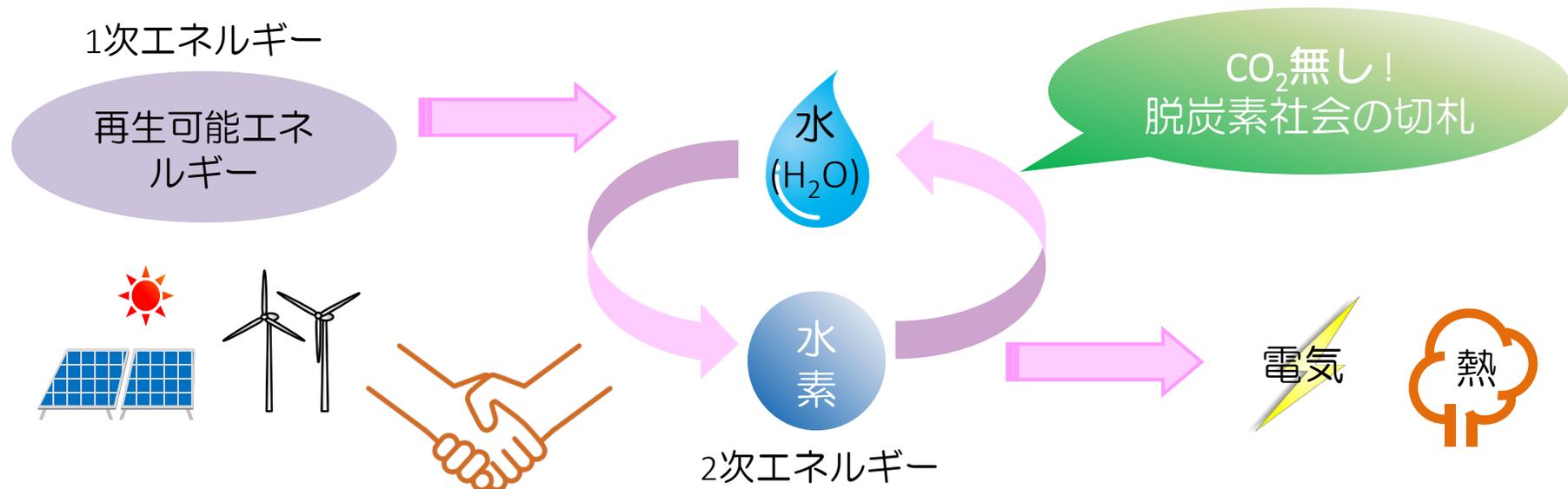


貴金属フリーの電気化学システム用の 新規酸素電極材料

横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門
准教授 松澤 幸一

再生可能エネルギーと水素の関係

水素エネルギーは再生可能エネルギーとの親和性が高く、その利用拡大への貢献が可能。更にCO₂フリーなエネルギー源として地球環境に貢献が可能。



利点

- CO₂ 排出無く電力供給可能

課題

- ✓ 天候条件に左右される
- ✓ 低密度特性で、大規模、長期間の貯蔵が不可

- 排出物が水(H₂O)でクリーン
- 電気化学システムで高効率
- 用途により様々な形での貯蔵と輸送、更に大規模、長期間も可
- 電気だけでなく熱にも変換が可能

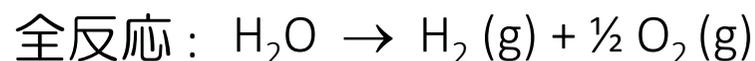
環境にやさしい水素の製造と利用の関係

再生可能エネルギー由来の電力から、水から水電解を用いて水素を製造。その水素で燃料電池より発電し水に戻せば、その過程で原理的にCO₂は発生せず、環境にやさしい。



水電解の種類

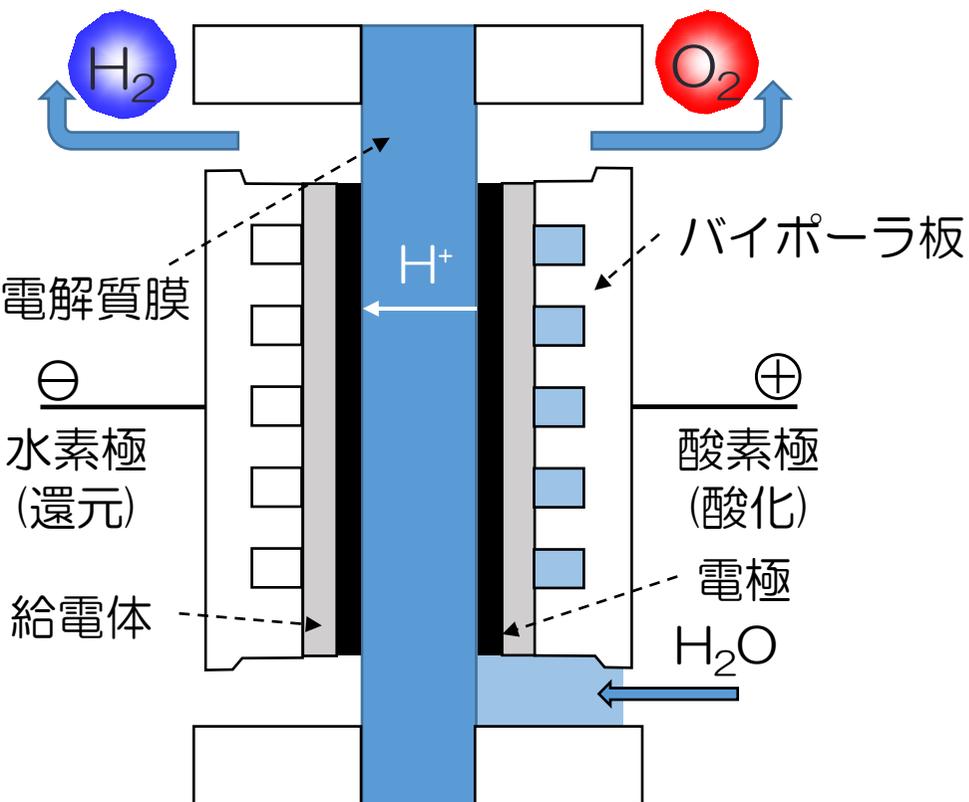
固体高分子形水電解は小規模のオンサイト用途として開発がされてきたが、近年はアルカリ水電解と同程度の大規模化が進んでいる。電圧損失の多くをアノードが占め、その電極触媒として白金の副産物であるイリジウムの酸化物が使用。



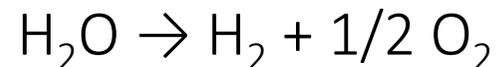
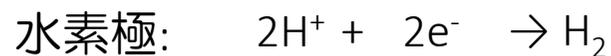
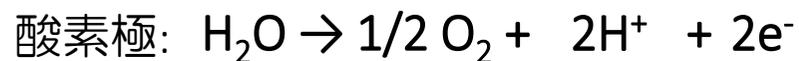
種類	アルカリ水電解	固体高分子形水電解	高温水蒸気電解
温度(°C)	40~200	60~100	700~1000
電解質	20~30% KOH	パ ^o -フルオロスルホン酸系 カチオン交換膜	イットリア安定化 ジルコニア(YSZ)
カソード	Fe系、Ni系材料	Pt系材料	Niサーメット
アノード	(主に) Ni系材料	IrO ₂ 系材料	ランタノストロニウムマンガ ン酸化物
現状	商用化	実用化(一部商用化)	研究段階

固体高分子形水電解

(断面方向の)概略セル図



反応



IrO₂電極
RuO₂電極

Pt電極

特徴

- コンパクト
- 高純度の水素

課題 (詳細は次ページ)

特に酸素極(アノード)で使用されるIrやRu(貴金属系)酸化物(強酸性下でかつ高電位)

→ Ptの副生成物 → Ptより高価



酸素極(アノード)における新たな材料の必要性

貴金属フリーの電気化学システム用の新規酸素極の開発

従来技術とその問題点

固体高分子形水電解の電圧損失の多くを占める酸素極(アノード)の電極触媒には白金の副産物であるイリジウムの酸化物が使用され、希少な資源量で価格が非常に高く、今後の普及で更なる価格の高騰が懸念。

水電解の比較

固体高分子形水電解はアルカリ水電解と比較して、電極触媒、電解質、構造材料が高価。

水電解の各種成分

水電解の中で酸素過電圧の占める割合が大きく、特に固体高分子形水電解ではその割合が高い(理由は後述)。

固体高分子形水電解の酸素極の電極触媒

RuO₂電極

活性が高く(=過電圧が低く)、値段もIr金属よりは安い(但し貴金属)、耐久性が非常に低い。

IrO₂電極

値段がRu金属も非常に高いが、活性が比較的高く、耐久性が非常に高い。

→ 現行材料

※ただし、今後の電位変動を伴うような再生可能エネルギーとの連携においてはこれまでの様な耐久性を有するかは課題。

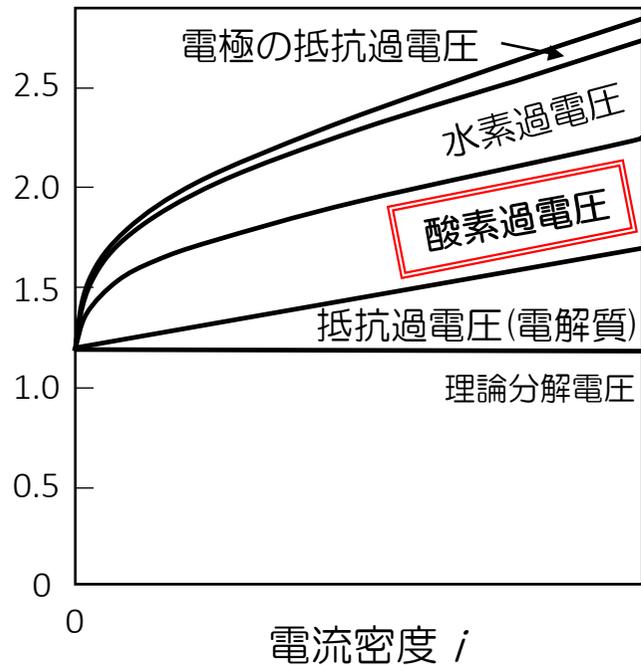
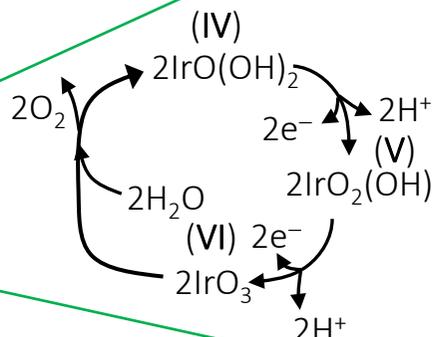
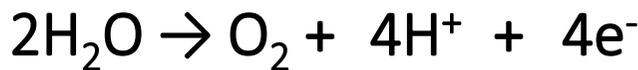
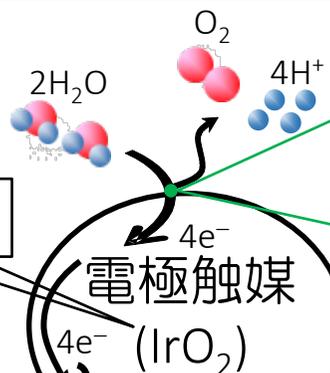


図 水電解の各種過電圧成分

設計指針

Mn系材料の有する触媒能及び電子伝導性の特性とTa系材料の有する安定性を組み合わせたモデル電極材料

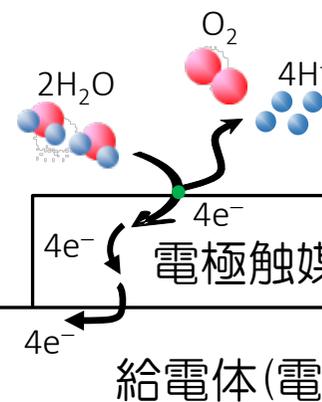
現状の貴金属系酸素極



価数: IV → V → VI

混合原子価に基づく反応

本提案の貴金属フリーな酸素極



貴金属系
無し!

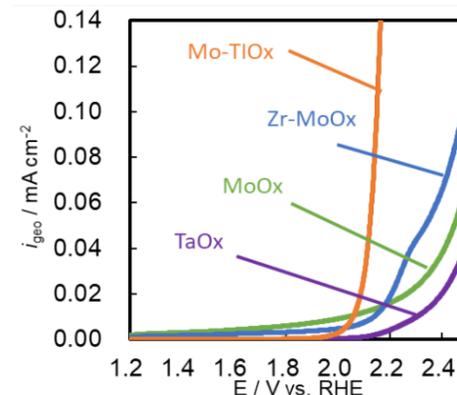
電極触媒の必要条件

- 触媒能
- 比表面積
- 電子伝導性
- 利用環境での安定性

【Mn系材料】
触媒能/電子伝導性/混合原子価
(安定性が低い)

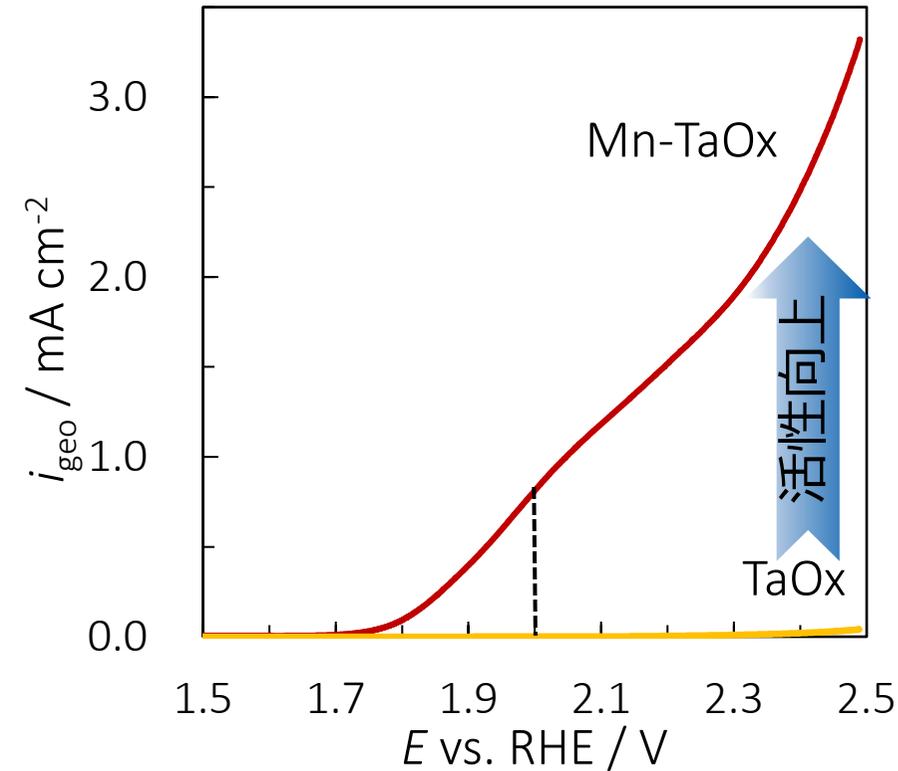
【Ta系材料】
安定性
(触媒能が低い)

Mn-TaO_x

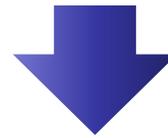


新技術の特徴

TaOx電極比較



- Mn-TaOxはTaOxと比較して1000倍以上の活性向上。
- Mn-TaOxが薄膜材料であることを考慮すると、現行材料であるIrO₂粉末(粒径75 μm)の電流値を見通すレベル。
- Mn-TaOxのTafel勾配が105 mV·dec⁻¹。



【特徴①】新規複合材料は希少性やカンントリーリスクがない原料で構成

Ir金属は産出量の80%以上を南アフリカが占め、資源量は地殻中にppb程度ほどで希少性が極めて高いが、TaやMnなどはそれぞれppm以上で希少性は低い。

【特徴②】固体高分子形水電解の大幅な低コスト化が可能

Ir金属は白金より高価でグラム当たり数万円程度であるが、Taであってもグラム当たり2桁円程度で単純に1/1000以下になるため、システムの大幅なコスト減が可能。

想定される用途

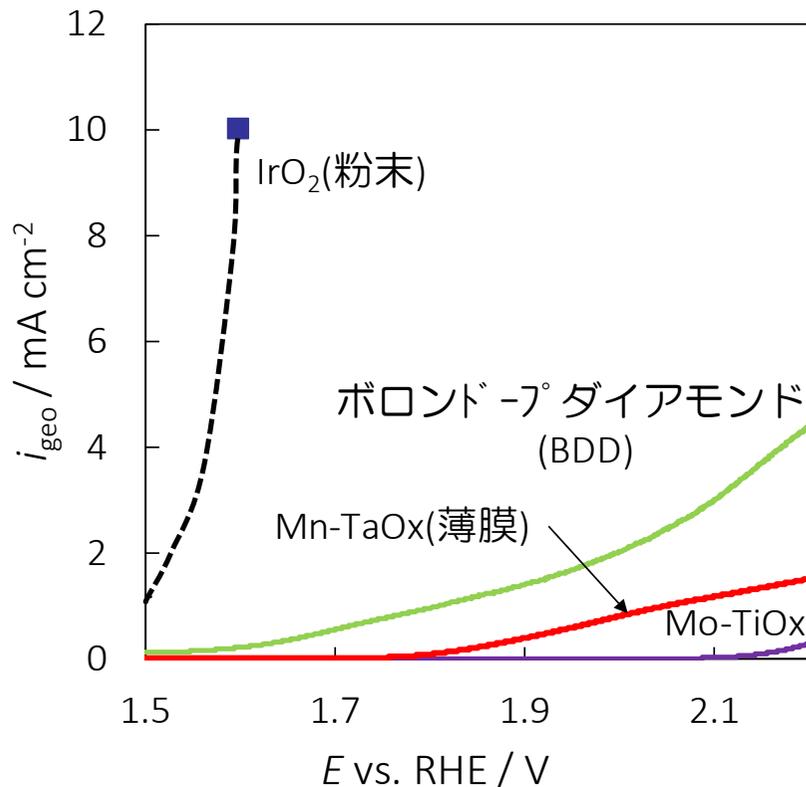
- ◆ 固体高分子形水電解装置での酸素極
- ◆ 電解水素化装置及び工業電解槽での酸素極
- ◆ 固体高分子形燃料電池 (PEFC) やアルカリ水電解 (AWE) の酸素極

など

実用化に向けた課題

Mn-TaOxの活性発現の要因の解明、触媒粉末での更なる活性向上とその最適化、耐久性の詳細の検討、そして再生可能エネルギーとの連携を見据えた運転条件での安定性の評価などが課題。

電極比較



活性発現の要因の解明

後述の様に活性発現の要因が徐々に解明されつつあるが、モデル電極(薄膜条件)での更なる解明が課題。

触媒粉末での更なる活性の向上と最適化

粉末状の現行触媒(IrO₂)と比較して、現状のMn-TaOxはモデル電極(薄膜条件)で比表面積が小さくために電流密度も小さいが、粉末状にしても現行触媒には至らない可能性が高いので更なる活性の向上が課題。

耐久性の詳細な検討

ベースとなるTaOx材料は元々耐久性の高い材料であるが、Mn-TaOxでの詳細な検討が出来ておらず、その確認が課題。

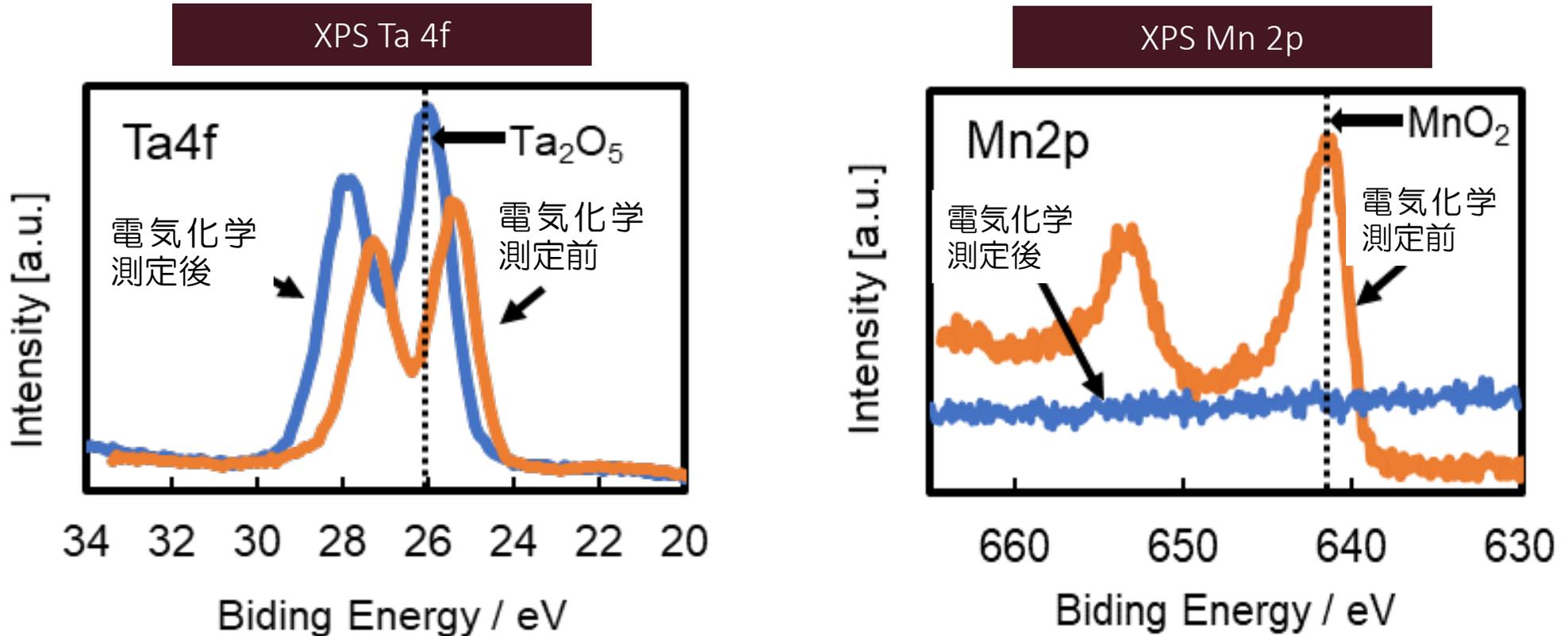
※このデバイスの将来を見据え、電位変動を伴うような再生可能エネルギーとの連携におけるMn-TaOxの耐久性評価も今後の課題。

企業との連携で希望するテーマ

- ◆ 貴金属フリーな酸素極を用いた固体高分子形水電解の開発
 1. 酸素極用電極触媒の高活性化(電気化学測定と解析)
 2. 電極触媒の活性発現要因の解明(電気化学及び半導体特性評価)
 3. 水素極用電極触媒の評価と発電特性
 4. 変動電力模擬の耐久性評価と反応機構の解析
- ◆ 他の分野への応用を通じての潜在機能の創出

これまでの研究成果(1)

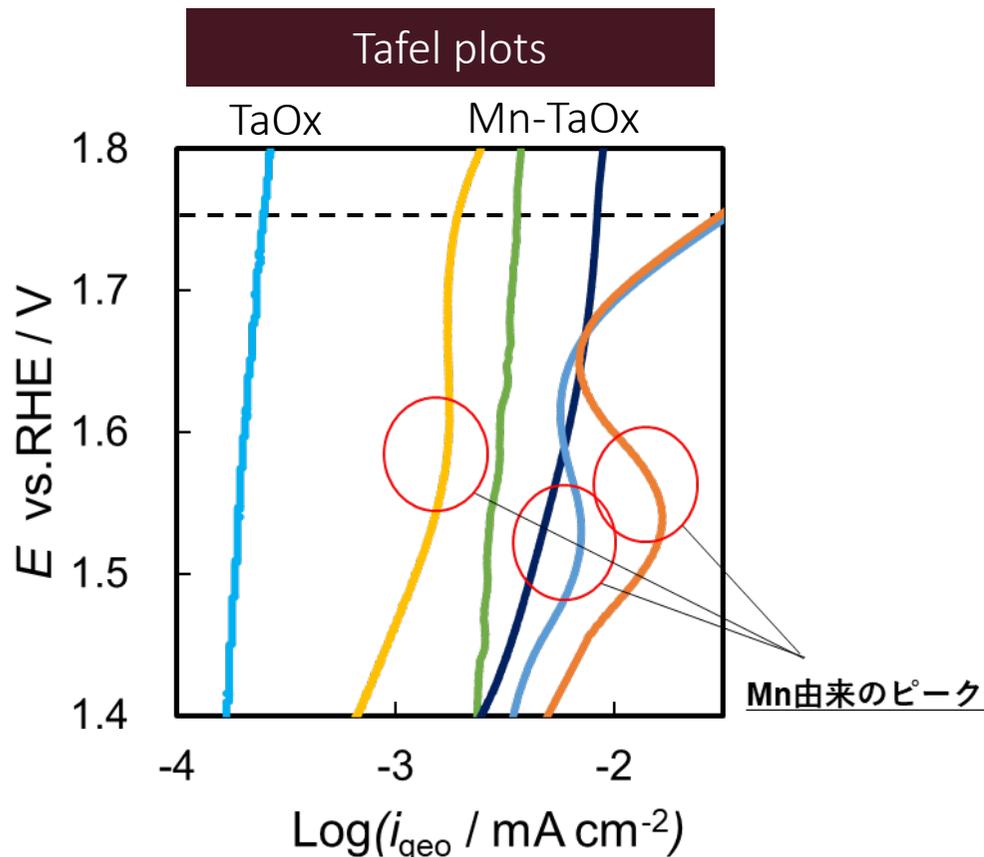
X線光電子分光(XPS)の解析結果から電極作製直後はMnが残存しているが、電気化学測定後ではXPSの検出限界以下のMn量となり、表面の大部分はTa酸化物で構成。



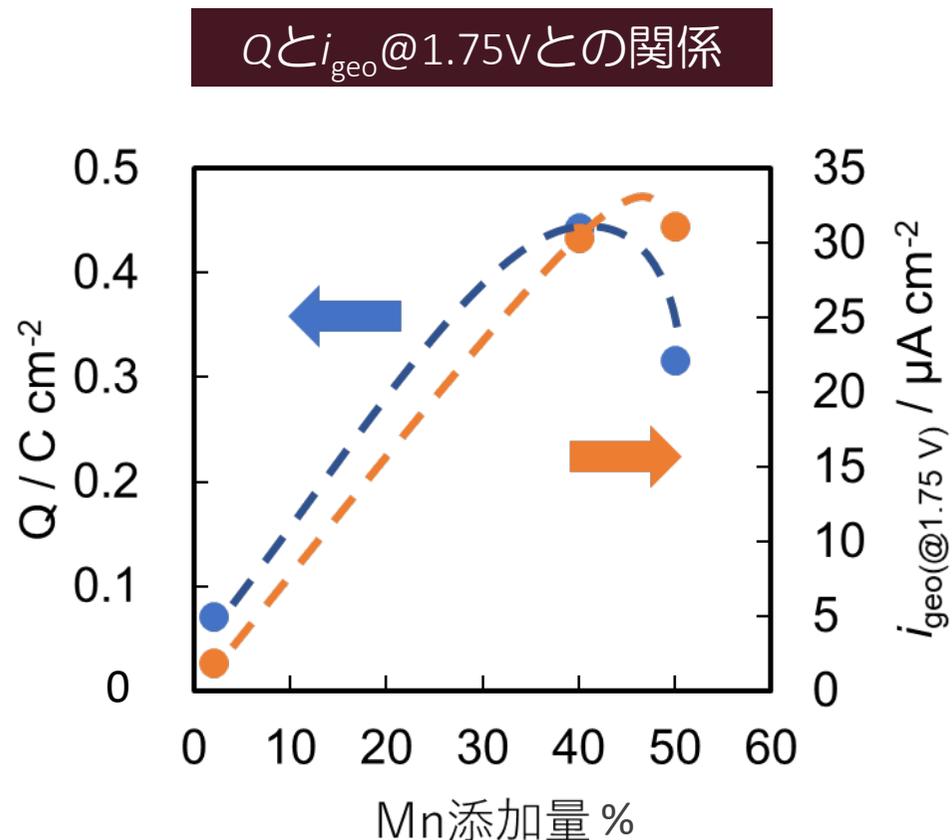
- 電気化学測定前後で電極表面のMnのピークが消失
⇒電極表面のMnはXPS測定の検出限界(1 atm%)以下
- 電気化学測定後には電極表面には主にTa₂O₅層が存在

これまでの研究成果(2)

XPSの検出限界以下のMn量しかなかったが、非常に少量であってもMnが電気化学的に作用して触媒活性に影響を及ぼしている可能性を示唆。



- 1.5-1.6 VにMn由来のピーク
⇒ Mnを電気化学的に確認

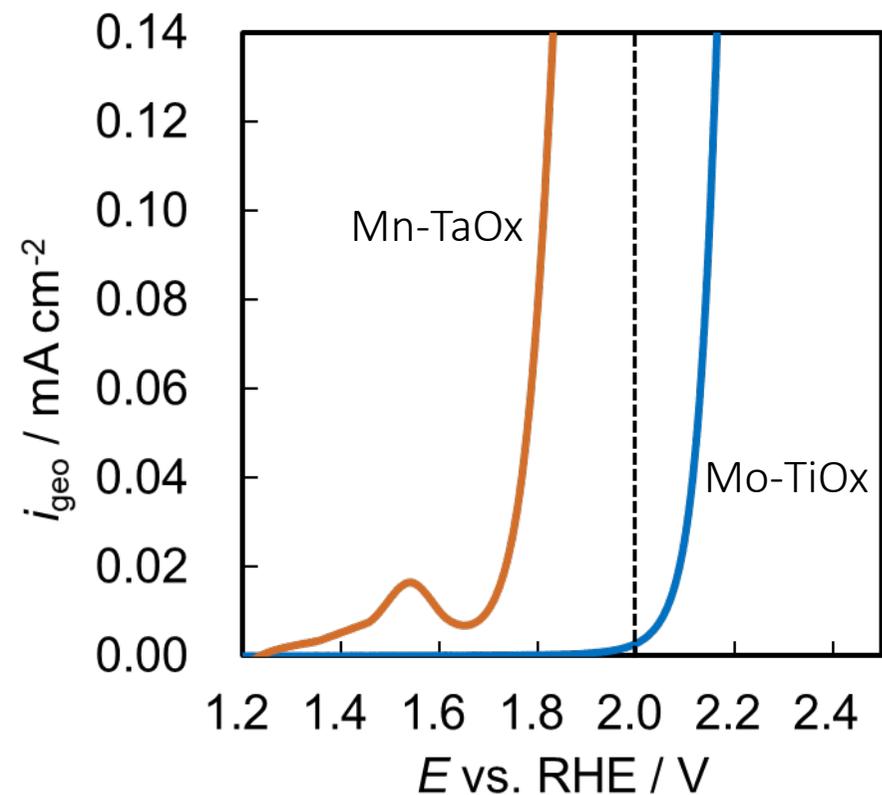


- 電気量 Q 増加に伴い $i_{\text{geo}}(1.75 \text{ V})$ 増大
⇒ Mnの存在が活性に影響を及ぼす可能性を示唆

これまでの研究成果(3)

これまでの材料と比較して今回開発した貴金属フリーな材料は電子伝導性及び触媒能の両方が向上して電流値が飛躍的に増加。

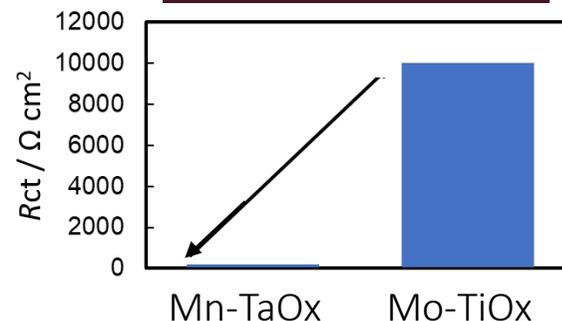
他の酸化物系材料との比較



Mn-TaOxはMo-Tiと比較して約250倍の電流密度(@2.0 V)

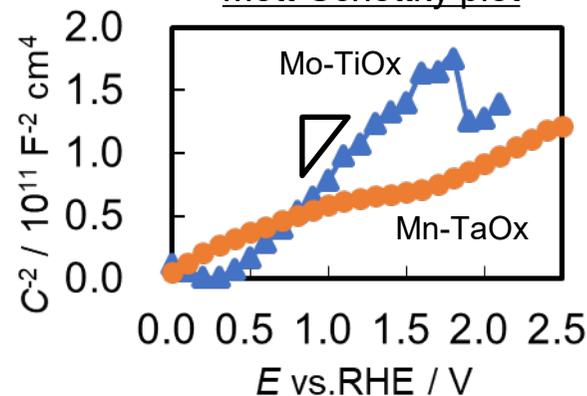
要素解析

電荷移動抵抗(R_{ct})



Mn-TaOx の R_{ct} は Mo-TiOxの $\frac{1}{50}$ 程度
⇒ 触媒能の向上

Mott-Schottky plot

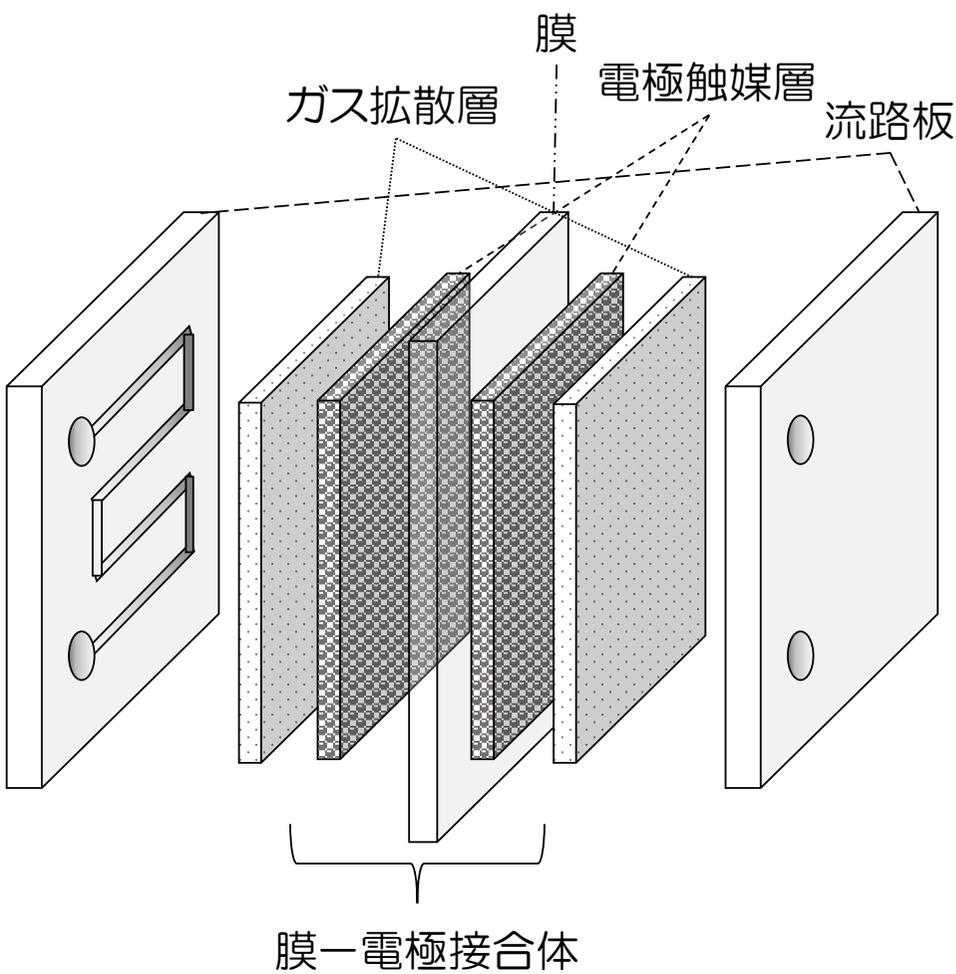


電子伝導性

$\text{slope}_{(\text{Mn-TaOx})} < \text{slope}_{(\text{Mo-TiOx})}$
⇒ キャリア濃度増大
⇒ 電子伝導性の向上

企業への期待

これまでの研究結果により、薄膜状にモデル化した酸素極での評価を行ってきた。最終的には電解セルでの評価が必要で、緒に就いた段階。



現状

モデル電極での酸素極の評価

今後

粉末触媒にしての酸素極の電極触媒層の開発

↓
基本材料開発(水素極、膜)

↓
周辺材料の最適化(ガス拡散層、流路板)

↓
電解セル試験(実験室、小型化、実用規模)

↓
再生可能エネルギーとの連携でのグリーン水素製造



必要知見

- 材料の特性、評価手法と供給
- 各種解析の技術と協力
- セルの構造設計及び試験評価
- 太陽光や風力発電との連携/モデル化

(固体高分子形燃料電池との類似性)

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：電気化学システム及び電気化学システムの酸素極の製造方法
- 出願番号：特願2020-168016
- 出願人：国立大学法人 横浜国立大学
- 発明者：松澤幸一、平山想真

お問い合わせ先

横浜国立大学

研究推進機構 産学官連携推進部門

松橋 由希

TEL 045-339-4450

FAX 045-339-3057

e-mail sangaku-cd@ynu.ac.jp