

典型元素を利用した 高活性アルカリ水電解触媒 — 菱面体硫化ホウ素(r-BS)の活用 —

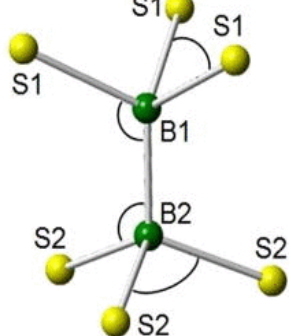
筑波大学 数理物質系 物質工学域
教授 近藤 剛弘

2024年2月6日

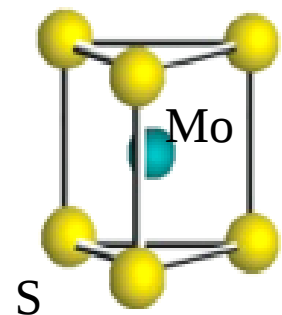
r-BS生成の背景

r-BS : 菱面体硫化ホウ素

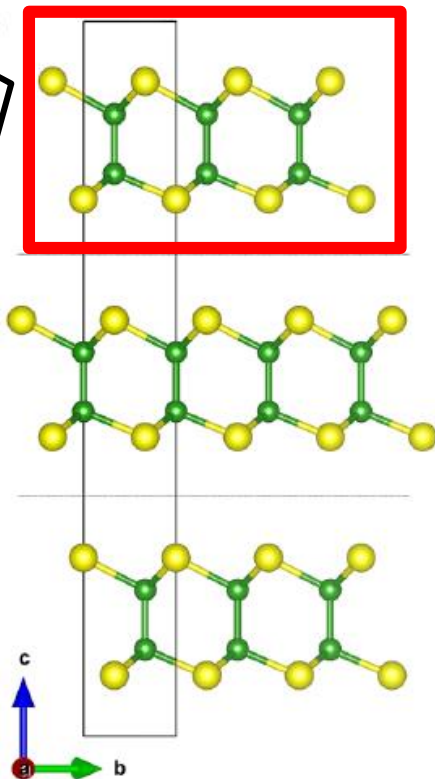
R-3m



MoS₂のように
硫黄が最表面



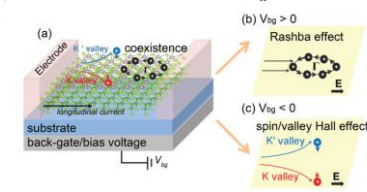
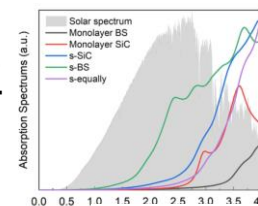
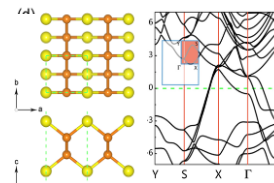
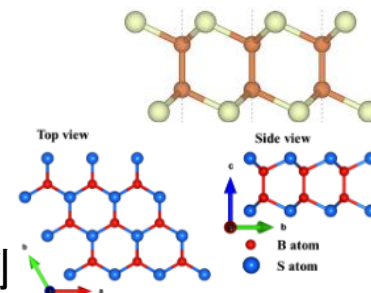
高温高圧条件で合成



Phys. Stat. Sol. 223, 29 (2001)
J. Appl. Phys. 117, 185904 (2015)

硫化ホウ素ナノシートの理論予測

- 4種類の安定な結晶構造が理論予測 (Appl. Phys. Lett. 117, 013103 (2020))
- 優れた熱電特性 $ZT \approx 1$ が理論予測 (Sustain. Energy Fuels, 4, 2363 (2020).)
- 水素吸蔵材料としての可能性が理論予測 (J. Appl. Phys. 127, 184305 (2020))
- 超伝導(T_c : 約22 K)が理論予測 (Appl. Phys. Lett. 117, 013103 (2020))
- SiCとBSの組み合わせ
→ 優れた水分解に対する光触媒特性 (Phys. Lett. A, 410, 127514 (2021))
- MoS₂とBSの組み合わせ
→ スピン操作が可能 (J. Mate. Chem. C. 10, 312 (2022))



我々は層状物質 r-BSを劈開することで
BSシートの生成に成功した(2021)

水素社会におけるr-BSのポジション

水素社会
のイメージ



水素を作る

水素をためる

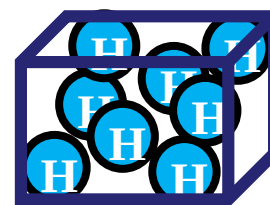
水素を使う

現状の課題



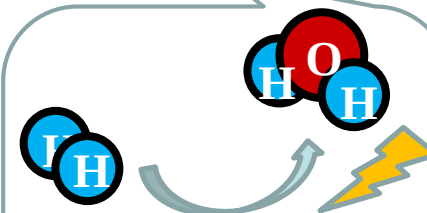
水電解：鍵は
電極触媒材料

現行の貴金属触媒は
高価で埋蔵量が少ない



水素貯蔵材料が鍵

安価で安全に高密度の
貯蔵ができる材料が必要



燃料電池：鍵は
電極触媒材料

現行の貴金属触媒は
高価で埋蔵量が少ない

これまでの
研究成果

新しい触媒材料の
硫化ホウ素を開発
(非金属世界最高活性！)

- J. Mate. Chem. A (2021 年)
- Nano Letters (2023)
- Chem. Eng. J. (2023)
- Sci. Tech. Adv. Mate. (2023)
- Sci. Rep. (2023)

新しい水素含有物質の
ホウ化水素シートを
世界で初めて合成

- J. Am. Chem. Soc. (2017)
- Nature Commun. (2019)
- Chem (2020)
- Commun. Mate. (2021)
- Commun. Chem. (2022)
- Adv. Mate. Int. (2023)

貴金属触媒に代わる最
有力候補の窒素ドー
プ炭素の活性部位を世界
で初めて解明

- Science (2016)
- 高被引用数 (3568回)

従来技術とその問題点

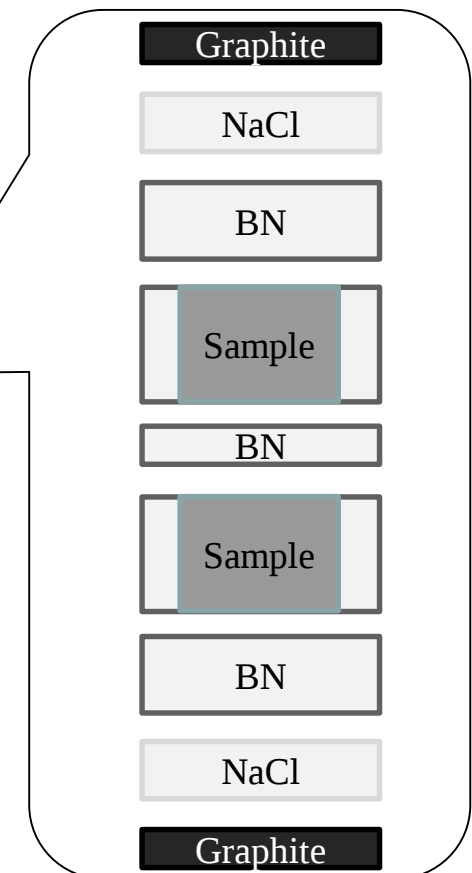
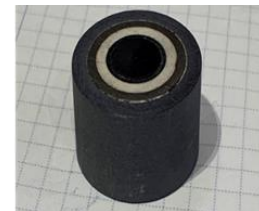
- ルテニウムやイリジウムを活用する水電解触媒材料には
 - ・さらなる高効率化
 - ・コスト高の要因となるレアメタルの減量が望まれる。
- 典型元素を利用することに主眼を置いた材料であるr-BSで、これらの問題点に応える

r-BSの合成

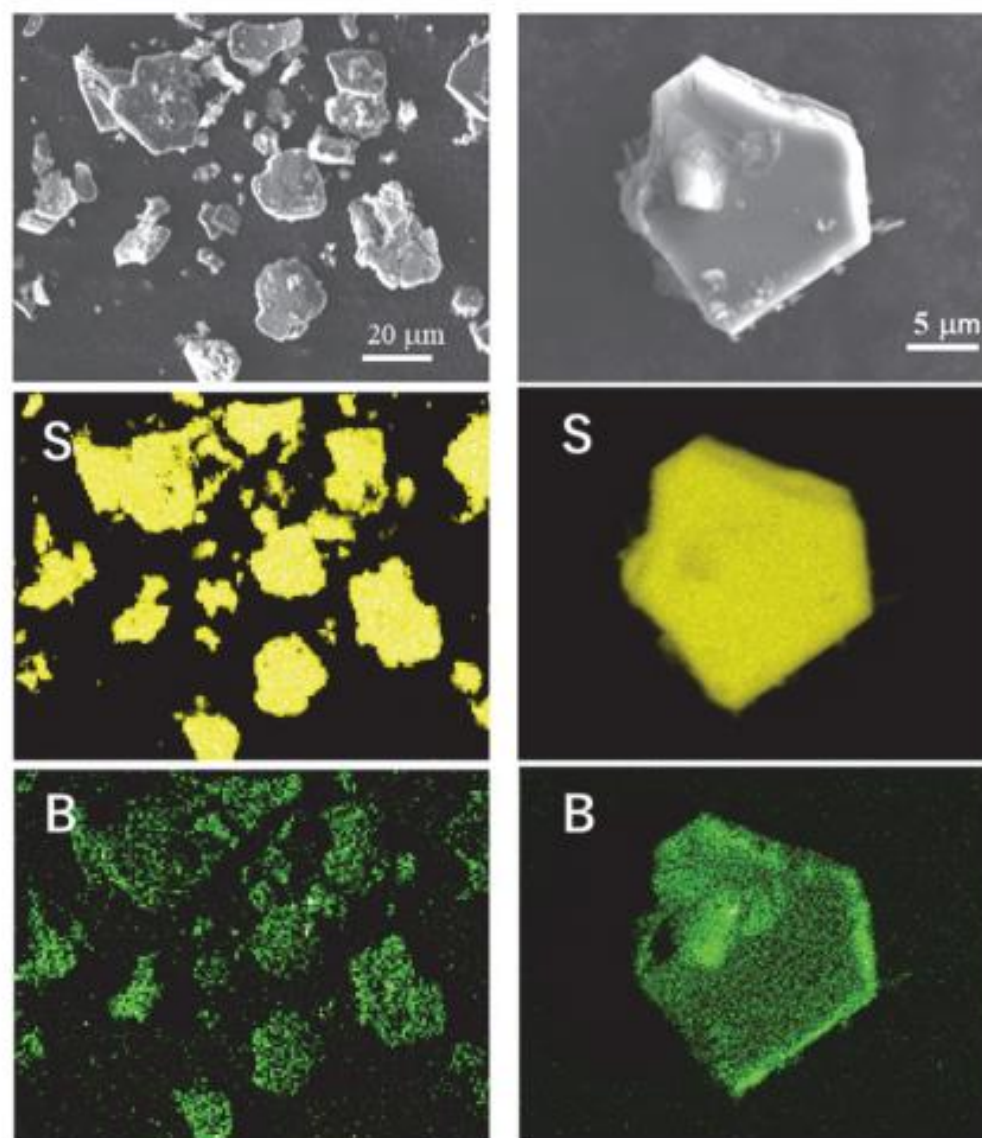
■ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構と共同研究

- 非晶質ホウ素 99.9% (B_2H_6 分解)
- 硫黄 99%,

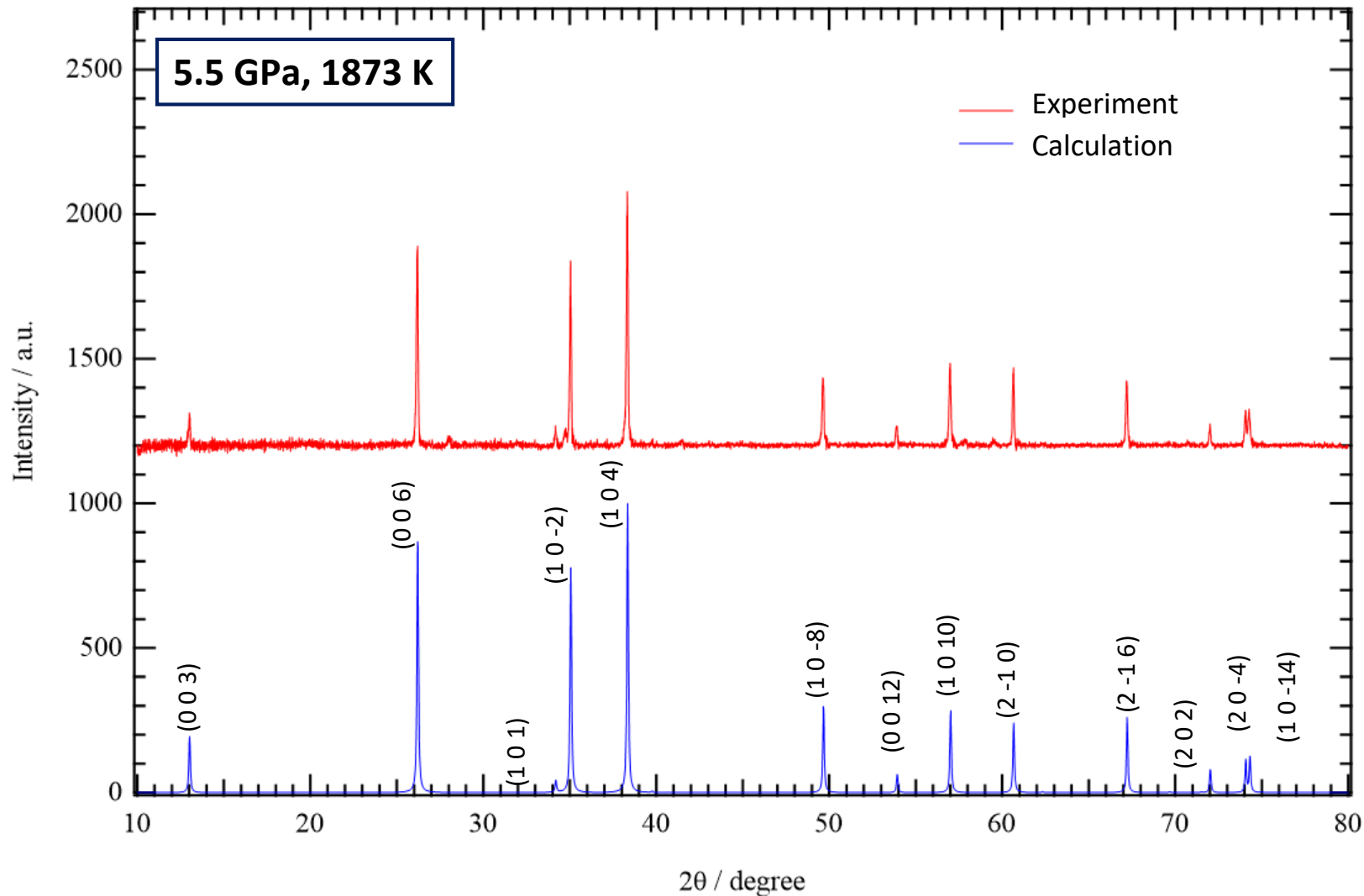
- B:S = 1:1 で混合
- ペレットをカプセル内で密閉
- 高圧高温で合成
(5.5 GPa~, 1200 °C~)



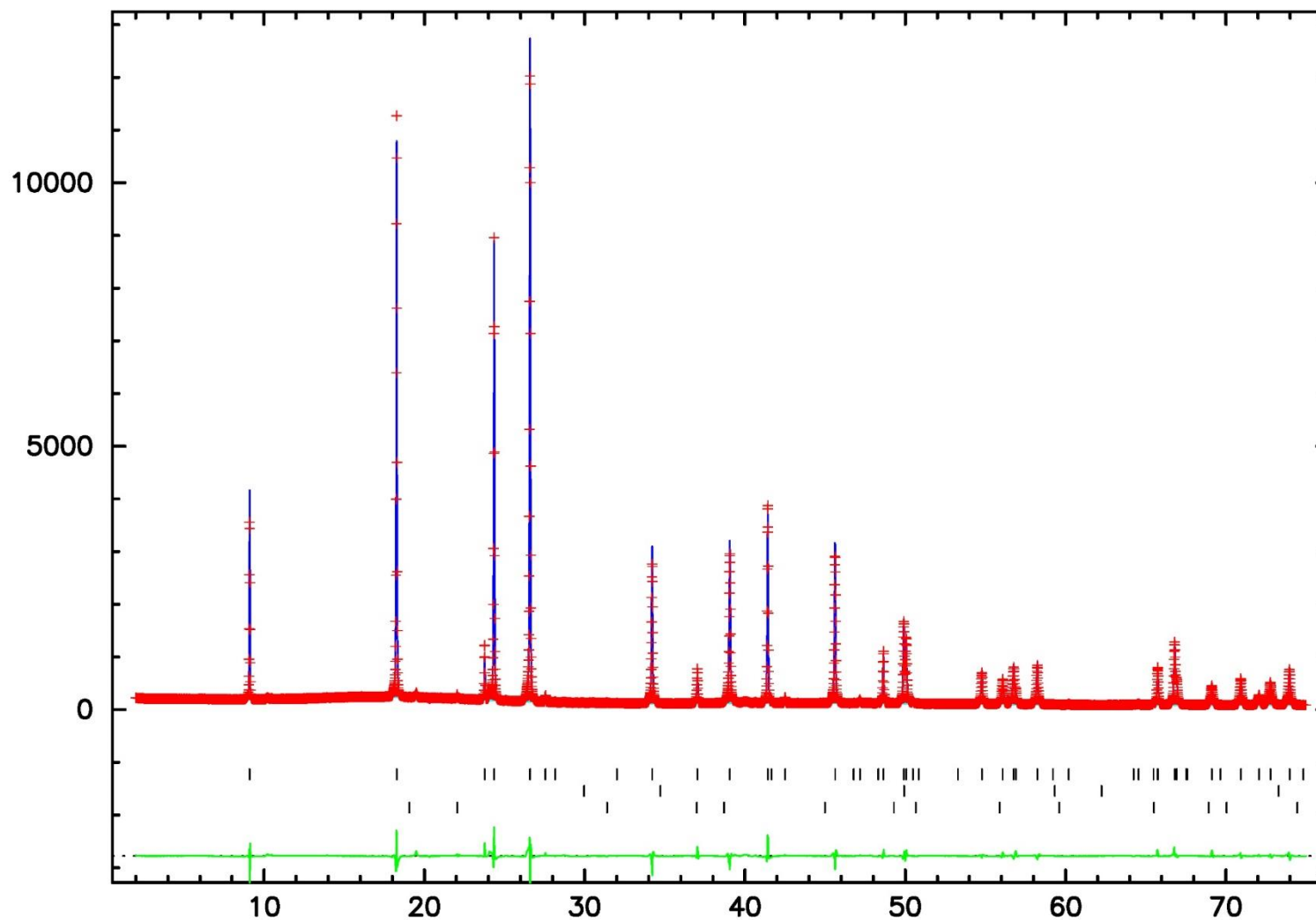
r-BSの物性 (SEMイメージ)



r-BSの物性 (XRD)



r-BSの物性 (リートベルト解析)



単相(相純度99.2%以上)を達成

r-BSの物性 (B-B結合)

Crystal data

Crystal system, space group	Trigonal, $R\bar{3}m$
Temperature (K)	300
a, c (Å)	3.05070, 20.3846 (1)
V (Å ³)	164.30 (1)
Z	3
Radiation type	Synchrotron, $\lambda = 1.07900$ Å

Selected bond lengths (Å) 1.6756 (1)

B—B

Fractional atomic
coordinates (x, y, z (Å))
and isotropic or equivalent
isotropic displacement
parameters (U_{iso} (Å²))

	x	y	z	U_{iso}
S	0.00000	0.00000	0.54110(8)	0.0055(5)
B	0.00000	0.00000	0.24969(3)	0.0055(5)

先行文献で報告されているB-B間距離

B-B single bond : **1.72 Å**

Y. Shoji, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 8258.

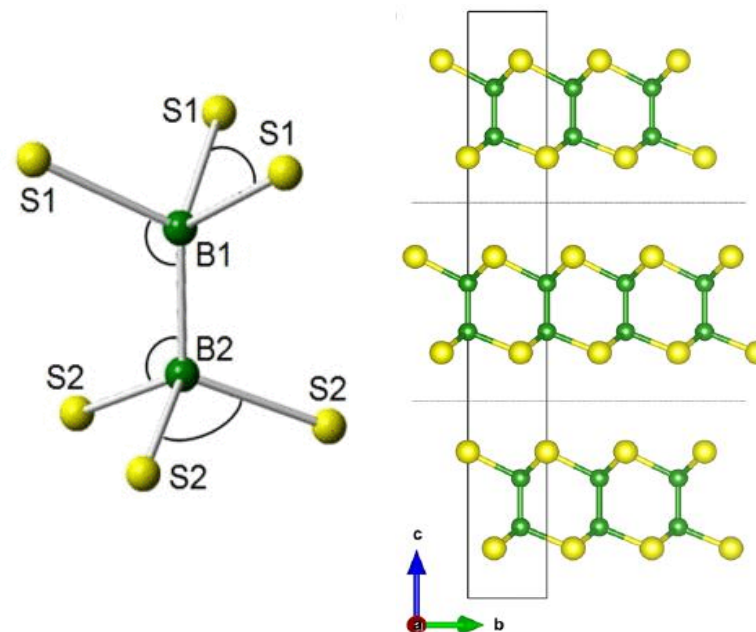
B=B double : **1.560 Å**

Y. Wang, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 12412.

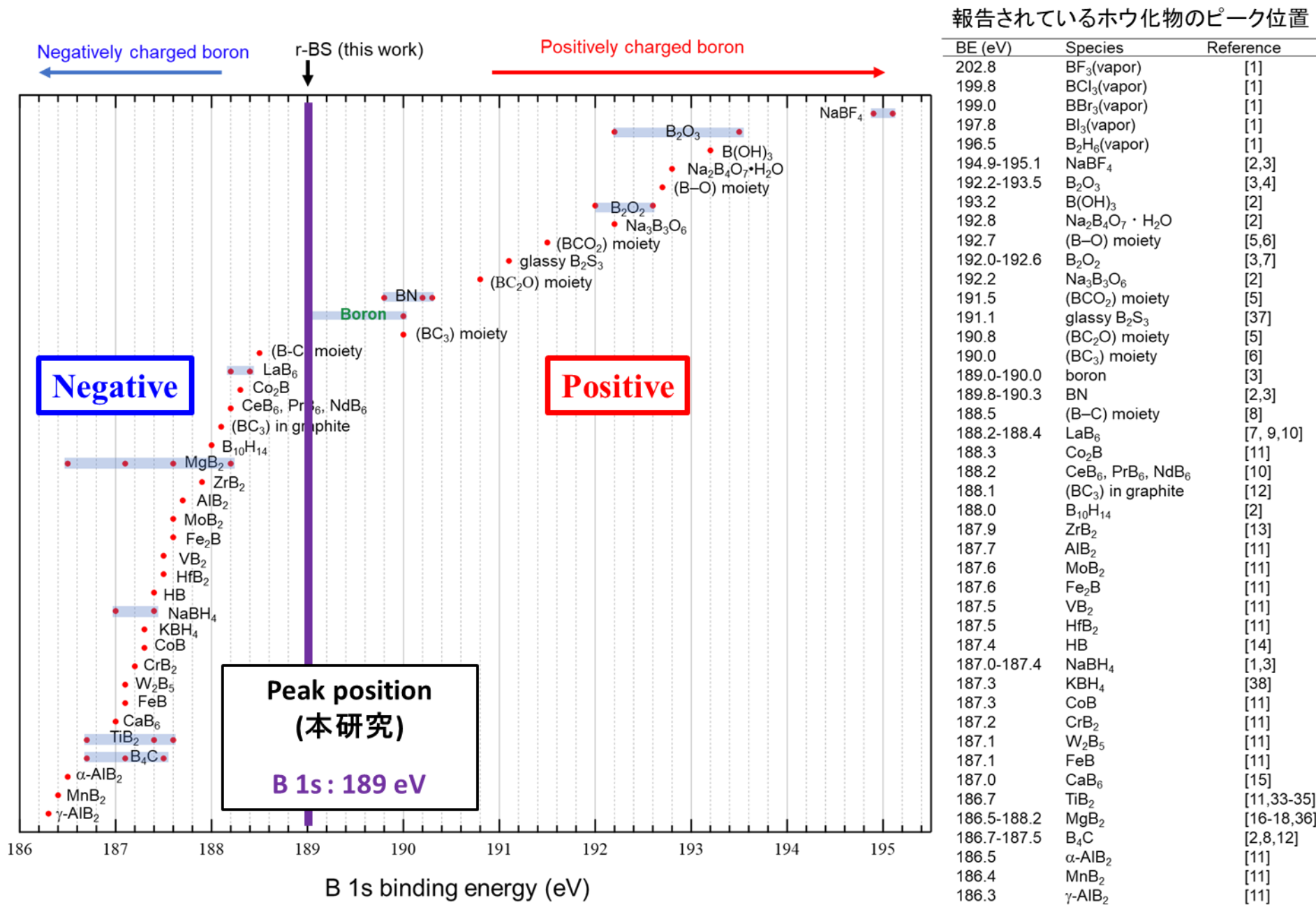
B $\equiv$ B triple bond : **1.455-
1.504 Å**

S.-D. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 2573

H. Kusaka, **L. Li**, T. Kondo, et al., *J. Mater. Chem. A*, **9**, 24631-24640 (2021)



r-BSのBとSの結合(共有結合)



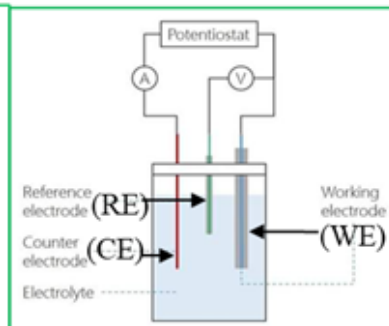
r-BS+Gの特徴と従来技術の比較

	本材料(r-BS+G)	含金属系	炭素系(非金属)	従来技術
構成	・菱面体硫化ホウ素とグラフェンで構成 (ホウ素と硫黄と炭素のみ)	・コバルトやニッケルや鉄を用いた複合材料	・炭素系材料に窒素やリンなどの異種元素をドーピングした材料	・RuO₂やIrO₂など希少な金属を使用
特徴 (有意な点)	・RuO₂等と比較して<u>高い触媒特性</u> (低い過電圧) ・<u>高い耐久性</u> (2000サイクル以上使用・100時間連続運転で劣化無) ・従来品に比べて<u>安価な材料</u>で作成可 (硫黄:15-50セント/kg 無水フッ化水素酸:1-3ドル/kgでルテニウムの1/100以下)	・比較的高い触媒特性 (低い過電圧) ・比較的高い耐久性	・比較的高い触媒特性 (低い過電圧)	・高い触媒特性 (低い過電圧) ・高い耐久性
課題	・大量合成法の確立 ・さらなる耐久性の向上	・合成プロセスに複数の段階があり、製造が煩雑でコスト高 ・コバルトのコスト高 (数十ドル/kg) や産地リスク	・低耐久性で商用での実運用に課題 ・炭素の酸化 (グラフェンは比較的安定)	・RuやIrは桁違いの高価格であり、製造コストや産地リスクに課題

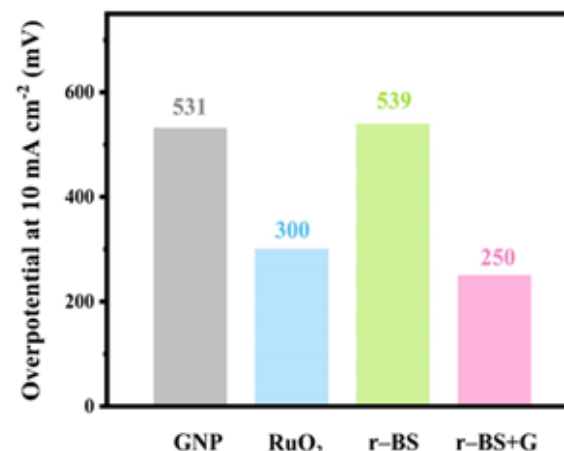
r-BS+Gの電気化学的特性

Linear sweep voltammetry (LSV) で
OERの分極曲線を作成

アルカリ電解質
(1M KOH) 中の
ガラス炭素電極
(GCE) の
3電極システムで
測定

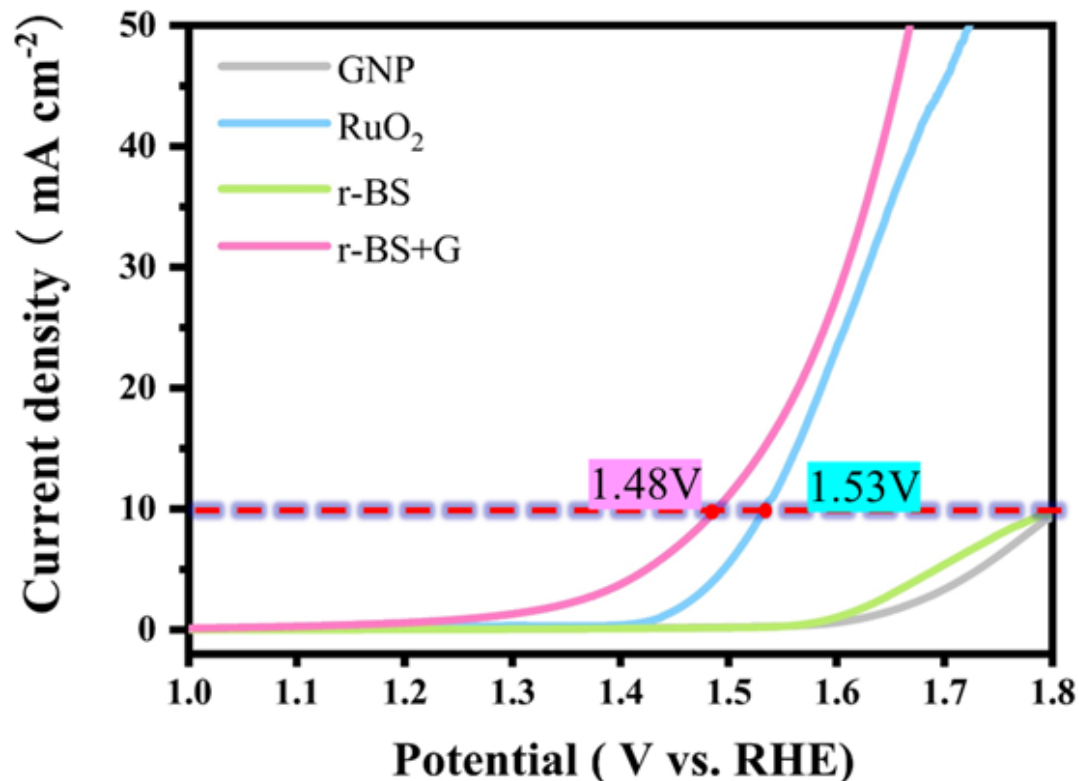


※ 過電位 (Overpotential)
= (実験電位 - 熱力学 (1.23V)) の絶対値



商用のRuO₂より50 mV改善

L. Li, T. Kondo, et al. *Chem. Eng. J.* 471, 144489. (2023).



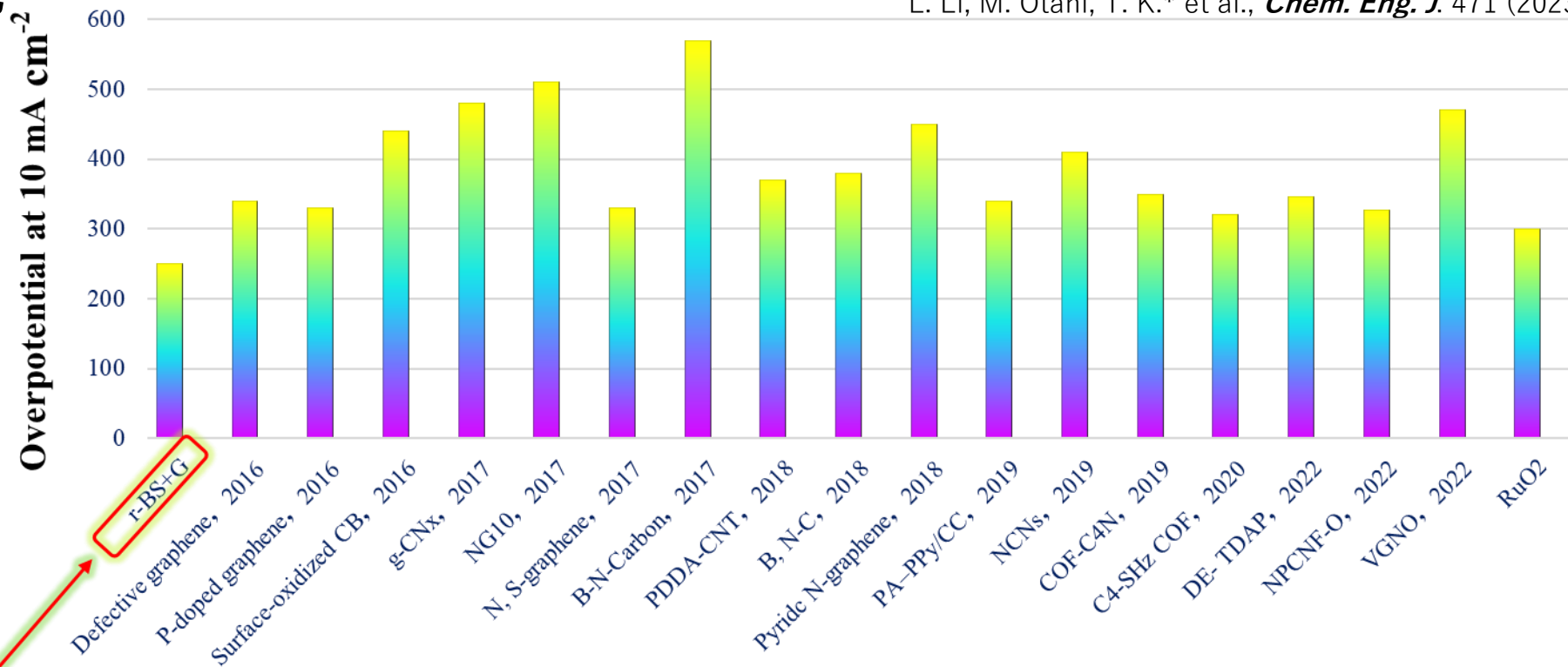
RHE: Reversible Hydrogen Electrode(可逆水素電極)

他材料との性能比較

低いほど
高性能

Overpotential (mV) at 10 mA/cm²

L. Li, M. Otani, T. K.* et al., *Chem. Eng. J.* 471 (2023) 144489.



最高性能

※競合技術

- ・3次元状の物質を使った競合技術あり
(Ni foam、カーボンファイバーfoam)
- ・厚みがある材料との単純比較は平等でなく、
商用時の実装条件も異なる

r-BS+Gの課題:

(1) 安定性

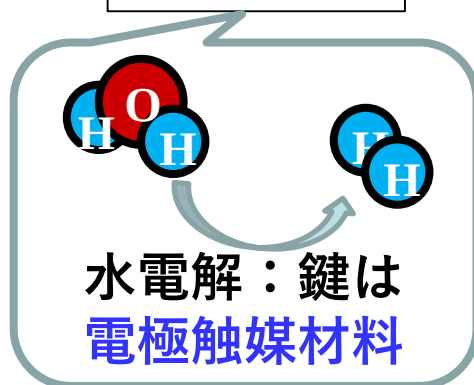
2000サイクル以上で電極から剥離する場合あり

(2) ターフェルプロットの傾き大

210 mV/dec

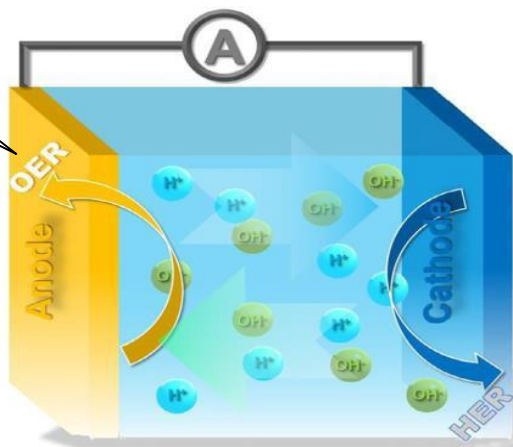
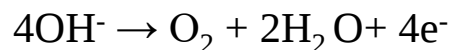
OERにおける最高レベルの性能

水素生成

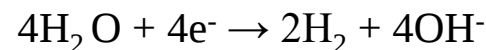


r-BS+G

酸素生成反応



水素生成反応



Coord.Chem.Rev.376 (2018) 430.

水電解デバイス

r-BS+G技術の公開

Synthesis and characterization of r-BS and BS nanosheets

H. Kusaka, R. Ishibiki, T.K.*, et al., *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 24631.

r-BS was revealed as p-type semiconductor

N. Watanabe, T.K.*, et al., *Molecules* 28 (2023) 1896. (9 pages)

Angle resolved photoelectron spectroscopy of r-BS

K. Sugawara, T. K., T. Sato, et al., *Nano Letters* 23 (2023) 1673

r-BS shows top-level OER catalytic property better than RuO₂

L. Li, M. Otani, T. K.* et al., *Chem. Eng. J.* 471 (2023) 144489.

r-BS+graphene+Ni foam shows great stability for OER

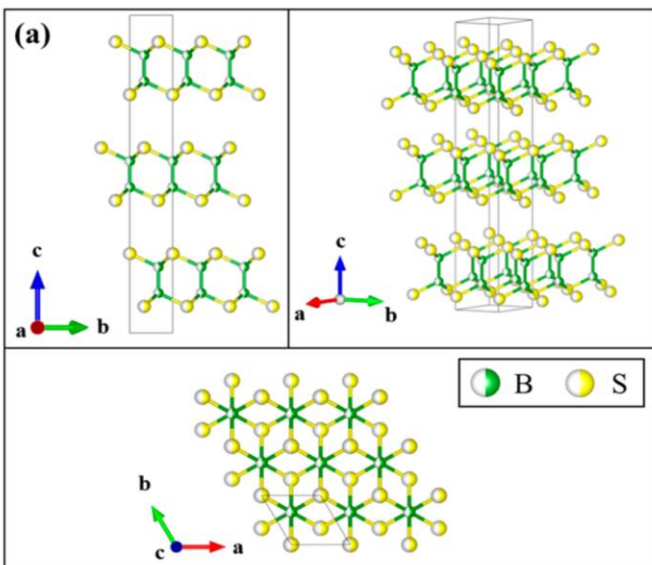
L. Li, T. K.*, et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.* 24 (2023) 2277681.

Mechanism of OER on r-BS

S. Hagiwara, F. Kuroda, T. K., M. Otani,
ACS Appl. Mater. Interfaces 15 (2023) 50174.

r-BS has great photocatalytic properties

K. Miyazaki, T. K.*, M. Miyauchi*, *Sci. Rep.* 13 (2023)
19540.



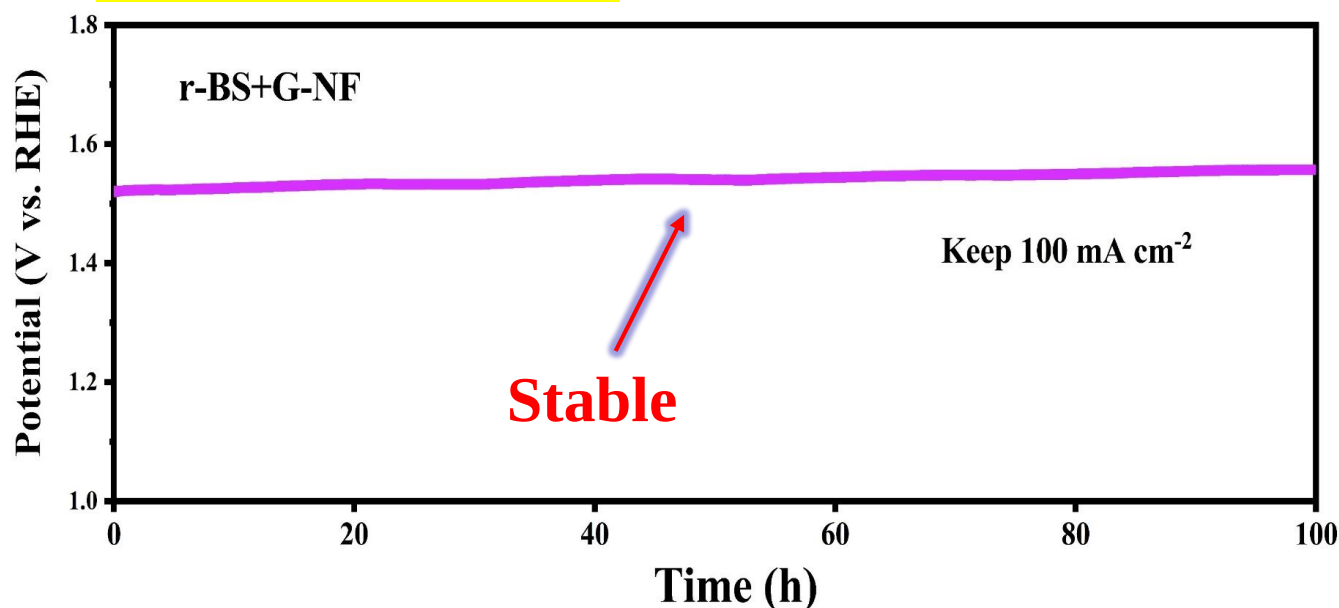
r-BS+Gの想定される用途

- アルカリ水電解装置
(OER：酸素発生反応における負極触媒)
- 水素貯蔵装置の展開、半導体としての利用にも期待
- 応用範囲の探索やデバイス試作自体も共同研究のテーマになり得る

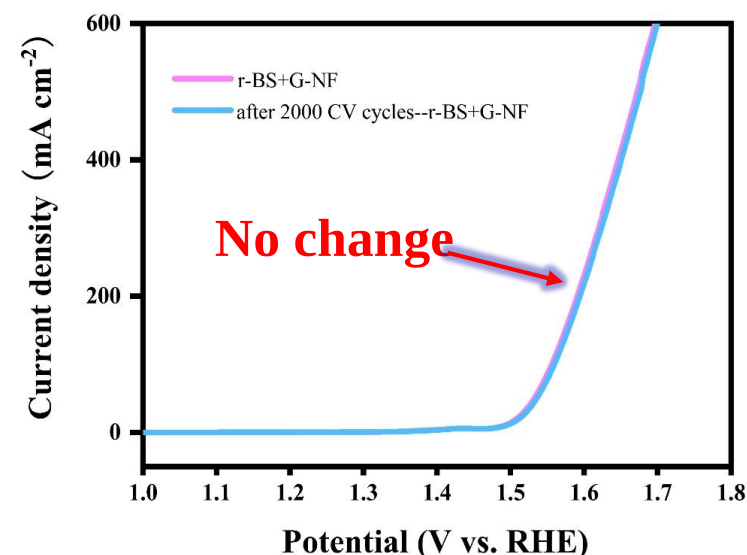
今後の展開(r-BS+G-NF)

r-BS+G-NFの クロノポテンシオメトリー曲線

100 h at 100 mA cm⁻²



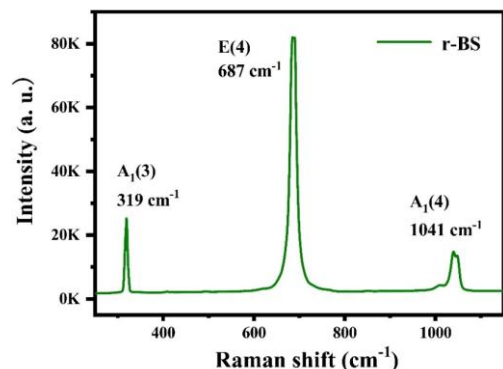
1.20 から 1.55 V の間の
2000 CV サイクル後の
r-BS+G-NF after RHEの関係



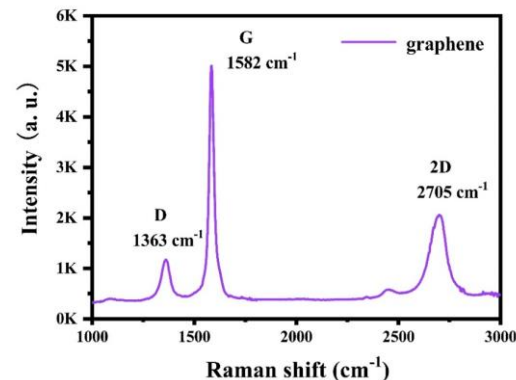
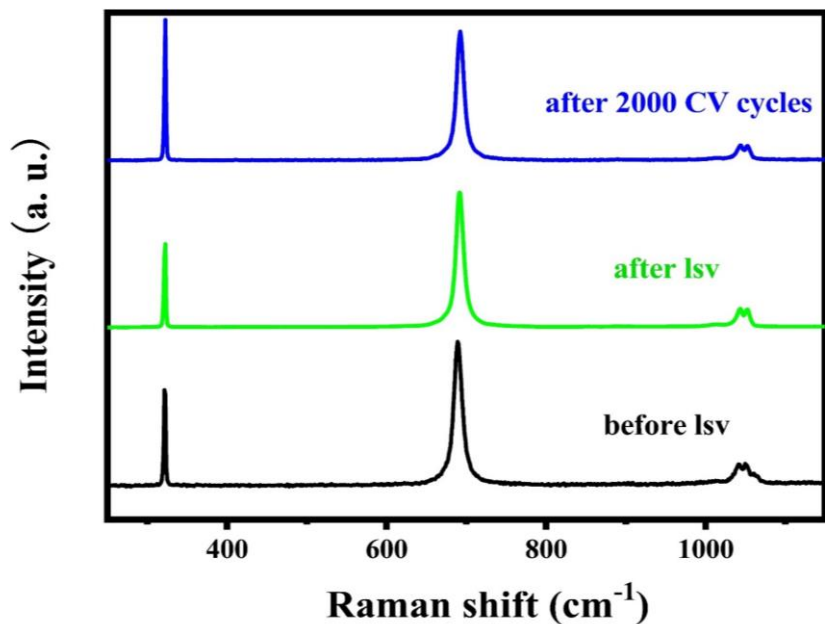
L. Li and T.K.*, et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.* 24 (2023) 2277681.

ニッケルフォーム(NF)で3次元化した
r-BS+G-NF は高い触媒安定性を示し、産業用途でさらに期待できる

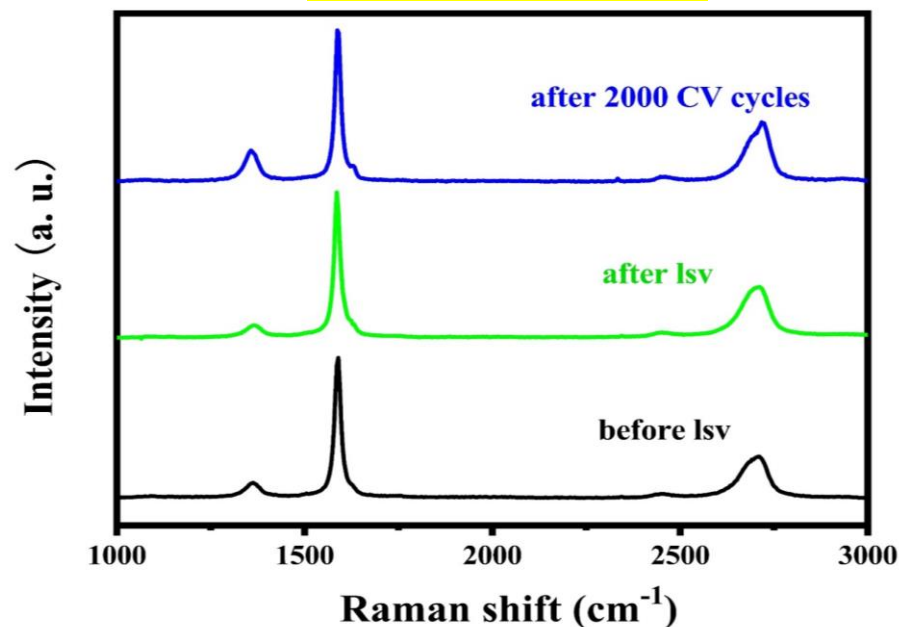
r-BS+G-NFの相安定性(ラマン分光分析)



r-BSにフォーカス



グラフェンにフォーカス



L. Li and T.K.*, et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.* 24 (2023) 2277681.

特別なスペクトル変化は見られない

実用化に向けた課題

- 現在、実験室での合成まで開発済
- 実用化に向けて、低圧合成や、可能な限りの低温化も課題
- 未解決である、電極からの材料の剥離は、電極の形成の工夫で克服できると考えている
- 今後、商用に向けた大量合成や、合成後の水電解デバイスの開発、水素生成システムの評価までの社会実装を企業と行っていきたい

企業への期待

- 高温での材料製造、ホウ素材料の取扱ご経験を持つ企業の皆様との共同研究を希望
- 水電解デバイスやシステムの設計製造、水素生成、水素貯蔵を開発中の企業、水素分野への展開や半導体材料の探索を考えている企業に、本材料技術の導入を期待したい

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 酸素生成反応触媒材料、組成物、複合体
- 出願番号 : 特願2022-078212
国内優先 : 特願2023-078925
- 出願人 : 筑波大学
- 発明者 : 近藤 剛弘、リ レイケイ

産学連携の経歴

- 2008年-2015年 NEDOの固体高分子型燃料電池
実用化推進技術開発 に採択
- 2010年- 民間企業各社と共同研究実施
- 2012年-2016年 JSTさきがけ事業 に採択
- 2015年-2016年 民間企業基金の研究費に採択
- 2019年-2023年 TIAかけはし事業 に採択
- 2022年-2025年 JST A-STEP育成型事業 に採択

企業への貢献、PRポイント

- 本技術は低コストの原料を利用できるため、より低温低圧の製造方法を確立することで安価な製品を実現できると考えている
- 本技術の導入にあたりデバイスの3次元化等追加実験や解析を行うことを通して科学的な根拠を共に確立できる
- 商用化の過程での本材料に関する技術指導や科学的考察で、社会実装へのプロセスを企業の皆様と共創できる

お問い合わせ先

国立大学法人 筑波大学
オープンイノベーション国際戦略機構

T E L 0 2 9 – 8 5 9 – 1 4 9 2

e-mail oi-sanren@un.tsukuba.ac.jp