

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630446

研究課題名(和文) 吸水多孔質電解質と撥水性電極を用いた微小重力下で作動する水電解に関する研究

研究課題名(英文) A study on water electrolysis operable under small gravity using water absorbing porous electrolyte and hydrophobic electrode

研究代表者

松本 広重 (Matsumoto, Hiroshige)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授

研究者番号：70283413

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「無機界面プロトン伝導性酸化物ナノ粒子を用いた吸水多孔質電解質水電解」を、宇宙空間における酸素製造装置の観点から検討した。電解質、ガス拡散層、電極に関する材料の検討を実施するとともに、電解セルの性能の向上を図った。

電解質についてはチタン-硫酸系、カーボンとPTFEのコンポジットガス拡散層、白金担持カーボンカソード、酸化イリジウムアノード酸系の組み合わせにおいて重力に影響を受けない水電解が進行し、本電解セルを作動させるための一定の指針を確立することができた。

研究成果の概要(英文)：This study deals with water-absorbing porous electrolyte water electrolysis cell utilizing proton conduction on the surface of inorganic nanoparticles. The aim is to apply this cell for oxygen production in space. Electrolyte, gas-diffusion layer, electrodes are studied and electrolysis cell has been investigated.

By the combination of titanium-sulfate electrolyte, gas-diffusion layer consisting of carbon-PTFE composite, carbon-supported platinum cathode and iridium oxide anode, water electrolysis could operate without influence of gravity. Thus, the methodology for the operating of this water electrolysis cell was established.

研究分野：固体電気化学

キーワード：水電解 微小重力 界面プロトン伝導 撥水性 親水性

1. 研究開始当初の背景

宇宙空間において、「水電解」は酸素の製造法として生命の維持に必要不可欠である。人間一人一日当たり約 600L の酸素が必要であり、宇宙ステーションにおいては水電解（もしくは過酸化塩化カリウムの熱分解）によって賄われている。地上での水電解は気液の分離に重力を利用する。宇宙空間での水電解装置は重力によらない気液分離の機構を備える必要がある。

固体中のイオン伝導性には通常、600 ~ 800 といった高温が必要であるが、金属酸化物粒子の表面を利用すると、より低い温度でイオン伝導を導くことが出来る。報告者はこれまでに、「界面プロトン伝導性酸化物ナノ粒子」という新規イオン伝導性固体を見出すとともに[1]、これと撥水電極を用いた「吸水多孔質電解質水電解」という新規構造の水電解装置を着想・検討してきている[2]。「吸水多孔質電解質水電解」は、電極内に気液の分離機構を備えている。したがって、原理的に重力のない宇宙空間においても作動すると考えられる。また、原理的に加圧水素の製造が可能であり、1 気圧下において乾燥した水素を得やすい。さらに、本水電解は、電極部分において気体と水とが効率よく分離される構造を備えており、従来の水相中に水素や酸素などの気体が発生する仕組みの電解に比べて高い性能と効率が期待できる。

[1] T. Sakai, H. Matsumoto et al., Solid State Ionics, **181** (2010) 1746.

[2] S-J. Kim, H. Matsumoto et al., Electrochemistry, **80** (2012) 246.

2. 研究の目的

本研究では、「無機界面プロトン伝導性酸化物ナノ粒子を用いた吸水多孔質電解質水電解」の宇宙利用を想定し、以下の(1)~(4)の項目の検討により、微小重力下での作動の可能性を示すとともにその高性能化・高信頼性に関する指針を得ることを目的とする。

- (1)電解セルの要素技術の確立：電解質、セルのスタック化の各要素検討
- (2)電解装置の特性の把握：電流 - 電圧特性、電解効率
- (3)重力に対する影響の評価
- (4)水電解実験装置の試作と試験製作

本研究の特色は、原理上、重力を必要としない「吸水多孔質電解質水電解セル」を宇宙用途に応用することにある。すなわち、従来、宇宙用途の水電解には、アルカリ水電解（ロシア）、固体高分子水電解（アメリカ）が用いられているが、いずれの場合にも液体の水中にガスが発生する機構になっており、後段で気液分離を行う構造となっている。遠心分離等による気液分離を付加的に必要としない本技術は、宇宙空間における水電解に適していると考えられる。

一方、イオン伝導性固体の従来の材料設計が「固体(バルク)内の構成イオンを動かす」

という考えに基づくのに対して、本研究で扱う「無機界面プロトン伝導性酸化物ナノ粒子」は、粒子の表面をイオン伝導場として利用する新しいイオン伝導性固体である。本研究は、ナノ粒子界面をプロトン伝導場とした新規イオン伝導機構に基づく電解質材料の高機能化と応用の例証という観点から重要である。

本研究で検討する吸水多孔質電解質水電解セルの模式図を図 1 に示す。親水性・吸水多孔質電解質が水を保持する一方、撥水電極層（兼ガス拡散層）は水をせき止めて気相を維持する。両者の界面近傍に存在する触媒粒子により水電解反応が起きる。水圧 (p_w) を気相の圧力 (p_{H_2} や p_{O_2}) よりも高くすることにより発生した酸素や水素はガス拡散層に移動する。以上のように「界面プロトン伝導性ナノ粒子」を「撥水電極」と組み合わせることにより「電極電解質界面に気液分離機能を持った水電解セル」を構成できるというのが本水電解セルの作動原理である。

図 2 に示す通り、本研究を開始する段階で、初歩的な水電解実験に成功しており、酸素と水素の発生が確認できていた。一方、電解電圧は 2V 以上と高く、エネルギー効率の向上が必要な状況であった。そこで、電解質、電極、撥水剤等の材料や水電解セルの構造を改良し、その性能向上を図った。

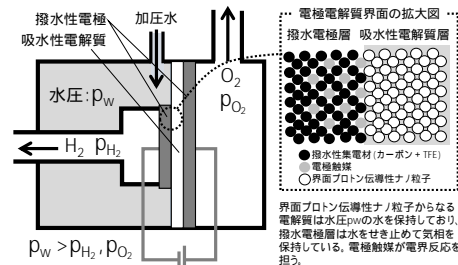


図 1 吸水多孔質電解質水電解セルの模式図

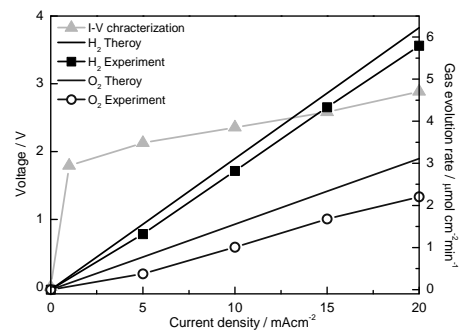


図 2 水電解の実施例[2]

3. 研究の方法

(1)界面プロトン伝導性ナノ粒子の開発

界面に酸点を生じる可能性のある材料としてチタン - リン酸系およびチタン - 硫酸系を考えた (図 3)。

チタン - リン酸系は、チタンアルコキシドにリン酸水溶液を滴下して縮合させること

で調製した。チタン - 硫酸系は既報[1]に従い、硫酸チタン水溶液を加熱し、析出沈殿物の加熱により調製した。

得られた粉体を、棒状に金型成形後、冷間静水圧プレスにより加圧固定した後、銀ペーストを塗布して電極を形成し、図4に示すセッティングにより、水中での導電率測定を直流および交流4端子法を併用して行った。

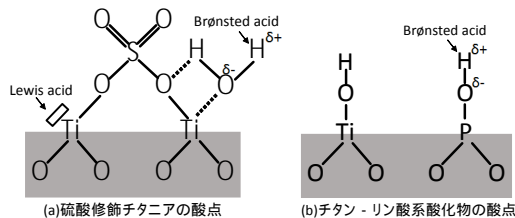


図3 チタン - リン酸系およびチタン - 硫酸系で想定する表面構造

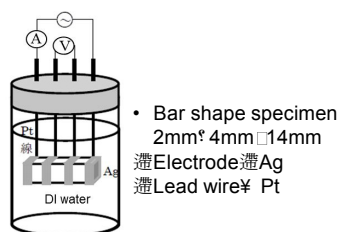


図4 水中導電率測定のセットアップ

(2) ガス拡散層の開発

ガス拡散層には、液体の水に対する耐水性とガス抜け、および、集電機能のための電子伝導性が必要である。これを達成するために、まず、アセチレンブラックと PTFE ナノ粒子（平均粒度約 200nm）の混合物を所定の温度で熱処理することで作成を試みた。

(3) 電極触媒層

電極触媒には、水素発生側には白金担持カーボン、酸素発生側には白金担持カーボンもしくは酸化イリジウムを、株式会社ケミックより購入して用いた。これらを撥水性のバインダと混練してインクとし、これをエアブラシにより塗膜して電極層を形成した。

(4) 電解セル

電解セルは、模式的に図1に示す構造であり、実際には、ハウジング材を SUS とした図5に示す電解セルを用いて試験を行った。



図5 実験に用いた水電解セル

4. 研究成果

(1) 界面プロトン伝導体の開発

調製したチタンリン酸比の異なる試料の XRD パターンを図6に示す。リンを含まない場合には 400 の熱処理によりアナターゼ層が析出するが、リンを含んでいる場合には広い組成割合でアモルファスであった。このことから、チタンとともにリンが複合化して酸化物を形成していると考えられる。また、拡散反射法により赤外吸収スペクトルの測定を行ったところ、OH 振動によるピークが観測され、酸点が表面に存在していることが示唆された。

このようにして得た試料の典型的な水中導電率特性として Ti/P=1/2 のものを図7に示す。pH 変化を見るとほぼ7付近を推移しており、酸の溶出は少ない。しかし、 10^{-3} S/cm 程度の導電率を示し、目標とする導電率には一桁及ばない。この結果から、チタン - リン酸系では十分な導電率を得ることが出来ない結論された。

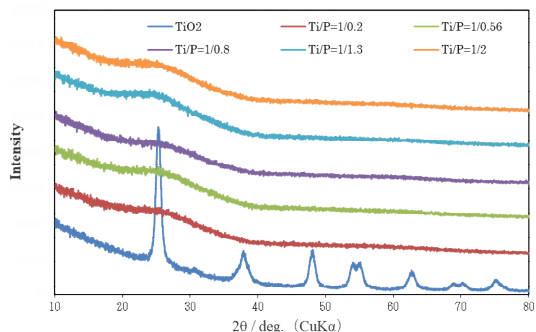


図6 チタン - リン酸系試料の XRD 図

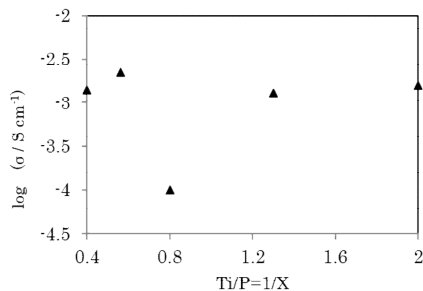


図7 チタン - リン酸系の導電率

チタン - 硫酸系については、既報[1-2]にしたがって調製をおこない、 10^{-2} S/cm 程度の導電率を示すことから、これを水電解用の電解質として用いた。

(2) ガス拡散層

調製したガス拡散層の外見を図8に示す。アセチレンブラックと PTFE ナノ粒子の混合物を 360 でホットプレスしたもので、3 気圧程度の耐水圧とガス透過性を有する。また、これを膜状に加工したものはさらに良好な特性を示し、水電解試験には膜形状のものを用いた。



図8 一体型のガス拡散層

(3)電極触媒層

白金担持カーボン、白金無垢電極、 IrO_2 電極のサイクリックボルタンメトリー測定結果を図9に示す。低電位の電流値が負の領域は水素発生が生じており、その開始電圧には大差は無い。これに対して、電流値が正である酸素発生については、Pt/Cの場合にはより高電位で起きており、過電圧が高い。 IrO_2 はもっとも定電位で酸素発生を生じており、酸素発生側に適した電極であることが確かめられた。

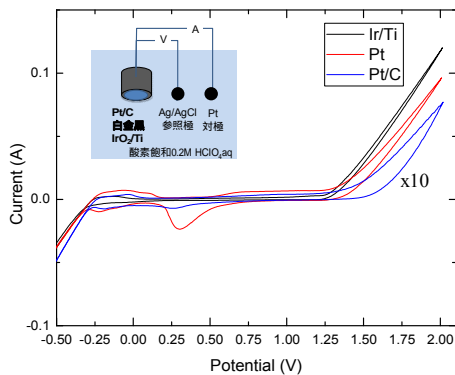


図9 種々の電極のサイクリックボルタンメトリー測定結果

(4)水電解特性

チタン-リン酸系およびチタン-硫酸系電解質を用いたときの水電解特性を図10に示す。図10(a)に示したチタン-リン酸系の場合には、電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 時の電圧が 5V と非常に高い。これは電解質の抵抗が大きく、それにより電極反応も良好に起きていない結果である。一方、図10(b)に示したチタン-硫酸系電解質を用いた水電解においては、 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 時の電圧が 1.9V と比較的小さい。したがって、白金担持カーボン(カソード)、チタン-リン酸系電解質、 IrO_2 アノードの組み合わせにより、水電解セルが良好に作動することが示された。

また、本セルを向きを変えて作動させたところ、向きにはよらず作動した。このことから本セルは重力の影響を受けずに作動することが示唆された。

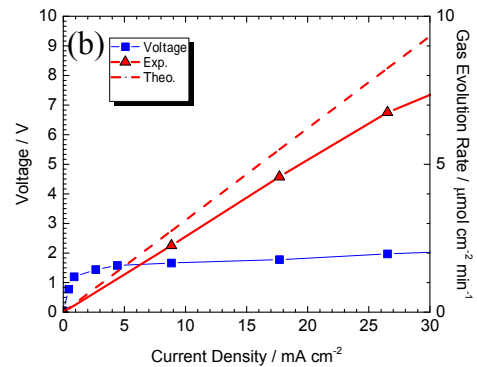
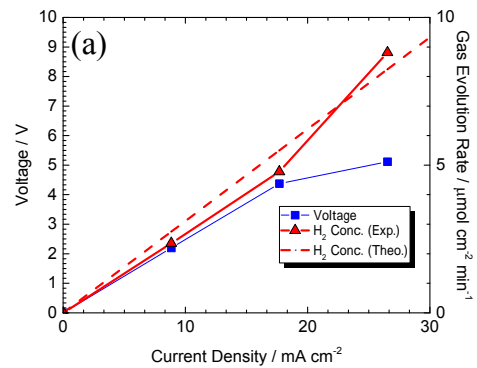


図10 水電解特性(電流電圧曲線と水素発生速度:破線はファラデー則から見積もられる理論値を示す):(a)チタン-リン酸系電解質を用いた場合、(b)チタン-硫酸系電解質を用いた場合

(5)まとめ

以上の検討結果より、本「吸水多孔質電解質水電解」が良好に作動することを確認できた。また、それに必要な要件としてのガス拡散層、触媒層、電解質層および電解セルの組み立てに関して、電解セルを作動させるための一定の指針を確立できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- (1) 松本広重、ナノチタニア粒子を用いたプロトン伝導体、セラミックス、DOI: 324-327, 2015 査読なし

〔学会発表〕(計2件)

- (1) H. Matsumoto, Y. Terayama, K. Mori, T. Haji, Water absorbing porous electrolyte cell for water electrolysis, EMN meeting on Fuel Cells (Invited talk), 2016年5月24日「済州(韓国)」
- (2) 松本広重、桜井誠人、西原正通、曾根理嗣、島明日香、吸水多孔質電解質水電解と水素・酸素製造への応用、炭素材料学会年会(招待講演) 2014年12月8日「大野城まどかぴあ(福岡県大野城市)」

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

6. 研究組織

(1) 研究代表者

九州大学・カーボンニュートラル・イノベーション国際研究所
教授 松本 広重(Hiroshige Matsumoto)
研究者番号：70283413

(2) 研究分担者

次世代燃料電池産学連携センター
准教授 西原 正通(Masamichi Nishihara)

研究者番号：40415972

独立行政法人宇宙航空研究開発機構
研究開発本部 研究員
桜井 誠人(Masato Sakurai)
研究者番号：80344258

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()