

## 研究成果報告書

研究テーマ (和文)	卑金属をアノードとカソードに用いた酸性条件下での水電解による水素製造法の開発		
研究テーマ (英文)	Development of acid-stable non-noble metal anode and cathode for polymer electrolyte membrane electrolysis		
研究期間	2019年 ~ 2021年		研究機関名 筑波大学 数理物質系
研究代表者	氏名	(漢字)	伊藤 良一
		(カタカナ)	イトウ ヨシカズ
		(英文)	Yoshikazu Ito
	所属機関・職名	筑波大学 数理物質系・准教授	
共同研究者 (1名をこえる場合は、別紙追加用紙へ)	氏名	(漢字)	大戸達彦
		(カタカナ)	オオトタツヒコ
		(英文)	Tatsuhiko Ohto
	所属機関・職名	大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻・助教	

概要 (600字~800字程度にまとめてください。)

水の電気分解に用いられる白金電極は、コストや希少性の点から代替品の開発が急務となっています。代替品となり得る卑金属は、低コストかつ埋蔵量が豊富で、潜在的な触媒性能にも優れていますが、酸性条件下での腐食が避けられず、防食と触媒作用という背反する化学現象の両立は、原理的に不可能と考えられてきました。しかし近年、グラフェンで表面を被膜した卑金属触媒が、腐食の原因となるプロトンがグラフェン膜を透過する現象によって、腐食を抑えつつ水素発生触媒として有効に働くことが分かってきました。これまで、卑金属表面を被膜したグラフェンは、プロトンと卑金属の接触を遮断して腐食から保護する一方で、それ自体の触媒機能は失活すると考えられていました。本研究助成において従来のメカニズムを詳細に検討したところ、炭素3~5個分の厚さのグラフェン膜が、大量のプロトンから卑金属を保護しつつ、適量のプロトンを透過させ、卑金属表面で触媒反応を起こしているメカニズムが存在することを世界で初めて明らかにしました。また、このプロトン透過現象を利用した、水の電気分解用水素発生卑金属電極を固体高分子 (PEM) 型水電解セルのカソードとして採用し、フルセルを用いた実証実験を行いました。その実験結果によると、市販の白金炭素カソードに比べて、水電解性能的には20%程度劣りますが、白金価格の1/150のコストで作製でき、1万回の起動停止 (0 to 5.0 A cm<sup>-2</sup>間での10000回のポテンシャルサイクル) でもほぼ劣化せずに運用できることを実証しました。本プロトン透過メカニズムの活用により、腐食が起こりやすい環境でも、卑金属が使用可能になることから、水の電気分解装置のみならず、燃料電池用の電極や、その他様々な白金代替用途への応用が期待されます。

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）						
雑誌	論文課題	Corrosion-resistant Non-noble Metal Electrodes for PEM-type Water Electrolyzer				
	著者名	Aimi Asilah Haji Tajuddin, Ganesan Elumalai, Zeyu Xi, Kailong Hu, Samuel Jeong, Kensaku Nagasawa, Jun-ichi Fujita, Yoshitsugu Sone, <b>Yoshikazu Ito</b>	雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy		
	ページ	38603~38611	発行年	2 0 2 1	巻号	4 6
雑誌	論文課題	Catalytic activity of graphene-covered non-noble metals governed by proton penetration in electrochemical hydrogen evolution reaction,				
	著者名	Kailong Hu, Tatsuhiko Ohto, Yuki Nagata, Mitsuru Wakisaka, Yoshitaka Aoki, Jun-ichi Fujita, <b>Yoshikazu Ito</b>	雑誌名	Nat. Comm.		
	ページ	203-1~203-9	発行年	2 0 2 1	巻号	1 2
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	

英文抄録（100語～200語程度にまとめてください。）

Graphene-covering is a promising approach for achieving an acid-stable, non-noble-metal-catalyzed hydrogen evolution reaction (HER). Optimization of the number of graphene-covering layers and the density of defects generated by chemical doping is crucial for achieving a balance between corrosion resistance and catalytic activity. First, we investigated the influence of charge transfer and proton penetration through the graphene layers on the HER mechanisms of the non-noble metals Ni and Cu in an acidic electrolyte. We found that increasing the number of graphene-covering layers significantly altered the HER performances of Ni and Cu. The proton penetration explored through electrochemical experiments and simulations revealed that the HER activity of the graphene-covered catalysts is governed by the degree of proton penetration, as determined by the number of graphene-covering layers. Second, we employ the graphene-encapsulated NiMo catalyst as cathodes in a polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzer. The cathode shows a highly stable performance in the potential 10000-cycling-test from 0 to 5.0 A cm<sup>-2</sup> and 100-h-durability at a 2.2 V constant cell voltage. Through their applications in a full-cell PEM-type electrolyzer, we verify that noble-metal catalysts can be replaced by non-noble-metal catalysts. Such cheap acid-stable non-noble-metal electrodes have promising practical applications in the PEM-type electrolysis.