PEM 型水電解条件下で最適構造を自己選択する卑金属触媒の開発

伊　藤　良　一*

Development of Self-determination of Structures on Non-noble Metal Catalyst under PEM Electrolysis Conditions

Yoshikazu ITO*

To realize sustainable hydrogen economy, corrosion-resistant non-noble-metal catalysts are needed to replace noble-metal-based catalysts. The combination of passivation elements and catalytically active elements is crucial for simultaneously achieving high corrosion resistance and high catalytic activity. Herein, the self-selection/reconstruction characteristics of multi-element (nonary) alloys that could automatically redistribute suitable elements and rearrange surface structures under the target reaction conditions during the oxygen evolution reaction are investigated. The following synergetic effect (i.e., cocktail effect), among the elements Ti, Zr, Nb, and Mo, significantly contributes to passivation, whereas Cr, Co, Ni, Mn, and Fe enhance the catalytic activity. According to the practical water electrolysis experiments, the self-selected/reconstructed multi-element alloy demonstrates high performance under a similar condition with proton exchange membrane (PEM)-type water electrolysis without obvious degradation during stability tests. This verifies the resistance of the alloy to corrosion when used as an electrode under a practical PEM electrolysis condition.

１．緒言

カーボンニュートラルに向けて世界中で様々な取り組みが行われています．その中の取り組みの中の一つに，再生可能エネルギーを用いた水素製造があります．再生可能エネルギーと組み合わせた固体高分子型（PEM）水電解は，排気ガスフリー，アルカリ廃液フリー，高純度水素やエネルギー効率の観点から，小中規模発電所や水素ステーションなどに併設する形のオンサイト方式（水素ガス輸送を省く方式）に良いと期待されている次世代水電解技術です．しかし，PEM 水電解では，その腐食の影響から大量の貴金属電極の使用が必要とされています．特に，アノード電極はその強力な腐食環境から酸化イリジウム（IrO_2）しか電極の選択肢がないのが現状です．また，1 GW 相当の電力を水素で賄う場合，2 万円/ｇを超えるイリジウムが 700 kg 必要になりますが，イリジウムの世界年間産出量は 7 トンしかなく，2030 年以降に向けて PEM 水電解を本格普及させようとするとイリジウムの量的不足に陥ることが指摘されています．このような背景から，本研究では，PEM 水電解に適用可能かつ卑金属が本来持つ触媒能力を腐食させずに最大限発揮できる貴金属代替電極に必要な防食と触媒メカニズムの理解を目指し，腐食条件下で腐食しない卑金属電極の開発に向けた基礎研究を行いました．

２．研究結果と考察

本研究は，多元合金の研究開始にあたり，組成，元素種類，元素の組み合わせがほぼ無限に存在している状況下で，いかに少ない労力と予算で目的に合致した卑金属合金を見つけ出すことができないか，という観点で多元合金の選定方法を検討しました．まず，図 1 (a)のように，従来の一般的な合金探索アプローチについて再考察します．従来アプローチは，第一原理で元素候補を推定し，性能を評価しながら元素数の増加を図る方式です．つまり，水電解におけるボトムアップアプローチは，1 個ずつ元素を追加した後水電解性能を計測し，元素を追加するか交換するかなどの方法で合金性能向上を試みます．当然ながらうまくいかない元素の組み合わせが存在するため，試行錯誤が必要となり作製プロセスの最適化に膨大な労力と時間がかかります．これはつまり，積み木のように元素を積み上げげて，一歩一歩着実に合金性能の向

2023 年 2 月 27 日 受理
* 豊田理研スカラー
筑波大学数理物質系

上を目指すボトムアップ方式といえます．この従来アプローチは３元合金程度であれば非常に有効ですが，使用元素を卑金属に限定しているとはいえ，５元素を超える多元合金に対して探索方針なしで闇雲に探索しても有益な成果が得られない可能性が高くなります．そこで，本提案のアプローチは，図１（ｂ）のように，元素を入れられるだけ入れた多元合金を先に合成し，目的とする電気化学反応条件下であたかも合金が意思をもって最適構造を作り出す，いわゆる非平衡下での自己組織化を取り入れる方式です．つまり，本トップダウンアプローチは，水電解の実験条件を模した電解液に電極を含侵させ，不要な元素を自己選択して取り除いてもらうことで水電解条件における最適な元素が「勝手に生き残る」と考えます．そして生き残った者の中から，触媒として機能を発揮する組み合わせを採用します．このようにすれば，作製プロセスに係る最適化の労力を最小化でき，元素選択と特性評価に注力できるようになります．これはつまり，ジェンガのように，合成した多元合金から不要な元素を抜いて合金性能の向上を目指すトップダウン方式といえます．本研究では，新提唱のコンセプトが正しいかどうかも含めて，実験と理論を両輪として高性能触媒開発と詳細な検証を行いました．

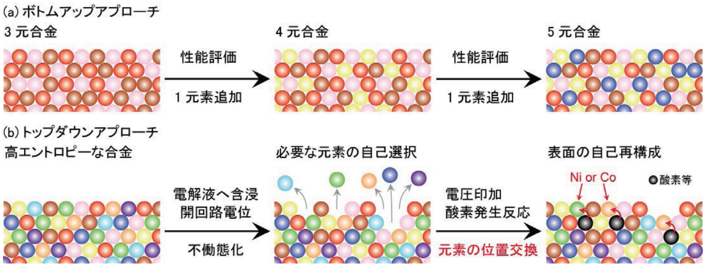

図１　ほぼ無限の元素の組み合わせが存在する高エントロピーな合金の探索方法．(a) 従来の合金探索法であるボトムアップアプローチ．(b) 本提案の合金探索法であるトップダウンアプローチ．

高純度卑金属インゴットを母材としてアーク溶解を行い，ボタンインゴット型の４元合金（Nb，Zr，Mo，Ti），５元合金（Cr，Mn，Fe，Co，Ni）と９元合金（Ti，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Zr，Nb，Mo）をそれぞれ作製し，機械的にスライスしました．これらのインゴットがほぼ等モルで金属状態が保持されていることを確認しました．これらの合金を電極とし，PEM 水電解セル環境を再現している 0.5 M の硫酸水溶液中で電極性能の検証を行いました．図２の電極加速劣化試験を行った結果（1000 サイクル後が破線），４元合金は腐食しない代わりに触媒性能もなく，５元合金は触媒能力が高い代わりに腐食耐性がないことがわかりました．これは，４元合金の成分が不働態膜，５元合金の成分が触媒の役割を担っている実験的証拠といえます．次に，４元合金の成分と５元合金の成分を合わせた９元合金電極に対して加速劣化試験したところ，５元合金より性能は悪いですが腐食せず触媒能力を発揮していることがわかりました．

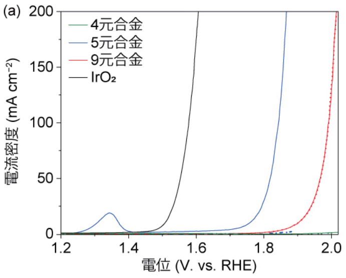

図２　高エントロピーな合金電極を用いた３極式電気化学測定の結果．

本研究が提案しているトップダウンアプローチの有用性については，実際に従来のボトムアップアプローチに従って，５元合金(Cr，Mn，Fe，Co，Ni)，６元合金(Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Mo)，７元合金(Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Nb，Mo)と８元合金(Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Zr，Nb，Mo)を作製し，電極性能評価を行うことで確認しました．その結果，１元素ずつ加えていくことで確かに性能を改善させることが可能であることがわかり，最終的に９元合金に辿り着けました．しかし，構造解析や電気化学評価などに係るコストや労力は５倍以上となり，９元合金を先に作製しその特性を理解するトップダウンアプローチのほうが１元素ずつ追加するボトムアップアプローチより手間とコストの面で優れているといえます．このようなトップダウンアプローチは，腐食しない卑金属電極の探索の高速化と性能向上に大きく役立つと期待されます．

３．今後の展開

本研究成果は再生可能エネルギー電力を用いた水素製造技術の大きな障害の一つであるイリジウムの量的不足の解決を目指しています．本研究の高エントロピーな合金は，工業的にアプローチしやすいアーク溶解法とボールミル法を用いていることから，量産化が直ちに可能な材料であり，コストは2-4万円/kg程度と試算されています．現状，1グラムあたり1.5～2.5万円のイリジウムに係るコストを考えると，最高性能ではないですが費用対効果に優れた代替電極になれる可能性が見えてきています．今後も，参画希望企業を募りながら実用化に向けた研究を展開していく予定です．

REFERENCE

1) A. Aimi, H. Tajuddin, M. Wakisaka, T. Ohto, Y. Yu, H. Fukushima, H. Tanimoto, X. Li, Y. Misu, S. Jeong, J. Fujita, H. Tada, T. Fujita, M. Takeguchi, K. Takano, K. Matsuoka, Y. Sato and Y. Ito, *Adv. Mater.*, 2022, *in press.* doi.org/10.1002/adma.202207466