

超高効率な水の電気分解を実現するナノシート状合金触媒の開発



草田 康平*1,2
Kusada Kohei



吳 冬霜*2
Wu Dongshuang



北川 宏*2
Kitagawa Hiroshi

1 はじめに

日本は持続可能な社会の実現を目指して2017年に世界初の水素基本戦略を策定した。その後、カーボンニュートラルの実現を目指す欧州各国を中心に他国においても水素戦略が策定され、現在、クリーンなエネルギーとして世界中で水素の利用促進が加速化している。しかしながら、現在利用されている水素の原料は未だ天然ガスや石油・石炭といった化石燃料が中心であり、真にカーボンニュートラルを目指すためには、クリーンな水素製造法の確立が不可欠である。我々の身近にある「水」は地球上に豊富に存在し、化学式 H_2O で表される唯一の化石燃料フリーの水素 (H_2) 原料である。この「水」から「水素」を電気化学的に生成できることは中学校でも学ばれる初歩的な反応であるが、この電気化学的水分解は地球全体の水素製造のわずか4%にしか達していない。水の電気分解 (水電解: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) はカソードでの水素発生反応 (Hydrogen evolution reaction: HER) とアノードでの酸素発生反応 (Oxygen evolution reaction: OER) の2つの半反応から構成され、最近のイオン交換膜の発展から特に酸性溶液における水電解が注目されている。これらの反応を効率良く促進させるために、電極触媒が使用される。触媒には金属や金属酸化物が良く使用される。酸性中では高いプロトン濃度によって HER は電極触媒上で容易に促進されるが、OER は触媒作動電位

($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中で $E > 1.23 \text{ V}$) ではほとんどの金属が溶解してしまうため、その触媒が技術的課題となっている。OER は O_2 が1分子当たり4つの電子と4つのプロトンが関与する反応であるため、通常、高い過電圧が必要となり、触媒の長時間の使用が妨げられる。現在はイリジウム (Ir) 酸化物だけが、OER 反応において、ある程度の触媒耐久性を示しているが、十分に OER を促進するためには 300 mV 以上の高い過電圧が必要である。一方、ルテニウム (Ru) は Ir に比べ5分の1~16分の1程度の安価な金属であり、金属として最も OER 活性が高いことが知られているが、OER 触媒としては耐久性に問題がある。そこで、筆者らは、触媒のナノ構造を制御することで、水を原料とした水素製造のための、高活性と高耐久性を兼ね備えた Ru を基材とするナノ合金触媒の開発を目指した。

2 珊瑚形状ナノシート合金触媒

水電解において高耐久性かつ高活性を有する Ru を基材としたナノ合金触媒を設計するにあたり、筆者らはナノ粒子の表面に着目した。なぜなら、触媒の表面に反応基質が吸着して触媒反応が開始するため、触媒活性は反応基質の吸着エネルギーに依存し、そのエネルギーは粒子の表面構造によって強く影響されるためである。また、酸性溶液中、高電位で Ru が溶出する問題においても、表面から溶け出す

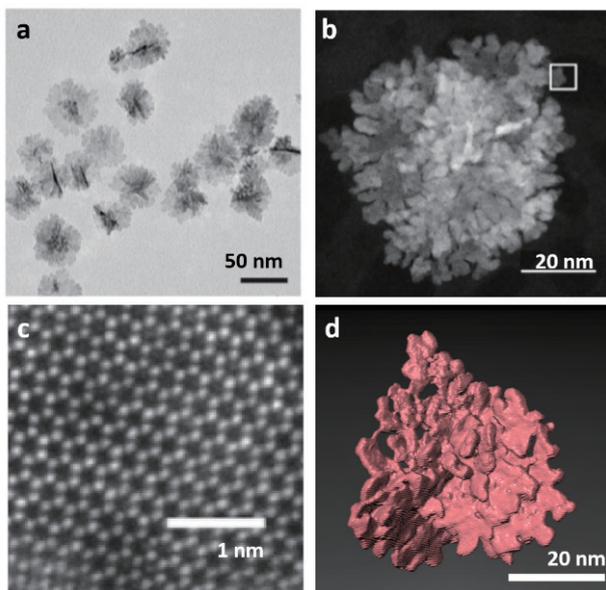


図1 珊瑚形状 RuIr ナノシート合金触媒 (RuIr ナノコーラル) の (a) 透過電子顕微鏡像, (b) 高角環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像, (c) 原子分解能 HAADF-STEM 像, (d) 3次元トモグラフィ像¹⁾

機構を考えると、これも一種の表面反応であるため、同様のことが言える。Ru は OER 環境下では徐々に酸化して溶出してしまうため、筆者らは、原子が密に詰まった結晶面 (最密面) が露出した構造が最も酸化しにくく (酸素と Ru が結合を作りにくく) 触媒耐久性も高いのではないかと考えた。更に、OER 反応環境下でより安定な Ir を微量加えることで、その耐久性は更に向上すると考え、特徴的な珊瑚形状をした Ru-Ir ナノ合金 (RuIr ナノコーラル) を液相還元法で合成した (図1)¹⁾。液相還元法とは、金属イオンを還元剤 (ここではトリエチレングリコールを使用) で金属原子に還元し、金属原子が凝集して粒子を形成する過程をポリマー等の保護剤を用いて抑制し、ナノ粒子を合成する一般的な手法である。筆者らは金属イオン濃度、温度、混合時間等の合成条件を精密に調節することによって、形状の制御に成功した。この触媒は Ir がわずか 6 原子% で Ru の格子内にランダムに原子レベルで分散した 3 nm 程度の厚みを持ち、六方最密構造 (hcp) {0001} 面を広く露出した (図1c) Ru-Ir 合金ナノシートの集合体である。

3 RuIr ナノコーラルの OER 触媒特性

OER 触媒活性を三電極式測定法で調べたところ、

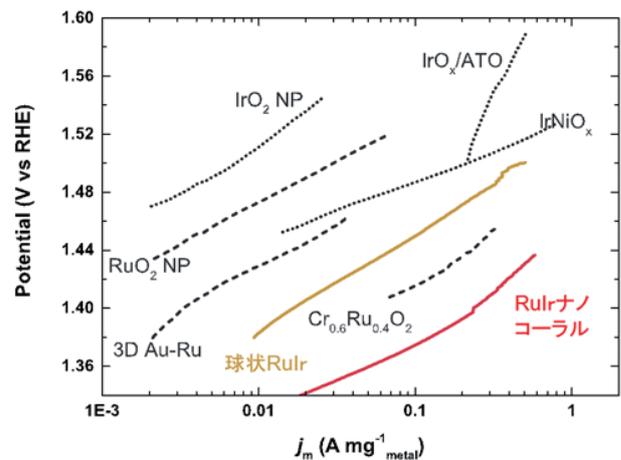


図2 RuIr ナノコーラル及び球状 RuIr 触媒と類似の条件で評価された他の高活性触媒 (RuO_2 NP²⁾, IrO_2 NP²⁾, $\text{IrO}_x\text{-ATO}$ ³⁾, 3D Au-Ru⁴⁾, IrNiO_x ⁵⁾, $\text{Cr}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_2$ ⁶⁾) との OER 質量比活性の比較¹⁾

RuIr ナノコーラルは単純な Ru、又は Ir ナノ粒子触媒よりも高い活性を示すことが分かった。更に、その活性は既報の高効率な OER 触媒よりも 1~2 桁程度高い活性を示し (図2)、その活性は 1 mA cm^{-2} の定電流を固定した状態で 122 時間継続することが分かった。一方、同条件で球状の RuIr ナノ合金粒子を比較した場合、球状の RuIr ナノ粒子も比較的高い活性を示すが、その活性は 1 時間以内に失われ、単純な Ru ナノ粒子と類似した傾向になることが分かった。つまり、同じ構成元素であっても粒子形状が異なることで、極めて異なる触媒耐久性を示すことが分かった。

4 RuIr ナノコーラルの高耐久性の起源

構成元素の 90% が酸性溶液中で容易に溶出してしまう Ru であるのに関わらず、開発した RuIr ナノコーラル触媒は極めて高い耐久性を示した。この起源を探るべく、反応雰囲気下における X 線吸収分光その場観察を行い、Ru の状態変化を調べた。X 線吸収端近傍構造 (XANES) は、印加電圧を大きくするにつれ、0 価の金属 Ru から、4 価の RuO_2 に類似するスペクトルに変化を示した。各電位では金属と酸化物が共存すると仮定して、Ru-K 端 XANES の線形結合フィッティングを行った。図3に結果を示すが、球状 RuIr の場合、1.5 V を超えると急激に酸化物成分が多くなり、1.8 V では金属成分は 25% 程度となる。一方、RuIr ナノコーラルの場合には、

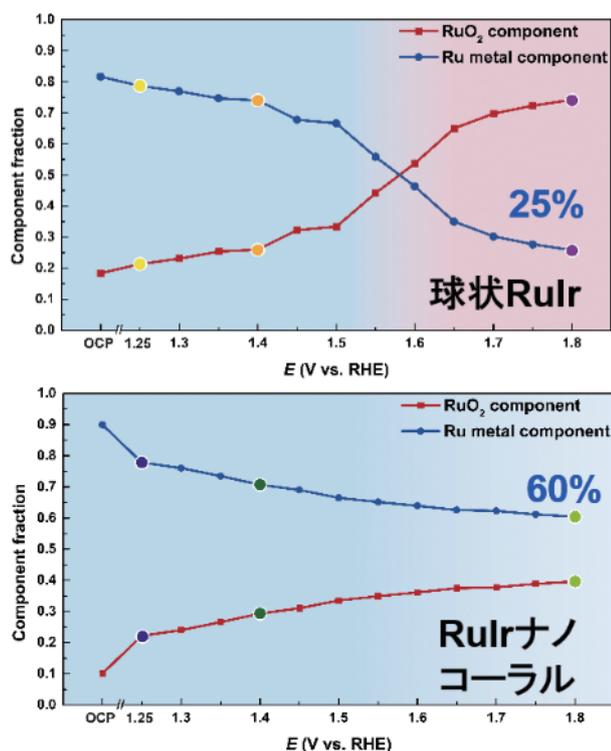


図3 オペランド X 線吸収分光法による Ru-K 端 XANES の線形結合フィッティング結果

1.5 V 以上でも酸化は緩やかであり、1.8 V においても 60% 程度が金属状態を維持したままであるということが明らかとなった。更に原子分解能走査型透過電子顕微鏡観察を行うと、球状 RuIr ナノ粒子はほとんどの粒子が酸化により、粒子全体の構造はアモルファス構造に転移するが、RuIr ナノコーラルは表面にアモルファスな酸化物層が見られるが、内部は金属状態の hcp 結晶構造を保ち、その最密面が露出したナノシートの面外方向は 3 nm の厚みにも関わらず酸化が抑制されているということが分かった。つまり、RuIr ナノコーラルの高い活性と耐久性の起源は hcp {0001} 面が露出したナノコーラル形状にあり、hcp {0001} 面は他の結晶面に比べ OER 環境下で酸化されにくいということが明らかとなった。

5 RuIr ナノコーラルの全水電解活性

これまで、水電解のアノード反応である OER における RuIr ナノコーラルの触媒特性を説明したが、カソードでの HER においても RuIr ナノコーラルは、高い活性を示すと知られている市販の Pt 触媒と同

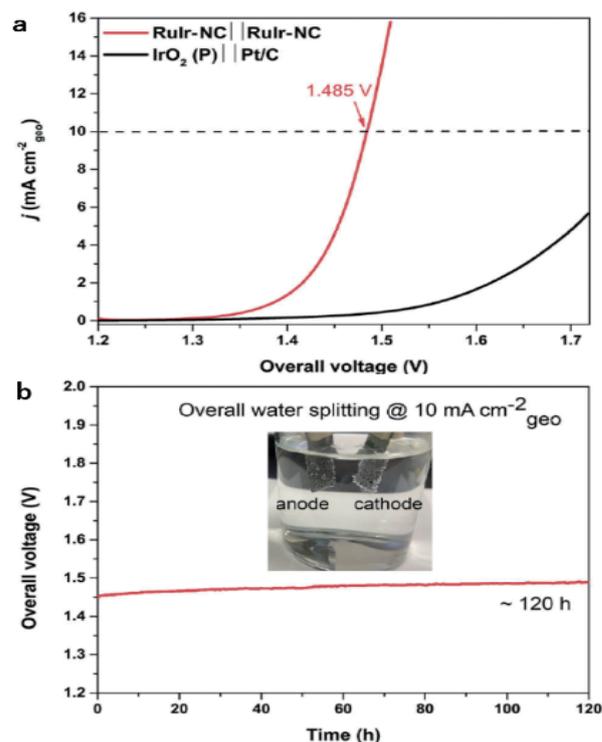


図4 全水電解の (a) 分極曲線 (赤：RuIr ナノコーラルを両電極に用いた場合、黒：カソードに Pt 電極、アノードに IrO₂ 電極を用いた場合。) と (b) RuIr ナノコーラルを両電極に用いた場合のクロノポテンシオメトリーによる耐久性評価

等の活性を示すことが分かった。

そこで、両電極に RuIr ナノコーラルを用いた場合と、カソードに Pt 電極、アノードに IrO₂ 電極を用いた場合での水電解性能の比較を行った (図 4)。RuIr ナノコーラルを用いた場合、1.485 V で 10 mA cm⁻² に達し、極めて低い過電圧を示すことが分かった。更に、両電極に RuIr ナノコーラルを用いた場合、120 時間以上その性能を維持して水電解を行うことが分かった。つまり、通常はカソードに Pt、アノードに IrO₂ を使用する水電解が、より安価な RuIr ナノコーラル 1 つででき、その性能も Pt と IrO₂ を使用したセルより向上することが分かった。

6 まとめ

金属ナノ粒子の結晶面を制御することで、触媒の劣化を抑制し、高活性かつ高耐久性の OER 触媒の実現に成功した。また、得られた RuIr ナノコーラルは OER に加え、HER においても Pt 触媒同等の活性を示し、アノード・カソード両電極触媒として

有効であることを見出した。

本研究結果により触媒である金属ナノ粒子の構造を精密に制御することで、酸性溶液中で使用できる高耐久性の OER 触媒が設計できることが分かった。今後は反応中の更に詳細な構造を解析し、高活性の起源を探ると共に、新たに改良された触媒の開発に取り組む予定である。本研究の成果が波及することにより、より安価で高活性かつ高耐久性の OER 触媒が開発され、水電解システムの普及に繋がれば、現在、化石燃料を主に原料として生産される水素製造の仕組みに変化が起これ、エネルギーとしての水素の循環型社会の実現につながると期待している。

謝辞

本稿で紹介した研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 (ACCEL) 研究課題「元素間融合を基軸とする物質開発と応用展開」(研究代表者：京都大学北

川宏) の研究助成により行われた。また、大型放射光施設 SPring-8 ビームライン BL01B1, BL02B2 の利用研究課題の一環として行われた。この場を借りて共同研究者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) D. Wu, *et al.*, *Nat. Commun.*, **12**, 1145 (2021)
- 2) Y. Lee, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 399-404 (2012)
- 3) H. S. Oh, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 12552-12563 (2016)
- 4) L. Gloag, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **57**, 10241-10245 (2018)
- 5) H. N. Nong, *et al.*, *Nat. Catal.*, **1**, 841-851 (2018)
- 6) Y. Lin, *et al.*, *Nat. Commun.*, **10**, 162 (2019)

(*¹ 京都大学白眉センター, *² 京都大学 大学院理学研究科)