

ハイエントロピー酸炭化物の皮膜 および粉末の作製方法および酸素 発生用電極への適用

広島工業大学 工学部 機械システム工学科
教授 王 栄光

2022年10月13日

想定される用途

- 本技術を水電解に適用することで、少ない電力で多くの水素と酸素が生産できると考えられる。
- 酸素や空気を利用した燃料電池の電気への変換効率を高めることが期待される。

従来技術とその問題点

既に実用化されている触媒電極には、酸素発生に触媒活性を持つが、

- 貴金属のRuやIrが使用され、高価である
- 代替品の作製は高温・高圧・長時間が必要、設備投資が大きい

等の問題があり、より安価・より快速・より簡単で代替品の開発が求められている。

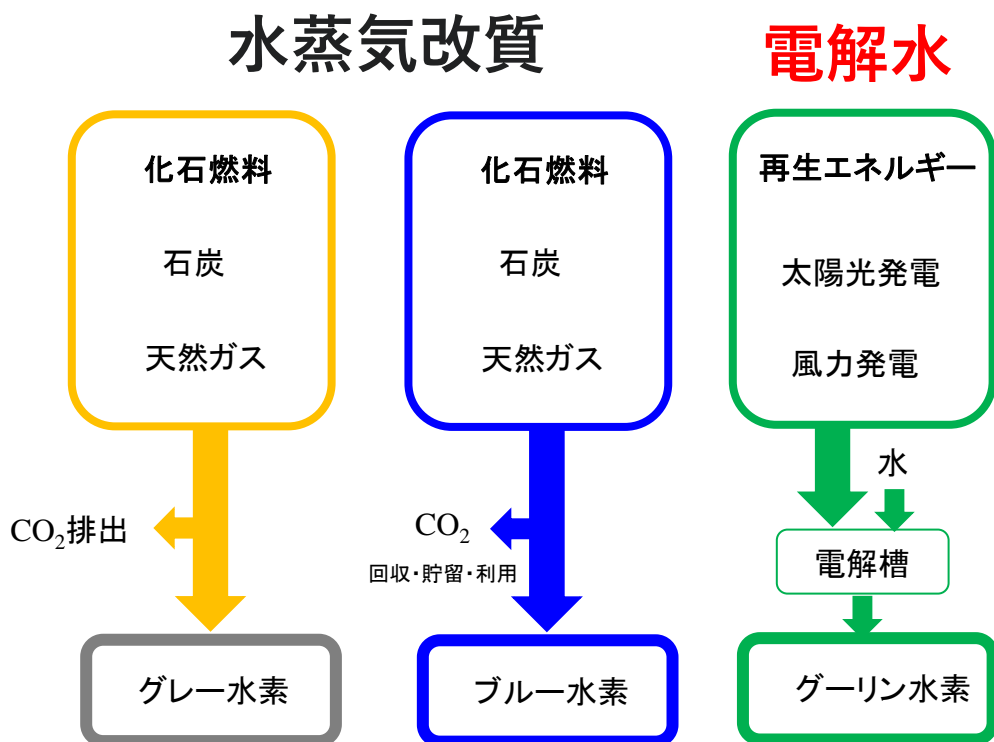
新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の貴金属電極の代わりに、安価金属の利用によって、**低コスト化**が実現できる。
- 従来技術の高温・高圧・長時間で作った電極は、**常温常圧**で**少ない設備投資**で作製できるようになった。
- 本技術の適用は、使える**基板の範囲**が広がり、また基板の**繰り返し**の使用ができる。

 [具体説明へ](#)

脱炭素 → ~~カーボンニュートラル~~ → グリーン水素の利用

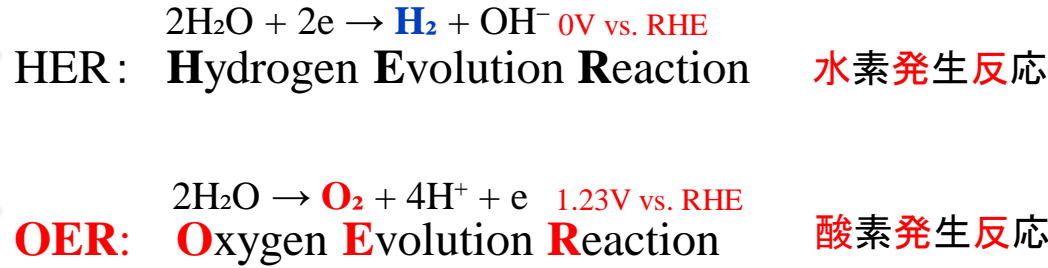
水素ガスの生産現状



- カーボンニュートラル
- エネルギーの蓄積
- 発電出力の平滑化
- 送電コストの低減

https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/suiso_tukurikata.html

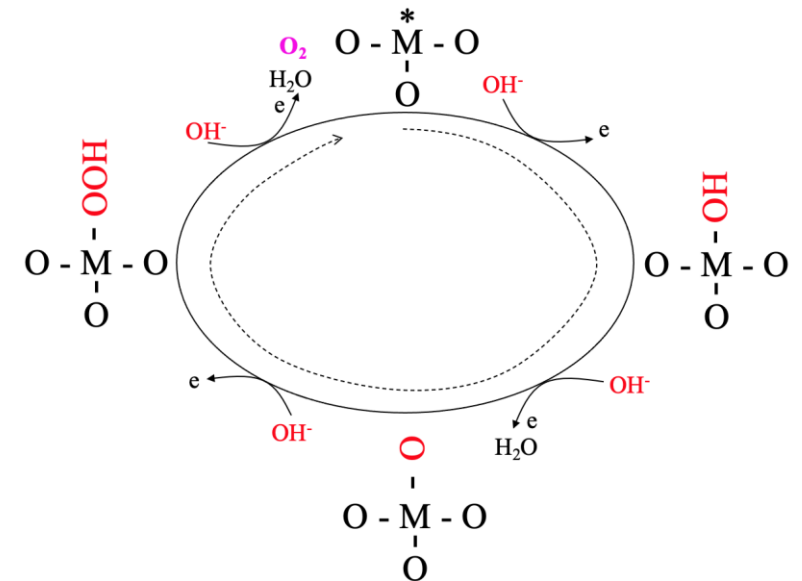
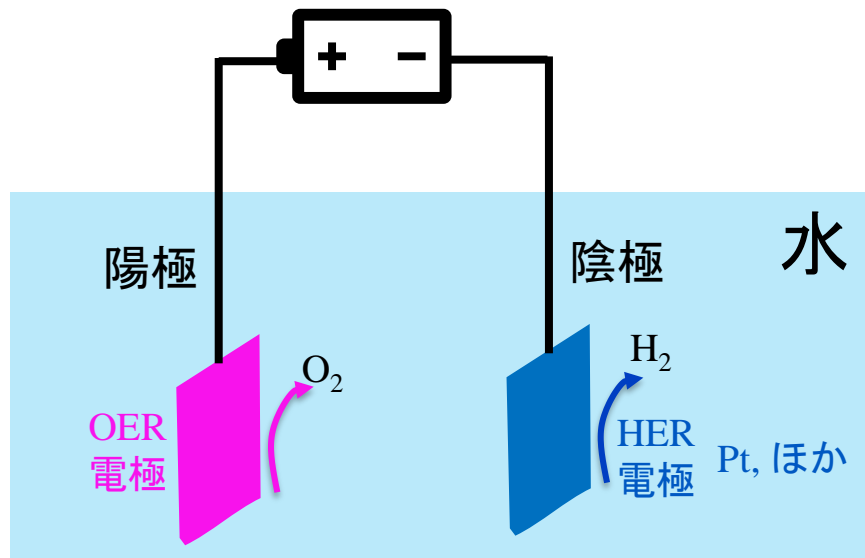
水電解

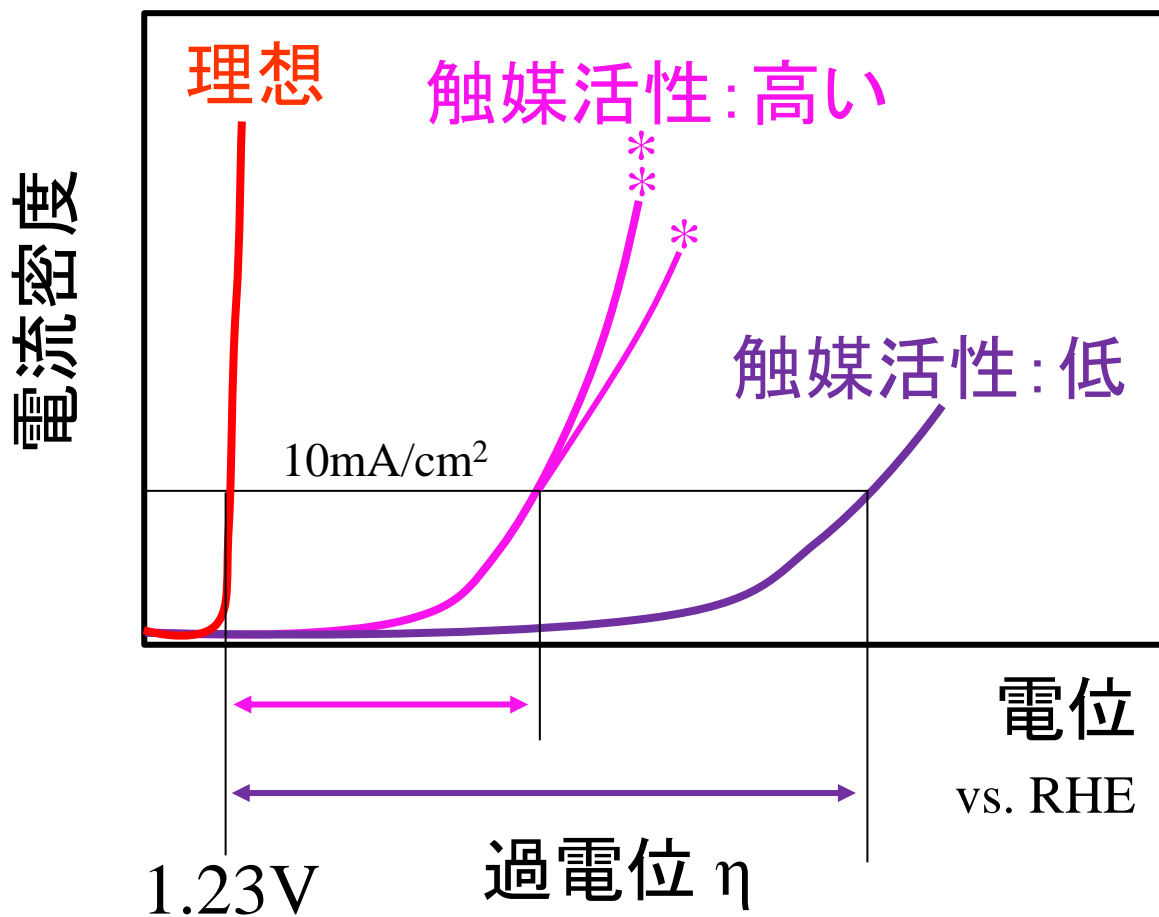
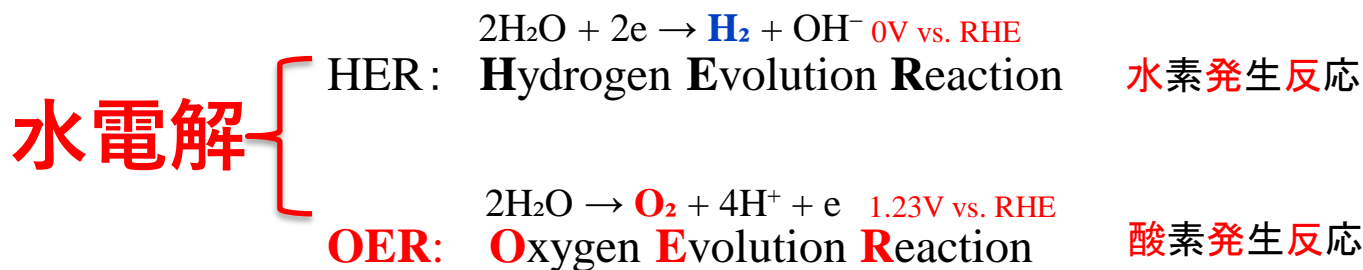


酸素発生 の4電子過程

- (1) $\text{OH}^- + * \rightarrow \text{HO}^* + \text{e}$
- (2) $\text{OH}^- + \text{OH}^* \rightarrow \text{O}^* + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{e}$
- (3) $\text{OH}^- + \text{O}^* \rightarrow \text{HOO}^* + \text{e}$
- (4) $\text{OH}^- + \text{HOO}^* \rightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{e}$

エネルギー消費
副反応
電極破損
↓
低過電位が望ましい
RuO₂, IrO₂
有効・高価





RuO₂, IrO₂の代替品

(酸化物、オキシ水酸化物、硫化物、リン化物、窒化物)

・ペロブスカイト酸化物(ABO₃)

LaCrO₃, LaMnO₃, LaFeO₃, LaCoO₃, and LaNiO₃

・HEOs: (Cr_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}Fe_{0.2}Zn_{0.2})Fe₂O₄

(Non-stoichiometric chemistry and unique structure)

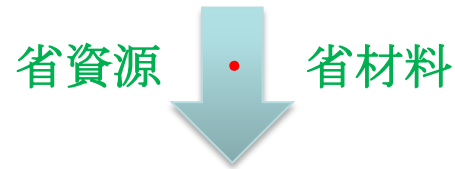
・LDHs: Ni(Cr, Mn, Fe, Co, Ti, V)(OH)₂

(Ni-based layer double hydroxides)

活性化評価のパラメータ

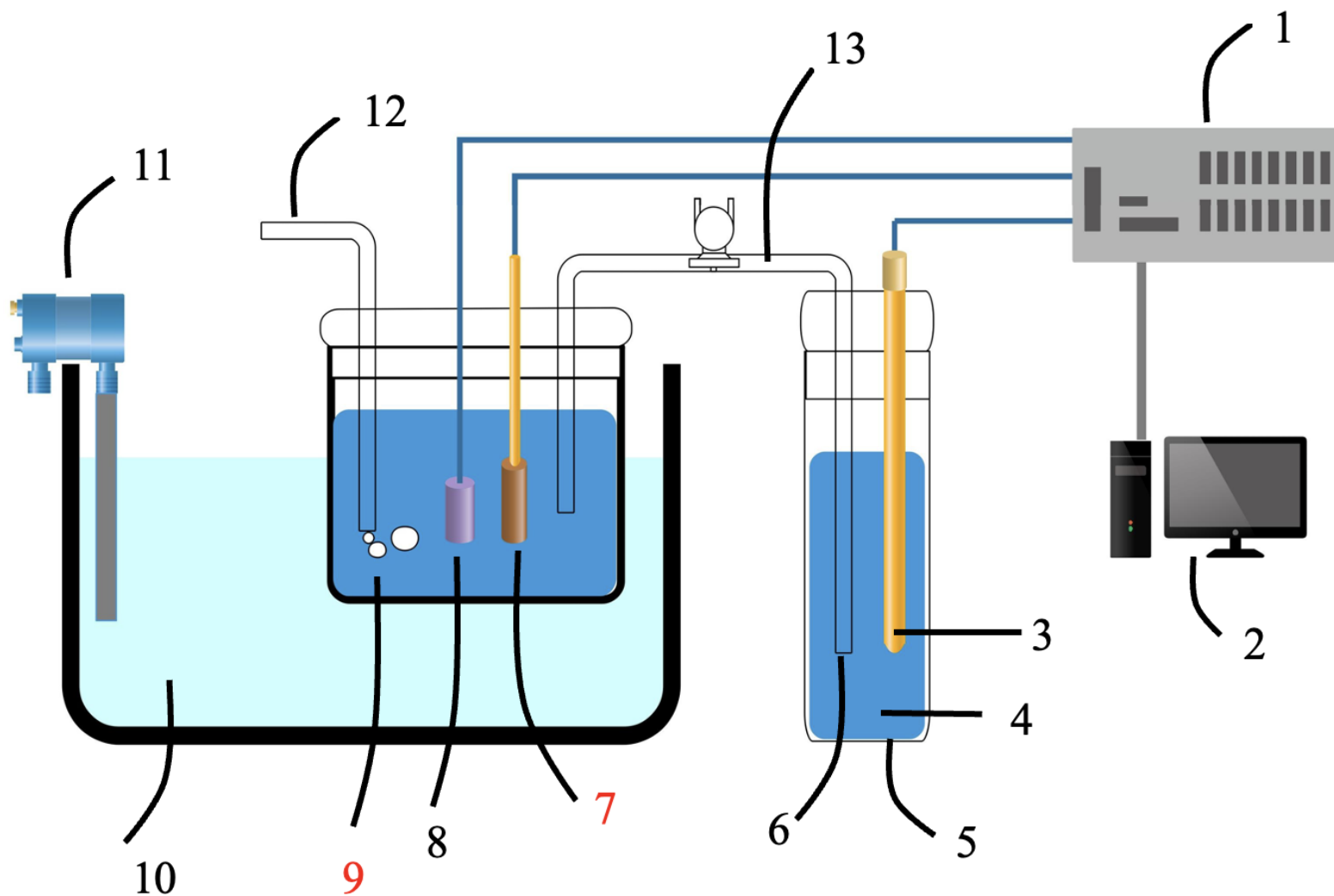
- ✓ 過電位: 熱力学; 小が良い
- ✓ 電流密度: 動力学; 大が良い
- ✓ 安定性: 稼働寿命: 高が良い
- ✓ ターフェル傾斜率: 動力学; 小が良い

~~既存競合材料: 結晶性、高温、高圧、長時間、プロセス煩雑~~



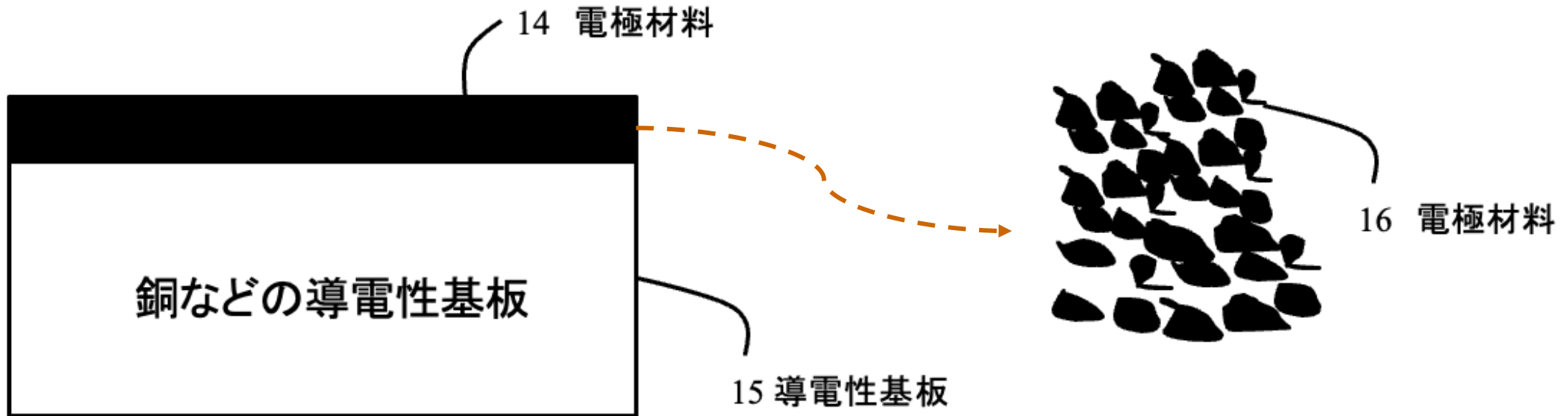
有機溶媒中で電析法を用いて、水の電気分解に高い酸素発生触媒活性を有する電極材料を製造する。

- 多元系の遷移金属のほか、酸素などの非金属元素を含有し、ナノ結晶やアモルファス構造を有する。
- 基板に留まる皮膜形態のみならず、基板から採集した粉末または浴液から採集した粉末も含む。



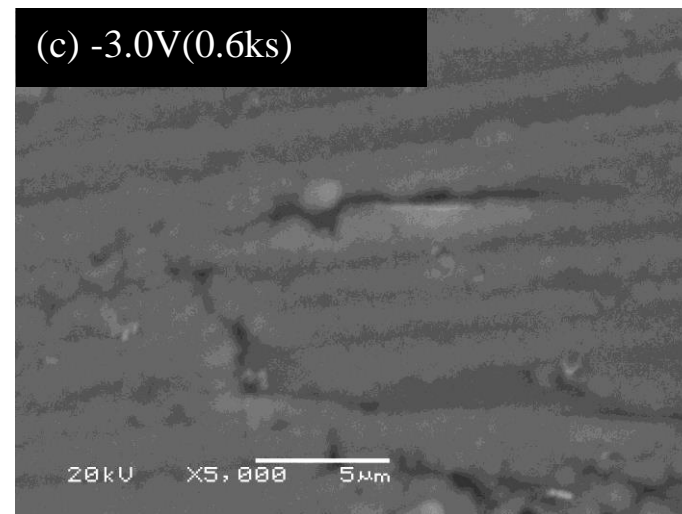
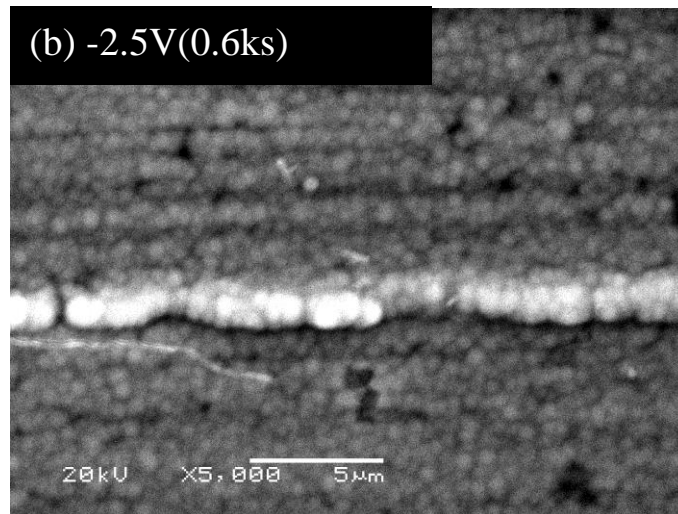
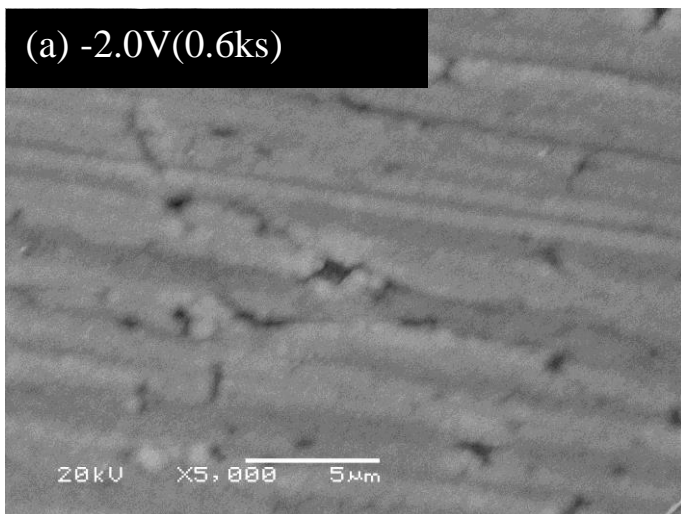
- 1 電位・電流制御装置
- 2 制御入力および結果記録の機器
- 3 参照電極
- 4 塩化物溶液
- 5 ガラス容器
- 6 ガラス管
- 7 導電性基板
- 8 対電極
- 9 浴液(有機溶媒、塩化物)
- 10 水
- 11 温度制御装置
- 12 ガス導入用ガラス管
- 13 塩橋

3電極 => 2電極

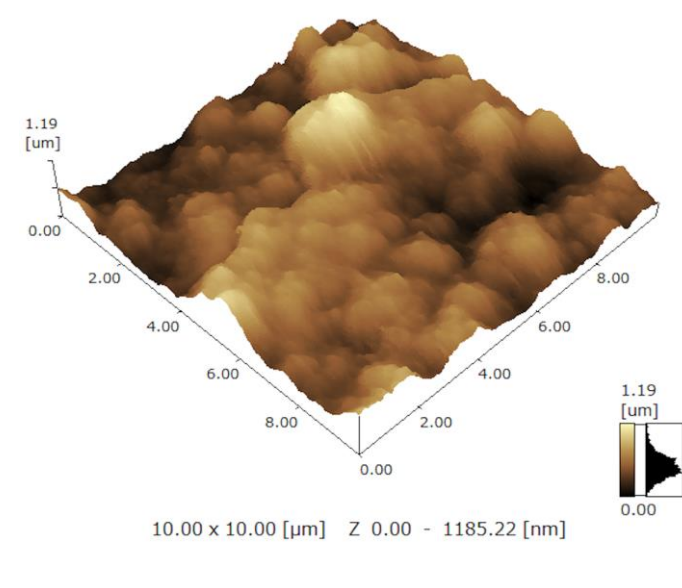
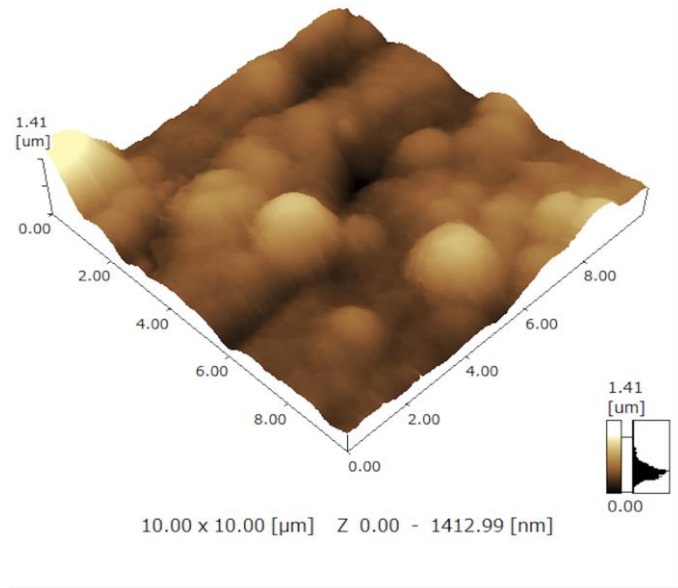
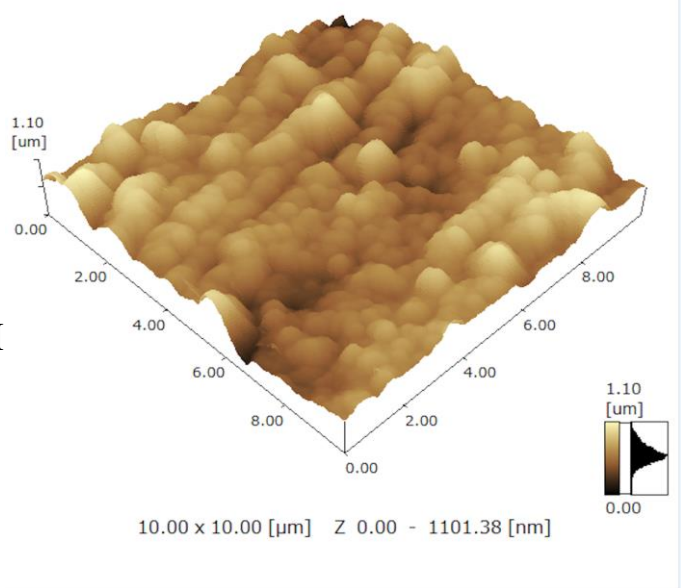


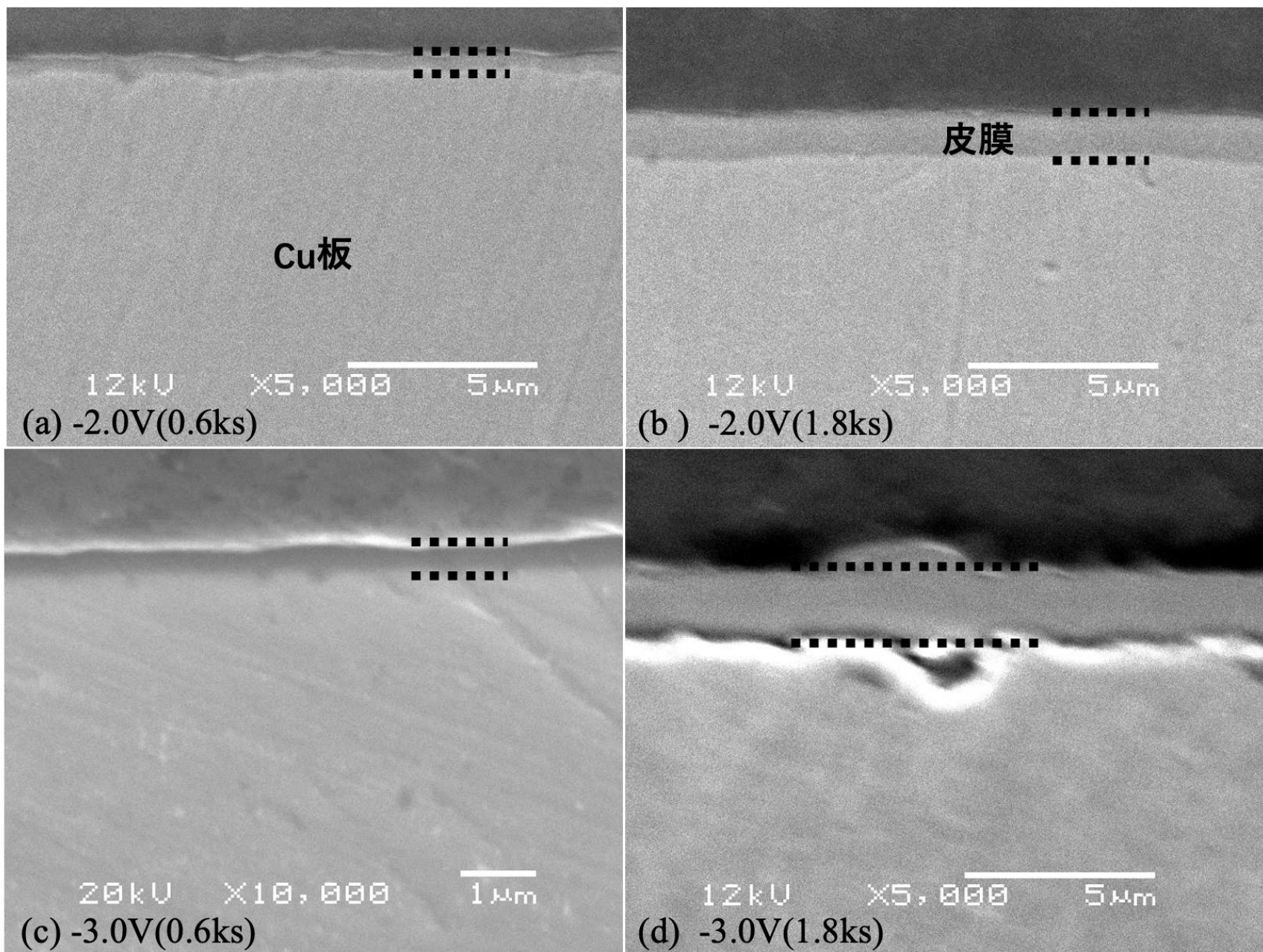
- 14 電極材料
- 15 導電性基板
- 16 粉末

SEM



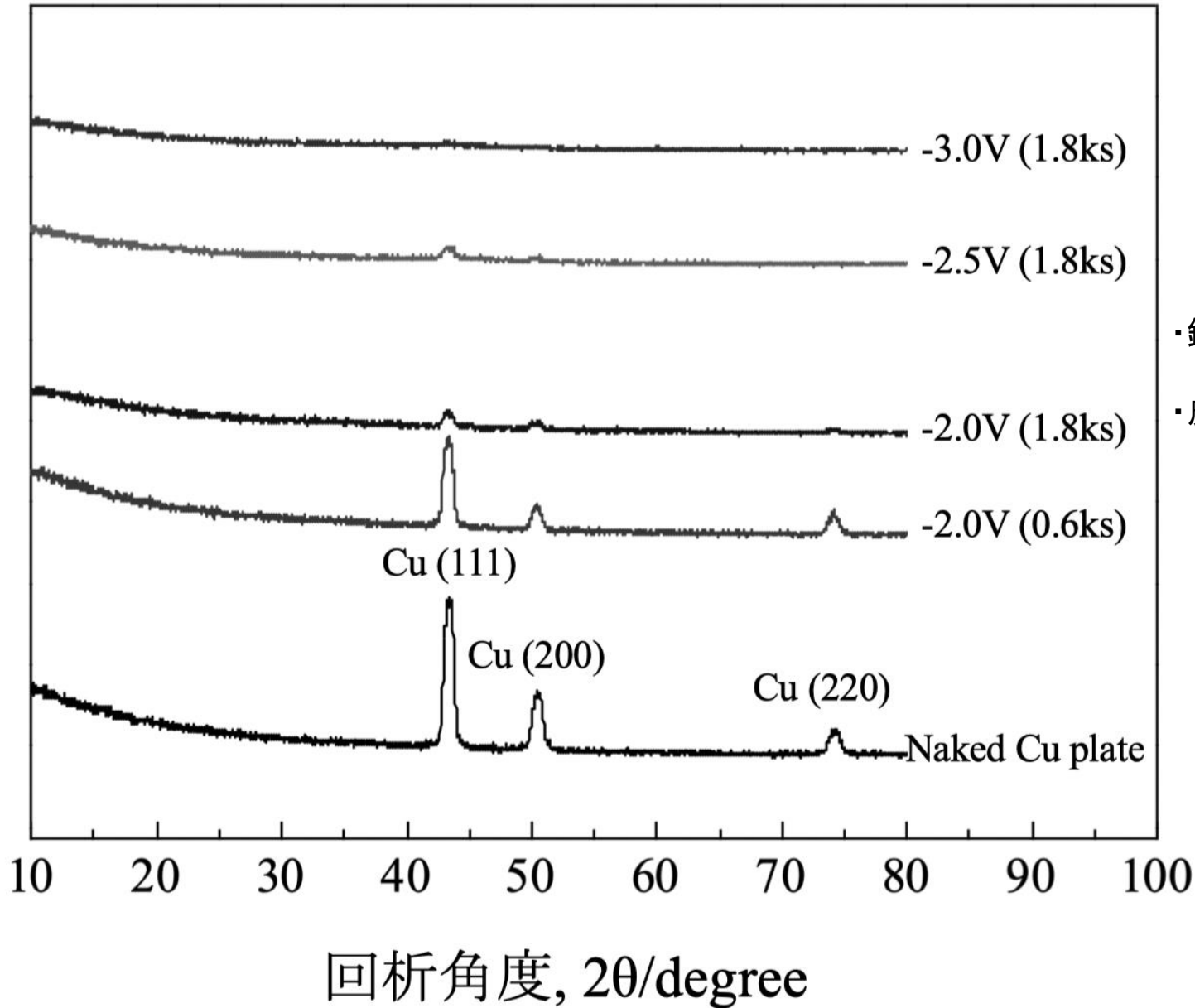
AFM



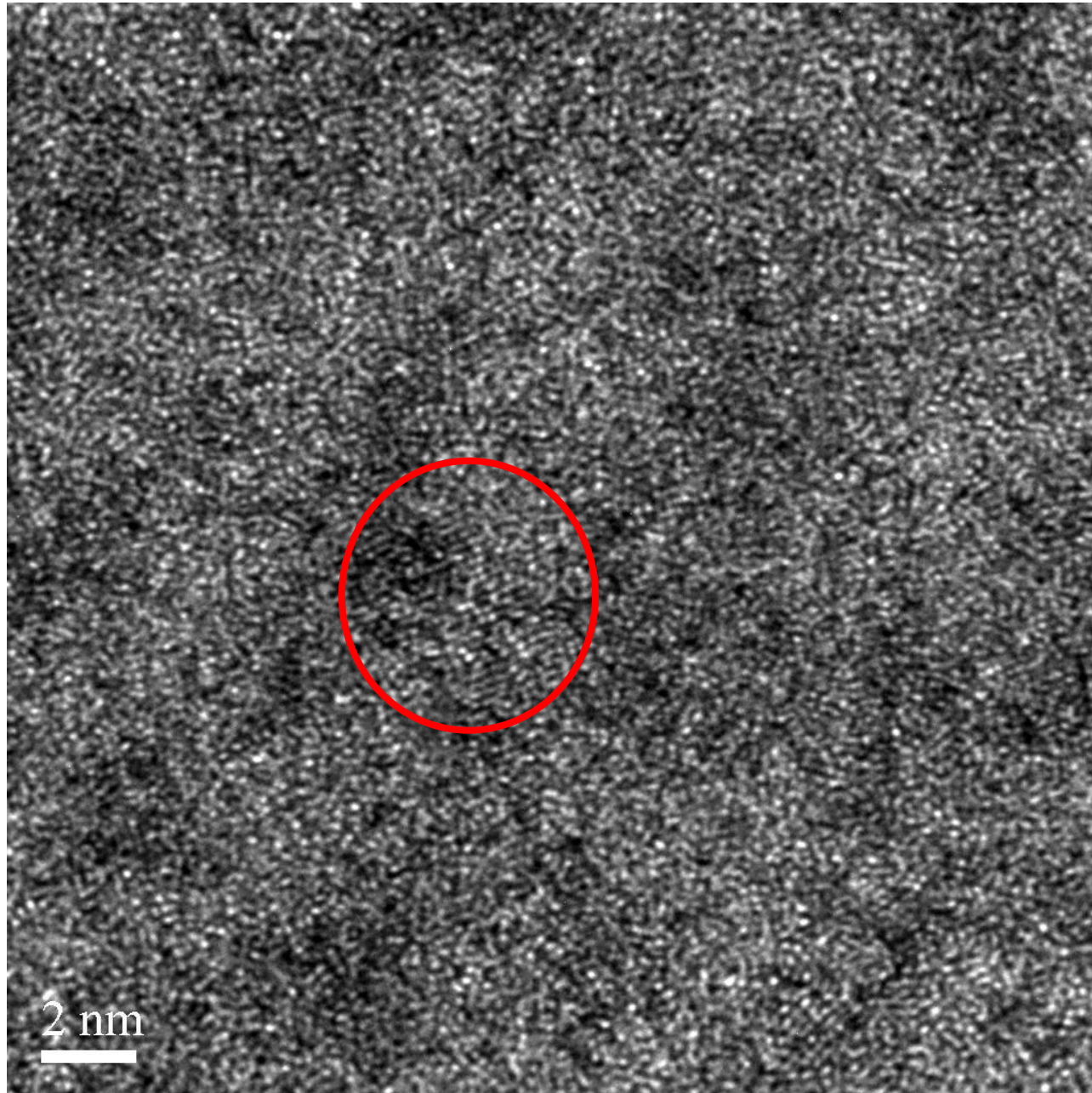


- ・皮膜が緻密で基板との密着性が良い;
- ・印加電位が低いほど、皮膜が厚くなる;
- ・印加時間が長いほど、皮膜が厚くなる

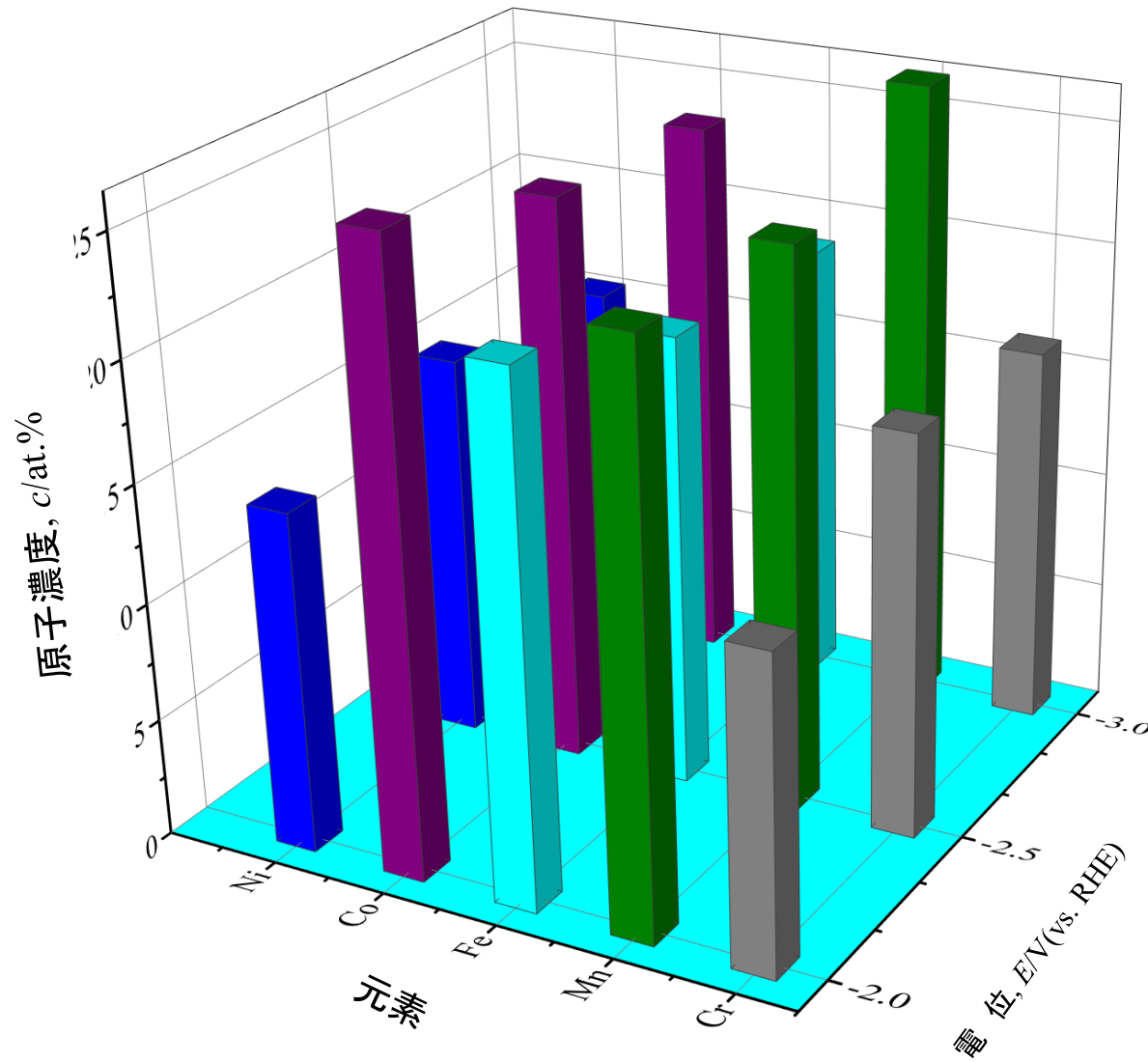
回折強度 (任意単位)



- ・銅基板以外の回折ピークがない
 - ・皮膜が厚いほど、回折ピークが弱い
- ↓
- 皮膜がアモルファス(ナノ結晶)



アモルファスにナノ結晶



- Cr, Mn, Fe, Co, Ni: ほぼ均等
- 酸素: 52~70%
- 炭素: 20~30%

O: 酸化物
水酸化物

Cr: Cr^{3+}

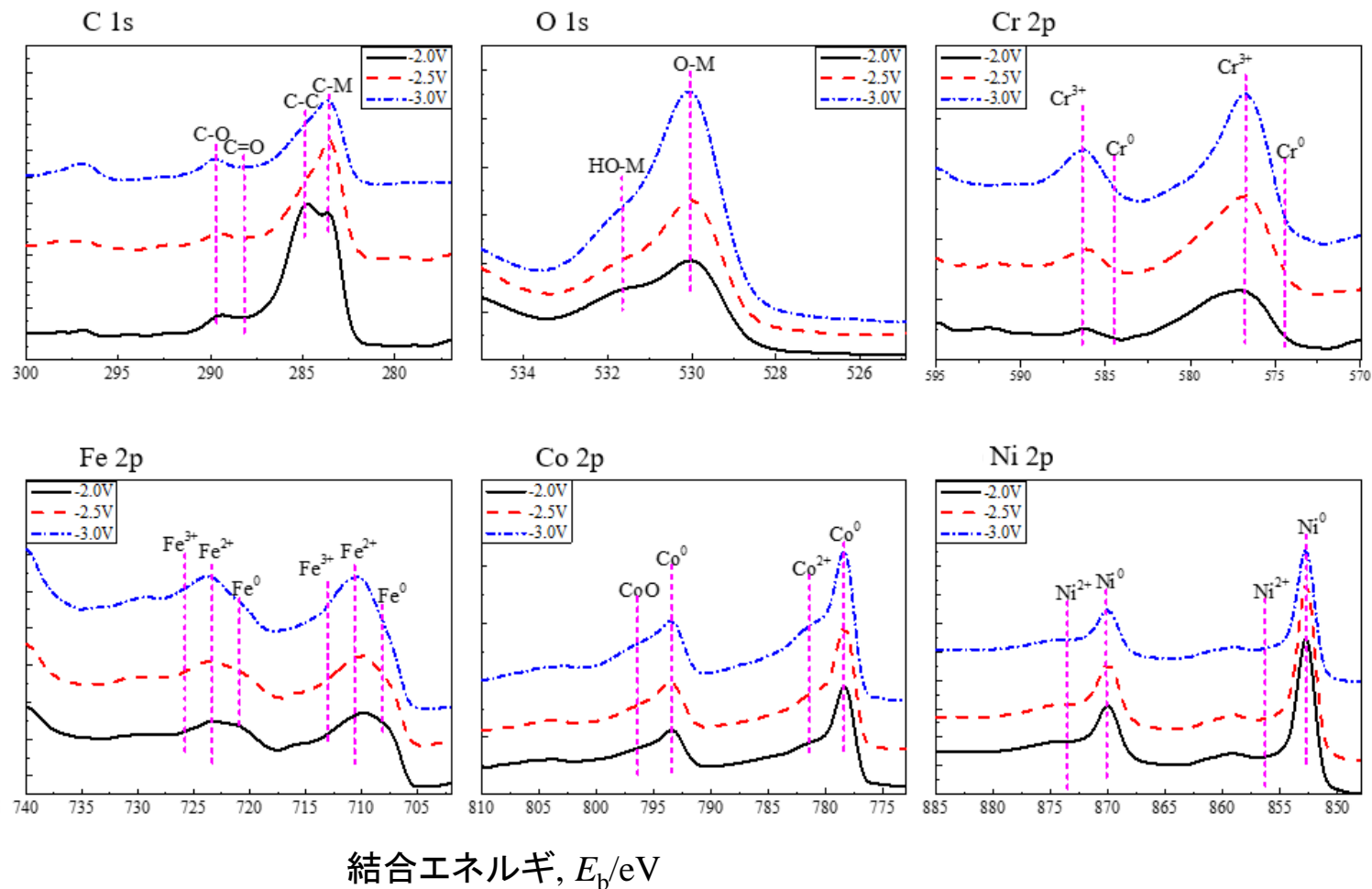
Mn: Mn^{2+}

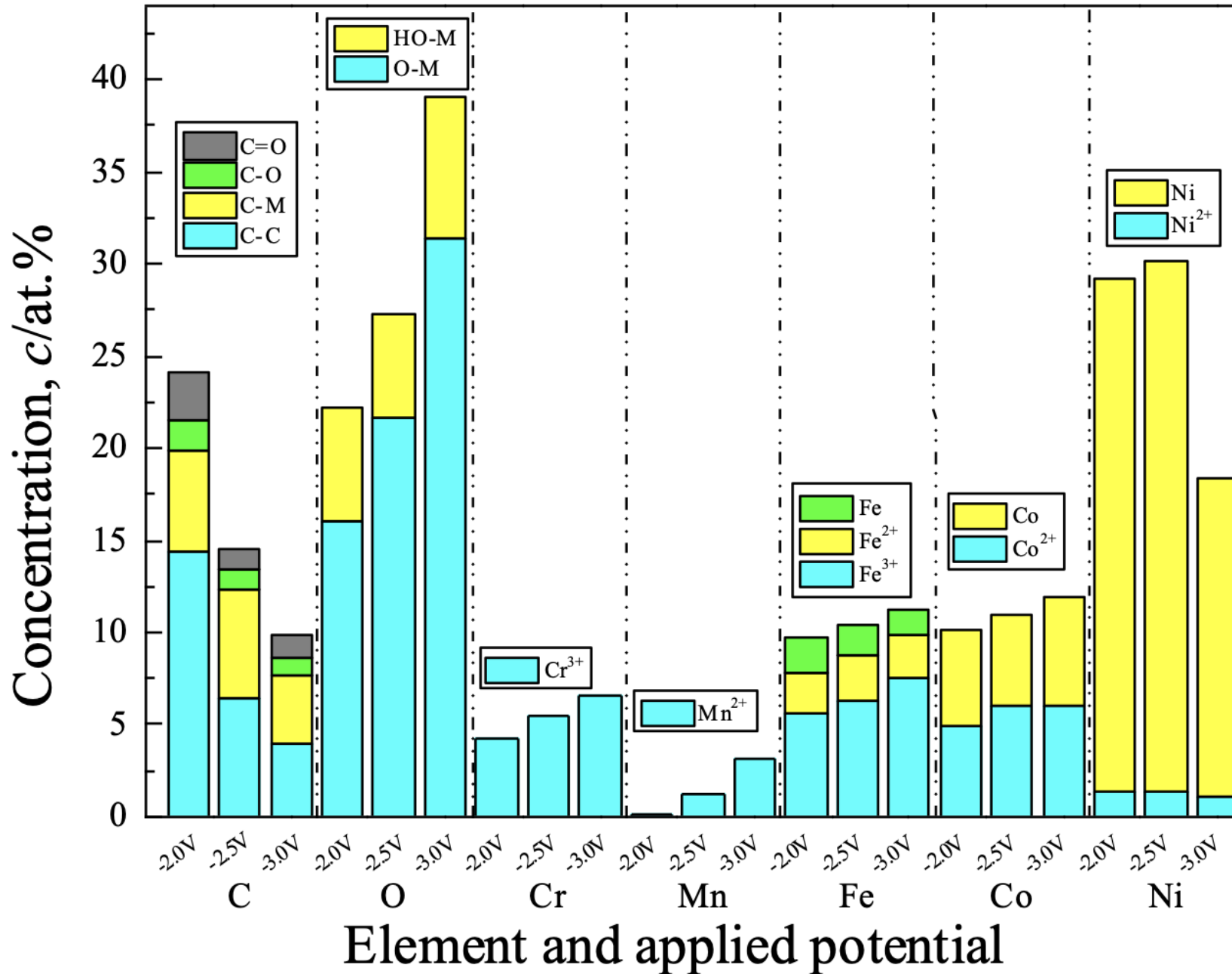
Fe: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^0

Co: Co^{2+} , Co^0

Ni: Ni^{2+} , Ni^0

強度(任意単位)





O: 酸化物
水酸化物

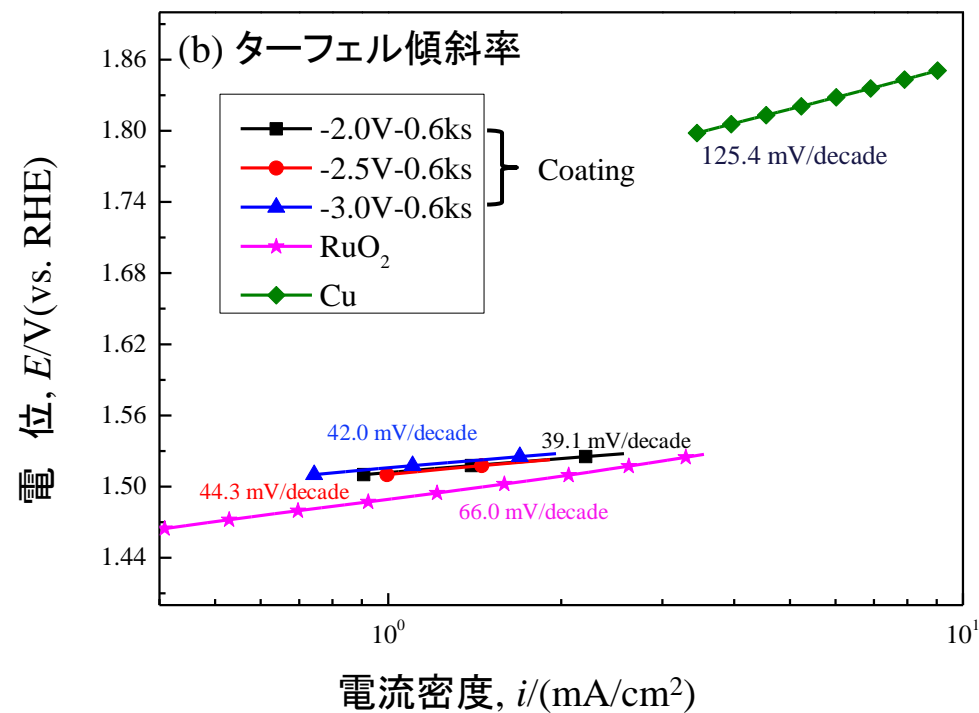
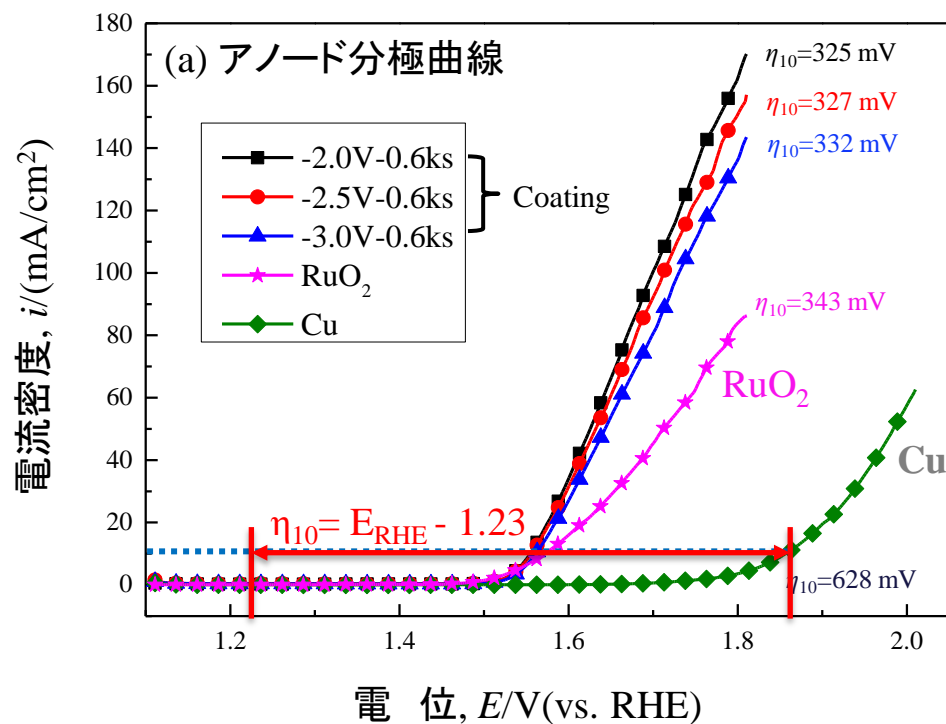
Cr: Cr³⁺

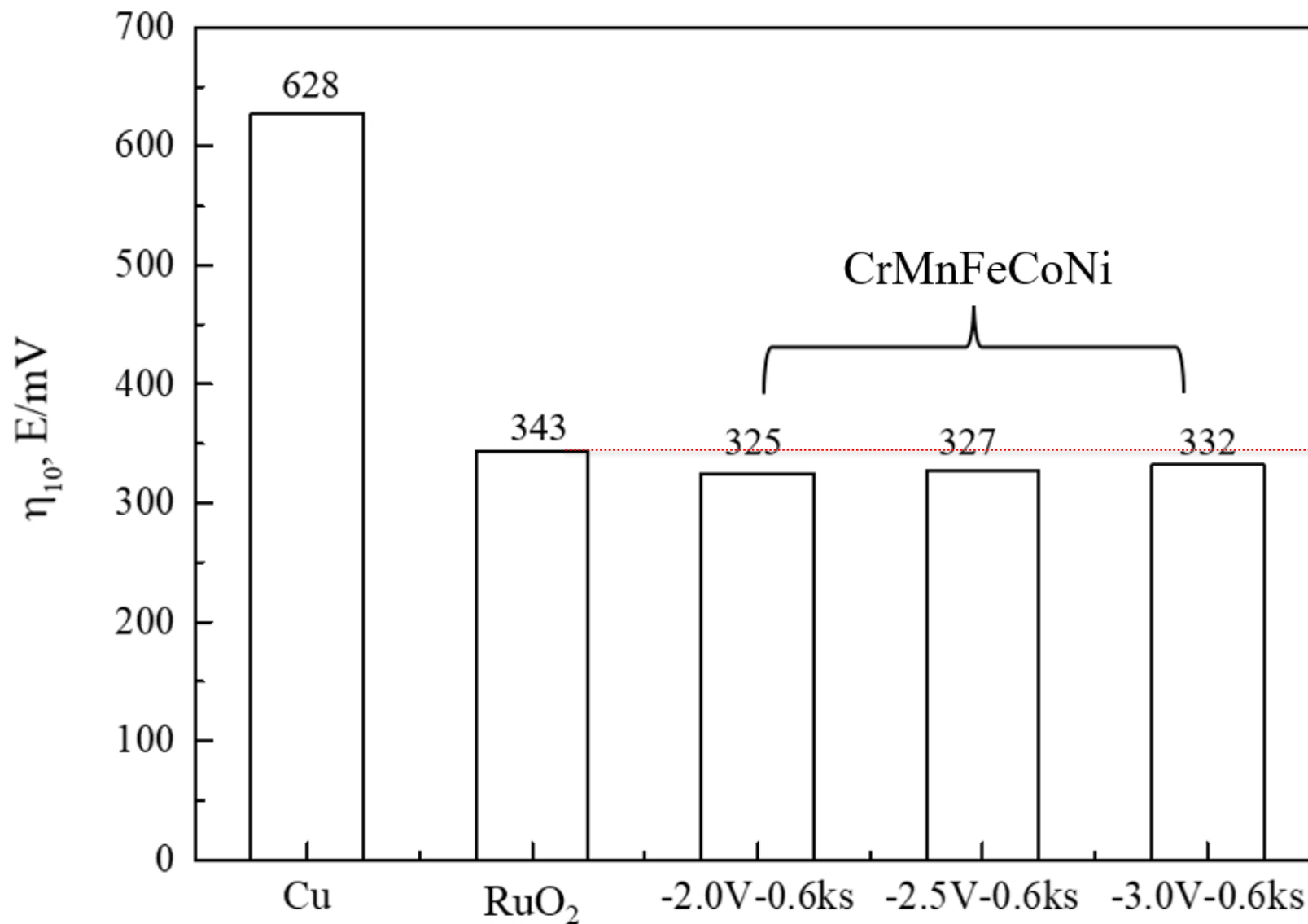
Mn: Mn²⁺

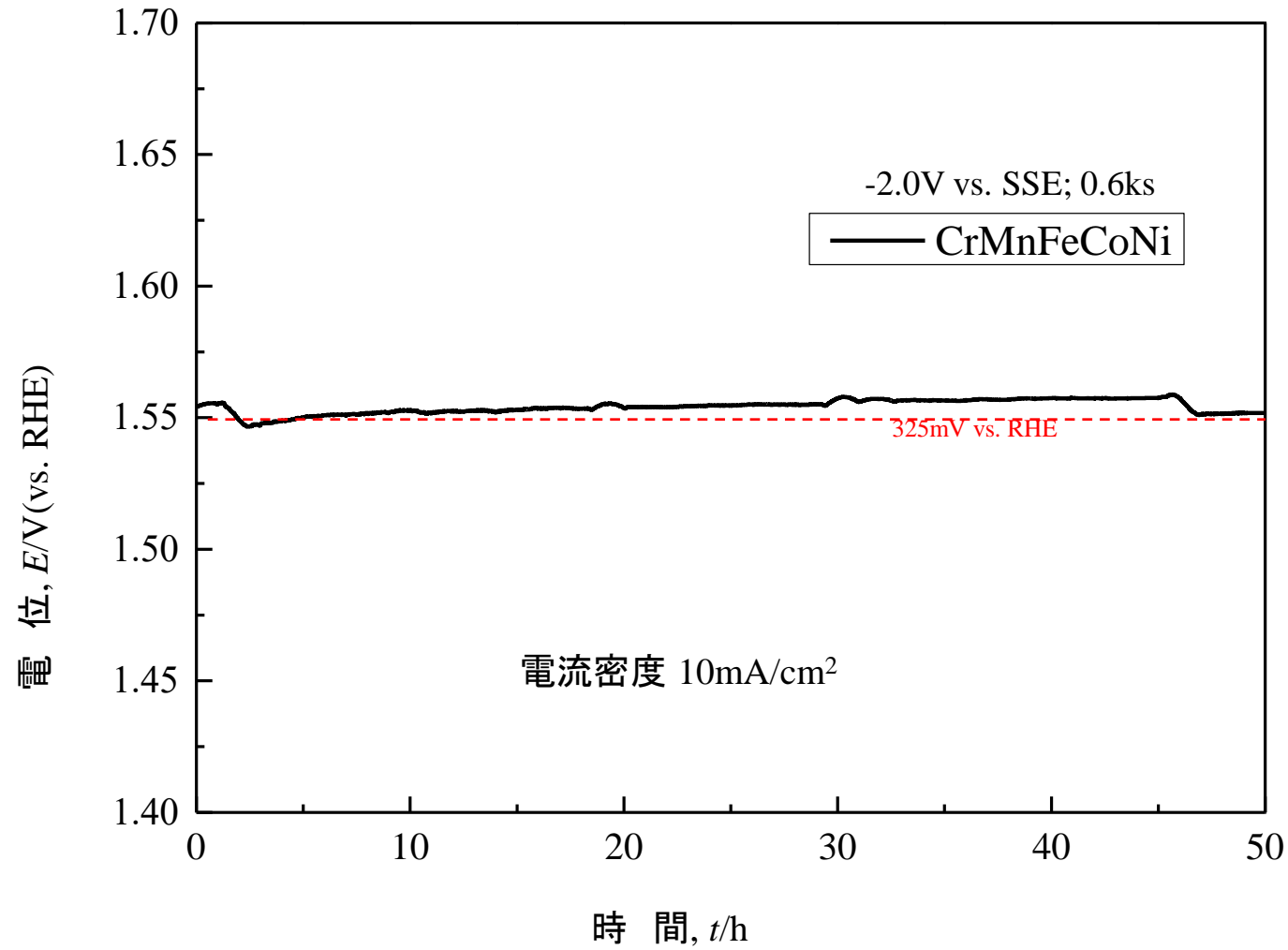
Fe: Feⁿ⁺/Fe⁰ ≐ 0.85

Co: Co²⁺/Co⁰ ≐ 0.50

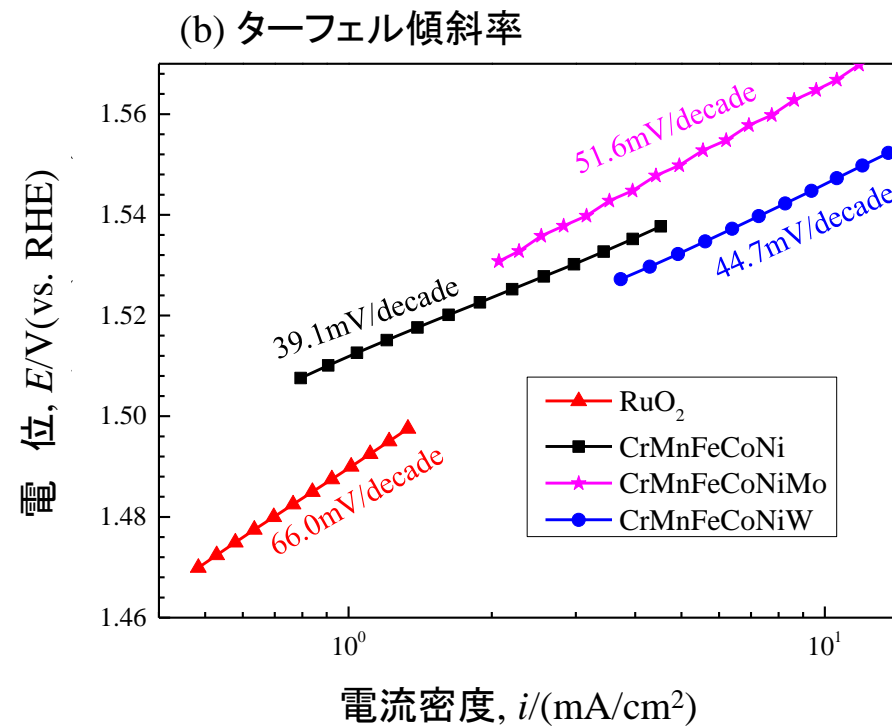
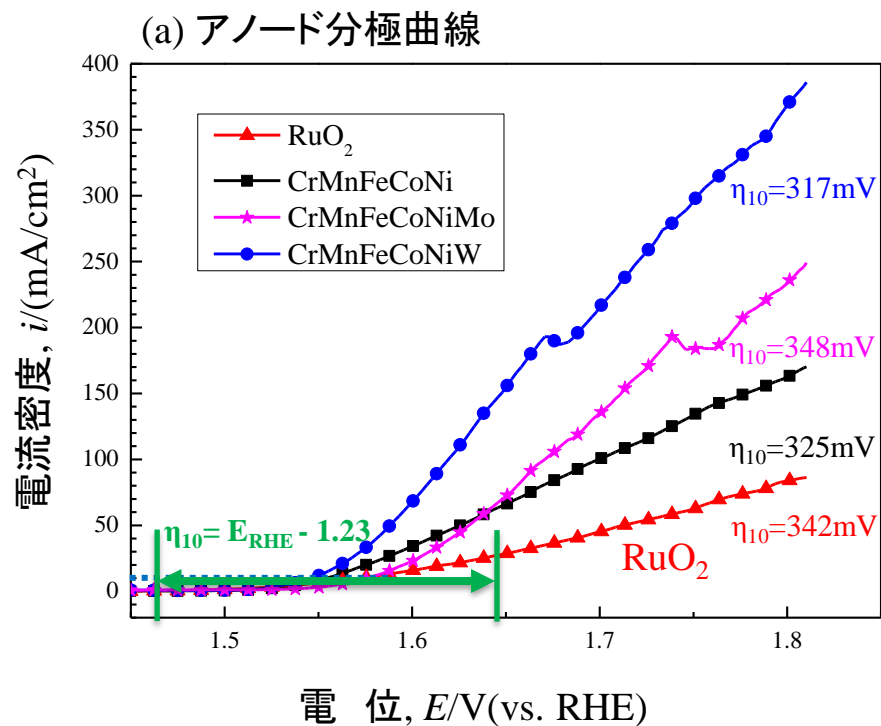
Ni: Ni²⁺/Ni⁰ ≐ 0.05

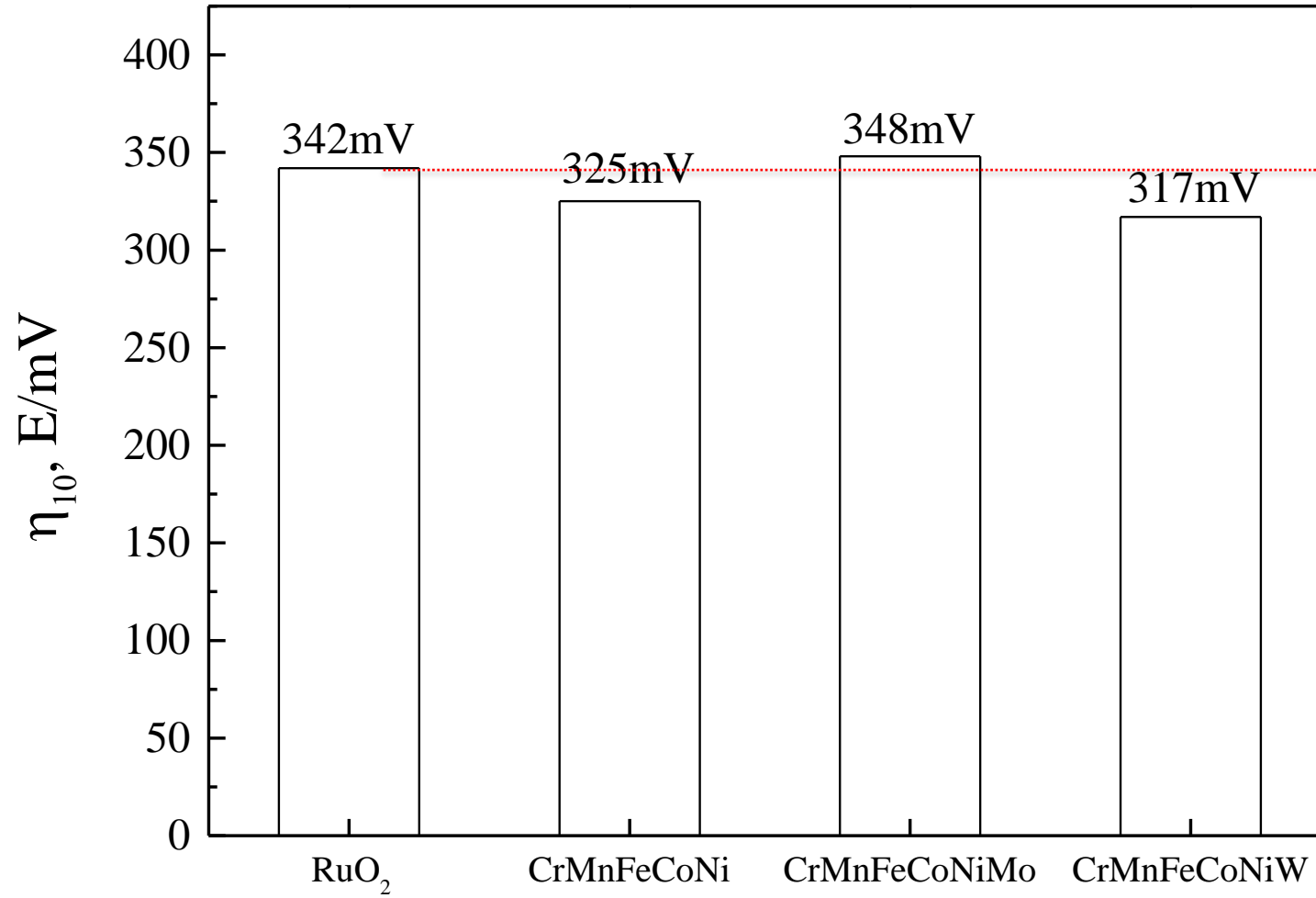


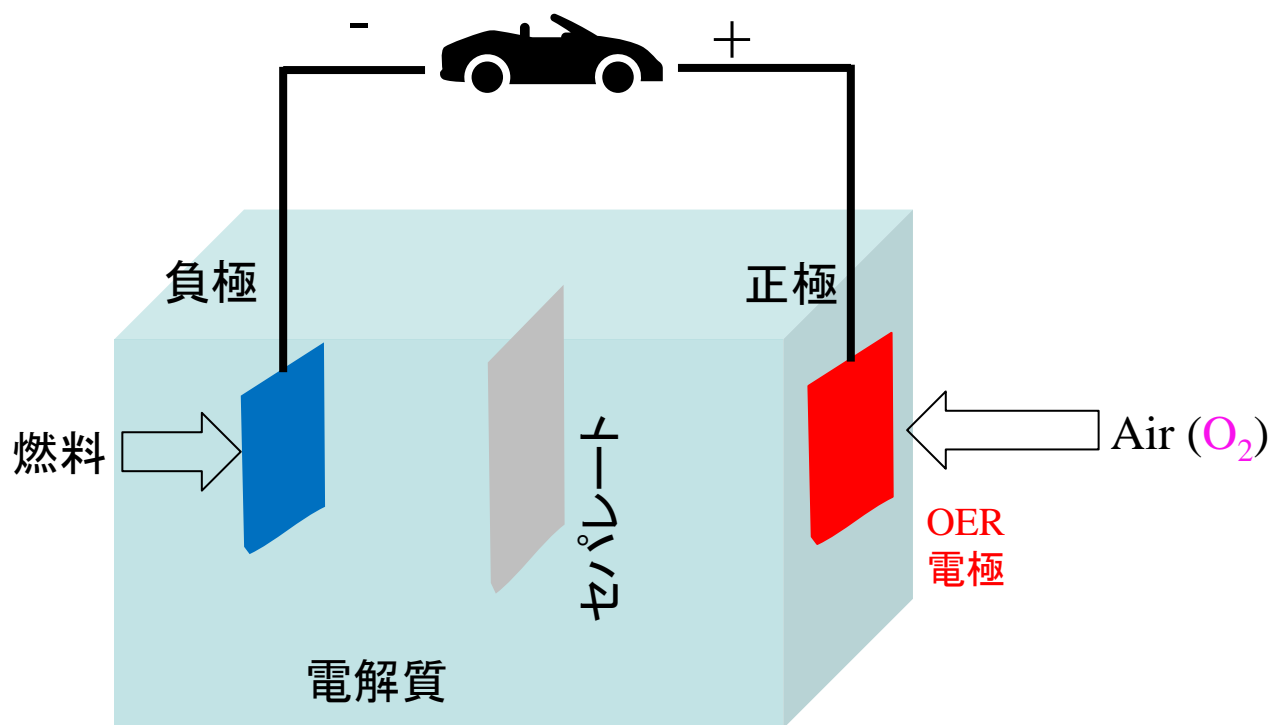




MoとWの添加







- (1) $\text{OH}^- + * \leftarrow \text{HO}^* + e$
- (2) $\text{OH}^- + \text{OH}^* \leftarrow \text{O}^* + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + e$
- (3) $\text{OH}^- + \text{O}^* \leftarrow \text{HOO}^* + e$
- (4) $\text{OH}^- + \text{HOO}^* \leftarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + e$

実用化に向けた課題

- 現在、実験室レベルで小型の触媒電極の作成に可能であるが、**大面性基板**への電析や触媒**粉末の採集**が未実施である。
- 今後、**電析の諸条件**を調整し、**2電極**でより高い触媒活性とより長い稼働寿命を目指す。
- **燃料電池**での酸素電極への評価が必要である。
- 実用化に向けて、作製コストの削減に**浴液の成分管理**技術および**大面積基板**への電析技術を確立する必要がある。

企業への期待

- 電気めっき(電析)技術を持ち、触媒や触媒塗膜の生産に興味がある企業との共同研究を希望。
- 水電解で水素ガスや酸素ガスを生産する技術を持つ企業との共同研究を希望。
- 燃料電池を生産する技術を持つ企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- **発明の名称** : 有機溶媒中で電析法を用いて製造した電極材料、その電極材料の製造方法およびその電極材料の酸素発生用電極への適用
- **出願番号** : 特願2022-053564
- **出願人** : 広島工業大学
- **発明者** : 王 栄光、肖 天

お問い合わせ先

広島工業大学
研究・地域連携支援部

TEL 082-921-4222

FAX 082-921-8963

e-mail c-renkei@it-hiroshima.ac.jp