

「変動電力を利用した水電解水素製造法のための電極材料開発」

東北大学大学院環境科学研究科 教授 轟 直人

1. はじめに

再生可能エネルギーの導入拡大に伴い、水電解水素製造法によるグリーン水素製造技術が注目されている⁽¹⁾。水素は燃焼時に二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギーキャリアであり、将来のエネルギー社会を支える重要な技術として期待されている。一方で、太陽光や風力発電は天候により出力が大きく変動するため、これらの変動電力を効率よく利用できる水電解装置と電極材料の開発が重要な課題となっている。

水電解のような電気化学反応は電極表面において反応物質との電子の授受を伴う化学反応であるため、電極触媒には、各反応過程（素過程）で生成する反応中間体と適切な強さで結合し、それぞれの素過程の活性化エネルギーを平準化して反応を円滑に進行させる性質が求められる。このため、触媒の反応性を決定づける表面構造、電子構造、組成などが重要な制御因子として検討されてきた。

一方で、電気化学反応に直接関与しないものの、触媒と集電体の界面も電極性能に強く影響する。水電解装置の電極材料は、多くの場合、金属集電体上に金属酸化物触媒を塗布した複合材料であり、その内部には酸化物／金属などの異なる物質からなる異相界面が形成される。これらの界面のマイクロ構造は、電極材料の電子伝導性や機械的安定性を左右することが多く、電極特性を決定づける重要な要因となる。

本稿では、筆者らが近年取り組んでいる異相界面の構造制御に基づく水電解用電極材料の高機能化に関する研究の一端を紹介する。

2. 水電解電極に関する界面諸問題

水電解水素製造装置は使用する電解質の種類や動作温度によって大別される⁽²⁾。本稿では高濃度アルカリ溶液を電解液とするアルカリ水電解（AWE）を対象とする。水電解ではカソードで水素発生反応（HER）、アノードで酸素発生反応（OER）が進行し、両

極の反応の過電圧（電極反応が所定の電流密度値で進行する際の理論電極電位との差）を低減することが水電解の電解効率，すなわち水素製造のエネルギー効率を高めることになることから，過電圧を低減するために両極に触媒が使用される。

水電解に使用される触媒は水電解の種類，反応によって大きく異なる．AWEは強アルカリ環境のため様々な卑金属が使用でき，HER触媒としてNiやNiMo合金⁽³⁾，OER触媒にはNiCo酸化物⁽⁴⁾，Co含有ペロブスカイト型酸化物⁽⁵⁾，NiFe層状水酸化物⁽⁶⁾などが検討されている．一方，PEMWEは強酸環境のため元素の選択肢が極端に狭くなり，HER触媒にPt，OER触媒にIr酸化物が用いられる．いずれにせよ，アノードは酸化環境におかれることから，OER触媒には一般的に遷移金属の酸化物もしくは水酸化物が用いられる．触媒活性のみを考慮すれば，あらゆる遷移金属化合物が触媒の候補となりうるが，実用環境における安定性と高い電子伝導性を両立する材料は限られる．特に，工業的に求められる水素製造量・速度を満たすためにいずれの水電解の方式でも電流密度を可能な限り大きくすることが望まれていることから，触媒自身が良好な電子伝導体，理想的には金属とほぼ同等の電子伝導性を示し，高い電流密度での電解時の触媒の抵抗に起因したエネルギーロスを可能な限り低減することが重要である．この点が異相界面制御においても十分考慮すべき技術的課題となる。

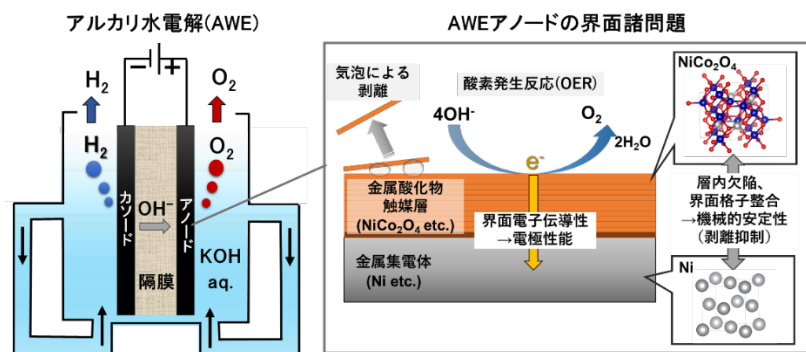


図1 アルカリ水電解の電極性能に関わる界面の諸問題

図1に水電解電極の電極特性に関わる界面の諸問題をAWEのアノードを例に模式図で示す．AWEの電極はカソード，アノードともに高表面積のNi製メッシュを集電体とし，その表面に触媒層が形成される⁽⁷⁾．例えばアノードの触媒に前述した各種金属化合物を用いた場合，Ni集電体との間に酸化物/金属の異相界面が生じる．水電解反応

を進行する際に、水電解装置の構造上、触媒層/集電体界面での電荷移動を経て電流が流れるため、触媒や集電体が良好な電子伝導体であるだけでなく、触媒層/集電体界面の界面抵抗を極力低減する必要がある。一方、異相界面の構造は電極の耐久性にも大きく影響する。水電解の性能劣化要因には触媒自身の溶出などによる化学的劣化だけでなく、激しい気泡の生成による触媒の脱落などの物理的劣化の要因も大きく、その劣化挙動が活発に研究されている^(8,9)。特に、AWE用アノードでは後述する逆電流現象⁽¹⁰⁾に起因した触媒の剥離が著しく進行することから、剥離を抑制するための触媒/集電体界面の機械的安定性の向上が求められる。

3. AWE アノードの界面ミクロ構造制御による触媒層剥離の抑制

AWE などの水電解水素製造装置は太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギー由来の電力を用いて水素を製造する、いわゆるグリーン水素製造システムとしての普及が期待されている⁽¹¹⁾。しかしながら、再生可能エネルギー由来の電力は気候に応じて変動することから、その電力を電解槽に直接入力する環境では電解槽の起動・停止が頻繁に繰り返される。このとき、AWEでは起動・停止時に通常運転時とは逆方向の電流（例えばアノードでは負の電流（還元電流））が流れる、いわゆる逆電流現象⁽¹⁰⁾が起こる。これにより、起動・停止の度に両極において1V以上の電位幅で酸化還元反応が起こり、酸化還元反応に起因した触媒層の相変化に伴う体積膨張・収縮や気泡生成に伴う触媒層内部での局所応力の発生により触媒層が剥離し、電極性能が著しく低下する⁽¹²⁾。本研究では、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4(\text{NCO})$ 触媒をNi板に塗布熱分解法で形成した電極(NCO/Ni)を用い、NCO触媒層の剥離メカニズムの解明とポストアニール処理による変動電力模擬環境における触媒層剥離の抑制を試みた⁽¹³⁾。

NCOはスピネル構造を有する複酸化物であり、高い導電性とアルカリ中での高いOER活性を兼ね備えることからAWEアノード用電極触媒として広く研究されている⁽¹⁴⁾。NCOの高い電子導電性の起源は未だ議論があるが、単結晶薄膜を用いた検討より、熱分解温度より低温の400°C近傍で急激に抵抗率が上昇することが報告されている⁽¹⁵⁾。図2(a)にNCO/Ni電極のポストアニール温度と表面抵抗率およびX線回折(XRD)で測定したNiO(200)ピークとNCO(400)ピークの強度比の関係を示す。抵抗率は100°Cから300°Cまでほぼ一定であったが、400°Cより熱処理温度の上昇に従い急激に増大した。XRDのNiO/NCOのピーク強度比と良い相関関係があることから、400°Cからの抵抗率上昇はNiOの生成に起因すると考えられる。

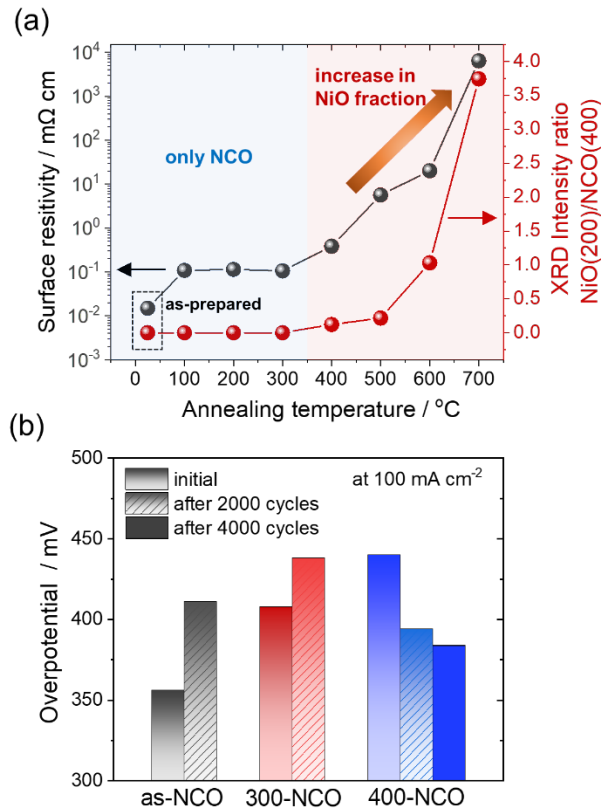


図 2 NCO/Ni 電極の電極特性：(a)ポストアニール処理温度と表面抵抗率（左軸），XRD パタンのピーク強度比(NiO(200)/NCO(400))の関係．(b)ADT サイクル前後に評価した各電極の電流密度 100 mA cm^{-2} における OER 過電圧⁽¹³⁾．

図 2(b)に AWE の起動停止環境を模擬した加速劣化試験(ADT)前後の NCO/Ni 電極の OER 過電圧を示す．ポストアニール処理を施していない NCO/Ni 電極 (as-NCO/Ni) は ADT2000 サイクル後に過電圧が 410 mV に上昇し，電極性能が劣化した．図 3 上部の断面走査電子顕微鏡(SEM)像から明らかのように，ADT 前(a)は約 $1 \mu\text{m}$ 厚さの NCO 触媒層が形成されているが，ADT 後(b)には触媒層のほとんどが剥離していた．更に，電極表面に残留した電解液由来の KOH((b)中矢印実線)が触媒層間や触媒層/基板間に観察された．よって，ADT の酸化還元サイクルによる触媒層の膨張/収縮，触媒層および触媒層/基板界面中に存在する空隙への電解液の侵入，空隙中での酸素気泡発生の繰り返しにより触媒層の剥離が起こることが示唆された．

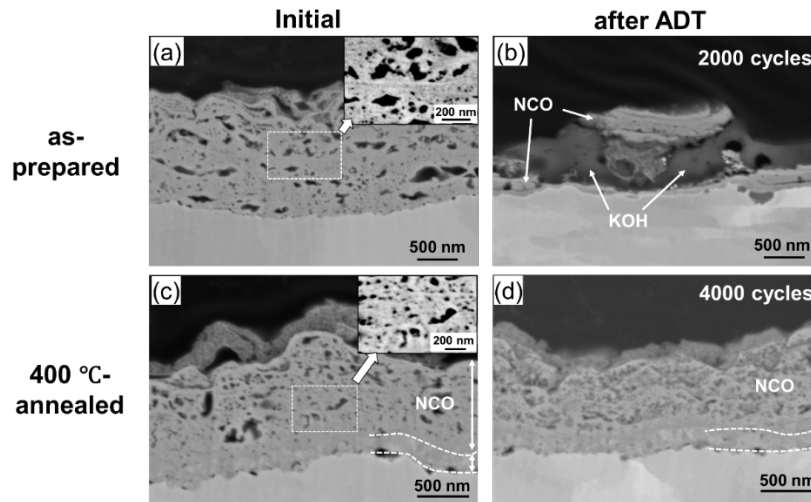


図 3 NCO/Ni 電極の ADT サイクル前後の断面 SEM 像：(a, b)as-prepared（ポストアニール無し）試料, (c, d)400°Cアニール試料⁽¹³⁾.

一方、ポストアニール後試料(400-NCO/Ni)では電極抵抗の増大、反応表面積の減少により初期の OER 過電圧が 440mV まで上昇した。しかしながら、ADT のサイクル数が増加するにつれ徐々に過電圧が低下し、4000 サイクルの ADT 後には 380 mV となり、as-NCO と過電圧が逆転した。図 3(c, d)に 400-NCO/Ni の断面 SEM 像を示す。ADT 前試料(c)の拡大観察の結果、as-prepared 試料で観察された電解液が浸入するナノレベルの空隙（(a) 中破線拡大部）が熱処理後(c)では消失していた。4000 サイクルの ADT サイクル前後で触媒層の厚さはほとんど変化していないことから、触媒層の剥離がほぼ完全に抑制されたといえる。

400-NCO/Ni では NCO 触媒層と Ni 基板の界面に 200-300 nm の緻密な中間層((c), (d) 中破線領域)が形成されていた。この中間層のマイクロ構造を詳細に解析するため、集束イオンビーム(FIB)での加工した薄片試料を STEM-EDS で解析した結果を図 4 に示す。(a)の STEM 像中の A-B 線に対応する STEM-EDS ラインプロファイル(b)と高分解能 STEM 観察結果(d)が示すように、NCO と Ni の界面に生成した中間層は Co 組成が傾斜した Co ドープ NiO を主体とすることがわかった。更に、(e)の集電体との界面の高分解能像から、格子整合した NiO(111)/Ni(111)エピタキシャル界面を部分的に生成していることがわかった。以上より、ポストアニール処理により触媒層中の空隙の消失や触媒層/基板界面を安定化する中間層の生成により触媒層剥離が抑制されたと考えられる。

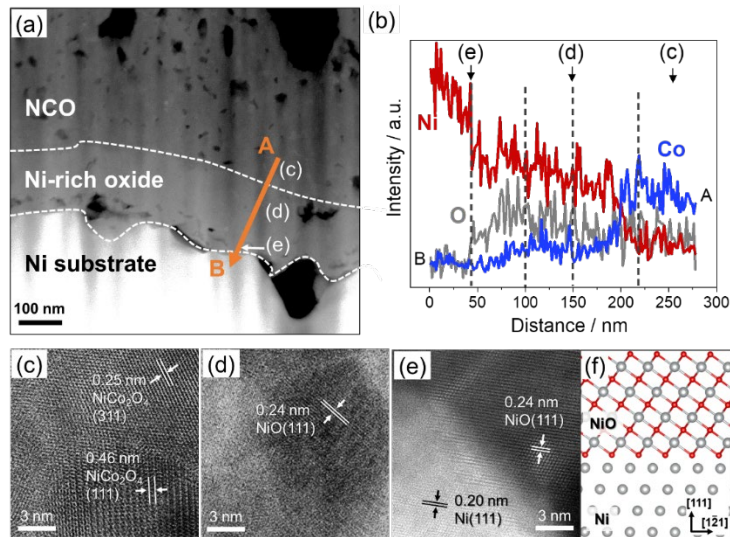


図4 400°Cアニール処理した NCO/Ni 電極の断面 HAADF-STEM 像: (a) 異相界面部, (b) STEM-EDS ラインプロファイル, (c-e) 該当箇所の高分解能像, (f)NiO(111)/Ni(111)へテロエピタキシャル界面のモデル図⁽¹³⁾

4. 今後の展望

本稿では、酸化物触媒—集電体金属界面および酸化物触媒—酸化物担体界面における異相界面のマイクロ構造制御による水電解電極の高機能化に関する、著者らの最近の研究成果を紹介した。本稿で述べた固相界面の構造・組織制御による電極性能向上を普遍的に理解するための基礎学理を構築するとともに、陪食反応の基礎現象の理解を深化させることで、水電解による水素製造の普及に資する実用的な新規電極材料の創出につながることが期待される。

謝辞

本稿で紹介したアルカリ水電解アノードの触媒層剥離抑制に関する成果は横浜国立大学の光島重徳教授および産業技術総合研究所の長澤研究員との共同研究により得られました。また、本成果の一部はトヨタモビリティ基金「水素社会実現に向けた共同研究プログラム」、JSPS 科研費 (21H01661, 22K19078) の助成により得られました。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- (1) H. Tüysüz, *Accounts of Chemical Research*, **57** (2024) 558-567.
- (2) M. Chatenet, B.G. Pollet, D.R. Dekel, F. Dionigi, J. Deseure, P. Millet, R.D. Braatz, M.Z. Bazant, M. Eikerling, I. Staffell, P. Balcombe, Y. Shao-Horn, H. Schäfer, *Chemical Society Reviews*, **51** (2022) 4583-4762.
- (3) S.H. Park, D.T. To, N.V. Myung, *Applied Catalysis A: General*, **651** (2023) 119013.
- (4) D. Chanda, J. Hnát, M. Paidar, K. Bouzek, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39** (2014) 5713-5722.
- (5) J.T. Mefford, X. Rong, A.M. Abakumov, W.G. Hardin, S. Dai, A.M. Kolpak, K.P. Johnston, K.J. Stevenson, *Nature Communications*, **7** (2016) 11053.
- (6) Z. Zhang, C. Wang, X. Ma, F. Liu, H. Xiao, J. Zhang, Z. Lin, Z. Hao, *Small*, **17** (2021) 2103785.
- (7) 光島重徳, 藤田礁, *Electrochemistry*, **85** (2017) 28-33.
- (8) X. Liu, R. Guo, M. Guo, K. Ni, M. Huang, J. Meng, X. Xie, D. Zhao, L. Mai, C. Niu, *Advanced Materials*, **36** (2024) 2313931.
- (9) C. Rakousky, G.P. Keeley, K. Wippermann, M. Carmo, D. Stolten, *Electrochimica Acta*, **278** (2018) 324-331.
- (10) Y. Uchino, T. Kobayashi, S. Hasegawa, I. Nagashima, Y. Sunada, A. Manabe, Y. Nishiki, S. Mitsushima, *Electrocatalysis*, **9** (2018) 67-74.
- (11) H. Kojima, K. Nagasawa, N. Todoroki, Y. Ito, T. Matsui, R. Nakajima, *International Journal of Hydrogen Energy*, **48** (2023) 4572-4593.
- (12) A. Abdel Haleem, K. Nagasawa, Y. Kuroda, Y. Nishiki, A. Zaenal, S. Mitsushima, *Electrochemistry*, **89** (2021) 186-191.
- (13) N. Todoroki, K. Nagasawa, H. Enjoji, S. Mitsushima, *ACS applied materials & interfaces*, **15** (2023) 24399-24407.
- (14) L. Fang, Z. Jiang, H. Xu, L. Liu, Y. guan, X. Gu, Y. Wang, *Journal of Catalysis*, **357** (2018) 238-246.
- (15) C. Zhen, X. Zhang, W. Wei, W. Guo, A. Pant, X. Xu, J. Shen, L. Ma, D. Hou, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **51** (2018) 145308.