

黒田義之（横浜国大院工・横浜国大 IAS）

CO₂ 排出抑制のため電力への再生可能エネルギーの大量導入が急務である。再生可能エネルギーの地域的、時間的偏在性解消のため、再生可能エネルギーを用いた水電解により得られるグリーン水素がエネルギーキャリアとして期待されている。水電解の中でも、アルカリ水電解は電極に貴金属を必要とせず、大規模水素製造に重要な技術である。しかし、バイポーラ型アルカリ水電解には、電解停止時に生ずる逆電流による電極劣化という課題がある。アルカリ水電解の性能は特に酸素極の性能に依存するところが大きいため、我々は酸素極の耐久性に注目して研究を行ってきた。

バイポーラ型アルカリ水電解の運転時、アノード、カソードではそれぞれ酸素発生反応（OER）、水素発生反応以外にも電極自体の酸化還元が進行する。電解停止時には電解液配管を通じて両極が短絡し、放電に伴う電位変動が生じる。これが触媒の構造変化、溶出、剥離、基材の腐食等を進行させ、電極性能の劣化を引き起こす。この様な劣化に対しては、酸化還元に対して安定な酸化物層によるコーティングが有効である。Ni 基材を Li_xNi_{2-x}O₂ で被覆した Li_xNi_{2-x}O₂/Ni は、0.5~1.8 V vs. RHE という広い電位範囲における電位変動の繰り返しに対して高い耐久性を示した。¹⁾

しかし、触媒層の耐久性の向上と、触媒活性の向上は必ずしも両立しない。そこで、電解液中に分散した触媒を用いて電極を修復する自己修復触媒系酸素極を開発した（図 1a）。電極修復には電解液中に分散する触媒が必要である。水酸化コバルトは OER に高活性であり、これに三脚型配位子（H₂N-C(CH₂OH)₃）を表面修飾することで、高分散なハイブリッド水酸化コバルトナノシート（Co-ns）を合成した。Co-ns を含む電解液を用いると、800 mA/cm² での電解に伴い Co-ns が電極上に堆積し、活性な触媒層を形成することができた。この電極を用いて電解槽の起動・停止を模した耐久試験を行ったところ、定期的に電解を行い、触媒層を修復しながら用いることで性能低下をほぼ抑制することができた（図 1b）。²⁾ また、三脚型配位子を用いて合成した β-FeOOH を同様に触媒として用いたところ、僅かな堆積量でも高い OER 活性を維持することがわかった。³⁾ β-FeOOH は Ni 基材の酸化により生成した NiOOH と複合化し、高活性な触媒種を形成したと考えられる。

以上の様に、再生可能エネルギーに由来する電位変動を意図した材料設計、触媒自体の利用法の検討により、電位変動下での酸素極の耐久性、活性を向上させることができた。本研究の一部は川崎重工業株式会社、デノラ・ペルメレック株式会社との共同研究、及び科研費（20H02821）の支援により実施した。耐久試験法は NEDO 事業（JPNP14021）の成果を利用した。ここに謝意を示す。

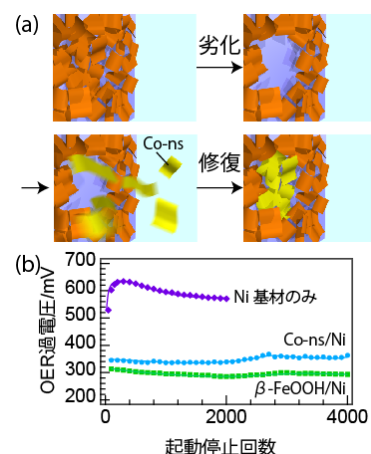


図 1. (a) 自己修復触媒の模式図、(b) 起動停止試験の結果。

1) S. Fujita, S. Mitsushima *et al.*, *Electrocatalysis* **2017**, *9*, 162.

2) Y. Kuroda, T. Nishimoto, S. Mitsushima, *Electrochim. Acta* **2019**, *323*, 134812.

3) Y. Kuroda, S. Mitsushima *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, in press.

PROFILE

黒田義之（横浜国立大学工学研究院機能の創生部門 准教授・先端科学高等研究院 准教授）

2011年3月早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻を修了（博士（工学））、2011年3月より東京大学工学系研究科応用化学専攻・特任研究員、2014年3月より早稲田大学高等研究所・助教、2017年3月より現職。専門：無機材料化学、電気化学、水素エネルギー。受賞歴：第69回日本セラミックス協会進歩賞、平成30年度日本粘土学会奨励賞。