

ハイブリッド水酸化物による水電解用自己修復電極触媒

(横浜国立大学¹⁾) ○黒田義之¹

Self-Repairing Electrocatalyst Consisting of Hybrid Metal Hydroxides for Alkaline Water Electrolysis (¹*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*)

○Yoshiyuki Kuroda¹

Production of H₂ from renewable energy is highly demanded to solve global warming. Alkaline water electrolysis is promising because of its low cost and scalability; however, degradation of electrocatalysts due to suspension of an electrolyzer is problematic. In this study, self-repairing electrocatalyst by the electrodeposition of hybrid cobalt hydroxide nanosheets (Co-ns) with the 2-D morphology is demonstrated. Deposition of Co-ns on a Ni substrate by electrolysis is applicable for in-situ repair of degraded catalyst film. The accelerated durability test of a Ni electrode coated with Co-ns exhibited quite high durability with the help of short electrolysis to repair electrode. Consequently, the self-repairing catalyst is useful to improve lifetime of alkaline water electrolysis powered by renewable energy.

Keywords : alkaline water electrolysis, oxygen evolution reaction, metal hydroxides, hybrid materials

地球温暖化問題の解決に向け、再生可能エネルギーの普及が急務である。再生可能エネルギーを有効利用するため、水電解による水素製造が注目されている。アルカリ水電解は低コストで大規模製造に適した方法だが、停止時に逆電流が発生し、電極が劣化してしまう。逆電流は電解により充電された電極が、停止時に放電する現象であり、電極触媒や Ni 基材のレドックスが繰り返すことで触媒の剥離、溶出、変質等が進行する。電極基材を導電性酸化物で被覆することで劣化を抑制することができるが、安定な酸化物は触媒活性が低い傾向にあり、活性と耐久性の両立に課題がある。

アルカリ水電解用アノードは主に Ni や Fe からなる金属がアノード酸化して生じた金属水酸化物が酸素発生反応 (OER) 触媒となる。これらは二次元の層状化合物であり、剥離し、電解液に分散させれば、外部から電極表面に輸送可能な電極触媒としての利用が期待できる。すなわち、逆電流により劣化した電極を、電解液に分散させた触媒を用いて修復する自己修復的システムが構築できる。特に二次元構造体は電解液に分散する様々な微粒子の中でも、特に基材の保護に適した構造と考えられる。

本研究では、有機修飾により表面積、分散性を高めたハイブリッド水酸化コバルトナノシート (Co-ns) を用いた、自己修復電極触媒システムについて紹介する。¹⁾ 遷移金属水酸化物を高濃度のアルカリ電解液に分散させることは難しいが、水酸化物層を三脚型配位子により選択的に修飾することで、剥離能、分散能を向上させた。これを用い、アルカリ水電解の起動停止を模した加速劣化試験により、耐久性を評価した。

Co-ns は CoCl₂·6H₂O の水溶液と tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris-NH₂, 図 1(a)) との反応により容易に合成することができる。²⁾ Tris-NH₂ は 3 つのアルコール部位 (CH₂OH) を有し、これが水酸化コバルトのブルーサイト層表面の水酸基と三重の強

固なアルコキシドを結合する。Tris-NH₂は水酸化物を生ずるための塩基兼修飾剤として働き、層の両面が修飾されたハイブリッド構造（図 1(b)）を one-pot で形成する。

次に、1 M KOH 中で Co-ns を触媒とした OER 試験および耐久試験を行った。試験は作用極に金属 Ni を用いたハーフセルで行い、電解液に約 40 ppm の Co-ns を分散させた。参照極には可逆水素電極（RHE）を用いた。このセルで 800 mA cm⁻² の定電流電解を行うと、作用極上に Co-ns が体積し、活性な触媒層を形成した。電気化学的に触媒層を形成できるということは、電極劣化時に電解液から触媒成分を補充し、再形成できることを意味している。また興味深いことに、通常の多孔体であれば、電流密度の増大により内部の活性点は利用不可能となるが、Co-ns からなる多孔質触媒層では層内部まで活性点として機能していることがわかった。

アルカリ水電解の起動停止を模した加速劣化試験は、高速 CV により行った。CV の上限電位は電解状態を模した 1.8 V vs. RHE とし、下限電位は逆電流による放電後を模した 0.5 V vs. RHE とした。これを 500 mV s⁻¹ で繰り返し、2000 サイクル毎に OER 活性を測定した。また、触媒の修復のため、2000 サイクル毎に 800 mA cm⁻² で電解を 30 min 行った。Fig. x に示す様に、触媒を被覆していない Ni 電極では、10000 サイクルまでに大幅な過電圧の増加が認められたが、Co-ns を被覆した電極では過電圧の増加が約 9 mV と軽微であった（図 1(c)）。さらに、修復プロセスを加えた加速劣化試験では、過電圧の増加は認められず、半永久的な活性を示すことがわかった。また、より高活性な OER 触媒として知られる NiFe LDH など、遷移金属を複合したハイブリッド水酸化物触媒では、さらに高い活性を維持することができた。

以上より、二次元ナノシート構造を有するハイブリッド水酸化コバルトナノシートにより、再生可能エネルギーを用いたアルカリ水電解において高耐久性を実現できる可能性が示された。

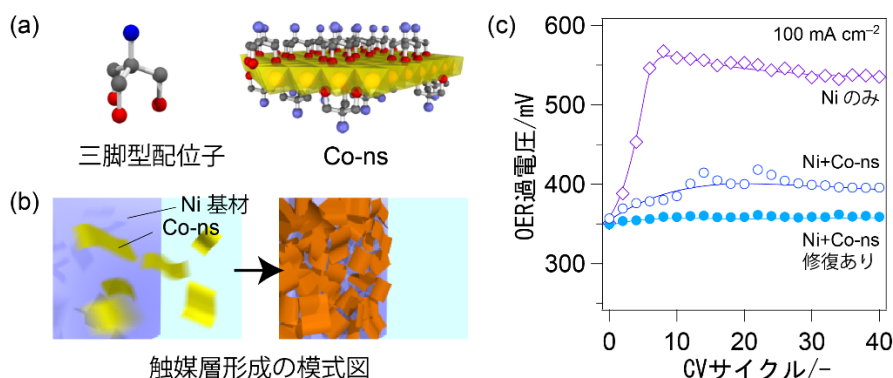


図 1. (a) 三脚型配位子、Co-ns の構造モデル、(b) 触媒層形成プロセスの模式図、(c) 耐久試験における OER 過電圧と CV サイクル数の関係。

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

2) Y. Kuroda, T. Koichi, K. Muramatsu, K. Yamaguchi, N. Mizuno, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 5023.