2023 年 7 月 11 日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学
高知県公立大学法人高知工科大学
国立大学法人東京農工大学

典型元素を利用した高活性アルカリ水電解触媒を開発

カーボンニュートラル社会の実現と持続には、水素関連技術の開発が欠かせません。水素は水の電気分解で得られますが、現在用いられている触媒には希少で高価な貴金属が使われています。我々は、埋蔵資源量が豊富で安価なホウ素と硫黄を使った新しい高活性水電解触媒を開発しました。

温室効果ガスの排出量と吸収量が均衡したカーボンニュートラル社会の実現のためには、化石燃料の利用率の低減だけでなく、太陽光発電や風力発電などで生成した再生可能エネルギーを効率よく利用しなければなりません。また、再生可能エネルギーを利用して水を電気分解（水電解）して得られる水素（グリーン水素）の活用も、環境負荷を低減する上で重要です。水電解を効率よく行うために、酸素発生反応を促進する電極触媒が用いられます。現在は、ルテニウムやイリジウムのような希少で高価な貴金属が電極触媒に使用されていますが、我々の社会を持続的に発展させていくためには、より埋蔵資源量が豊富で安価な元素を利用した、新しい電極触媒材料の開発が不可欠です。

これまでに本研究グループは、このような新しい電極触媒材料となる可能性のある物質として、埋蔵資源量が豊富なホウ素と硫黄が１：１の組成比で構成される菱面体硫化ホウ素（r-BS）の合成を報告してきました。本研究では、r-BS をシート状の炭素であるグラフェンナノプレート（GNP）と複合化した、r-BS+G の合成に成功しました。この r-BS+G をアルカリ水溶液中での水電解の電極触媒材料として用いたところ、酸素発生反応に対して高い触媒活性が得られました。r-BS+G の触媒活性をさらに向上させることで、実用的なグリーン水素製造装置への応用が期待されます。

研究代表者
筑波大学数理物質系
近藤 剛弘　教授
高知工科大学
藤田 武志　教授
東京農工大学
山本 明保　准教授

研究の背景

温室効果ガスの排出量と吸収量が均衡したカーボンニュートラル社会の実現のためには、化石燃料の利用率の低減だけでなく、太陽光発電や風力発電などで生成した再生可能エネルギーを効率よく利用しなければなりません。さらに、再生可能エネルギーを利用して水を電気分解（水電解）することで得られる水素（グリーン水素）の活用も重要です。一般的に、水電解の反応速度は、反応に多くの電荷移動を要する酸素発生反応（OER）で決まります。そのため、水電解を効率よく行うためには OER を促進する電極触媒が必要です。現在、これにはルテニウムやイリジウムといった希少で高価な貴金属が使われています。しかし、安定したグリーン水素の利用と普及のためには、埋蔵資源量が豊富で安価に入手可能な元素を利用した、新しい触媒の開発が必要です。本研究グループはこれまでに、このような新しい触媒になる可能性のある物質として、埋蔵資源量が豊富な元素であるホウ素と硫黄が 1：1 の組成比で構成された 2 次元層状物質である菱面体硫化ホウ素（r-BS）の合成を報告してきました（J. Mate. Chem. A, 2021）。

研究内容と成果

本研究では、r-BS をシート状の炭素であるグラフェンナノプレート（GNP）と複合化した r-BS+G を合成し、これが、市販の OER 触媒の中で最高活性を示す触媒の一つである二酸化ルテニウム（RuO_2）よりも、高活性であることを見いだしました。

r-BS+G の合成方法を図 1(a)に示します。エタノール中で r-BS と GNP を質量数比 2（r-BS：GNP＝1：2）の割合で混合し、超音波を 1 時間照射して十分に攪拌したのちに乾燥すると、r-BS+G が得られます。r-BS+G に対する透過電子顕微鏡（図 1(b)）とエネルギー分散型 X 線分光による元素マップ像（図 1(c)）から、r-BS が GNP に担持されていることが分かりました。この複合体試料をナフィオン[注 1)] バインダーと混ぜてグラッシーカーボン（ガラス状炭素）電極上に塗布・乾燥することで電極触媒を作成し、リニアスイープボルタンメトリー（LSV）[注 2)] により、その性能を評価しました（図 1(d)）。1 mol/L に調整した水酸化カリウム水溶液中での OER 触媒活性を測定したところ、r-BS+G は、他の試料（r-BS、GNP および RuO_2 の単体）に比べて低い電位で電流密度が増加し始めていました。また、回転リングディスク電極[注 3)] を用いた分析を行い、電流密度の起源が OER であることを確認しました。従って、今回比較検討した中で、r-BS+G が最も触媒活性が高いと言えます。さらに、1.20-1.53V の電位の間を 500 回繰り返し LSV スキャンした後でも電流密度の電位依存性に変化がないことから、r-BS+G が繰り返し利用可能な触媒であることが確かめられました（図 1(e)）。さらに、スキャン前後の試料に対する X 線回折、ラマン散乱、X 線光電子分光や走査電子顕微鏡の観察結果から、電極触媒の酸化などが起きていないことも分かりました。以上から、r-BS＋G は、市販の RuO_2 以上の OER 触媒活性を有する新たなアルカリ水電解用の電極触媒として有望であると考えられます。

今後の展開

本研究で行った第一原理計算[注 4)] による解析から、r-BS の構造欠陥部位で触媒活性が発現していることが示唆されています。今後さらに、触媒活性部位と反応メカニズムを実験的に明らかにし、より高い活性機能を有した電極触媒材料の設計に反映させていきます。これにより、実用的なグリーン水素製造装置の開発と応用に貢献することが期待されます。

参考図

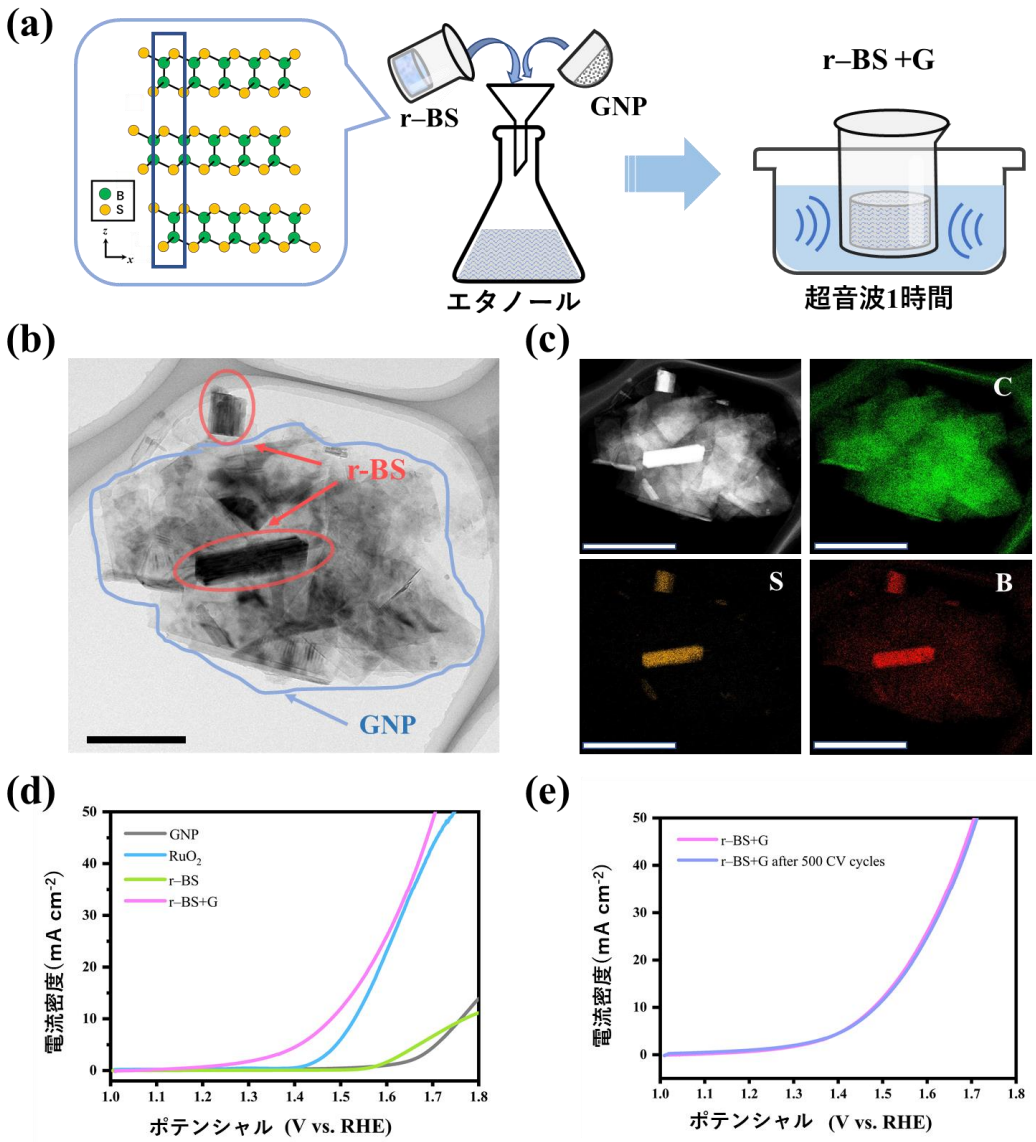

図１　本実験の概要

(a) r-BS+G 試料の調製方法。r-BS+G の(b)透過電子顕微鏡図と、(c)エネルギー分散型 X 線分光による元素マップ像。(d)リニアスイープボルタンメトリー（LSV）による電流密度の電位依存性。(e)グラッシーカーボン電極において、1.2-1.53V のスキャンを 500 回行う前後での r-BS+G 試料に対する電流密度の電位依存性。

用語解説

注１）　ナフィオン

DuPont 社が開発したパーフルオロスルホン酸ポリマーの一つ。テトラフルオロエチレンとパーフルオロフッ化スルホニルビニルエーテルからなる共重合体。イオン伝導性を持つバインダー（接着剤）としてさまざまな電気化学的用途に使用される。

注２）　リニアスイープボルタンメトリー（LSV）

印加する電位を一定の速度で変化させることで、電極触媒の性能を評価するための分析法。

注３）　回転リングディスク電極

内側にディスク状の電極を、その外側に同心となるリング状の電極をそれぞれ配置した実験装置。デ

ィスク電極で流れる電流が OER に由来している場合、リング電極でディスク由来の酸素分子が還元されてリングに電流が流れる。リングとディスクが一体となって回転することで、定常状態のディスク電流中の OER に由来する成分を分析する実験手法。

注４） 第一原理計算

物質を構成する元素の原子番号と結晶を構成する原子座標の情報をもとに、量子力学に基づく方程式を数値的に解くことで、物質の電子構造を予測する理論手法。

掲載論文

【題　名】 Boron monosulfide as an electrocatalyst for the oxygen evolution reaction.
（酸素生成反応の電極触媒としての硫化ホウ素）

【著者名】 Linghui Li（筑波大）, Satoshi Hagiwara（筑波大）, Cheng Jiang（アーヘン工科大学）, Haruki Kusaka（筑波大）, Norinobu, Watanabe（筑波大）, Takeshi Fujita（高知工科大）, Fumiaki Kuroda（筑波大）, Akiyasu Yamamoto（東京農工大）, Masashi, Miyakawa（NIMS）, Takashi Taniguchi（NIMS）, Hideo Hosono（NIMS，東工大）, Minoru Otani（筑波大）, Takahiro Kondo（筑波大，東北大）

【掲載誌】 *Chemical Engineering Journal*

【掲載日】 2023 年 7 月 8 日

【DOI】 10.1016/j.cej.2023.144489

問合わせ先

【研究に関すること】

近藤　剛弘（こんどう　たかひろ）

筑波大学 数理物質系　教授

TEL: 029-853-5934

Email: takahiro@ims.tsukuba.ac.jp

URL: https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kondo_lab/

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

高知工科大学広報課

TEL: 0887-53-1080

E-mail: kouhou@ml.kochi-tech.ac.jp

東京農工大学総務部総務課広報室

TEL: 042-367-5930

E-mail: koho2@cc.tuat.ac.jp