

報道関係者各位

国立大学法人 筑波大学

国立大学法人 大阪大学

酸性条件下でも腐食しない卑金属電極
～低コストで、実用レベルの電極性能を実現～

研究成果のポイント

1. 卑金属を炭素原子3～5層のグラフェン膜で覆うことにより、酸性条件下で、耐腐食性と電極性能を両立する卑金属電極を開発しました。
2. この卑金属電極は、従来の白金電極の100分の1のコストで作製でき、かつ実用化に必要な性能値を有しています。
3. グラフェン膜の厚みを制御することで、酸性条件下でも卑金属の性能を引き出せることから、種々の貴金属代替材料開発への応用が期待されます。

国立大学法人筑波大学数理物質系 伊藤良一准教授は、同大学院数理物質研究科 胡凱龍(博士後期課程2年生)、国立大学法人大阪大学大学院基礎工学研究科 大戸達彦助教らと協力して、水の電気分解^{※1)}において、酸性条件下でも腐食しない卑金属^{※2)}電極を開発しました。

従来用いられている白金電極は、コストや希少性の点から代替品の開発が課題となっています。しかしながら、卑金属は、コストや潜在的な電極性能には優れているものの、酸性条件下ですぐに腐食してしまうという問題があり、腐食防止と電極性能を両立させることは困難でした。

本研究グループは、ニッケルモリブデン卑金属多孔質合金の表面を、炭素原子3～5層の非常に薄いグラフェン膜で覆うことにより、酸性条件下でも腐食から保護し、同時に電極性能を保持できることを明らかにしました。この卑金属電極は、水の電気分解において、実用化に必要な性能値である、単位面積当たり0.2Aの電流値を1週間保持することに世界で初めて成功しました。

今回作製した腐食しない卑金属電極は、白金電極の100分の1のコストで作製できる上、従来の卑金属と比べて圧倒的な寿命を持つことから、水の電気分解装置の水素発生電極への応用が期待されます。

本研究の成果は、2018年6月6日付「ACS Energy Letters」でオンライン公開されました。

* 本研究成果は以下の事業・研究領域の支援によって得られました。

・ 科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 さきがけ 研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出(研究期間:平成27～30年度)」

研究代表:伊藤良一(筑波大学数理物質系 准教授)、脇坂 暢(富山県立大学 准教授)

・ 科学研究費補助金 新学術領域研究「次世代物質探索のための離散幾何学」

研究代表:伊藤良一(筑波大学数理物質系 准教授)

・ 世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)

・ 文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題 物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォーム

研究の背景

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新しいエネルギーとして期待されています。とりわけ、化石燃料由来ではないエネルギーを使用して、効率よく、かつクリーンに水素が製造できる方法の確立が望まれています。そのひとつの方法である水の電気分解では、白金電極が用いられていますが、コストや希少性の面から、卑金属を用いた代替材料の開発が急務となっています。しかしながら、酸性条件下での腐食の問題があり、その実現は困難でした。

貴金属代替材料開発の考え方として、卑金属電極をグラフェン膜で覆うという方法が検討されています(図1)。その中で、10層以上のグラフェン膜で覆った卑金属電極は腐食しませんが水素発生能力が大幅に落ち、また、1層のグラフェン膜で覆った卑金属電極の水素発生能力は優れていますがすぐに腐食することが確認されていました。

本研究グループは、10層程度のグラフェン膜に部分的にナノサイズの穴を開けることで、卑金属と水素イオンが直接接するための最小限の化学反応場を提供すると同時に、卑金属と水素イオンが必要以上に接しないため腐食も防ぐことのできる構造体を作成しました。これにより、グラフェン膜の穴の空いた部分では水素が発生し、グラフェン膜で覆われている部分は腐食せず電極として維持させることが可能となりました。しかしながら、卑金属と酸が直接接触している部分からの腐食を完全に抑えることはできませんでした。

研究内容と成果

本研究では、強酸性条件下で卑金属電極が腐食せずに卑金属電極が本来持つ性能を発揮できるような水素発生電極の開発を目指し、これまでの研究結果を踏まえて条件探索を進めました。その結果、炭素原子3~5個分という非常に薄いグラフェン膜で卑金属電極を覆うことで、腐食による劣化と性能のバランスを取ることが最も効果的な方法であることを見出しました。

今回開発したグラフェン膜で保護された卑金属電極は、ニッケルモリブデンナノ粒子を、3次元多孔質構造^{注3)}を持ったグラフェンの上に担持し、さらにその表面に化学気相蒸着法(CVD)法^{注4)}を用いて1~10層のグラフェン膜を成長させました。得られた試料の電子顕微鏡像を図2に示します。図2(a)は3次元多孔質を持つグラフェンの全体像を示しており、中空チューブが連続した構造を持っていることがわかりました。その表面を高分解能の電子顕微鏡で調べると、図2(b)のようにニッケルモリブデンナノ粒子の表面が1層のグラフェン膜で覆われ、グラフェン膜/ニッケルモリブデンナノ粒子/3次元多孔質グラフェンのサンドウィッチ構造(卑金属ナノ粒子をグラフェン膜で挟み込んでいる)を持っていることが観測されました。さらにCVD条件を変えることで、ニッケルモリブデンナノ粒子の表面に1~2、2~3、3~5、10層以上のグラフェン膜を作り分けました。

これらの層数を制御したグラフェン膜で覆われたニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェンを電極(陰極)として用い、0.5 Mの硫酸水溶液(強酸性)中での水素発生試験を行いました。図3(a)に、層数を制御したグラフェン膜で覆ったニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極と、白金/炭素(白金10wt%)電極を比較した水素イオンを還元している応答電流値を図示しました。横軸は電位(過電圧)を変化させたものに相当し、縦軸は水素イオンの還元電流値である電流密度を示し、小さい電位で電流密度が高いほど水素イオンが効率的に水素分子に変換されている状態を示しています。1~2層のグラフェン膜で覆われたニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極は、白金/炭素(白金10wt%)電極よりも電極面積あたりの電流密度が大きいことがわかります。また、ナノ粒子の表面を覆うグラフェン膜の層数が増えるにつれて、電流密度(水素発生量)が減少していくのが確認されました。

図3(b)は電源のオンオフに相当する試験結果ですが、オンオフを1000回繰り返すと、先ほどとは逆に、ナノ粒子の表面を覆うグラフェン膜の層数が減っていくにつれて電流密度の減少幅が大きくなることがわかりました。特に1~2層のグラフェン膜で覆ったニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極は、電流密度の初動の性能は優れていますが、試験を繰り返すと電流密度の減少が激しいことが明らかになりました。一方で、3~5層のグラフェン

膜で覆ったニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極は、電流密度は1～2層の試料と比べて少し小さいものの、オンオフ1000回後で95%の性能値を維持しました。

このような、電流密度が減っていく電極と減らない電極の違いを理解するために、電子顕微鏡で試験後の電極の様子を観察しました。すると、電流密度が減少していく1～2層と2～3層のグラフェン膜で覆われているニッケルモリブデンナノ粒子電極では、それらのナノ粒子が溶けてしまっていることがわかりました。一方で、図3(c-d)のように、3～5層のグラフェン膜に覆われたニッケルモリブデンナノ粒子は、溶けずに残っていることが確認できました。このことから、グラフェンの層数が3層以下の場合、覆っている中の卑金属が溶け出してしまうことが明らかとなりました。

さらに、3～5層のグラフェン膜/ニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極を用いて定電位を印加したとき、電流密度0.2 A/cm²を1週間維持できることがわかりました(図4)。これは過去の研究で発見したグラフェンに穴を空けて腐食と性能のバランスをとる電極の性能より、2倍以上の性能値を維持できることが明らかになりました。これらの結果より、グラフェン膜の層数が卑金属の腐食と電極性能を決定づけていることが示唆され、酸性条件下の卑金属電極の寿命と電極性能を両立するための指針を得ることができました。

今後の展開

本研究で開発した電極は、卑金属の材料費の安さから、白金電極よりも100分の1のコストで電極作製が可能であり、かつ、酸性条件下で溶けない卑金属電極です。このような特徴から、酸性条件下では使うことの難しい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。今後はこういっ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。

参考図

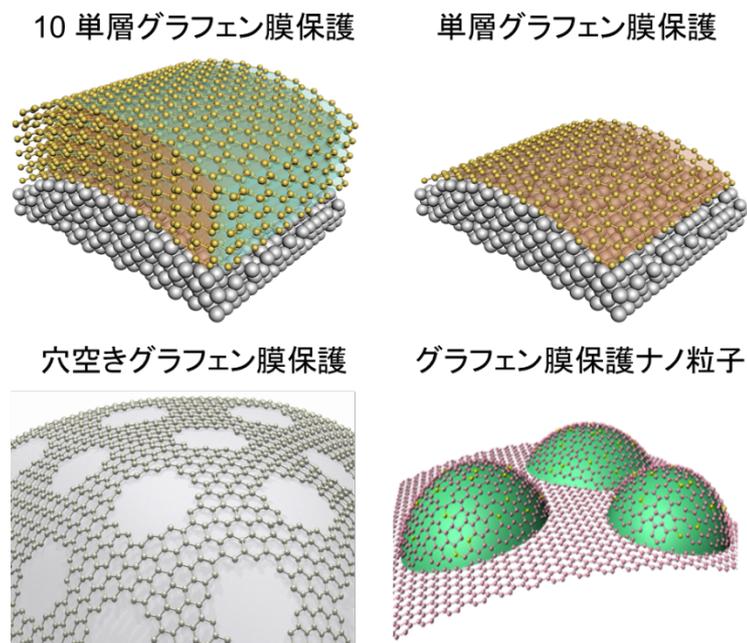


図1 10層のグラフェン膜に覆われた卑金属、単層グラフェン膜で覆われた卑金属、穴空きグラフェン膜で覆われた卑金属、グラフェン膜で覆われた卑金属ナノ粒子の模型。卑金属の表面にそれぞれ異なる状態のグラフェン膜が張り付いている。

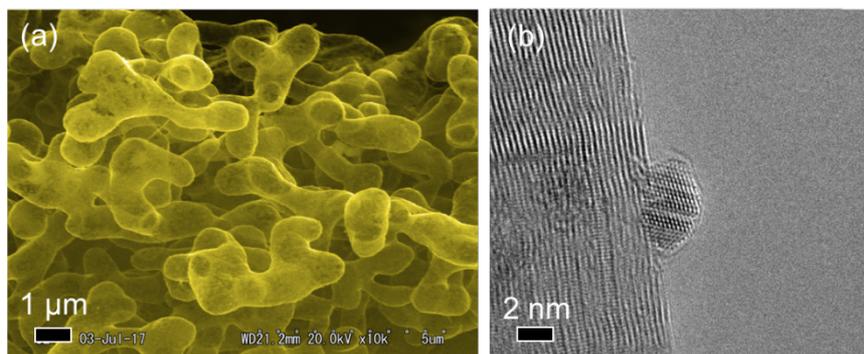


図2 グラフェン膜で覆ったニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極の電子顕微鏡像。

(a) グラフェン膜で覆ったニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極の全体図。

(b) グラフェン膜で覆ったニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極の表面を拡大し、1層のグラフェン膜で覆われたニッケルモリブデンナノ粒子が多孔質グラフェンの上に張り付いている様子。

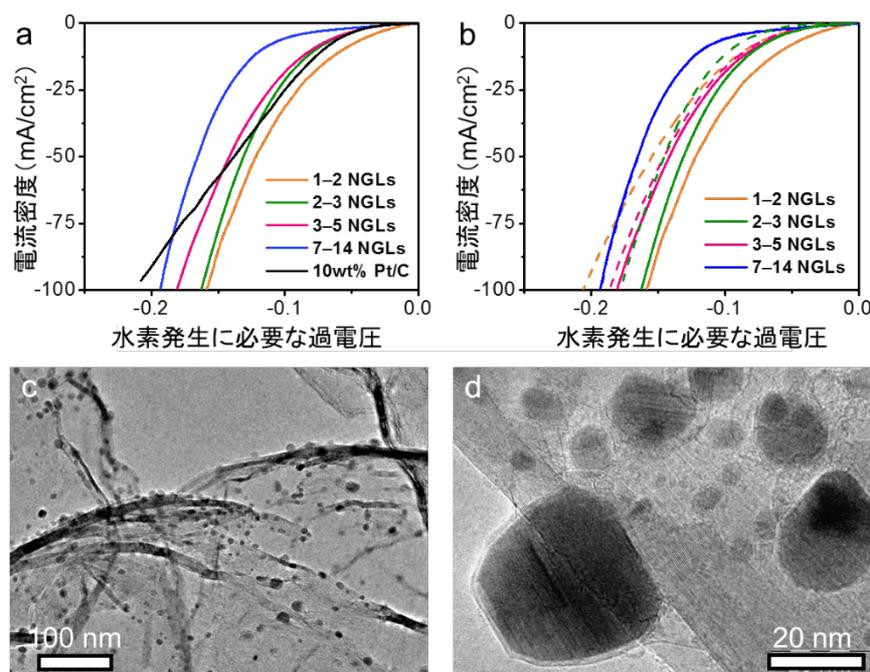


図3 異なる層数のグラフェン膜で覆ったニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極を用いて水素イオンを還元して水素分子を生成する時の電流密度の変化と電極の様子。

(a) 各種電極による電極による電流密度をまとめた分極曲線図。異なる層数のグラフェン膜でニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極と市販されている白金炭素電極を比較した。

(b) 各種電極による電極による水素発生試験を 1000 サイクル繰り返したときの電流密度の変化まとめた分極曲線図。実線が1回目の電流密度を示し、破線が 1000 サイクル繰り返した後の電流密度を示す。

(c) 水素発生試験後のグラフェン膜で覆われたニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極の全体像。多孔質グラフェンは形状を保ちつつ、その表面のニッケルモリブデンナノ粒子が存在していることが確認できた。

(d) 水素発生試験後の3～5層のグラフェン膜で覆われたニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極の様子。酸性条件下の試験後の卑金属にもかかわらず溶けてないことを確認した。

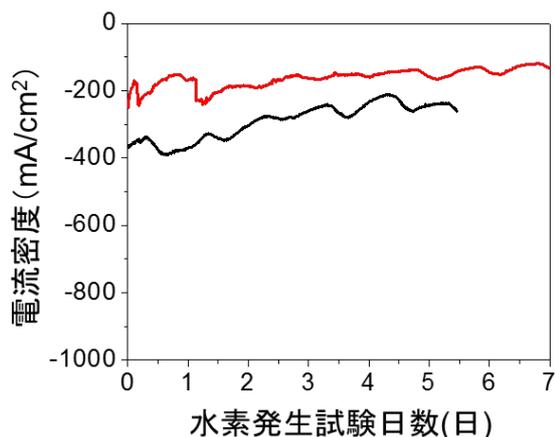


図4 3～5層のグラフェン膜で覆ったニッケルモリブデンナノ粒子/多孔質グラフェン電極を用いて定電位で還元電流値を取り出したときの耐久試験の図。赤が電流密度 200mA/cm² 取り出すために陰極過電圧 -320 mV をかけたとき、黒が電流密度 400mA/cm² 取り出すために陰極過電圧 -400 mV をかけた状況。電流密度 200mA/cm² を1週間以上性能を維持していた。水素発生を増やすために負荷を上げ電流密度 400mA/cm² を取り出そうとしたとき、徐々に性能が落ちていった。

用語解説

注1) 水の電気分解

化石燃料を使用せず、また、排気ガスを出さずに電気のみで水素を製造する手法の一つ。陽極と陰極に電気を流すと、陽極では酸素、陰極では水素が発生する。強酸性条件下において陰極には白金(約 3800 円/g)が用いられることが多い。

注2) 卑金属

鉄鋼、銅、アルミニウム、鉛、亜鉛、モリブデン、マンガン、ニッケルなど化学的安定性が低く腐食されやすい金属。一般的に金や白金などの貴金属ではない金属のことをさす。

注3) 3次元多孔質構造(ナノ多孔質構造/ナノ多孔質金属)

ナノ多孔質は、物質の内部にナノサイズの細孔がランダムにつながったスポンジ構造体のこと。例えば、図5の金の場合、ひも状に連続した金の中に、スポンジ状に穴が開いたような構造を形成している。ナノ多孔質構造を持つ物質では、この穴とひも状構造が数ナノメートルサイズで維持されている。

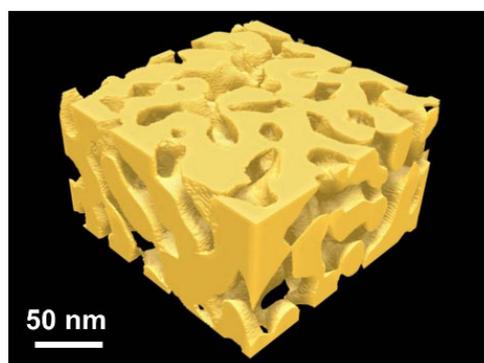


図5 ナノ多孔質金属(金)の3次元立体図

注4) 化学気相蒸着(CVD)法

目的物質の前駆体を含んだガスを高温で加熱しながら流すことにより、化学的に薄膜する手法である。熱分解された分子は基盤表面上で化学反応を起こし、その反応によって1層から数層の膜を作製することができる。

掲載論文

【題名】 Graphene Layer Encapsulation of Non-Noble Metal Nanoparticles as Acid-Stable Hydrogen Evolution Catalysts

グラフェンで覆われた酸性中で安定な卑金属ナノ粒子による水素発生触媒の開発

【著者名】 Kailong Hu, Tatsuhiko Ohto, Linghan Chen, Jiuhui Han, Mitsuru Wakisaka, Yuki Nagata, Jun-ichi Fujita, Yoshikazu Ito

【掲載誌】 ACS Energy Letters (DOI: 10.1021/acseenergylett.8b00739)

問合わせ先

伊藤 良一(いとう よしかず)

筑波大学 数理物質系 准教授

大戸 達彦(おおと たつひこ)

大阪大学 大学院基礎工学研究科 助教