

特別寄稿 1

界面プロトン伝導性ナノ粒子と 吸水多孔質電解質水電解

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 まつもと ひろしげ
松本 広重



1. はじめに

再生可能エネルギーを主要なエネルギー源として利用することは、気候変動(地球温暖化)への対処の観点から重要である。消費に見合った量の太陽光(電気・熱)、風力などのエネルギーを利用する技術や仕組みが必要である。再生可能エネルギー(自然エネルギー)は希薄で分散しており、また、天候に左右され時間的に安定しないものが多い。したがって、これらを利用するためには、エネルギー変換を通じた蓄エネルギーやエネルギー輸送の手段を確保することが必要である。この点から、再生可能エネルギー由来の電気エネルギーを水素に変換する「水電解」は将来のエネルギーシステムに重要な役割を果たすと考えられる(図1)。

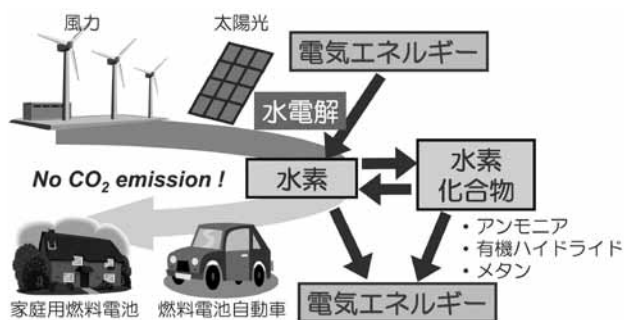


図1 水素循環によるエネルギーシステム

水電解には、KOH水溶液やナフィオン膜などのプロトン交換膜が電解質として用いられる。また、安定化ジルコニアのような酸化物イオン伝導体を電解質として700~800℃の高温で水蒸気を電解するタイプもある。どの方法においても、電解セルは酸素が発生するアノードと水素が発生するカソードが電解質で隔てられた構造を有する。この構造は水電解に必須であり、全体としては自由エネルギー変化が正であり自発的には進まない水の分解反応が電気化学的に進行することを可能にする(図2)。すなわち、水電解では、水の分解反応がアノード反応とカソード反応の二つに分けられており、アノード反応においては生成物側の電子の電気化学ポテンシャルを下げる(すなわち、電

位を上げる)ことによって、カソード反応においては反応物側の電子の電気化学ポテンシャルを上げる(すなわち、電位を下げる)ことによって、それぞれの反応を進行させる。したがって、電極は水電解の進行方向を決める役割を担う。一方、電解質はアノード反応とカソード反応を分離しながら、アノード反応で生成したイオンをカソードに受け渡す役割を果たす。したがって、水電解では以上のような電解セルの構造を実現する電極や電解質の選択が重要である。

本稿では、電解質として金属酸化物ナノ粒子の界面をプロトン伝導場とする固体電解質を用いた「吸水多孔質電解質水電解(Water-absorbing porous electrolyte water electrolysis)」を紹介する¹⁾。これまでのどの水電解の手法とも異なり、粉体の電解質に水を吸収させた形でアノード室とカソード室を分離する電解質として用いる。電解質と電極の性質および水電解の手法としての特徴について以下に述べる。

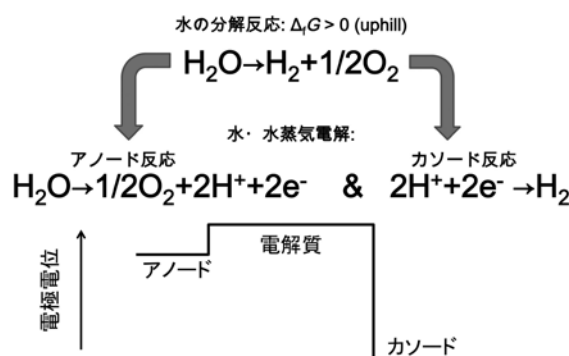


図2 水の分解反応と電気分解

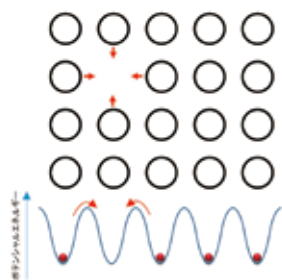
2. 界面プロトン伝導性ナノ粒子

酸化物イオンを伝導するセリアや安定化ジルコニア²⁾やプロトン伝導種とするプロトン伝導性酸化物³⁾など多くのイオン伝導性固体が知られており、センサや電池に応用されている。イオン伝導性固体は格子欠陥をイオン伝導種とする。すなわち、結晶性の固体であり、異種原子の導入などにより生じたイオン空孔や格子間イオンといったイオンの欠陥を電荷担体としてイオン伝導を生じる(図3(a))。

イオンは結晶のポテンシャル場の中を移動するのでイオン伝導の活性化エネルギーは高く(酸化物イオン伝導で1eV程度、プロトン伝導で0.3~0.6 eV)、したがって、固体酸化物中の酸化物イオンやプロトン伝導は典型的に600°C以上の高温を要する。これに対して、図3(b)に示すように固体の表面を障壁の低いイオン伝導場として用いることができる可能性が考えられる。プロトンを伝導する固体材料であるパーフルオロスルホン酸ポリマー(Nafionなど)は、図4(a)に示すように疎水性のテフロン骨格と接し硫酸基を含む親水性のドメイン中をプロトンが伝導する。このような機構により室温でも高いプロトン伝導性を示すのが高分子系プロトン伝導体の特徴であるが、界面をイオン伝導場として利用すれば、高分子以外の材料でも固体中にプロトン伝導性を導入できることが考えられ(図4(b))、その一つの例が「界面プロトン伝導性ナノ粒子」である。

図5(a)はチタニアのナノ粒子の表面が硫酸で修飾された粉体の外観である。硫酸チタニル(TiOSO_4)水溶液を加温し、70°C程度にて生じた白沈を分離、水洗後、赤外線ランプにて乾燥して得た⁴⁾。水洗後の試料の硫酸残存量を酸・塩基滴定で調べると約1 mmol/gの硫酸を含んでいた。圧粉体を作りテスター(デジタルマルチメータ)のプローブを接触させると電気伝導性を持つことが確認できる。主成分はチタニア(TiO_2)であり、X線回折を測定すると図5(b)に示すようにチタニアの結晶多形の一つであるアナターゼ相(低温安定相)のブロードな回折パターンを示す。X線回折図における回折ピークの半値幅からシェラー式により見積もられる粒径は約10-15 nmであった。通常のチタニアは絶縁体であり電気伝導性を示さず、ナノサイズのチタニア粒子の表面を硫酸で修飾することによりナノ粒子の表面を伝導場としてプロトンが伝導していると考えられる。

(a) 結晶固体中のイオン伝導

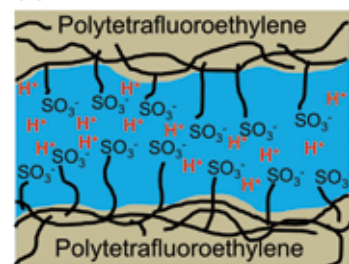


(b) 界面イオン伝導



図3 (a) 結晶性イオン伝導体と
(b) 界面プロトン伝導との比較

(a) パーフルオロスルホン酸



(b) ナノ界面プロトン伝導

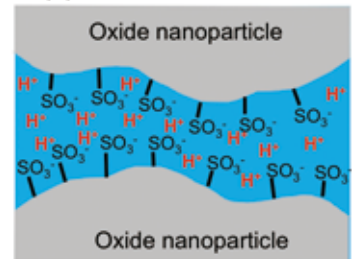


図4 (a) プロトン伝導性高分子と(b) ナノ界面プロトン伝導のプロトン伝導機構の模式図

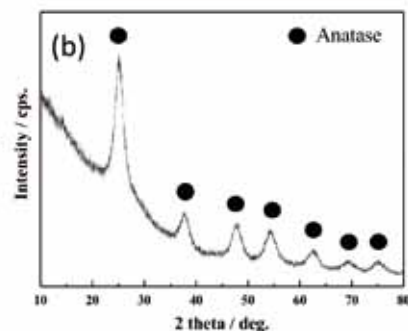
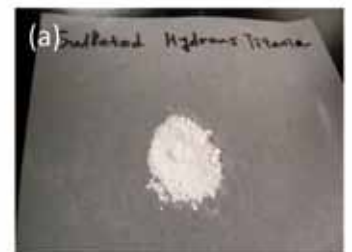


図5 (a) 硫酸修飾ナノチタニア外観と(b) X線回折(XRD)パターン⁴⁾

硫酸修飾ナノチタニア試料の熱重量分析を行うと、300°Cまでに吸着水による20%程度の重量減少、400°C~650°Cに硫酸種の脱離による10%程度の重量減少がみられる。チタニア(アナターゼ)の密度は約3.9 g/cm³でありおよそ水の4倍であるので、図5(a)に示した粉末はチタニアとほぼ同体積の水を含む。図6に示すように拡散反射法により測定した赤外吸収スペクトルを測定すると、3200 cm⁻¹および1600 cm⁻¹に、水のOH振動に起因するピークが見られ、多くの吸着水を有することを示している。950 cm⁻¹~1250 cm⁻¹の波数領域において酸を含まないチタニアには見られない特徴的な振動が観測される。これらのピークは、酸化物表面に二座で配位した硫酸基と同定

される⁵⁾。熱処理によりチタニア表面に二座で配位した硫酸基が生じ、これに吸着水が作用してブレンステッド酸点を発現し、プロトン伝導性を生じると考えられる。

硫酸修飾ナノチタニアの圧粉直方体の導電率を空气中で測定すると、導電率は相対湿度に大きく依存した。相対湿度が高い領域では $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ 程度の高い導電率を示すことが分かった。このように相対湿度によって導電率が大きく変化する性質は、先に示したプロトン伝導性高分子に類似しており、両者が類似の伝導機構によっていることを示しており先の説明を支持する。相対湿度(水の活量)が高いほど導電率が高くなるという性質は、この材料が液体の水の中で高い導電性を発揮することを示唆する。実際に、水の中では、図7に示すように 10^{-2} S/cm 程度の高い導電率を示した。現在のところ、水中に長時間浸すと修飾した硫酸が少しずつ水に溶出することが問題である。この問題については、硫酸修飾後の熱処理温度や、硫酸以外による酸点の形成について検討しているところである。

以上をまとめると、硫酸修飾ナノチタニアはチタニアナノ粒子の表面に硫酸が化学吸着し、多量の吸着水を保持してプロトン伝導性を示す。粉末であることから緻密な電解質膜にすることは技術的な課題であるが、一案として水を吸収させた状態で電解質膜として使うことは可能であると考えられる。このような形で水電解に応用したのが「吸水多孔質電解質水電解」であり、次に述べる。

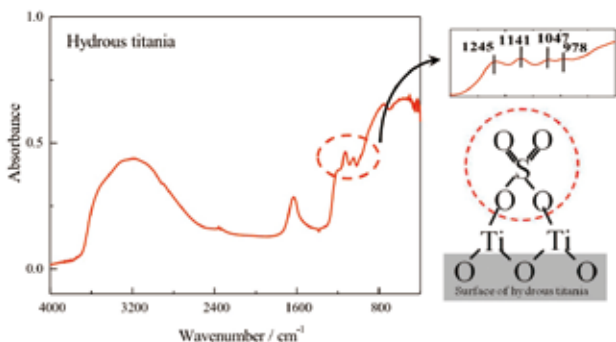


図6 硫酸修飾ナノチタニアの拡散反射法による赤外吸収スペクトル⁴⁾

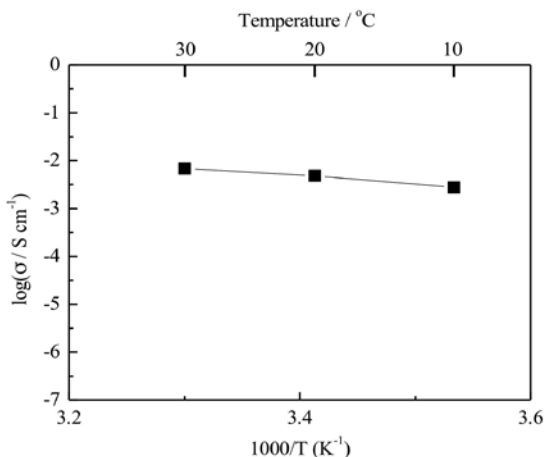


図7 硫酸修飾ナノチタニア圧粉体の水中での導電率

3. 吸水多孔質電解質水電解 (Water-absorbing porous electrolyte water electrolysis)

界面プロトン伝導性ナノ粒子を用いた水電解法として、図8に示すような水電解セルの構造を考案した^{1), 6)}。撥水性の高いカーボン(実験ではアセチレンブラックを用いた)とテフロン分散液を混合したものを熱処理して、撥水性のガス拡散層を得た。これに、白金担持カーボン(Pt/C)とテフロンの分散液を混合したものを圧着したのち、電解質としてナノチタニアに少量のナフィオンをバインダーとしてアルコールに溶いたスラリーを塗布乾燥し、大きさの違う2枚の加えた試料を対面方向にホットプレスして図の構造のセルを得た。多孔質電解質層はプロトン伝導性と吸水性を持ち、水を含んだ状態でアノードとカソードを隔てる電解質として機能する。アルカリ水電解のように水自体に支持電解質を溶解するのは異なり、チタニアナノ粒子の表面がプロトン伝導を担うので、水自体には電気伝導性は必要ない。ガス拡散層は撥水性であり、液体の水は侵入できない。したがって、図8のセルを水に浸した状態では、水を含んだ多孔質電解質層を撥水性の電極とガス拡散層で挟んだ形となる。これに通電することでアノードでは酸素が、カソードでは水素が発生し、発生した気体はガス拡散層の方に移動するというのが本電解装置の作動機構である。

水電解においてはアノードに水が供給されることが必要である。本セルでは電極の大きさが非対称となっており、これを水につけることで電解質のはみ出し部分から給水が可能となっている。従来の固体高分子膜を使った電解セルにおいては、撥水電極層に若干親水性を与え、電極層から水を供給するが、本セルは、水の供給性の点で有利であり、ガス拡散層は水の供給路としての役割を持たなくなるため、高いガス拡散性を確保することが可能となる。ガス捕集が可能な構造の水電解セルを図9に示す。水色の部分に水が充てんされた構造となっており、上記の機構に従って、水を加圧することにより、水と気相が分けられる。水圧を下回る範囲で加圧水素、加圧酸素を作ることが可能である。両ガス室は加圧水を含む電解質で仕切られているので、圧力が異なっても構わない。

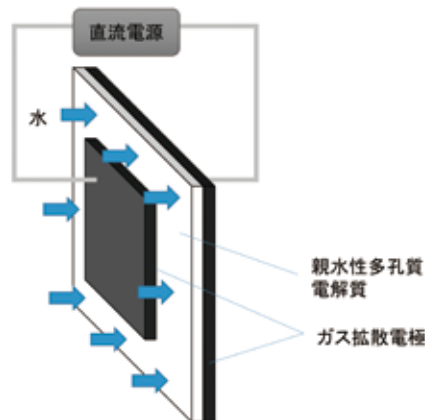


図8 吸水多孔質電解質水電解の模式図¹⁾

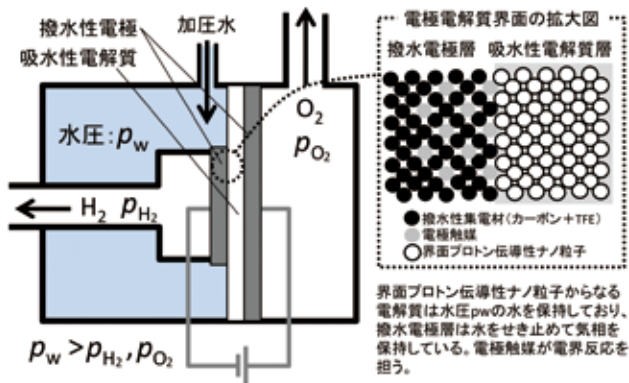


図9 ガス捕集機能を備えた水電解セルの模式図¹⁾

このセルを室温の水中に浸した状態で電圧を印加すると、印加電圧 1.5 V 程度を境に電流が流れ始める。これは水の電解が $1.23 \text{ V} (= \Delta_f G (\text{H}_2\text{O}) / 2F)$ を要することと合致しており、このセルにおいて水の電解が起きていることを示す¹⁾。図9に示したセルを用いた水電解試験時の電流-電圧特性、水素および酸素の発生速度も合わせて図10に示した。電流の印加と共に水素および酸素が実際に発生しており、その発生速度が電流と共に増加することが分かる。水素および酸素の発生速度は、ファラデーの法則から計算される理論発生速度に近い値を示した。これらのことから、本水電解装置が想定通りに作動していることが分かる。この結果より「吸水多孔質電解質水電解」という従来にない材料と構造を用いたセルにより水電解が作動することが明らかとなった。疎水/撥水材料の界面によって発生したガスが分離されるという機構が本セルの特徴であり、次にのべるように電極反応場の形成にも適した電解セルであると考えられる。

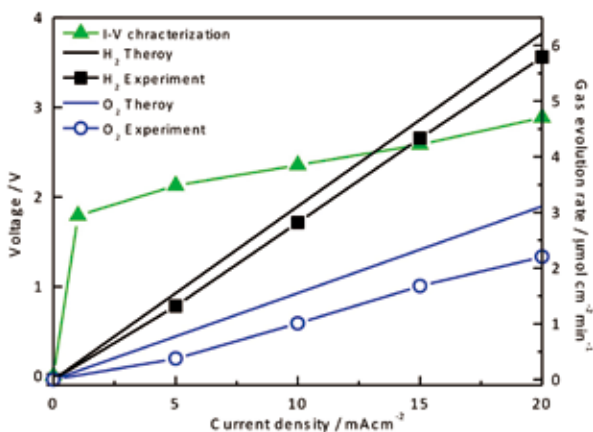


図10 水電解実験時の電流-電圧特性および酸素・水素発生速度

4. 四相界面電極

アノード反応を考えると、液体の水を電解して酸素を発生させるためには、図11(a)に示したとおり、水/電極触媒/電解質/気相(発生する酸素)の4つの相の界面が反応場として共存しなければならない。本セルでは電極に含まれるテフロン微粒子が撥水性を担って電極微構造中に気相を作り出している。水電解時の電解電圧のテフロン量依存性を調べると、図12に示すようにPt/Cに対して60wt%の時に電圧が最も低くなることが示された。この結果は、テフロンの撥水性が反応場としての四相界面の提供に貢献していると考えられる。さらに、図11(b)に示したように電極中にもチタニアナノ粒子を導入しイオン伝導性および親水性を導入する検討を行っており、電極としての作動を確かめている。このような四相界面は水電解においては特に重要であり親水性と撥水性の調節により、電極反応場に水相と気相とを共存させることは、効率の高い水電解装置の開発には重要であると考えられる。

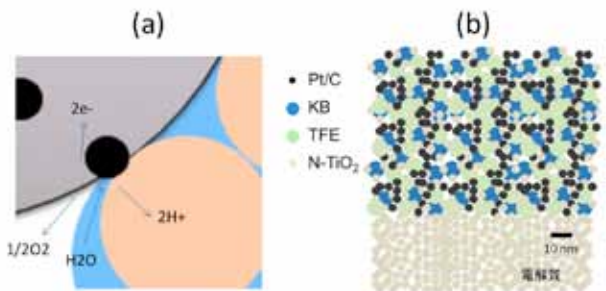


図11 (a) アノード四相界面反応場の模式図、(b) 電極触媒と撥水相、親水相を含む電極の微構造の模式図

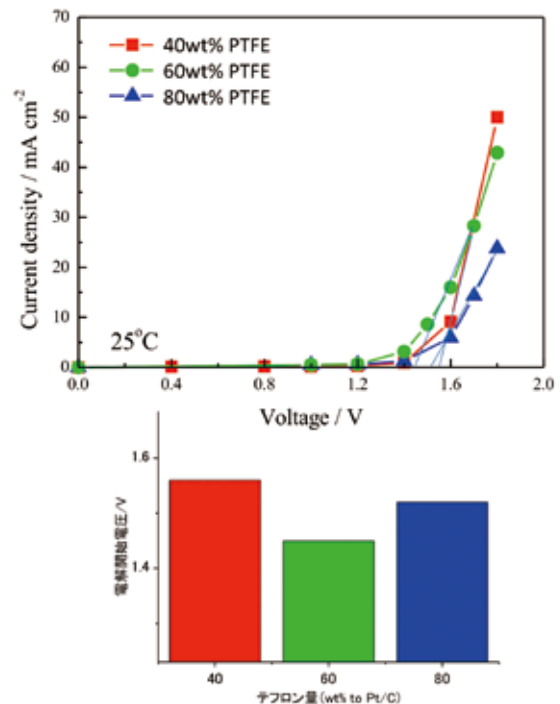


図12 水電解時の電解電圧のテフロン量依存性

5. おわりに

チタニアナノ粒子の表面を硫酸で修飾することで、プロトン伝導性を発現する界面プロトン伝導性の「硫酸修飾ナノチタニア」およびこれを電解質として用いた「吸水多孔質電解質水電解 (Water-absorbing porous electrolyte water electrolysis)」を紹介した。前者は新規プロトン伝導性固体電解質材料であり、ナノ粒子の表面をプロトン伝導場とするこれまでと違ったプロトン伝導機構に基づくという特徴を有する。従来材料の中ではプロトン伝導性高分子に近いが、セラミックス材料としての耐熱性を有し、水電解以外にも応用が期待できる。後者は、親水・吸水性の電解質と撥水性電極・ガス拡散層の組み合わせによって気液分離機構を備えた水電解である。アルカリ等の支持電解質を用いずに水電解を行うことができ、アノード・カソード非対称に加圧させることも可能である。さらに、このような水電解セルでは、親水性・撥水性を有する材料を組み合わせることにより水/電極触媒/電解質/気相を必要とするアノード反応場を作ることに寄与する。今後、さらにエネルギー効率の高い水電解に結び付けていきたい。

謝辞

本研究を行うにあたり、公益信託 ENEOS 水素基金、NEDO 産業技術助成事業による助成を受けた。この場をお借りして感謝申し上げます。

— 参考文献 —

- 1) S.J. Kim, T. Sakai, H. Oda, J. Hamagami, Y. Okuyama, M. Matsuka, S. Ohta, Y. Shimizu, T. Ishihara and H. Matsumoto, Water Electrolysis Using Water-Absorbing Porous Electrolyte Consisting of a Sulfonated Nanotitania Proton Conductor, *Electrochemistry*, 80, 246-248, 2012.
- 2) K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 52 1992 165-172.
- 3) H. Iwahara, T. Esaka, U. Uchida, N. Maeda, Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics*, 3/4 1981 359-363.
- 4) T. Sakai, S. Kajitani, S. J. Kim, J. Hamagami, H. Oda, M. Matsuka, H. Matsumoto, T. Ishihara, Proton conduction properties of hydrous sulfated nano-titania synthesized by hydrolysis of titanyl sulfate, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 1746-1749.
- 5) K. Arata, M. Hino, Preparation of superacids by metal oxides and their catalytic action, *Mat.Chem.*

Phys., 26 1990 213-237.

6) 松本、特願 2010 - 181798、「水電解セル」