

令和 3 年 6 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23569

研究課題名（和文）再生可能エネルギー駆動on-site水電解による水素製造プロセスの創出

研究課題名（英文）Development of On-Site Water Electrolysis Process for Hydrogen Production Driven by the Renewable Energy

研究代表者

品川 竜也（Shinagawa, Tatsuya）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：90850222

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,000,000円

研究成果の概要（和文）：再生可能エネルギーの積極的な利活用を指向し、中性pH駆動水電解に関する検討を行った。1.0 Mを超える濃厚緩衝溶液の物性測定・解析を通じて、液中基質の物質移動流束を定量した。また電極触媒反応試験を実施し、反応速度が最大化される電解質条件を明らかにした。さらに水電解試験により、中性pH濃厚緩衝溶液を電解質に用いた系において、既存水電解に匹敵する定常活性と安定性が実現されることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の構築に向けて再生可能エネルギーの導入が進む中、中核技術たり得る次世代型水電解による水素製造装置の開発が急務である。本研究課題で検討した中性pH駆動水電解は、過酷なpH条件で操業される従来型に比較して、コスト・安全上の懸念を払拭し得、分散型利用が可能であり、さらに他の要素技術との親和性が高いと特徴づけられる。一方でその電解効率は既存型より劣り、その性能向上が望まれていた。本研究では、電解質として用いる中性pH水溶液の物性、ならびに電極反応の詳細な解析を実施し、中性pH駆動水電解の大幅な性能向上を達成した。本成果は、再生可能エネルギー由来のクリーンH₂導入を促進すると期待される。

研究成果の概要（英文）：Aiming at wide-spread implementation of renewable energy in our society, this project investigated water electrolysis at near-neutral pH. Quantitative analysis of the physicochemical properties of buffer solutions at molarities higher than 1.0 M allowed for determination of mass-transport fluxes of species during water electrolysis. Catalytic testing in a half-cell configuration successfully pinned-down the bottle-neck of reaction performance, which allowed for rational optimization of electrolyte to maximize the reaction performance. By water electrolysis testing in a full-cell configuration, performances at near-neutral pH in densely buffered solutions were found to be comparable to the existing alkaline electrolyzers.

研究分野：触媒化学

キーワード：電極触媒 水分解 電解質 中性pH 水素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の構築に向けて再生可能エネルギーの導入が進む中、その中核技術たり得る次世代型水電解による水素製造装置の開発が急務である。過酷な pH 条件で操業される従来型水電解に対し、あまり検討されてこなかった中性 pH 駆動水電解はコスト・安全上の懸念を払拭し得、分散型利用が可能であり、さらに他の要素技術との親和性が高い。これまでに、濃厚緩衝液を電解質として用いた系においては、溶液中のプロトン酸が反応機構に関与すると示唆されていた。そのため溶液特性が活性に大きな影響を及ぼすと考えられるが、現在においても 1.0 mol kg^{-1} を超える濃厚電解質溶液物性の理論的な記述は困難である。濃厚水溶液の挙動理解およびその応用による「電極触媒反応場の理論設計」は、濃厚緩衝水溶液を電解質とする中性 pH 水電解の高性能化には不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では濃厚緩衝液の物理化学的特性を実験的に測定・理解するとともに、その電極触媒反応活性との相関を評価し、濃厚緩衝液を用いた電極触媒反応の理論体系化と高性能化を狙う。

3. 研究の方法

モデル電極として、代表的な O_2 生成電極である IrO_x および H_2 生成電極である Pt を用いた。 IrO_2 電極は、 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ の Ti メッシュ (Fuel Cell Store) などを基板として用い、電着溶液 (0.4 mM $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、2 mM $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の混合溶液; pH は $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いて 10 に調整) 中で $140 \mu\text{A cm}^{-2}$ の定電流密度を 14×10^3 秒印加することで作製した。 IrO_x 電気化学堆積時の電位プロファイルを図 1 に示す。Pt 電極は、 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ の Pt メッシュ (Nilaco, 99.98%) を基板として、電着溶液 (0.01 M H_2PtCl_6 と 0.023 M HClO_4 の混合溶液) 中で、 $-0.1 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$ の定電位を 15 分間印加することにより作成した。

モデル水溶液としては、種々の組成からなる中性 pH のリン酸水溶液を用いた。用いた M-リン酸水溶液 ($M = \text{Li}$ 、 Na 、 K 、 Cs) の pH は特に断りのない限り、 25°C にて 7 に調整した。導電率はポテンシオスタット (VMP3、Biologic Science Instruments) を用いて電気化学インピーダンス法によって評価し、粘度は粘度計 (SVM3001、Anton Paar) を用いて測定した。

電極触媒半反応試験は 3 電極法で実施した。作用極に IrO_x/Ti 回転ディスク電極または IrO_x/Ti メッシュ電極、参照極に $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 電極 (内部溶液: 飽和 KCl 水溶液) または Hg/HgO (1.0 M NaOH)、対極に Ir ワイヤを用いた。電解質としては、前述のモデル水溶液に加えて、非緩衝溶液の Na-perchlorate 水溶液 (pH 1-13)、緩衝溶液の Na-phosphate 水溶液 (pH 2-13)、Na-borate 水溶液 (pH 9.2)、Na-carbonate 水溶液 (pH 10.3) などを用いた。水電解試験は 2 電極法で実施し、陰極に Pt/Pt メッシュ電極、陽極に IrO_x/Ti メッシュ電極を使用した。

測定開始前より Ar (99.9999%) または O_2 (99.9995%) を連続的にセルに供給した。昇温実験時には、セル上部に長さ 550 mm のガラス管を設置し、還流機能を持たせた。セルの温度は、冷却水・温水循環装置 (NCB-1210、Eyela) およびオイルバスによって制御した。ポテンシオスタットを用いて、サイクリックボルタンメトリー (CV、掃引速度: 1 mV s^{-1})、リニアスウィープボルタンメトリー (LSV、掃引速度: -1 mV s^{-1})、クロノポテンシオメトリー (CP、電流密度: 100 mA cm^{-2} 、測定時間: 10 分)、インピーダンス測定 (PEIS、振動数: 10 mHz-100 kHz、振幅: 10 mV、電位: 開回路電位) などを行った。

4. 研究成果

本研究の成果は、大きく 3 つにまとめられる。

1) 濃厚緩衝溶液の物性評価

本研究で対象とする中性近傍 pH における緩衝水溶液の物性データはこれまでに蓄積されていない。そこで本研究ではまず、種々の濃度・温度において、溶液粘度と導電率を測定した。その結果、カチオン種・アニオン種によらず、濃厚リン酸緩衝液の粘度は温度の増加に伴い低減することが分かった。一方で、カチオン種・アニオン種に依存して溶液粘度が大きく変化することを見出した。特に沸点近傍の高温条件では、K-リン酸が最も低い溶液粘度を示した。(査読付き

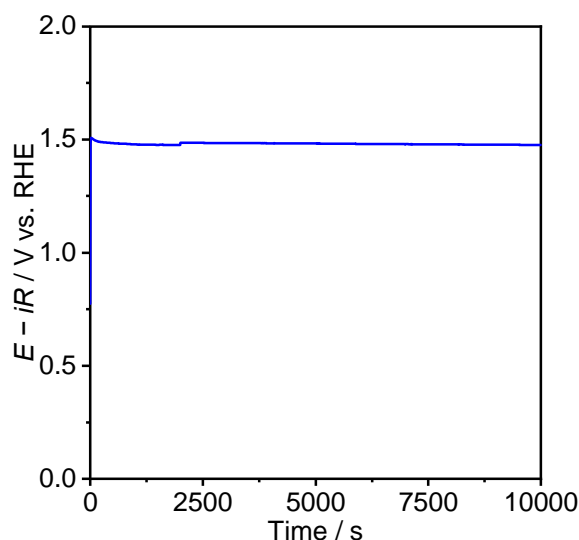


図 1. IrO_x の電気化学堆積時における電位プロファイル。溶液: 0.4 mM $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、2 mM $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の混合溶液; pH は $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いて 10 に調整。印加電流密度は $140 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。(査読付き論文(1) T. Nishimoto et al., *J. Catal.* **2020**, 391, 435. 参照)

論文(2) T. Naito et al., *ChemSusChem* **2020**, *13*, 5921. 参照)

2) 濃厚溶液に対する既存モデル適用可能性の検証

前項で得た実験データなどに対して既存モデル Nernst-Planck の式や Stokes-Einstein 式を適用し、これらモデルの適用限界を評価した。具体的には、測定した溶液粘度から導電率を算出し、実測値との比較を行った。結果、剛体球モデルに基づく記述はこうした濃厚緩衝溶液においても適用できることが明らかとなった。これらの解析結果を通じて、今回検討した M-リン酸溶液中で最も低い粘度を有する K-リン酸溶液が最も大きい拡散係数の値を示し、それゆえ水電解中で物質移動ロスが最小となる可能性が示唆された。(査読付き論文(2) T. Naito et al., *ChemSusChem* **2020**, *13*, 5921. 参照)

3) モデル電極を用いた電解試験

「研究の方法」項で記した方法により調製した電極を用い、種々の条件における H₂O 電解半反応試験を実施した。溶液物性に起因して物質移動速度や速度論パラメーターがどのように変化するかを定量的に評価することで、電極反応速度を増大し得る反応条件を明らかにした。(査読付き論文(1) T. Nishimoto et al., *J. Catal.* **2020**, *391*, 435.; 査読付き論文(3) T. Nishimoto et al., *ChemSusChem* **2021**, *14*, 1554. 参照)

以上の結果を踏まえ、飽和 K-リン酸緩衝水溶液を電解質として用い、水電解試験を実施した。試験にはモデル電極として陰極に Pt/Pt メッシュ電極、陽極に IrO_x/Ti メッシュ電極を使用した。酸性・塩基性条件では時間の経過とともに電解効率が低下していったが、中性 pH 飽和 K-リン酸緩衝水溶液を用いた系においては、数時間といったスケールでも電位は安定であった。本研究で検討した高温高濃度の K-リン酸中でモデル電極を使用した電解性能は、既存電解槽に匹敵することが示された。(査読付き論文(2) T. Naito et al., *ChemSusChem* **2020**, *13*, 5921. 参照)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Nishimoto Takeshi、Shinagawa Tatsuya、Naito Takahiro、Takanabe Kazuhiro	4. 巻 391
2. 論文標題 Microkinetic assessment of electrocatalytic oxygen evolution reaction over iridium oxide in unbuffered conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 435 ~ 445
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2020.09.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Naito Takahiro、Shinagawa Tatsuya、Nishimoto Takeshi、Takanabe Kazuhiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Water Electrolysis in Saturated Phosphate Buffer at Neutral pH	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 5921 ~ 5933
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202001886	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Naito Takahiro、Shinagawa Tatsuya、Nishimoto Takeshi、Takanabe Kazuhiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Cover Feature: Water Electrolysis in Saturated Phosphate Buffer at Neutral pH (ChemSusChem 22/2020)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 5775 ~ 5775
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202002330	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nishimoto Takeshi、Shinagawa Tatsuya、Naito Takahiro、Takanabe Kazuhiro	4. 巻 14
2. 論文標題 Delivering the Full Potential of Oxygen Evolving Electrocatalyst by Conditioning Electrolytes at Near Neutral pH	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 1554 ~ 1564
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202002813	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Takahiro Naito, Tatsuya Shinagawa, Kazuhiro Takanabe
2. 発表標題 Densely-Buffered Electrolyte at Near-Neutral pH for Stable Operation of Water Electrolysis at Elevated Temperatures
3. 学会等名 17th International Congress on Catalysis (ICC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takeshi Nishimoto, Tatsuya Shinagawa, Kazuhiro Takanabe
2. 発表標題 Kinetic Study of Oxygen Evolution Reaction on IrO _x at Various pH
3. 学会等名 17th International Congress on Catalysis (ICC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tatsuya Shinagawa, Kazuhiro Takanabe
2. 発表標題 Electrolyte Engineering Elucidates Reactant Switching for Proton-Coupled Reactions during the Aqueous Cathodic Process
3. 学会等名 17th International Congress on Catalysis (ICC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takahiro Naito, Tatsuya Shinagawa, Kazuhiro Takanabe
2. 発表標題 Stable Operation of Water Electrolysis Enabled in Saturated Phosphate Buffer at Neutral pH
3. 学会等名 ELCOREL International Conference on ELECTROCATALYSIS FOR RENEWABLE ENERGY (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeshi Nishimoto, Tatsuya Shinagawa, Kazuhiro Takanabe
2. 発表標題 Electrolyte Engineering to Deliver the Full Potential of Oxygen Evolving Electrocatalyst at Near-Neutral pH
3. 学会等名 ELCOREL International Conference on ELECTROCATALYSIS FOR RENWABLE ENERGY (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内藤 剛大, 品川 竜也, 高鍋 和広
2. 発表標題 中性pH飽和リン酸緩衝液を電解質に用いた水の電気分解
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiro Naito, Tatsuya Shinagawa, Kazuhiro Takanabe
2. 発表標題 Stable Operation of Water Electrolysis in Saturated Phosphate Buffer at Neutral pH
3. 学会等名 ACS (American Chemical Society) Spring 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsuya Shinagawa
2. 発表標題 Electrolyte Engineering for Water Splitting
3. 学会等名 Material Research Society (MRS) 2021 Spring Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 中性pH水電解方法及びそのシステム	発明者 高鍋 和広、品川 竜也、内藤 剛大、 西本 武史	権利者 国立大学法人 東 京大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-12202	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------