

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
横浜国立大学	准教授	松澤 幸一

研究テーマ

グリーン水素製造のための水電解用陽極材料の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

環境危機である今、二酸化炭素(CO₂)をどれだけ早急に削減できるかが喫緊の課題となっている。この危機を克服すべく、脱炭素社会の実現への方策がなされ、その中心となるのが再生可能エネルギーの利用拡大である。ただし、再生可能エネルギーは天候条件に左右され、低密度特性であり、大規模、長期間の貯蔵が出来ないという欠点がある。そこで一次エネルギーである再生可能エネルギーを二次エネルギーの水素で変換、貯蔵、輸送によってその欠点を補うことが着目され、水素自体もCO₂フリーなエネルギー源としても利用が出来ることから、世界中に注目されている。

ただ、昨今の地球温暖化の厳しい現状をふまえ、CO₂の排出を伴わない形での水素製造・輸送・利用がこれまで以上に早く要求されつつある。それに伴い、近年、水素についても幾つかの区分けがなされている。例えば、化石燃料から製造した水素や、製鉄及び工業電解の過程で副生水素としても得ることが可能な水素をグレー水素と呼ぶ。ただし、これらのプロセスではCO₂が排出されてしまう。そこで、低品位炭(褐炭)や随伴ガス(原油・ガス田由来)などの未利用エネルギーから水素を製造し、副生したCO₂を二酸化炭素回収・貯留技術によって地中深くに貯留・圧入し、みかけCO₂フリーな水素を得ることも可能で、これらをブルー水素と呼ぶ。ただ、最も望まれる形は再生可能エネルギー由来の電力から水素を製造し、真の意味でのCO₂フリーな水素、即ちグリーン水素を得ることである。

国内ではこのブルー水素やグリーン水素のサプライチェーン等の実証プロジェクトが進められている。その中で水電解技術は原理的にCO₂を排出することなく、水から水素製造可能な電気化学デバイスである。2020年に稼働した福島水素エネルギー研究フィールドでも、再生可能エネルギー由来の電力を用いて世界最大級のアルカリ水電解(AWE)でグリーン水素を製造する手法が実証されている。AWEの他にも固体高分子形水電解(PEMWE)、高温水蒸気電解があるが、「大規模なグリーン水素製造」には商用化されて久しいAWEが本命として期待されている。

ただ、水電解の中で原理的に陽極(アノード)材料のエネルギー損失(酸素過電圧)が大きく、加えて、これまで定格電源で稼働していたAWEは再生可能エネルギーとの連携により変動電源での水素製造が想定される。我々は変動電力によりAWEのNi電極触媒が劣化することを見出し、グリーン水素製造のためには、変動電源に対応した新たな高耐久材料の重要性を訴えてきた。更に資源量も豊富なZrやTi酸化物系材料に着目し、水電解の中で過電圧の大きなアノード(陽極)、特に再生可能エネルギー用の陽極を目指して研究を進め、遷移金属酸化物系での酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction(OER); $2\text{OH}^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$)特性を検討してきた。

そこで、アルカリ耐食性や既にAWE用隔膜としての利用があるZr酸化物に注目した。我々の先行研究によってZr酸化物はOER活性を有することが報告されている。本研究では、グリーン水素製造用途の水電解の水電解用陽極の創製を目指し、Mo-Zr二元酸化物のOER活性の検討および電位変動耐久性の検討を目的とした。

2. 研究成果および考察

スパッタ法を用いてMo添加率を変化させて作製したMo-ZrO_xについて添加率ごとのOER分極曲線を評価した。その結果、活性向上のためには適切な添加率が存在することが分かった。また、Mo添加率毎の電極の変動耐久性を評価する電位変動サイクル試験(PCT)を実施したところ、Mo-ZrO_xでは添加率に関わらず電流密度の低下は見られなかった。ただし、無添加と比較するとMo添加によって活性は向上した。その理由として、既報の様にMo添加によって電気二重層容量が増大したことに起因したと考えられる。更に、OER活性・耐久性がともに良好であったMo16 at%添加ZrO_x(Mo16-ZrO_x)で5000サイク

ルのPCTを実施したが、電流密度の著しい低下はなかった。

X線光電子分光法(X-Ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)の結果からPCTを経ることでMo添加率の減少はあったものの、ジルコニアの正方晶から単斜晶・正方晶の混晶への結晶相変化と見られるケミカルシフトが見られた。また、電気化学インピーダンス測定(EIS)から得られたMott-Schottky plotにおいてPCTを5000サイクル後の試料でプラトーな領域が見られ、表面準位の形成が示唆された。結晶相変化および導電パスが形成されたことによる導電性向上が電流密度の維持に寄与したと考えられる。

次にスパッタ法とアークプラズマ蒸着(Arc Plasma Deposition; APD)法で作製された $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_x$ についての解析を行った。電気化学測定前処理において最表面にあるMoの溶出と見られるピークが確認された。また、電気化学測定後のXPSによって触媒表面からMo層が消失したことが確認されるとともに、XPSの深さ方向分析によって積層構造を有することが確認され、スパッタ法とAPD法の両手法を用いて目指していた積層構造を持つ触媒の作製に成功した。これから電気化学測定前後における各層の膜厚を推定したところ、前述した様にMo溶出を裏付けるかのように電気化学測定後ではMo層は見られなかった。中間層が薄い $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_x$ のOER分極曲線を図1に示す。先述したMo-Zr O_x およびMo無添加の ZrO_x と比較したところ、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_x$ は Mo16-ZrO_x よりも大きな電流密度が得られた。中間層が厚い場合は Mo16-ZrO_x と同程度の触媒活性であったが、中間層を薄くするとTafel勾配も 80 mV dec^{-1} となり、またEISから得られた電荷移動抵抗も Mo16-ZrO_x より小さくなったことから、積層構造を有する $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_x$ は Mo16-ZrO_x よりも高活性となることがわかった。また、1000サイクルのPCTにおいて、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_x$ は顕著な劣化が見られず、良好な耐久性を有する可能性も明らかになった。

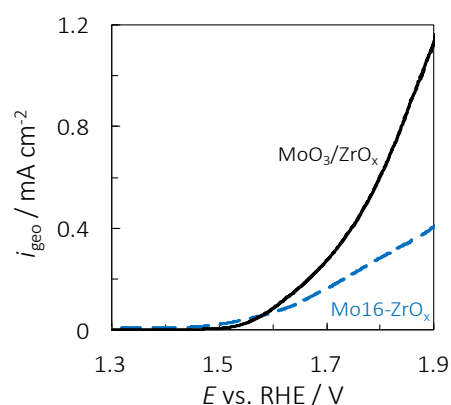


図1 スパッタ(SP)法で作製した試料(Mo16-ZrO_x)及びSPとAPD法で作製した試料($\text{MoO}_3/\text{ZrO}_x$)のOER分極曲線。

3. 将来展望

スパッタ法とAPD法を組み合わせることで作製した触媒では、解析の結果、狙い通りに積層触媒となっていることが確認された。また、その触媒活性は触媒と基板の中間層の厚さが重要であり、中間層の厚さが薄い積層電極ではスパッタ法で作製した電極よりも初期においては電流密度が大きくなり、積層触媒ではスパッタ法で作製した触媒と比較して触媒能が高くなったことがわかった。また、積層触媒はグリーン水素製造を模擬した加速劣化試験において1000サイクル程度では劣化せず、良好な耐久性を有することも明らかになった。

今後はスパッタ法で作製した触媒と同様に更なるサイクル数の耐久性評価を行って、それらの材料特性を明らかにする。また、この積層触媒で得られた知見をベースにMoの他の添加剤を検討し、他の二元系OER触媒やMo-Zr系に新たな添加剤を加えた三元系OER触媒を開発することで、現行に近いOER能の創出を目指す。それが達成された後には電解セルへの適応、そして水電解セルへの構築に向けて更なる検討を進めていく予定である。

4. 研究発表

報文：

1) K. Matsuzawa, A. Nozaka, K. Hirose and A. Ishihara, *ECS Trans.*, **111**(4), 39 (2023).

学会発表：

- 1) K. Matsuzawa, A. Nozaka, A. Ishihara, “Mo Added Zr Oxide-Based Thin Film for Oxygen Evolution Catalyst in Alkaline Solution”, I02-1347, 241st ECS Meeting, In Person/Virtually (Digital), May 29-Jun. 2, 2022.
- 2) 野坂敦史, 石原顕光, 松澤幸一, 「アルカリ溶液中のMo添加Zr酸化物系触媒の酸素発生反応」, 2L07, 2022年電気化学秋季大会, 神奈川大学みなとみらいキャンパス(横浜)(ハイブリッド), 2022年9月8-9日(奨励賞受賞).
- 3) 松澤幸一, 「グリーン水素を展望した水電解及びその触媒技術」, 日本計画研究所(JPI)エグゼクティブセミナー, JPIカンファレンススクエア(東京)(ハイブリッド), 2022年9月27日.
- 4) 松澤幸一, 「グリーン水素及びその製造のための水電解の特徴と動向」, 技術情報協会セミナー, オンライン, 2022年12月8日.
- 5) K. Matsuzawa, A. Nozaka, K. Hirose, A. Ishihara, “Oxygen Evolution Activity on Mo added Zr Oxide Catalyst in Alkaline Solution”, I01-2098, 243rd ECS Meeting, In Person/Virtually (Digital), May 28-Jun. 2, 2023.