

グリーン水素製造の新たな鍵：電極触媒の真価が見える化する新手法 ～局所酸性度が性能に影響、新規触媒材料の開発加速に期待～

配布日時：2025 年 1 月 8 日 14 時

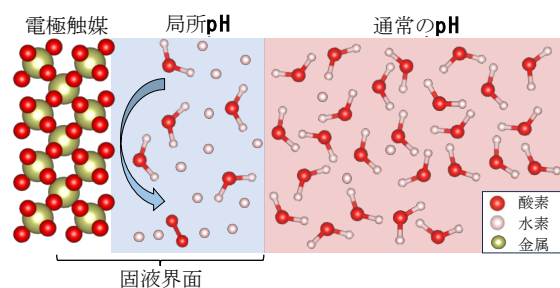
NIMS（国立研究開発法人物質・材料研究機構）

国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）

概要

1. NIMS は、電極界面における局所的な酸性度（pH）変化を高精度で観測し、その変化が電極触媒活性（特に酸素発生反応）に及ぼす影響を正確に評価する計測手法を提示しました。これにより、異なる酸性度条件下で得られた触媒活性データを統一的な基準で比較でき、水電解装置の効率化や二酸化炭素（CO₂）排出削減を通じて持続可能なエネルギー社会の実現に貢献することが期待されます。

2. 再生可能エネルギー由来の電力で水を分解して得られる「グリーン水素」は、CO₂を出発物質とする化学工業品の生産など、持続可能な化学物質生成技術の中核として注目を集めています。2024 年には水電解装置の設備投資額が 50 億米ドルに達する見通しで、今後さらなる需要増が見込まれます。従来の触媒材料には高価で資源制約のある白金族元素が使われており、鉄や亜鉛など汎用元素を活用した安価で高性能な触媒材料を創出することが供給拡大には急務です。一方、触媒の性能は電極界面近傍での酸性度に大きく影響を受けることが知られていますが、局所的な酸性度の測定方法が確立しておらず、その機構は十分に解明されていません。特に、中性条件下での触媒反応は、水電解のみならず、CO₂還元によるメタノール合成や窒素還元によるアンモニア合成など、多岐にわたる電解反応に有利ですが、中性条件では電極界面近傍の酸性度が大きく変動するため、電極界面での局所的な酸性度変化を正確に把握し、その知見に基づく計測・評価手法の確立が求められています。



図：酸素発生反応における電極界面の挙動。

3. 本研究では、安定性と評価性に優れたイリジウム酸化物をモデル触媒として採用し、回転リング-ディスク電極法を用いて中性条件下における局所酸性度変動を精密に計測しました。その結果、局所酸性度変化の微視的機構を明らかにし、それが酸素発生反応の活性に大きく影響を与えることを示しました。さらに、得られた知見に基づき「局所酸性度補正手法」を示し、これにより異なる条件下での触媒活性を同一基準で正確に比較できることを実証しました。また、これまで困難であった電極界面反応場の詳細な解析が可能となり、局所的な反応環境を的確に反映した新たな評価基盤が確立されました。

4. この成果は、高価な白金族元素に依存しない次世代型電極触媒の評価と設計を加速します。また、水電解にとどまらず、CO₂還元や窒素還元など中性条件が有利な電解反応への応用も期待されます。これにより、グリーン水素製造や持続可能な化学産業の高度化に向けた具体的な貢献が見込まれます。

5. 本研究は、JST の「GteX（革新的 GX 技術創出事業）JPMJGX23H2」の支援を受け、NIMS 電気化学エネルギー変換チームの Miao Wang NIMS ポスドク研究員と坂牛 健 チームリーダーが主導して行われました。

6. 本研究成果は、2025 年 1 月 7 日にドイツ化学会誌“Angewandte Chemie International Edition”（DOI: 10.1002/anie.202419823）に掲載されました。

* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

研究の背景

再生可能エネルギー由来の電力を用いて水を電解し、「グリーン水素」を生成する技術は、持続可能な化学物質生産の要として急速に注目を集めています。その需要増に伴い、白金族元素⁽¹⁾への依存から脱却し、鉄や亜鉛など汎用元素を基盤とする安価かつ高性能な電極触媒⁽²⁾を開発することが急務となっています。また、酸性やアルカリ条件だけでなく、中性条件においても優れた活性を発揮する触媒設計が求められています。これは、中性条件がCO₂還元⁽³⁾や窒素還元⁽⁴⁾による有用化学品製造など、幅広い電解反応で有利となる場合が多いためです。

しかし、中性条件下では電極界面近傍の局所 pH⁽⁵⁾ が急激に変動し、その結果、反応速度や触媒活性に大きな影響を及ぼします。にもかかわらず、その実態やメカニズムは十分に解明されていませんでした。局所的な化学環境を正確に評価することは、新たな触媒設計指針の確立にとって不可欠な課題です。

研究内容と成果

NIMS の研究チームは、酸化イリジウム電極をモデル触媒として、電極を回転させることで基質の拡散を制御しながら生成物や中間体を高精度に分析する回転リング-ディスク電極 (RRDE)⁽⁶⁾ 法を用いて中性条件下における酸素発生反応 (OER)⁽⁷⁾ 中の局所 pH 変動を高精度に測定しました (図 1)。具体的なブレイクスルーのポイントとしては、新たに RRDE を用いて局所 pH 補正を正確に行うための数式式の構築とその検証を行いました。この結果、界面近傍における局所 pH の低下および界面近傍とバルク溶液 (全体の溶液) との pH 差の拡大が、反応平衡電位や触媒活性に顕著な影響を及ぼすことを明らかにし、さらにプロトン⁽⁸⁾ の蓄積がその原因であることを解明しました。

加えて、得られたデータに基づき「局所 pH 補正手法」を提案し、これを用いることで異なる pH 条件下でも触媒活性を正しく比較できることを実証しました。当該手法は、局所 pH による電位シフトが以下の式

$$\Delta\phi_{Nernstian} = \frac{2.303RT}{F} |pH_{local} - pH_{bulk}|$$

で記述されることを前提に、前述の数式式を応用して正確に得られた局所 pH を元に電流密度に依存して変化する平衡電位差を正確に計測することで (図 1b)、単純に測定された電気化学特性データ (図 1a) から局所 pH 効果による電位変化を正確に反映させた局所 pH 補正がなされた高精度な電流密度と電位の関係が得られます。ここで、 $\Delta\phi_{Nernstian}$ は電位シフト、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 pH_{local} と pH_{bulk} はそれぞれ局所 pH とバルク電解質の pH です。本成果は、局所反応環境を正確に反映した触媒評価法として、白金族元素依存からの脱却を目指した新たな触媒材料設計や、水電解以外の中性条件下で有利となる電解反応への応用を後押しします。これにより、持続可能な化学プロセス実現に向けた基盤的知見が大きく前進しました。

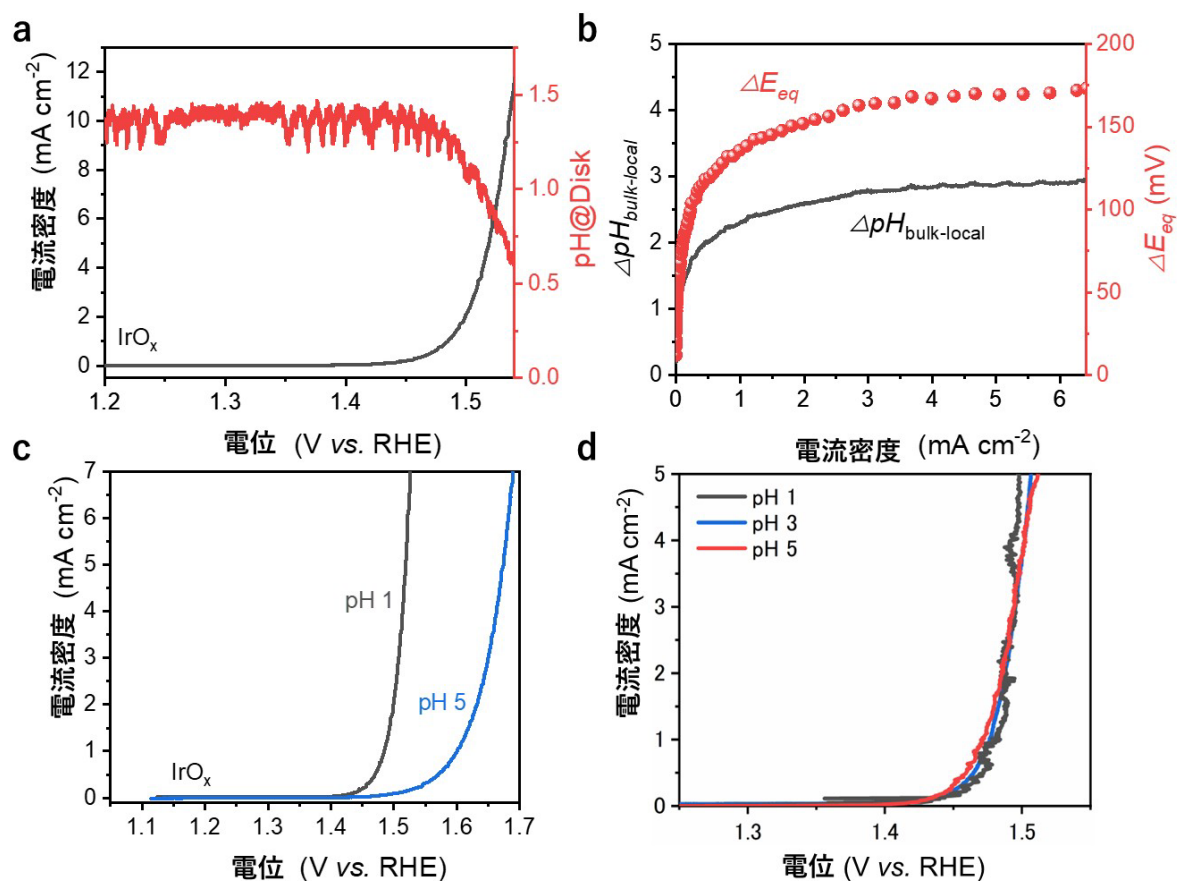


図1：酸化イリジウム電極における局所 pH 変動およびその補正手法の概要。(a) 酸素発生反応に伴う電流密度(黒線)の増加と局所 pH(赤線)の低下。水が電気分解されて酸素が発生する際、プロトンが蓄積していくことがわかる。(b) バルク溶液との pH 差(黒線)拡大に伴う反応平衡電位差(赤い丸)の上昇。pH 差拡大によって、反応平衡電位差が拡大していくことが示されている。(c) 局所 pH 補正を行わない場合、異なる pH 条件下で大きく異なる触媒活性。(d) 局所 pH 補正手法の適用により、pH1、pH3、pH5 条件で実質的に同等の活性が確認される。(※電位は RHE 基準。RHE (Reversible Hydrogen Electrode) は水素ガスと電極上の水素反応が平衡状態にある条件を基準とする参照電極。)

今後の展開

本研究で示された評価手法と得られた知見は、次世代型電極触媒の設計を加速し、汎用元素を用いた安価かつ高性能な触媒探索を有利にします。また、CO₂還元や窒素還元など、幅広い電解反応への応用を通じて、グリーン化学プロセス全般の効率化と高度化が期待されます。今後は、より多様な触媒体系・反応条件へと本手法を展開し、カーボンニュートラル社会の実現を支える新たな設計指針の確立へとつなげていく考えです。

掲載論文

題目：Deciphering pH Mismatching at the Electrified Electrode–Electrolyte Interface towards Understanding Intrinsic Water Molecule Oxidation Kinetics

著者：Miao Wang, Ken Sakaushi

雑誌：Angewandte Chemie International Edition (DOI: 10.1002/anie.202419823)

掲載日時：2025 年 1 月 7 日

用語解説

(1) 白金族元素

白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、イリジウム (Ir) などの貴金属元素群。極めて高い触媒活性を示す反面、希少かつ高価であるため、安価な代替材料の開発が求められています。

(2) 電極触媒

電極表面で化学反応を促進する物質。水の電気分解や CO₂ 還元など、電気化学的な反応の効率向上に不可欠な役割を果たします。

(3) CO₂ 還元

電気エネルギーを用いて CO₂ を一酸化炭素やメタノールなどの有用な化合物へ転換する反応。カーボンニュートラル社会の実現に向け、注目を集めています。

(4) 窒素還元

窒素分子 (N₂) をアンモニアなどの有用な窒素化合物に変換する反応。持続的で効率的なアンモニア生産技術として期待されています。

(5) 局所 pH

電極表面直近の極めて狭い領域における pH (酸性度) のこと。プロトン(H⁺)が減ると、pH の値は大きくなる。バルク溶液 (全体の溶液) とは異なる値をとるため、実際の反応場を理解するうえで重要な指標となります。

(6) 回転リング-ディスク電極 (RRDE; Rotating Ring-Disk Electrode)

ディスク電極と、その周囲を取り囲むリング電極を組み合わせた電気化学測定装置。電極を一定速度で回転させることで拡散条件を制御し、生成物や中間体を高精度に分析することができます。

(7) 酸素発生反応 (OER; Oxygen Evolution Reaction)

水を電気分解する際、アノード (外部の回路に向かって電子が流れ出す電極) 側で酸素を生成する電気化学反応。反応速度が遅いため、高活性な触媒が求められ、水電解の性能を左右する重要なプロセスです。

(8) プロトン

水素原子から電子を失った陽イオン (H⁺)。電気化学反応中に生成・移動し、局所 pH 変動を引き起こす主要因として作用するものです。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

NIMS エネルギー・環境材料研究センター電気化学エネルギー変換チーム

チームリーダー 坂牛 健 (さかうし けん)

E-mail: SAKAUSHI.Ken@nims.go.jp

TEL:029-860-4945

URL: <https://www.nims.go.jp/group/eec/en/index.html>

(報道・広報に関すること)

NIMS 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

E-mail: jstkoho@jst.go.jp

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

(JST 事業に関すること)

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 GtcX 推進グループ

波羅 仁 (はら まさし)

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

E-mail: gtex@jst.go.jp

TEL: 03-3512-3543, FAX: 03-3512-3533