

■受領No.1320

## 再生可能エネルギーとの連携に適した高耐久な水電解材料の開発

代表研究者

松澤幸一 横浜国立大学大学院 工学研究院 准教授



## 1. 研究目的

人類が今後更なる技術の発展と持続可能な社会を両立するためには、クリーンエネルギーデバイスの大規模導入が必要不可欠である。現在、それらデバイスの酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction; OER)用電極の課題として、水電解であれば例えば固体高分子形水電解では貴金属酸化物などの高コストな電極材料を用いること、アルカリ水電解であれば電位変動や起動停止に伴いNiが劣化してしまうことなどが挙げられ、今後の再生可能エネルギーとの連携をふまえると大変重要な課題となっている。また、空気電池であれば充電時の空気極の耐久性が低く、充電サイクルが稼げないことが二次電池化への課題となっている。

そこで低コストかつ化学的安定性の高い4,5族遷移金属酸化物に着目した。これらをベースとした材料は、既に固体高分子形燃料電池の酸素還元触媒として、優れた触媒能と耐久性を有することを明らかにしている。アルカリ溶液中での酸素発生用電極として、ジルコニウム酸化物の酸素発生能についてもこれまで検討されたが、バンドギャップが大きいため導電パスの形成が難しく、触媒能を発現し難いといった問題点があった。

このような背景から、本研究ではアークプラズマ(APD)法に着目した。基板上にナノレベルのジルコニア薄膜を蒸着することで、トンネル効果を利用した導電パスの形成によるOER能向上を試みた。そこでまずは膜厚を変えることによる活性への影響を検討した。

の影響を検討した。

## 2. 研究概要

## 2.1 7 M KOH 中での電極性能評価

3.1の結果から、アルカリ性中での実用可能性が高いと判断し、より詳細な実用性の検討のため、7 M KOHにおける電極性能を評価した。また、このとき用いた電極はZrO<sub>x</sub>を膜厚0.5, 1, 2, 4, 10, 50nm相当担持したものとした。さらに比較のため基板のみの結果も併記した。

## 2.2 被膜抵抗の膜厚依存性

図1にEIS法により測定した被膜抵抗の膜厚に対するプロットを示す。なお、等価回路は図2のよう

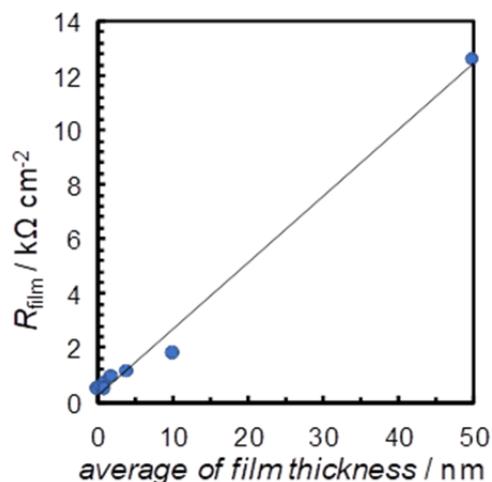


図1. ZrO<sub>x</sub>/Nb doped TiO<sub>2</sub>の膜厚抵抗

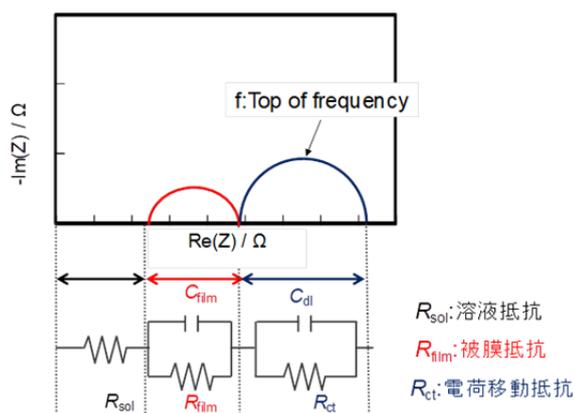


図 2. 電極表面の等価回路

に模擬した。図1より、被膜抵抗は膜厚の増大に対して線形増加することが分かる。このことから、より薄く触媒を担持することにより、被膜抵抗を低減できることが確認できた。また、APD法により緻密な酸化物触媒を高い精度で膜厚制御できていることが示唆された。

### 2.3 二重層容量の膜厚依存性

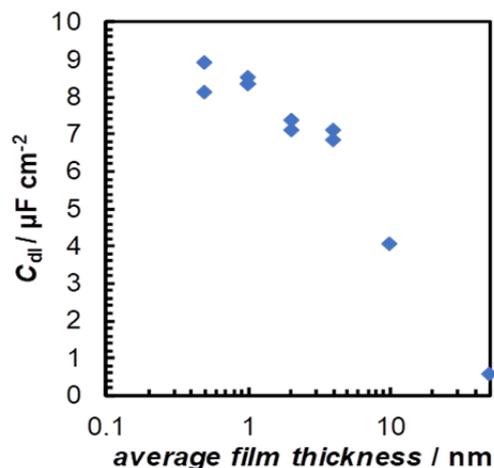
図3aに各平均膜厚での二重層容量をプロットした。なお、二重層容量は以下の式により算した。

$$C_{dl} [\text{F cm}^{-2}] = \frac{\left| \text{電位範囲 } 0.8 - 1.0\text{V の幾何電流密度の平均値} \right|}{\text{走査速度}}$$

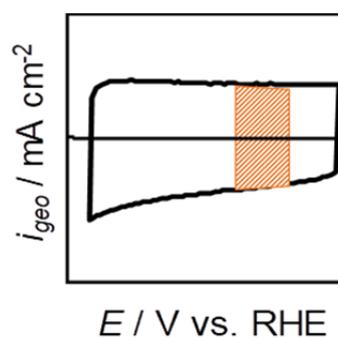
$$= \frac{|i_{ave}| [\text{A cm}^{-2}]}{0.05 [\text{V sec}^{-1}]}$$

ここで  $i_{ave}$  は 0.8-1.0 V の範囲のアノード走引およびカソード走引の幾何電流密度の絶対値の平均値とした(図3b)。

膜厚が数 nm 程度の電極における二重層容量は 0.5-4nm において約  $7.9 \mu\text{F cm}^{-2}$  で、その差異は 10% 程度であったが、10, 50nm 相当の電極では大きく減少した。この原因の一つとしては、膜厚増加による被膜抵抗の増大が考えられる。あるいは二重層容量を静電容量として考えると、単に厚さの増大が起因しているとも考えられる。一般に静電容



(a)



(b)

図 3. 電気二重層の膜厚依存性

量は次式で表される。

$$C [\text{F}] = \frac{\epsilon S}{d}$$

ここで  $\epsilon$ :誘電率、 $S$ :電極面積、 $d$ :厚さであり、厚さが増えるほど静電容量は小さくなるので膜厚の増大とともに二重層容量が減少するのは妥当な結果といえる。この結果から、触媒を数nm程度の薄膜として担持することで電極の導電性を保ったまま触媒能を付与できる可能性が示された。

### 2.4 幾何面積基準の酸素発生能評価

現在、アルカリ溶液中における酸化物上での OER 機構及び Tafel 勾配はそれぞれ以下のように提案されている。

- (i)  $S^z + OH^- \rightarrow S^z - OH + e^-$  120 mV / dec  
 (ii)  $S^z - OH \rightarrow S^{z+1} - OH + e^-$  40 mV / dec  
 (iii)  $2S^{z+1} - OH + 2OH^- \rightarrow 2S^z + O_2 + H_2O$  15 mV / dec

Tafel 勾配によりどの反応が律速段階にあるかを知るひとつの指標となる。

図4に各電極のSSVの10サイクル目の比較、図5にTafelプロットを示す。基板のみ一方、ジルコニウム酸化物を担持した場合、立ち上がり電位が小さくなっていることから、OER過電圧が低くなったことが分かる。また、Tafel勾配は基板のみが約190mV dec<sup>-1</sup>を示したのに対して、ジルコニウム酸化物を担持した場合、いずれも同程度であり、平均約63 mV dec<sup>-1</sup>を示した。これより上記の(ii)のステップが支配的であることが示唆された。基板のみに比べてジルコニウム酸化物を担持した電極の方が高い電流密度を示した。

## 2.5 測定前後での電極性能比較

OER領域にあたる高電位まで電位走査した後、電極表面状態に変化がないか調べる目的で再び二重層域でCVを測定し、二重層容量の変化を調べた。結果を図6に示す。二重層容量はOER評価の前後でほとんど差が見られず、電極表面の安定性が確認できた。

## 2.6 まとめ

アークプラズマ法を用いて緻密な酸化物触媒を作製することで、より純粋なジルコニウム酸化物のOER能の検討を試みた。また、nm単位で膜厚を制御することで、被膜抵抗の低減による活性向上への寄与を調べた。初めに酸・アルカリ中におけるOER能について比較検討を行った。その結果、アルカリ中の方が過電圧、Tafel勾配ともに小さく、より高活性であった。

その後、さらなる実用性の検討のため、高濃度アルカリにおける電極性能を検討した。その結果、膜厚に比例して被膜抵抗が線形増加することを確

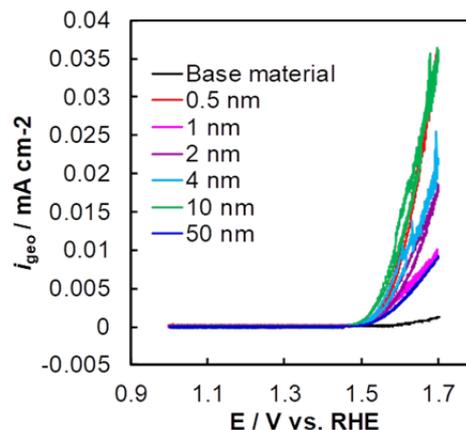


図 4. ZrOx / Nb doped TiO<sub>2</sub> のスロースキャンボルタモグラム

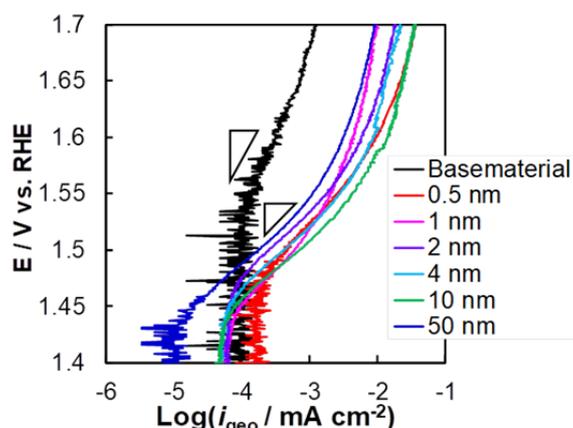


図 5. ZrOx / Nb doped TiO<sub>2</sub> のターフェルプロット

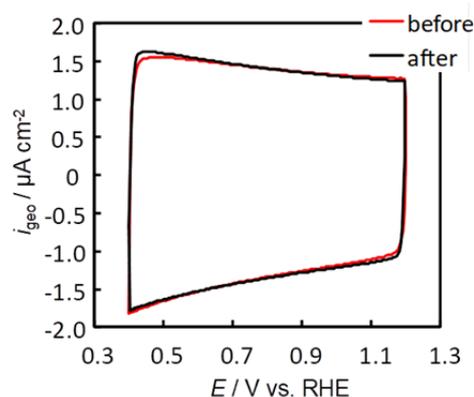


図 6. 酸素発生反応前後でのサイクリックボルタモグラム

認した。また、二重層容量はそれに伴い減少した。OER能については全ての電極においてジルコニウム酸化物を担持した電極の方が高いことが確認さ

れ、特に膜厚10nm相当の電極が最も高活性であった。一方、課題として、いずれの電極においても1.7 Vよりも高電位での電極反応によって失活してしまうことや活性に膜厚依存性が確認できなかったことが挙げられる。この原因についてはより詳細な表面分析などにより追究すると共に、電極作製方法の最適化が必要である。

### 3. 発表 (研究成果の発表)

- (1) Koichi Matsuzawa, Akimitsu Ishihara, Ayaka Oishi, Yoshiyuki Kuroda, Shigenori Mitsushima, and Ken-ichiro Ota, “Activity of Zirconia on Zirconium for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solution”, ENS-O02, WHTC 2017 (Prague, Czech republic, July 9-12, 2017).
- (2) Koichi Matsuzawa, Akimitsu Ishihara, Ayaka Oishi, Yoshiyuki Kuroda, Shigenori Mitsushima, and Ken-ichiro Ota, “Catalytic Activity of Zirconia on Zirconium for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solution”, A7-P30-001, IUMRS-ICAM 2017 (Kyoto, Japan, Aug. 27-Sep. 1, 2017).
- (3) 角恭伍、松澤幸一、黒田義之、石原顕光、光島重徳、太田健一郎、”4,5族酸化物系材料の酸素発生反応”、1008、電気化学会第85回大会 (東京、2018年3月9-11日)