

グリーン水素製造に資する水電解用非貴金属酸化物系陽極の開発

研究代表者 横浜国立大学 大学院工学研究院 准教授 松澤 幸一

1. 緒言

2020年10月、「カーボンニュートラル宣言」の中で二酸化炭素(CO₂)の排出の大幅な削減のために再生可能エネルギー(再エネ)由来の電力貯蔵に水素を活用することが述べられた。近年、再エネ由来の電力から製造した CO₂ フリー水素を「グリーン水素」¹⁾と呼ぶようになっている(図 1)。また、欧州ではコロナ禍からの経済復興策として、「グリーン・リカバリー」と呼ばれる政策が提案され、再エネの大量導入とそれに伴う「水素」の利活用がシナリオに組みこまれ、「グリーン水素」製造がキーテクノロジーとなっている²⁾。再エネによるグリーン水素の製造方法としては、現状「水電解」が最も現実的方法であり、今後、水電解の高効率化、大型化、コスト削減に向けた研究開発は、水素社会の構築にとって非常に重要である。水電解には主にアルカリ水電解(AWE)、固体高分子形水電解(Proton Exchange Membrane Water Electrolysis; PEMWE)、高温水蒸気電解(固体酸化物水電解)などがあり、PEMWE は一部商用化されている。これまでは AWE が大規模で PEMWE は小規模のオンサイトといった役割の区分けが見られたが、近年では規模も同程度となってきた。ただし、PEMWE は電解質膜にカチオン交換膜が使用されているため、強酸性であり、電極触媒には高電位で酸性でも安定な材料が要求される。このため、既に商用化されている AWE と比較して高価となっている。水電解の中で最も過電圧(エネルギーロ

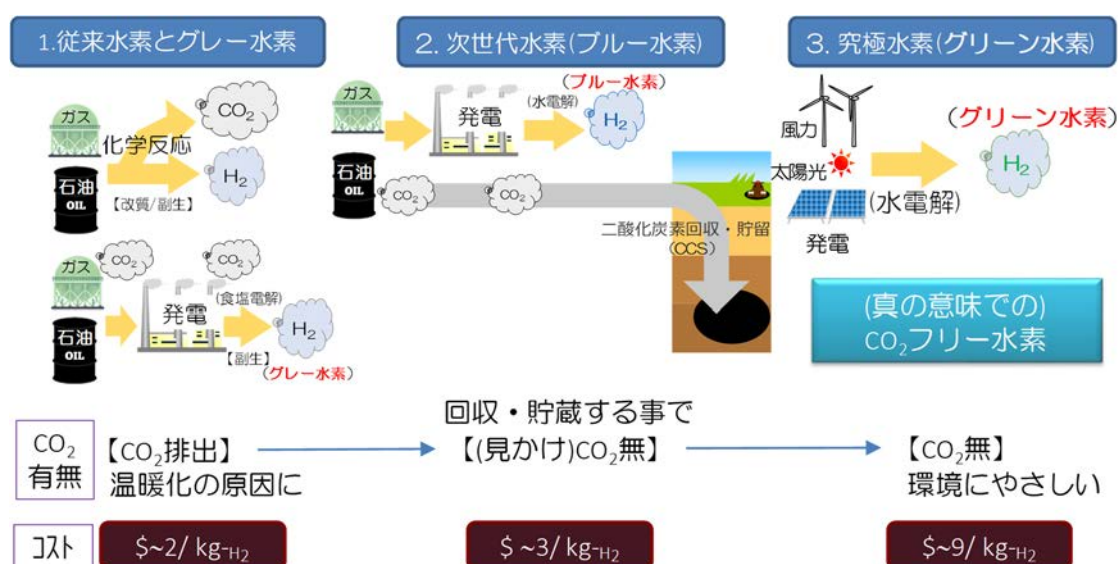


図1 各種水素の名称と CO₂ 排出

ス)が大きい陽極(アノード)(図2)には、PEMWEの場合、高耐久で比較的高活性な導電性酸化物のイリジウム酸化物(IrO_2)が使用されている³⁻⁹⁾。ただし、Ir 金属は白金の副生成物であることから資源量は白金より少なく、2020 年と比較すると価格は4倍に高騰し、今後の普及に伴い、更なる高騰並びに資源の枯渇が懸念される。更に近年、低担持量の IrO_2 では、再エネ由来の電力を模擬した電位走査で著しく劣化する事が確認され¹⁰⁻¹¹⁾、グリーン水素製造への適応が懸念される。

グリーン水素の製造では再エネを電力源に用いるため、電力系統を介しても電解装置の稼働率が抑制される可能性が高い。水電解での水素製造コストは主に電力コストと装置(設備導入)コストによって決まる。低稼働率では相対的に水素製造コストに占める装置コストの割合が増加する。試算した結果を図3に示す¹²⁾。この図より電解性能向上と装置コスト削減に向けた技術開発を同時に進める必要がある。更にグリーン水素を製造する時、つまり再エネ主体の電力で運転すると大きな負荷変動や頻繁な起動停止が避けられない。従って、PEMWE はこれらの運転条件に対して十分な対応力を持つロバストな機器であることも求められる。以上より、PEMWE については今後、再エネ主体の電力で運転する場合を考えると、大きな負荷変動や頻繁な起動停止が避けられない状況である。

新たな陽極材料の必要条件は高い触媒能を有しつつ、コストを低減させながら、再エネ由来の電力条件で稼働可能な高耐久の材料である。PEMWE の陽極(アノード)では酸素発生反応($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)が起こっているが、図2に示した様に大きなエネルギーロスを生じている。更に、酸素発生反応の反応経路はいくつかの提案があるものの、学術的には未解明な点が多い。加えて、再エネ由来の電力条件(変動稼働)による材料劣化における検討も端緒についたばかりである¹³⁾。

我々はこれまで陽極の環境である酸性・酸化雰囲気で安定な遷移金属酸化物をベースとした非貴金属系触媒の開発を行ってきた¹⁴⁻¹⁵⁾。マグネトロンスパッタ法でMoを添加した TiO_2 薄膜を作製して、酸素発生反応の活性を有することを見出し、計算化学での予測¹⁶⁾を実験的に証明し、その後も他の材料系での検討を行ったが、まだ実用を見通すレベルまで

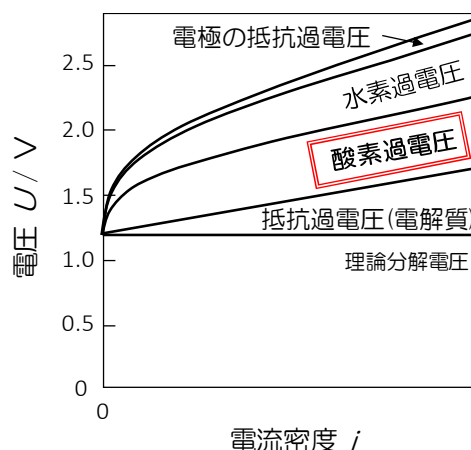


図2 水電解の各種過電圧成分

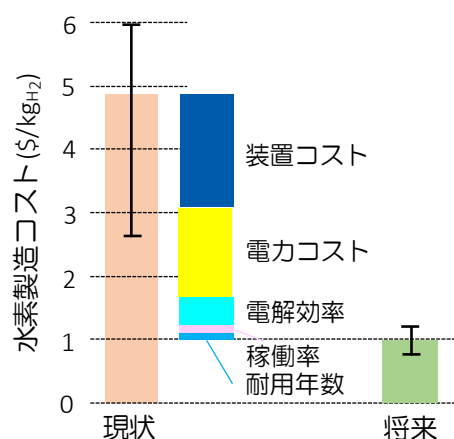


図3 グリーン水素の製造コスト削減のための手段と規模感のイメージ

には到達せず、グリーン水素製造を見通した再エネ由来の電力条件(変動稼働)による材料への影響も十分に検討できていない。

近年、グリーン水素製造への高まりから貴金属フリーな Mn 系材料の研究も進められつつあるが¹⁷⁻¹⁸⁾、プルベダイアグラム¹⁹⁻²¹⁾が示すように安定領域が狭く(pH = 0 で 1.2-1.7 V)、セルで運転した際、その電圧条件に限られるのみならず、高電圧でも溶出する($\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$)。更に再エネとの連携を考えると、起動停止により下限 0 V で上限 2 V 程度までに達する事を考慮するとその耐性には課題があり、酸性溶液中で高安定な遷移金属酸化物系を用いた研究はこの点でも重要である。

以上より、本研究ではグリーン水素製造に資する固体高分子形水電解の貴金属フリーな革新的酸化物系陽極のための触媒開発を行った。

2. 実験方法

Mn-TaO_x(Mn 添加率:50 at%)は基板に Ti rod、ターゲットに Mn ディスク状金属を用い、Ta 板を Mn ターゲット上に乗せ、スパッタ率を考慮した面積比で制御して、スパッタリング法で作製した。比較材料として Mn-MoO_x(Mo 添加率:50 at%)は基板に Ti rod、ターゲットに Mn ディスク状金属を用い、Mo 板を Mn ターゲット上に乗せ、スパッタ率を考慮した面積比で制御して、スパッタリング法で作製した。作製した Mn-TaO_x上に原子層堆積法(Atomic Layer Deposition: ALD)を用いて、成膜温度を 175 °Cもしくは 225 °C とし、膜厚 0.5 ~ 5 nm の ZrO₂を被覆した Mn-TaO_x(ZrO₂/Mn-TaO_x)も作製した。また、一部の試料は、Ar 雰囲気中で 300 °C、1 時間の熱処理を実施した(HT_ZrO₂/Mn-TaO_x)。電気化学測定には、対極に GC 板、作用極に可逆水素電極(RHE)を用いた三電極式セルを用いた。1.2~2.0 V vs. RHE の範囲で走査速度 5 mV s⁻¹で Slow Scan Voltammetry(SSV)、1.5~2.0 V vs. RHE の範囲で走査速度 50 mV s⁻¹で三角波試験を 2000 サイクル実施し、変動電位に対する耐久性の評価を行った。また、電気化学インピーダンス分光(EIS)法により各抵抗成分の測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 マンガン二元系酸化物薄膜の比較検討

RF マグネトロンスパッタによって作製されたマンガン添加タンタル酸化物系(Mn-TaO_x)及びマンガン添加モリブデン酸化物系(Mn-MoO_x)薄膜を PEMWE 環境下に模擬した酸性溶液中での酸素発生反応の分極曲線の結果を図 4 に示す。添加元素の Mn については前述の様に安定性に課題があるものの、Mn 酸化物系が酸性溶液中で高い OER 能を示

すことが既に報告されている²⁰⁻²¹⁾。ここで示した Mn-TaO_x 及び Mn-MoO_x 薄膜の作製条件や電位走査範囲²²⁾などは予め最適化してある。即ち、Mn-TaO_x は Ti ロッド基板上にタンタル酸化物系に Mn50at% 添加された試料であり、Mn-MoO_x は同様に Ti ロッド基板上にモリブデン酸化物系に Mn40at% 添加された試料となっている。試料作製にあたっては、Mn と Ta あるいは Mo のスパッタ率を考慮して、スパッタ率の低い Mn をターゲットして、その上にスパッタ率の高い Ta あるいは Mo 金属片を上に乗せて実施した。併せてスパッタ時の酸素分圧、基板加熱温度あるいはスパッタ時間なども最適化した。なお、図 4 で示す分極曲線は 30 °C の 1 M の硫酸水溶液中での試料の結果である。また、図 4 の縦軸は幾何面積規準の電流密度 (i_{geo}) としている。図より Mn-TaO_x の方が Mn-MoO_x と比較して 1.9 V における i_{geo} の値が大きいことから、Mn-TaO_x の方が Mn-MoO_x より OER 活性が高い結果を示唆した。ここでは i_{geo} の単位が mA cm^{-2} であるために図 3 からは確認できないが、どちらの試料も 1.4 V 以降で Mn(III)/Mn(IV) に酸化還元反応に由来するピーク²³⁾が検出されたことから、どちらの試料も Mn の寄与が確認できた。加えて二元系にすることによりどちらの試料でも触媒活性は大幅に向上し、1.9 V での i_{geo} においては 1000 倍以上となり、貴金属酸化物である現行のイリジウム酸化物には及ばないものの、貴金属フリー材料としては mA cm^{-2} の単位の i_{geo} であることから、それなりの活性を示したと考えられる。また、Mn-TaO_x 及び Mn-MoO_x のターフェル勾配はそれぞれ 77 及び 76 mV dec^{-1} であり、同程度であった。

Mn-TaO_x の方が Mn-MoO_x より OER 活性が高い原因を解明するため、電気化学インピーダンス法(EIS)により、被膜抵抗(R_{film})と電荷移動抵抗(R_{ct})を算出した。Mn-TaO_x の R_{film} が Mn-MoO_x の R_{film} より値が小さいことから、Mn-MoO_x より Mn-TaO_x の方が良好な電子伝導性を有する可能性が高いことがわかった。ただし、その差は桁違いに異な

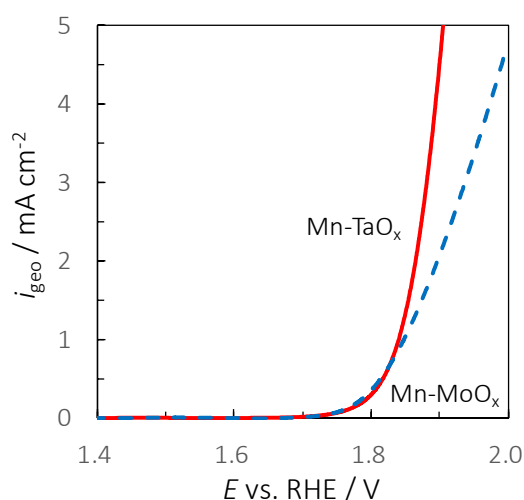


図 4 マンガン添加タンタル酸化物系 (Mn-TaO_x) 及びマンガン添加モリブデン酸化物系 (Mn-MoO_x) 薄膜の分極曲線

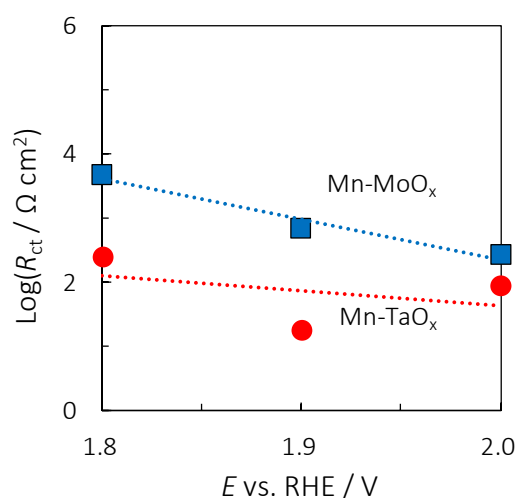


図 5 Mn-TaO_x と Mn-MoO_x の電荷移動抵抗(R_{ct})

る訳ではなかった。図 5 より Mn-TaO_x の R_{ct} が Mn-MoO_x の R_{ct} より値が小さく、その差は縦軸に注目すると桁違いである。即ち、この抵抗が非常に小さくなったことが主要因として、 Mn-MoO_x より Mn-TaO_x の方が OER の触媒活性が高くなったことがわかった。なお、電気化学測定前後に走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分光装置 (SEM-EDX) で組成分析を行ったところ、どちらの試料も前後で組成に変化はなく、バルクにおいては仕込と同じ比率であることを確認している。更に、これらの試料について EIS 測定から、Mott-Schottky プロットを算出した結果、 Mn-MoO_x は n 型半導体特性を示したが、 Mn-TaO_x は p 型半導体に近い特性を示すことがわかった。

両試料の耐久性を評価するために、 1 mA cm^{-2} での定電流測定を行った。その結果を図 6 に示す。 Mn-MoO_x はわずか 20 時間程度で 4 V を超えてしまい、耐久性が低かった。それに対し、 Mn-TaO_x は 50 時間でも変化が見られず、安定であることがわかった。更に 120 時間でも顕著な変化は見られず、この測定範囲における電位の上昇率は現行のイリジウム酸化物を上回る結果となり、極めて高い安定性を示した。なお、測定後に Mn-TaO_x を SEM-EDX によって分析したところ、バルクにおいては組成比率に変化がなかったことも確認している。以上より、Mn 添加系で Mo 及び Ta 酸化物系薄膜を比較したところ、Ta 酸化物系の方が活性も耐久性も高く、ベース酸化物系材料として Mo 酸化物系よりも有望であることがわかった。

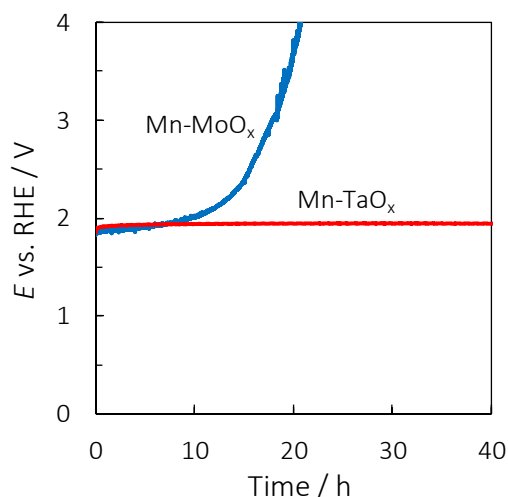


図 6 Mn-TaO_x と Mn-MoO_x の定電流 (1 mA cm^{-2}) 測定の結果

3.2 マンガン/タンタル二元系酸化物薄膜に対する ALD 薄膜が及ぼす初期活性への影響

図 7 に各成膜温度で ZrO_2 を 1 nm 被覆した Mn-TaO_x の OER 分極曲線を示す。2.0 V における幾何電流密度 (i_{geo}) は ZrO_2 被覆なし Mn-TaO_x が最大で、 ZrO_2 被覆を行うことで i_{geo} が減少した。成膜温度 225 °C で ZrO_2 被覆した電極は成膜温度 175 °C で被覆した電極と比較して i_{geo} が大幅に減少しておらず、比較的維持された。したがって、最適な成膜温度は 225 °C であると考えられる。

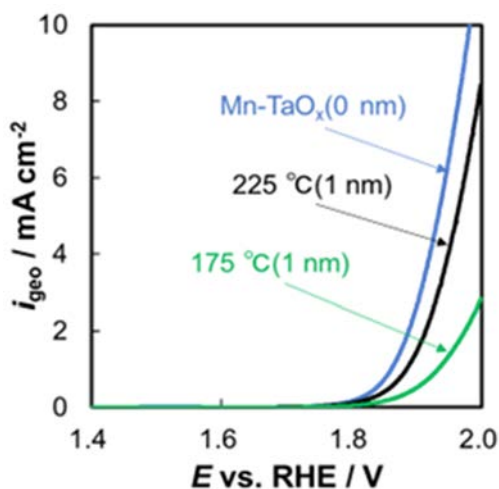


図 7 Mn-TaO_x と $\text{ZrO}_2/\text{Mn-TaO}_x$ の分極曲線

図 8 に成膜温度 225 °C で膜厚を変え ZrO₂ 被覆した Mn-TaO_x のターフェルプロットを示す。膜厚 1 nm 以下で ZrO₂ 被覆した Mn-TaO_x の Tafel 勾配は ZrO₂ 被覆のない Mn-TaO_x と同程度であり、OER 活性は比較的維持された。しかし、2 nm 以上の膜厚で ZrO₂ 被覆した Mn-TaO_x では Tafel 勾配が大幅に増大し i_{geo} が減少した。これは、絶縁体である ZrO₂ の膜厚が厚くなりすぎてしまい導電性が低下したためであると考えられる。EIS 測定からも ZrO₂ 膜厚 2 nm 以上で被膜抵抗及び電荷移動抵抗の増大が確認された。

図 9 に 1.5 V 付近で確認された Mn(III)/Mn(IV) の酸化還元ピークの面積から算出した電気量 Q と i_{geo} の関係を表すグラフを示す。ZrO₂ 被覆のない Mn-TaO_x と比較して、ZrO₂ 膜厚 2 nm 以上のとき Mn 由来の電気量 Q は大幅に減少し、ZrO₂ 膜厚 1 nm 以下では同程度の値となった。また、Mn 由来の電気量 Q と i_{geo} には正の相関がみられたことから、ZrO₂ 膜厚 1 nm で比較的 i_{geo} が維持されたのは Mn-TaO_x 層の Mn 種の寄与によるものであると考えられる。

3.3 マンガン/タンタル二元系酸化物薄膜に対する ALD 薄膜が及ぼす耐久性への影響

図 10 に Mn-TaO_x、ZrO₂ 被覆 Mn-TaO_x(ZrO₂/Mn-TaO_x)、熱処理を施した ZrO₂ 被覆 Mn-TaO_x(HT_ZrO₂/Mn-TaO_x) の耐久試験の結果を示す。縦軸は 2.0 V における i_{geo} であり、横軸は耐久試験のサイクル数である。また、ZrO₂ 膜厚は 1 nm である。耐久試験を行う前の i_{geo} は ZrO₂ 被覆のない Mn-TaO_x で最大であり、熱処理を行った HT_ZrO₂/Mn-TaO_x で最小となった。耐久試験を 2000 サイ

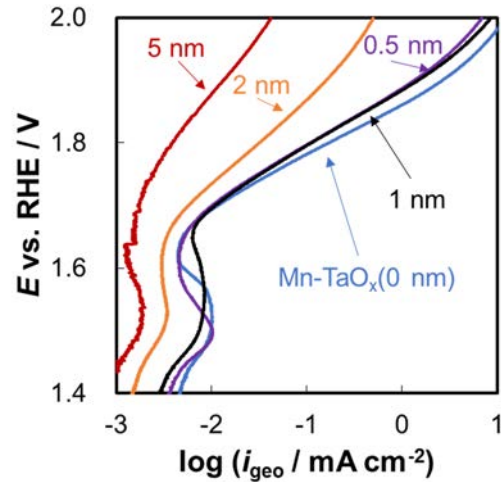


図 8 Mn-TaO_x と ZrO₂/Mn-TaO_x のターフェルプロット

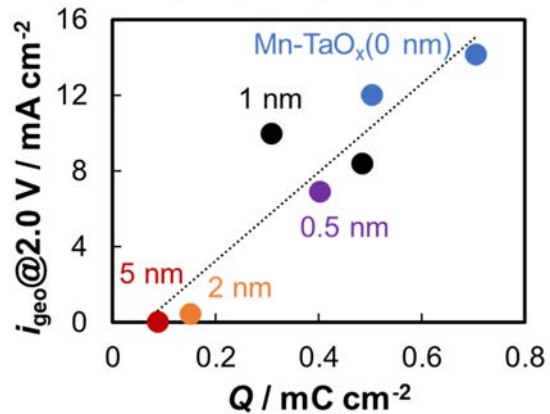


図 9 Mn-TaO_x と ZrO₂/Mn-TaO_x における Q と i_{geo} の関係

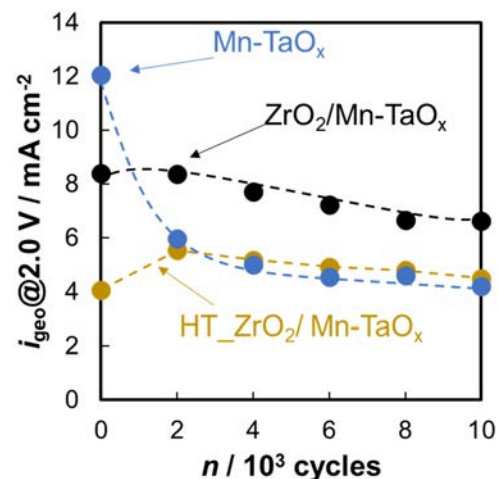


図 10 耐久試験における Mn-TaO_x と ZrO₂/Mn-TaO_x における 2.0V での i_{geo} の関係

クル実施すると Mn-TaO_x は約 1/2 程度まで i_{geo} が減少したが、ZrO₂/Mn-TaO_x は耐久試験後に大幅な i_{geo} の減少はみられなかった。熱処理を施した HT_ZrO₂/Mn-TaO_x は耐久試験の実施により大幅に i_{geo} が増大し、耐久試験後は ZrO₂ 被覆のない Mn-TaO_x と同程度の OER 活性を示したことから、耐久試験の実施により触媒表面の ZrO₂ 被覆が消失した可能性が考えられる。

4. まとめ

スパッタ法で作製した Mn-TaO_x 系触媒に ALD による ZrO₂ 被覆を行い、OER 活性及び耐久性に与える影響を検討した。成膜温度 225 °C で ZrO₂ を 1 nm 被覆し熱処理を行わないことで、OER 活性が比較的維持されることが分かった。これは Mn 種の寄与によるものであると考えられる。また、ZrO₂ 被覆 Mn-TaO_x は耐久試験後も i_{geo} が大幅に減少しなかったことから、ALD による ZrO₂ 被覆を最適条件で行うことで耐久性が向上する可能性が示された。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の 2022 年度技術研究助成によって行われたものである。ここに記し、深甚の謝意を表す。

参考文献

- 1) K. Ota, A. Ishihara, K. Matsuzawa, and S. Mitsushima, *Electrochemistry*, **78**, 970 (2010).
- 2) 伊藤博、電気化学、**89**、247 (2021).
- 3) 松澤幸一、燃料電池、**16**(4)、11 (2017).
- 4) 松澤幸一、水素の製造、輸送・貯蔵技術と材料開発 事例集 (第 2 章第 1 節)、技術情報協会、p.39-45 (2019).
- 5) 松澤幸一、燃料電池、**21**(2)、48 (2021).
- 6) 松澤幸一、水素の製造と輸送、貯蔵、利用技術 (第 2 章第 3 節)、技術情報協会、p.80-90 (2022).
- 7) 松澤幸一、水電解による水素製造技術～各種水電解法の基本・最新技術と世界の水素政策動向 (第 3 章第 1 節)、情報機構、p.257-267、276-285 (2023).
- 8) 松澤幸一、グリーン水素製造に向けた水電解および周辺技術 (第 6 章第 1 節第 1 項(1) 及び(2)②)、シーエムシー・リサーチ、p.54-60 (2023).
- 9) 松澤幸一、メタネーションとグリーン水素の最新動向 (第 7 章 1)、情報機構、p.195-200 (2023).
- 10) S. M. Alia, and G. C. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F282 (2019).
- 11) K. Ayers, *Curr. Opin. Electrochem.*, **18**, 9-15 (2019).

- 12) 経済産業省 資源エネルギー庁 新エネルギーシステム課/水素・燃料電池戦略室, 今後の水素政策の課題と対応の方向性中間整理 (案) , 3/22 (2021).
- 13) 光島重徳、五百蔵勉、黒田義之、長澤兼作、内山智貴、折笠有基、井上博史、樋口栄次、安東航太、中嶋隆、三角隆太、内本喜晴、*電気化学*, **90**, 136 (2022).
- 14) K. Matsuzawa, S. Hirayama, Y. Kohara, and A. Ishihara, *ECS Trans.*, **104**(8), 431 (2021).
- 15) 松澤幸一、*化学工業*, **73**, 571 (2022).
- 16) M. Garca-Mota, A. Vojvodic, H. Metiu, I. C. Man, H-Y. Su, J. Rossmeisl, and J. K. Nørskov, *ChemCatChem*, **3**, 1607 (2011).
- 17) R. Frydendal, E. A. Paoli, I. Chorkendorff, J. Rossmeisl, and I. E. L. Stephens, *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500991 (2015).
- 18) T. Hayash, A. Yamaguchi, K. Hashimoto and R. Nakamura, *Chem. Commun.*, **52**, 13760 (2016).
- 19) Z. Wang, X. Guo, J. Montoya and J. K. Nørskov, *NPJ Comput. Mater.*, **6**, 160 (2020).
- 20) A. Li, H. Ooka, N. Bonnet, T. Hayashi, Y. Sun, Q. Jiang, C. Li, H. Han, and R. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 5054 (2019).
- 21) M. Guo, R. Deng, C. Wang, and Q. Zhang, *J. Ener. Chem.*, **78**, 537 (2023).
- 22) K. Matsuzawa, Y. Kohara, S. Hirayama, S. Yamada, and A. Ishihara, *ECS Trans.*, **109**(9), 451 (2022).
- 23) M. Moria, C. Iwakura, and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **24**, 357 (1979).