

再生可能エネルギー利用を想定した高性能水電解電極の開発

武藤, 毬佳

<https://hdl.handle.net/2324/2236174>

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 武藤 毬佳

論 文 名 : 再生可能エネルギー利用を想定した高性能水電解電極の開発

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、再生可能エネルギーの有効活用法のひとつとして、変動の激しい太陽光や風力を電力源とする固体高分子 (PEM) 形水電解による水素製造に着目した。再生可能エネルギーの直接利用は不安定であることに対して、水素に変換して貯蔵、燃料電池で使用することで、場所や時間、季節を問わずに電気を使うことが可能となる。PEM 形水電解装置は市販化されている一方で、本格的な普及に向けて主に二つの課題がある。一つは、貴金属の大量使用によるコスト面の課題である。運転雰囲気が強酸性、また高電位のため、電極触媒として使用できる材料が限られ、カーボン担体の使用が不可能であるため、結果として Ir 等の貴金属触媒材料の使用量が多い。二つ目は、再生可能エネルギーを電力源とする場合、水電解システムが電力変動に対応することが必須であるが、これらを適用した際に起こる特有の触媒劣化過程は未解明であり、それらを評価するための耐久性プロトコルも存在しない。

そこで、まず一つ目の課題解決として、PEM 形水電解セルにおける高性能かつ、高耐久を達成するために、カーボン担体を用いることなく高比表面積かつ物質輸送抵抗の低減を実現できるカーボンフリーポーラスアノード電極触媒 (ポーラス Pt およびポーラス Ir) の研究開発に取り組んだ。また、二つ目の課題解決として、太陽光や風力の電位変動を模擬した耐久性プロトコルの確立を目的として、実環境を模擬した耐久性試験をおこない、電極触媒の劣化メカニズムの把握および高耐久電極触媒の提案に取り組んだ。

第 1 章では、研究背景、PEM 形水電解セルの特徴と課題、再生可能エネルギー利用に課題向けた課題、本研究の目的と研究アプローチについて述べた。

第 2 章では、カーボンフリーポーラス電極触媒の合成法と各種材料評価法、電気化学評価法、水電解セルの作製とその性能、構造評価法を述べた。

第 3 章では、比較用市販電極触媒を含む各種 Pt 系触媒および Ir 系触媒アノード触媒の材料評価結果について述べた。これまでに報告されている方法に比べより簡便な方法でかつデバイス化が充分可能な粉末状態で、ポーラスアノード触媒を得ることに成功した。

第 4 章では、溶液系ハーフセル電気化学評価法を用いて、Pt 系触媒の電気化学基礎特性を評価した。ポーラス Pt の酸素還元反応 (OER)、および酸素発生反応 (OER) 活性は市販の Pt black や Pt/KB と比較して、高い性能かつ高電位耐久性を示すことがわかった。

第 5 章では、溶液系ハーフセル電気化学評価法を用いて、Ir 系触媒の電気化学特性を評価した。ポーラス Ir は市販 IrO₂ より低い初期 OER 活性を示したものの、触媒表面を電気化学的酸化還元処

理によって活性化することで、市販 IrO_2 と同等の活性を示すことが確認できた。

第 6 章では、より OER 活性が高い Ir 系触媒をアノードに用いて水電解セルを作製し、電流-電圧 (I-V) 応答を評価し、各種過電圧について詳細に検討した結果、ポーラス Ir は市販 IrO_2 より高い I-V 性能を示し、活性化過電圧が低減できていることが明らかになった。また、アノード触媒層の断面観察では、ポーラス Ir はセル化の際に起こるトルク圧に由来する圧縮やガス発生に伴う膨張に対する高い耐性を示し、ポーラス構造効果によるアノード厚さ保持に加え、導電パスも保持できていることがわかった。

第 7 章では、再生可能エネルギーの中でも太陽光や風力の電位変動を模擬したプロトコルを作製し、溶液系ハーフセルにおいてアノード触媒の耐久性評価をおこなった。その結果、高電位範囲 (1.5 ~ 2.0 V) 内のみでの電位サイクルに対し、OER 性能が最も低下することがわかった。そこで、劣化要因を検討するために、耐久性試験後の電解液を分析することで、Ir 溶解が触媒劣化メカニズムのひとつの要因となっていると結論づけた。しかしながら、Ir 溶解だけでは OER 活性の低下を定量的に説明できないことから、他の要因として、酸素ガス発生による電極の物理的な劣化を含むと考察した。

第 8 章では、実際の水電解セルを作製し、第 7 章で最も劣化が見られた条件で電位サイクル耐久性試験をおこなった。その結果、市販 IrO_2 アノードでは性能低下がみられた一方で、ポーラス Ir アノードは性能を保持できることがわかった。劣化メカニズムに関しては、Ir 溶解に関しては、電解質が固体である水電解セルでは顕著に起こらず、ガス発生による電極の物理的な劣化が支配的であることがわかった。そして、ポーラス構造がガス発生にともなうアノードの構造の変化に高い耐性を示すことが明らかとなった。

第 9 章では、結論として、本研究で開発した高活性、高耐久なポーラス触媒に関する構造、電気化学特性、水電解セル性能、また、再生可能エネルギー電位変動由来の電極触媒劣化メカニズムについてまとめた。最後に、得られた知見を踏まえて、再生可能エネルギー利用を想定して、さらなる高活性、高耐久化を目指した水電解電極触媒の設計指針について提案した。