

### 海水から水素を製造する高耐久性卑金属合金電極の開発

水素製造のために有力な水電解法は、淡水を大量に消費するため、使用できる場所の条件が制限されます。本研究では、淡水を用いず、海水から直接水素製造を可能にするための、貴金属を使用しない高耐久性を持つ電極開発を行いました。

クリーンな水素製造法として、再生可能エネルギーを用いた水電解法が期待されています。しかし、この方法は大量に淡水を消費するため、豊富な水資源がある場所でしか使用できない懸念があることから、無尽蔵に存在する海水を直接使用できる水電解技術の開発が求められます。

海水を電解するときのアノード（陽極）反応は、酸素発生を起こすだけでなく、塩化物イオン由来の塩素ガスや次亜塩素酸なども同時に発生させます。このため、アノード用電極には塩素系の影響を受けにくい貴金属電極（酸化白金、酸化ルテニウム、酸化イリジウム）が多用されています。淡水を用いない海水電解技術の普及には、高価な貴金属電極の使用は望ましくありませんが、塩化物イオンと高い反応性を持ち、塩素や次亜塩素酸に弱い卑金属は、アノードとして耐久性がないという問題があります。

本研究では、9つの卑金属元素から構成された合金電極を開発し、水電解装置運転中の劣化の原因とされる電源のON/OFFに相当する加速劣化試験を行いました。その結果、太陽光発電を利用した場合、10年間以上アノード電解性能を維持できることが示唆されました。

本アノードの電解には、酸化イリジウムアノードよりも高電圧が必要ですが、淡水を使用しない直接海水電解は、「水電解には淡水が必要」という地理的制約を取り払い、再生可能エネルギーが豊富な場所、例えば海に面している砂漠地帯などでの水素製造促進に貢献すると期待されます。

## 研究代表者

筑波大学数理物質系

伊藤 良一 准教授

谷本 久典 准教授

名古屋大学大学院工学研究科

大戸 達彦 准教授

高知工科大学理工学群

藤田 武志 教授

## 研究の背景

カーボンニュートラル社会の構築に向けて、再生可能な水素は重要な役割を担っています。再生可能な水素は、淡水から精製した純水と再生可能エネルギーを用いた水電解法によって製造されます。しかし、地球上で利用できる淡水には限りがあり、地球規模での水不足問題と相反します。また、太陽光や風力などの再生可能エネルギーは、海に面した地域ではより豊富に得られます。そのため、このような地域で、再生可能エネルギーを用いて無尽蔵に存在する海水を直接水電解する方法が注目されています。

海水電解の歴史は古く、食塩電解が有名ですが、これらの電解には DSA<sup>®</sup><sup>注1</sup> と呼ばれる貴金属（酸化白金、酸化ルテニウム、酸化イリジウム）電極がアノード（陽極）として使用されています。しかしながら、さまざまな規模、かつ点在した場所で水素製造を行う場合、貴金属電極の使用は高コスト化につながります。一方、DSA<sup>®</sup>以外の電極、特にコストの安い卑金属電極は、塩化物イオンと電気化学反応を起こし、電極自身が塩化されつつ塩素ガスや次亜塩素酸を発生させるため、寿命が非常に短いという問題があります。そこで本研究は、塩化物イオンや次亜塩素酸環境下でも高い耐久性を持つ、DSA<sup>®</sup>代替電極開発を目指しました。

## 研究内容と成果

本研究では、9つの卑金属元素（Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Nb、Mo）から成る高エントロピー合金<sup>注2</sup>をアノードとして採用し、産業で多用される一般的なアーク溶解法を用いて9種類の高純度の金属インゴットを融解させて合金を作製しました。作製した合金インゴットは、透過型電子顕微鏡などを用いて9つの元素が均一に混ざり合っているのを確認しました（図1）。その後、合金インゴットを板状に加工し、各種電気化学性能評価を行いました。電解液には、海水を模擬した0.5 M 塩化ナトリウム水溶液と実際の海水（茨城県大洗町で採取、フィルターなし、化学処理なし）を用いました。水電解中で劣化の原因とされる電源のON/OFFに相当する加速劣化試験を行ったところ、両者ともに6000回のON/OFFサイクルで、食塩水中では97%性能保持、実際の海水では92%性能保持し（図2）、太陽光発電利用時に換算した10年間以上（1日1回ON/OFF、1年で365回ON/OFF）の電源のON/OFF実験では、アノード電解性能の劣化をほぼ起こさないことが示されました。また、印加電位を一定とした定電位試験では、100時間以上アノード電解性能を維持することが分かりました。耐久性に優れる一方で、酸化イリジウム電極とアノード性能を比較すると、この9元合金電極は過電圧<sup>注3</sup>が0.58V高く、実用的化に向けて改善の余地があることも明らかとなりました。

卑金属でありながらこれほどの高耐久性を発揮するメカニズムを、原子レベルで理解することは、今後の貴金属代替卑金属電極設計の指針に役立ちます。そこで、機械学習分子動力学法<sup>注4</sup>と第一原理計算を組み合わせた反応シミュレーションを行いました。アノード反応では、電極表面は酸化されていることから、図3(a)のような9元合金モデルの表面を酸化させ、酸化前後の9元合金モデルへの塩化物イオン

の吸着エネルギーを比較したところ、表面酸化した場合の塩化物イオンの吸着力の強さは表面酸化していない場合と比べて半分以下となり、表面の酸化膜が塩化物イオンの吸着力を弱めていることが分かりました。また、酸素発生が起こる触媒活性サイトである Ni や Co に塩化物イオンを吸着するように配置してシミュレーションしたところ、図 3 (b) のように、一部は触媒活性サイト Ni や Co ではなく、触媒活性サイトに隣接した Cr や O へ化学結合を移動させることが明らかとなりました。これは、塩化物イオンが Ni や Co の触媒活性サイトと結合するよりも、その隣の Cr や O と結合した方がエネルギー的に安定化するためです。これらのシミュレーション結果から、図 3 (c) に示したメカニズムが示唆されました。つまり、犠牲元素<sup>注5)</sup> (例えば Cr) が多く表面に存在し、表面酸化されている状況を作り出せば、塩化物イオンはそちらとの結合を優先し、その結果、触媒活性サイトが守られ、その触媒性能を十分に発揮できるようになると考えられます。

本卑金属電極の電解性能は貴金属電極には劣りますが、耐久性のある卑金属電極設計に非常に有用であり、この知見を基に、貴金属電極が多用されている海水電解用アノードが、卑金属で代用されることが期待されます。

### 今後の展開

本研究では、高エントロピー合金を用いた直接海水電解用高耐久性アノードの開発とその触媒メカニズムの解明を行いました。塩化物イオン環境下でも高耐久な卑金属の設計指針を明らかにしたことで、海に面した砂漠地帯など、再生可能エネルギーが豊富に得られるにもかかわらず、淡水がないために水電解に向かなかつた地域でも、安価な卑金属電極を用いて海水から水素製造ができるようになることが期待されます。また、洋上風力発電 (例えば、茨城県にある日本初の本格的洋上風力発電所ウィンド・パワーかみす第 1 洋上風力発電所など) と水電解を組み合わせることができれば、県単位での水素の地産地消の実現も期待されます。

### 参考図

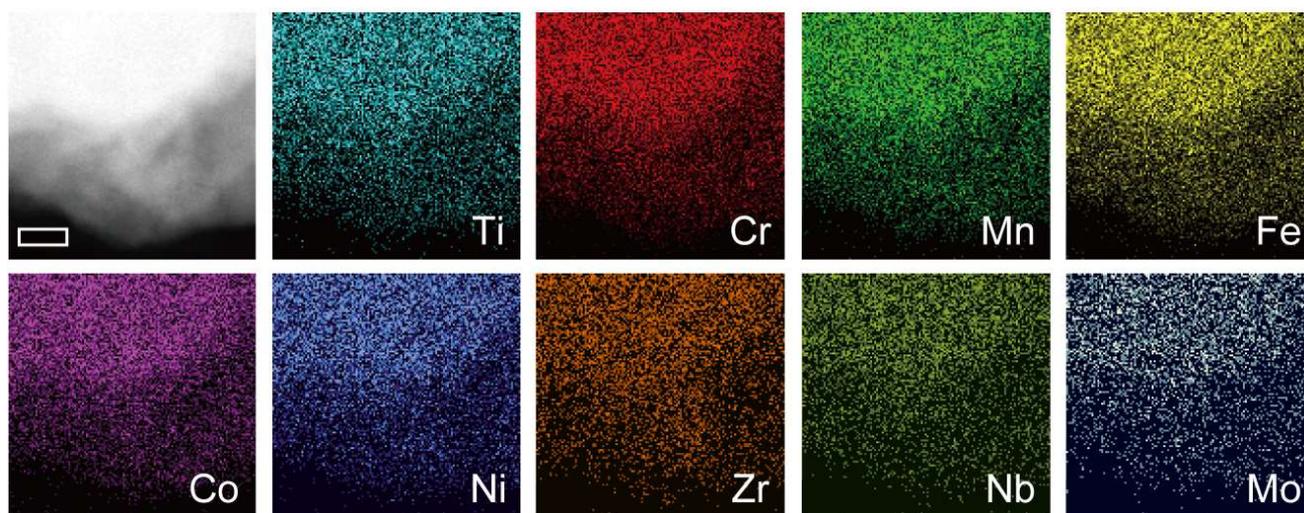


図1 9元合金の透過型電子顕微鏡像とその場元素マッピング。  
9つの元素が原子レベルで混じりあっている様子。スケールバーは50 nm。

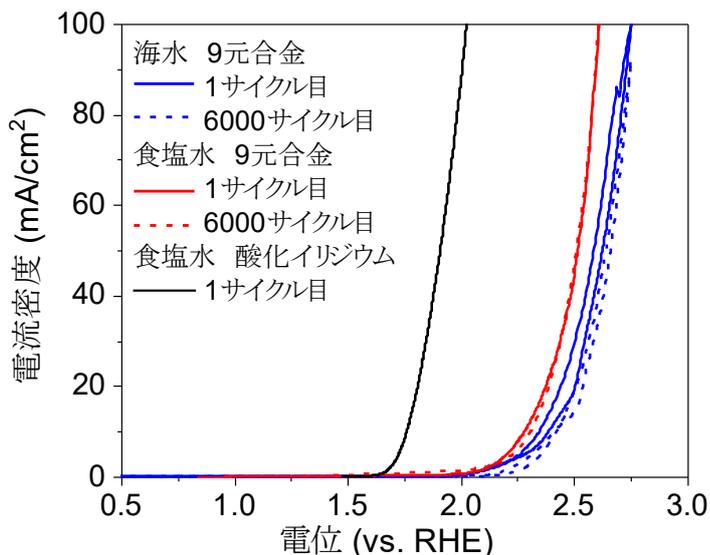


図2 水電解装置における電源の ON/OFF を模擬した電流電位における加速劣化試験。

黒が 0.5 M の NaCl 水溶液（食塩水）中で試験した酸化イリジウム ( $\text{IrO}_2$ ) 基準電極、赤が 0.5 M の NaCl 水溶液（食塩水）中で試験した 9 元合金電極、青が前処理なしの海水中で試験した 9 元合金電極。破線が 6000 サイクル後のデータ。

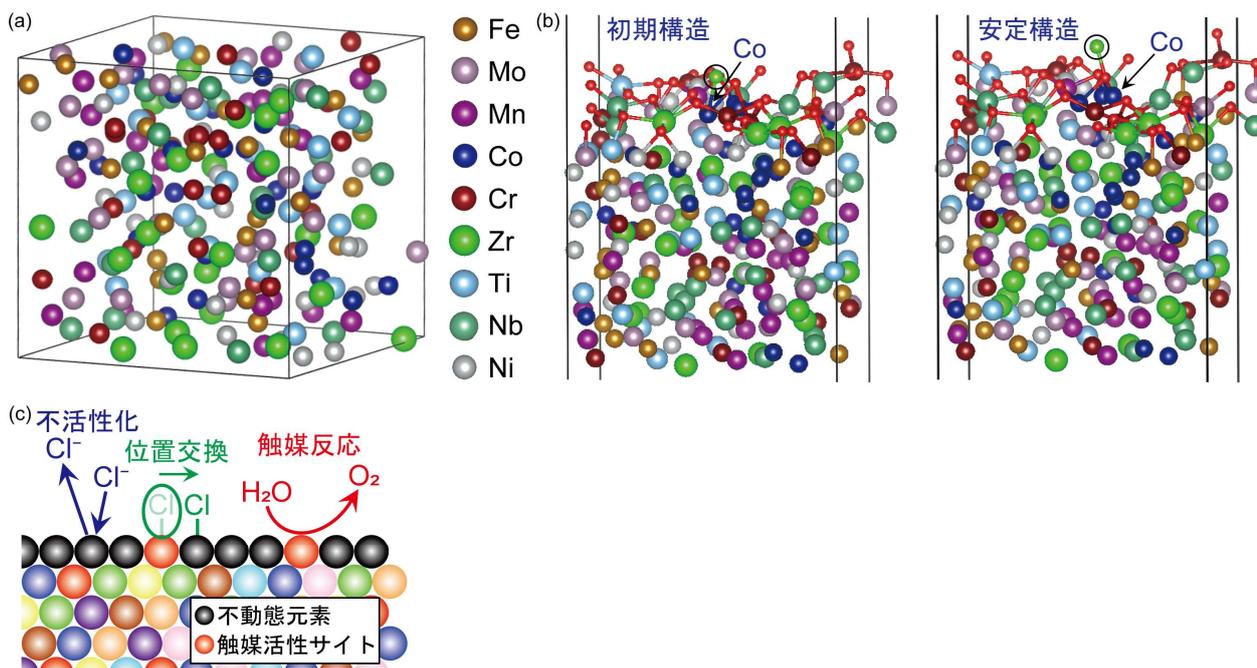


図3 9元合金構造モデルと反応シミュレーション結果。

(a) 216 個の原子から構成される 9 元合金構造モデル。

(b) 表面酸化された 9 元合金構造モデル上の触媒活性サイト Co へ塩素を吸着させた初期構造モデルと、構造最適化により塩素の化学結合が O 上へ移動し、安定構造となったの 9 元合金構造モデル。塩素が Ni 上から Cr 上へ移動することも同様に確認した。

(c) 本研究で明らかとなった海水中でのアノード反応モデル。塩化物イオンは酸化された表面への吸着が阻害され、触媒活性サイトへ吸着した場合でも隣接する犠牲元素へ結合を移すことがある。犠牲元素によって守られた触媒活性サイトは触媒反応を起こす。

## 用語解説

### 注1) DSA® (Dimensionally Stable Anode)

白金族金属酸化物型電極。ソーダ電解工業で最も使用される工業電解用金属電極である。

### 注2) 高エントロピー合金

5つ以上の多元素、かつ、ほぼ等原子量から構成される固溶体合金。機械強度と触媒能力が劇的に向上し、強固な結合を持つことから、化学反応に対する安定性に優れることが報告されている。

### 注3) 過電圧

電気化学反応において、電気化学反応を引き起こすために必要とされる理論的な電位と、実際に実験において電気化学反応が進行するときに必要な電極の電位との差。過電圧は低ければ低いほどエネルギー利用効率が良いとされる。

### 注4) 機械学習分子動力学法

物理定数以外のパラメータを必要としない第一原理計算をあらかじめ行い、その結果を再現するような原子間相互作用を機械学習によって求め、それを用いて高速・大規模な分子動力学シミュレーションを行う手法。

### 注5) 犠牲元素

本来塩化を受けるべき元素の代わりに塩化される元素。これを添加することで、塩化してほしくない元素の塩化を防ぐ。

## 研究資金

本研究は、JST さきがけ (JPMJPR2115)、池谷科学技術振興財団、内藤泰春科学技術振興財団、科研費による研究プロジェクト (JP21H02037, JP21H00153, JP21H00140)、JACI 公益社団法人新化学技術推進協会・新化学技術研究奨励賞ステップアップ賞、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム材料研究機構微細構造解析プラットフォーム (Grant Number: JPMXP09A20NM0013)、東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター共同研究 (Proposal No. 202211-CRKEQ-0002)、HPCI 利用研究課題 (hp210096) の一環として実施されました。

## 掲載論文

【題名】 Durable high-entropy non-noble metal anodes for neutral seawater electrolysis  
(海水中で耐久性のある高エントロピー卑金属アノード)

【著者名】 Fumiya Shiokawa, Aimi Asilah Haji Tajuddin, Tatsuhiko Ohto, Yue Yu, Takeshi Fujita, Hisanori Tanimoto, Zeyu Xi, Samuel Jeong, Yoshikazu Ito

【掲載誌】 *Chemical Engineering Journal*

【掲載日】 2023年12月9日

【DOI】 10.1016/j.cej.2023.147862

【URL】 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894723065944>