで口頭発表を行う予定である。