

# 再生可能エネルギー由来の電力を用いて 水素製造するための水電解材料の開発

横浜国立大学 大学院工学研究院 松澤幸一

Development of Material for Water Electrolysis to Produce Hydrogen by Electric Power  
from Renewable Energies

Koichi Matsuzawa

Graduate School of Engineering, Yokohama National University

再生可能エネルギーから製造した水素が今後の未来のエネルギー社会の中核となると期待されているが、水素普及のポイントとなる水電解、特に大規模なアルカリ水電解は今後の再生可能エネルギーとの連携を見据えると変動耐性に課題のあるニッケルアノード材料に替わる材料開発も重要である。本研究ではチタン酸化物系をベースにジルコニウム、セリウム及びタンタルをドーピングしてアノード反応である酸素発生反応を評価し、更に耐久性の検討も行った。その結果、何もドーピングをしないTiO<sub>x</sub>と比較してZrをドーピングした場合は酸素発生反応の活性が向上したが、耐久性に関してはドーピングをしない場合の方が高いことがわかった。

It is expected that hydrogen which is produced by electric power from renewable energies will be main carrier of future energy society. In order to utilize hydrogen widely, development of alkaline water electrolysis (AWE) which connected with electric power produced from renewable energies should be required. Though the Ni of conventional anode of AWE has poor durability against variable renewable energies, the development alternative anode should also be required. In this study, we have investigated catalytic activity and durability for oxygen evolution reaction (OER; anode reaction of AWE) on the titanium oxide-based material with and without doping Zr, Ce or Ta in potassium hydroxide. As a result, it found that the initial OER activity of zirconium doped titanium oxide has improved compared with titanium oxide without doping, and titanium oxide without doping showed the durability against potential cycling compared with other samples.

## 1. はじめに

地球温暖化が深刻さを増す中で、再生可能エネルギーへの利用の促進のためにも、水素エネルギーへの注目がますます高まっている昨今であるが、水素・燃料電池ロードマップには『再生可能エネルギーの大きな出力変動に対応して、安価で、安定的、かつ高効率な水電解技術を確立すべく研究開発』との記述もある。昨今の状況も踏まえて、化石燃料と十分競合可能な安価で再生可能エネルギーから製造した水素が大量に必要とされる情勢は時代として要求されているといっても過言ではない。我々はこれまで再生可能エネルギーから製造した水素(再生可能エネルギー由来水素(グリーン水素))を、化石燃料からの

製造と区別し、未来の水素エネルギー社会の中核をなすべき概念と位置付けている。更に世界的にも 2018 年 10 月及び 2019 年 9 月に東京で行われた世界水素閣僚会議及びその公開セッションにおいて水素普及のポイントとなるのが水電解技術であり、その技術進展に大きな期待が寄せられている<sup>1)</sup>。これまで燃料電池の空気極代替として、4、5 族金属酸化物系触媒に着目し、その結果について報告がしてきたが<sup>2-4)</sup>、近年、水電解の酸素極への応用も検討している。水電解の中で大規模な水素製造が期待されるアルカリ水電解はこれまで定格での運転が主であったが、今後の再生可能エネルギーとの連携を見据えると、変動耐性に課題のあるニッケルアノード材料に替わる材料開発も期待される。これまで我々はジルコニウム酸化物に酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction; OER) に対する活性を検討し<sup>5)</sup>、更にチタン酸化物系材料でも OER 能があることが示唆された<sup>6)</sup>。そこで、本研究では活性向上を目指してジルコニウム、セリウム及びタンタルをドーピングして OER を評価し、更にドーピングの有無による耐久性の検討も行った。

## 2. 実験方法

電極材料として TiO<sub>x</sub> ロッド ( $\phi = 5.0$  mm、豊島製作所製)(以下 TiO<sub>x</sub>) と、それに Zr と Ce をそれぞれドーピングした TiO<sub>x</sub> (以下それぞれ Zr-TiO<sub>x</sub>、Ce-TiO<sub>x</sub>) を用いた。ドーピング量は Ce が 1 mol% で、Zr は 0.1, 1, 2, 5 mol% とした。7 mol dm<sup>-3</sup> の KOH 溶液で満たした三電極式セルで、参照極及び対極に可逆水素電極 (RHE) 及びグラッシーカーボン板を用い、30 ± 0.5 °C で電気化学測定を行った。まず電気化学的な前処理として、窒素雰囲気下で Cyclic Voltammetry (CV) を 150 mV s<sup>-1</sup>、0.05 ~ 1.2 V vs. RHE で 200 サイクル行った。その後、50 mV s<sup>-1</sup> で CV を行い、その電流値から電気二重層容量を算出した。酸素発生能評価には 1.2 ~ 2.0 V の電位範囲で 5 mV s<sup>-1</sup> で、Slow Scan Voltammetry (SSV) を 5 サイクル行った。電位変動に対する耐久模擬として、ポテンシャルサイクリング試験を 500 mV s<sup>-1</sup>、0 ~ 2.0 V の三角波で、5000 サイクル行い、その後再び電気二重層容量と SSV をポテンシャルサイクリング試験前と同じ条件で測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 初期活性評価

試料の直流抵抗値は約 1 ~ 5  $\Omega$  cm 程度であり、ドーピングの有無による顕著な差は見られず、また、全ての試料で電気化学測定後の抵抗値は増大したものの、桁が変化するほどではなかった (Fig. 1)。さらに TiO<sub>x</sub> ロッドについて、薄膜 X 線回折を行った結果、ドーピングの有無に依らず、ルチル相 TiO<sub>2</sub> のピークが検出され、表面は TiO<sub>2</sub> であることが分かった。

Fig. 2 に初期 (劣化試験前) の TiO<sub>x</sub>、Zr-TiO<sub>x</sub>、Ce-TiO<sub>x</sub>、Ta-TiO<sub>x</sub> の SSV から得られたターフェルプロットを示す。横軸には幾何面積規準の電流密度 ( $i_{geo}$ ) の対数を用い

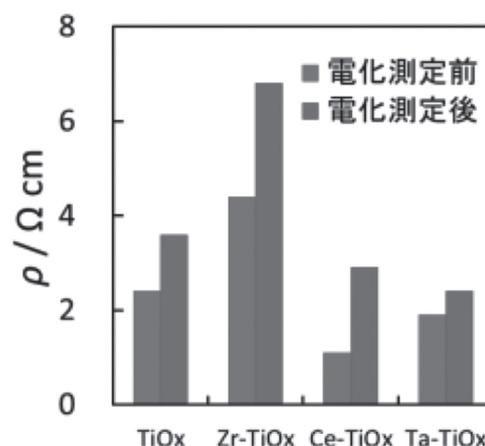


Fig. 1 Resistance of TiO<sub>x</sub> with and without doping before and after electrochemical measurement.

た。全ての材料において、1.5~1.6 V vs.RHE の範囲でターフェル領域が見られ、ターフェル勾配 /  $\text{mV dec}^{-1}$  は、TiOx : 203、Zr-TiOx : 94、Ce-TiOx : 157、Ta-TiOx : 164 であった。また、1.6 V での  $i_{\text{geo}}$  ( $i_{\text{geo}} @ 1.6 \text{ V}$ ) 比較すると、Ce や Ta をドーピングした場合はドーピング無しの TiOx と大きな違いは見られなかったが、Zr をドーピングした場合は  $i_{\text{geo}} @ 1.6 \text{ V}$  がドーピング無しの TiOx のそれよりも 11 倍大きくなり、ターフェル勾配の結果も考慮すると、Zr をドーピングした場合は OER 活性が向上することが分かった。

### 3.2 耐久性評価

Fig. 3 に TiOx、Zr-TiOx、Ce-TiOx、Ta-TiOx の劣化試験前後の SSV のアノード掃引の結果を示す。劣化試験を経ることによって OER 活性が低下することが分かった。また、全ての材料についてターフェル領域の 1.6 V における  $i_{\text{geo}}$  を劣化試験前後で比較した場合、電流密度の減少率 / % は TiOx : 11、Zr-TiOx : 55、Ce-TiOx : 74、Ta-TiOx : 31 であった。これより、電位変動に対する耐久性は何もドーピングしない TiOx が最も高いことが分かった。また、Ta をドーピングした場合は、TiOx そのものより減少率が高かったが、Ce や Zr をドーピングした場合は減少率が小さかった。

### 結言

TiOx に Zr、Ce をドーピングしたロッド及び何もドーピングしていない TiOx ロッドを用いて、酸素発生能と電位変動に対する耐久性を検討した。解析の結果、ドーピングに依らず表面はルチル相の  $\text{TiO}_2$  であることが分かった。何もドーピングをしない TiOx と比較して Zr をドーピングした場合は OER 活性が向上したが、耐久性に関してはドーピングをしない場合の方が高いことがわかった。

### 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

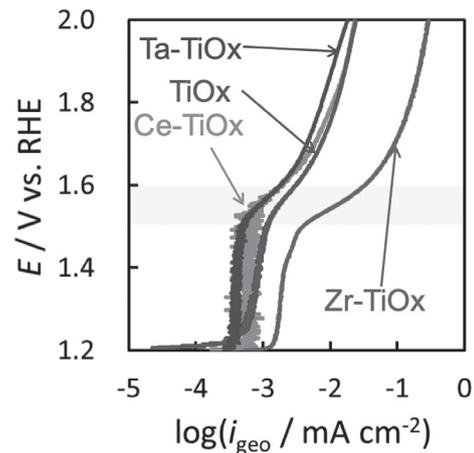


Fig. 2 Tafel plots of TiOx with and without doping before potential cycling.

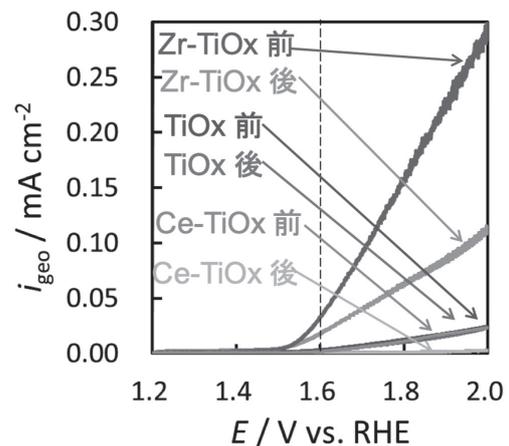


Fig. 3  $i$ - $E$  curves of TiOx with and without doping after potential cycling.

## 参考文献

- 1) 経済産業省ウェブサイト：  
<http://www.meti.go.jp/press/2018/10/20181023011/20181023011.html>
- 2) 石原顕光、鈴木裕一、堀部哲史、李建燦、光島重徳、神谷信行、太田健一郎、第9回燃料電池シンポジウム講演予稿集、東京(2002)p.1
- 3) 石原顕光、今井英人、上原直樹、岡田陽平、林智輝、濱崎真、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、第21回燃料電池シンポジウム講演予稿集、東京(2014)p.47
- 4) 石原顕光、永井崇昭、黒田義之、松澤幸一、冨中悟史、今井英人、杉野修、光島重徳、太田健一郎、第25回燃料電池シンポジウム講演予稿集、東京(2018)p.53
- 5) 大石彩加、松澤幸一、河野雄次、石原顕光、光島重徳、第39回電解技術討論会要旨集、山梨(2015)p.86
- 6) 鈴木隆、松澤幸一、石原顕光、第38回水素エネルギー協会大会講演予稿集、東京(2018)p.95