

特別寄稿 2

固体電解質を用いるアルカリ水電解システム

京都大学大学院 地球環境学堂 助教 みやざき こうへい
宮崎 晃平



1. 水電解システム

水素は太陽光発電や風力発電等の再生可能エネルギーを含むさまざまなエネルギー源から製造することができるため、一次エネルギー供給を特定のエネルギー源に依存しない上に、利用時に二酸化炭素を排出しない。製造段階で再生可能エネルギーを使用すれば、全過程において二酸化炭素フリーのエネルギー源となりうる。さらに水素から高効率に電気・熱を取り出す燃料電池の技術と組み合わせることで、電力、運輸、産業プロセス等、さまざまな領域で低炭素化が可能となる。したがって水素は、電気・熱に次ぐ、将来の二次エネルギーとして期待されている。

再生可能エネルギーなどで作られた電気エネルギーから水素を製造する手法として、水電解が挙げられる。水電解はガスの分離操作が不要で可動部が少ないため、保守が容易で環境適合性が高い水素製造法として知られる。大規模用途向けには安価な電力が得られにくくなってきたため、化石燃料の水蒸気改質による手法が用いられているが、水電解はオンサイトの水素製造装置として実用化されている。

水電解システムの性能は単位時間当たりの水素製造能力 [$\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$] で規定されるが、効率を考えると電流密度を上げて運転することになり、電解槽を大きくする（設備投資を多くする）必要があり、両者はトレードオフの関係にある。そこで、投入エネルギーに対して水素製造をより多くするような、電極材料や電解質の改良が求められる。電極には水素発生反応（HER：Hydrogen Evolution Reaction）および酸素発生反応（OER：Oxygen Evolution Reaction）に伴う過電圧を低減する材料・構造を用いる必要があり、電解質は抵抗低減のため、薄くてイオン伝導性の高い材料を用いる必要がある。

本稿では、このような水電解のなかで、固体電解質を用いるアルカリ水電解に焦点を当て、それぞれの材料に関して紹介する。

2. 水酸化物イオン伝導性固体電解質

プロトン可動イオンとする無機系の固体電解質は、ペロブスカイト型酸化物やピロリン酸塩、金属有機複合体

（MOF：Metal Organic Framework）などが知られており、研究発表件数も多い¹⁻³⁾。一方、可動イオンが水酸化物イオンである無機系の固体電解質は、これまでに報告された材料は少なく、ピロリン酸塩や層状酸化物および、層状複水酸化物（LDH：Layered Double Hydroxide）と限られている⁴⁻⁶⁾。この中でも、複数の報告があるLDHに着目する。

LDHの構造を規定するには、水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の Brucite 構造を基本骨格として考える。Bruciteは二価のマグネシウムを中心元素とする酸素の八面体が稜と辺で連なった層状構造を有している。この八面体は積層方向に潰れており、マグネシウム周りの局所構造は O_h ではなく、 D_{3d} となっている。この二価のマグネシウムを、例えば三価のアルミニウムイオンで置換すると、層が正電荷を帯びて電気的中性を保つために、層間に炭酸イオンなどのアニオンが入り、付随して水分子も挿入される（図1）。このように、LDHは基本的に二価のカチオンと三価のカチオン、および層間のアニオンから構成され、その種類の組み合わせによって数多くの化合物が知られている。

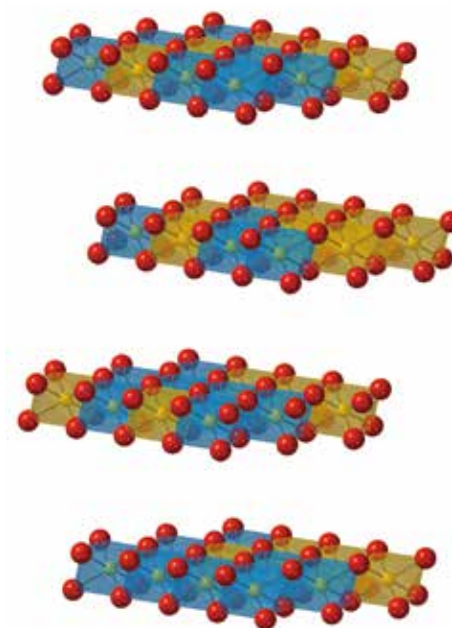


図1 二価および三価のカチオンからなるLDH結晶構造（簡単にするため層間のアニオンと水分子は省略している）

また、二価と三価のカチオン組成比は自由度があり、合成の仕込み比や合成溶液の pH によって変化することが知られている。そのため、仕込み比や pH などの合成条件を制御することで、得られる LDH のカチオン組成比をコントロールすることが可能である。例えば、我々は共沈法を用いて、さまざまなカチオン組成比を有する Mg^{2+} と Al^{3+} からなる LDH を合成した。カチオン組成比を制御することは、層の正電荷および層間アニオン量を規定することにつながる。得られた LDH を用いて、良好なイオン伝導性を得るための最適なカチオン配置を探索した。その結果、特異的な組成 ($Mg^{2+}/Al^{3+}=2$) において最大伝導度を示すことが分かった (図 2)。また、透過電子顕微鏡の電子線回折の結果から、この組成において、LDH 層中の三価カチオンが蜂の巣状の超格子構造をとることが明らかとなった。また、 Al^{3+} を Ga^{3+} に変えた LDH においても、同様の超格子構造をとることを確認し高い伝導性を示した⁷⁾。このことは、LDH の高イオン伝導性実現のために必要な構造モデルを与えただけでなく、超格子のような長周期構造とイオン伝導性の深い関連性を示す好例となった。

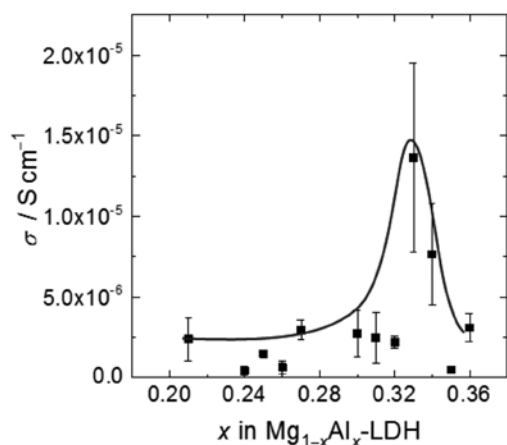


図 2 カチオン組成比が異なる Mg-Al LDH のイオン伝導度

LDH のイオン伝導メカニズムは、未だ解明されていない点が多い。層間アニオンの種類に影響を受け、カチオン組成比に依存することは明らかにされているが、水酸化物イオンが LDH の表面を移動するのか、それとも層間を移動するのか、など未知な部分が多い。いずれにしても二次元の層状化合物であることから、イオン伝導経路は層に沿った方向に制限される。そのため、LDH を用いて電解質を作製する際には、LDH の配向性に注意する必要がある。例えば、共沈法や水熱法などで合成した LDH 粉末を一軸成形法などでペレット化すると、外圧によって LDH 層が重なるように成形され、ペレットの面と伝導方向が直交する。一般的にペレット成形体を固体電解質として利用する場合、ペレット面と電極が接する構造となるので、イオン伝導抵抗が大きくなる。

そこで、我々は、LDH を水電解システムの固体電解質として利用するために、配向性を制御した LDH 膜を作製

した。具体的にはポーラスアルミナ板を基板としてスルホン化処理を行い、 Mg^{2+} と Al^{3+} を含むアルカリ水溶液中で水熱処理を行うことで、アルミナ基板上に直立した LDH 層が成長することが分かった。得られた LDH 膜の断面写真を図 3 に示す。伝導経路である c 軸がアルミナ基板の表面と垂直方向に成長しており、よりスムーズなイオン伝導が期待できる。また LDH 層が密に成長しており、水分解で生成される水素および酸素ガスが透過することを防ぐ。この LDH 膜を用いて水電解を実際に行った結果の電流-電圧曲線を図 4 に示す。今回作製した Mg-Al LDH のイオン伝導性が $10^{-5} S cm^{-1}$ と低く、そのため市販のアニオン交換性ポリマー膜と比較してイオン移動抵抗が大きくなっているが、水電解が可能な電解質として機能することが分かった。今後は、カチオン種の選択とカチオン組成比の制御により、高イオン伝導性を有する LDH 膜の構築が課題である。

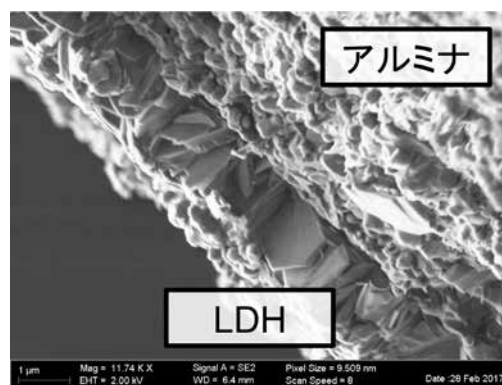


図 3 アルミナ基板上に成長した LDH 膜の断面図

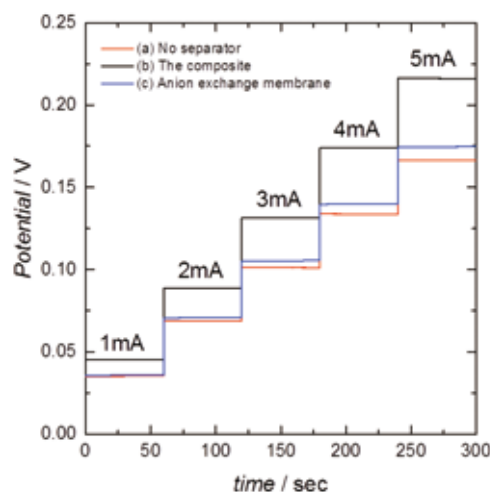


図 4 定電位測定における定常電流値の比較 (a) セパレーターなし (KOH 水溶液)、(b) LDH 膜、(c) アニオン交換膜

3. 正極 (酸素発生電極) 材料 : ペロブスカイト型酸化物

前述の通り、水電解システムの電極のうち、正極では OER が進行する。さまざまな電気化学システムの中で、

OER は例えば金属-空気二次電池でも利用されている。特に亜鉛負極を用いる亜鉛-空気二次電池が盛んに研究されており、実用化を見据えて、エネルギー効率を下げる要因である電極過電圧の低減が求められている。正極(酸素発生電極)と負極(金属亜鉛極)の過電圧を比較すると、亜鉛負極の充放電に伴う過電圧は数十 mV であり、一方で正極では数百 mV もの過電圧が発生する。正極の充・放電電位が標準水素電極基準でそれぞれ 0.7 V と 0.3 V とし、亜鉛負極が過電圧なく -1.25 V で充放電が進行すると仮定すると、セル全体のエネルギー利用効率は 80% 程度にとどまる。揚水発電のように夜間電力などの余剰電力を蓄電し、昼間のピークシフトのために利用することを想定するとエネルギー利用効率に対する要求はそれほど高くはないが、再生可能エネルギーを蓄電することへの利用を考えた場合は、可能な限りエネルギー利用効率を高める必要がある。そのため、空気極の充電および放電に伴う過電圧の増大が課題であり、その低減は重要なテーマになりえる。

空気極の過電圧の主な成分として反応過電圧がある。所望の電流密度(反応速度)で酸素還元および酸素発生反応が進行するのに必要な過電圧であり、この反応過電圧は主に使用される触媒によって決められる。固体高分子形燃料電池の正極で主に使用される白金担持カーボン触媒は高い酸素還元(OER: Oxygen Reduction Reaction)触媒活性を有するが、酸素発生反応(OER)時の高い電極電位に曝されることにより白金が酸化白金に変化し、OER 活性が乏しいという問題がある。そのため、一般に酸化耐性の高い白金合金触媒か酸化物触媒が使用される。ORR および OER の両方に対して活性な酸化物触媒として、パイロクロアやペロブスカイト、スピネルなどが知られているが、ペロブスカイト型酸化物の触媒活性に関する報告が種類も豊富であり数も多い。これはペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の電子伝導性や電子構造などの物性が A、B サイトの金属カチオンの種類と割合によって変化し、比較的容易に置換が可能であるためだと考えられる。そこで、そのようなペロブスカイト型酸化物を中心に、OER の反応メカニズムの解明および活性向上のための設計指針を見出すことを目指して検討を行った結果を概説する。また、化学反応式では OER の逆反応である ORR 活性に関しても概説する。

4. モデル電極を用いた酸素電極反応解析

アルカリ雰囲気での ORR は複数の反応経路が存在することが知られている。酸素から 4 電子還元によって水酸化物イオン(OH⁻)が生成する反応(4 電子反応)と、酸素の 2 電子還元によって過酸化水素イオン(HO₂⁻)が生成する反応(2 電子反応)の二種類に大別される。過酸化水素イオンは電極被毒種や腐食の原因となることから、後続反応として電気化学的に還元されるか、もしくは化学的な不

均化反応によって酸素と水酸化物イオンに分解される必要がある。種々のペロブスカイト型酸化物に関して、これらの反応の速度定数(k_1, k_2, k_3, k_4)が調べられている。しかし、報告者によって異なる種類の導電助剤カーボンを用いたり、混合割合が異なっていたりするため、統一的な速度定数の評価が行われていないのが現状である。また、回転(リング)ディスク電極などを用いても、カーボンと酸化物触媒の上で起こる反応過程を分けて解析するのは容易ではない。そこで、我々はペロブスカイト型酸化物の薄膜電極をパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて作製し、酸化物単体の触媒活性評価を行った。薄膜電極を回転ディスク電極として使い、図 5 に示すように ORR 電流の回転数依存性を測定した。同図中に白金ディスク電極の場合を例示したが、一般的には回転数を増加させるにつれて、電極に到達する溶存酸素量が増加するので限界電流の絶対値が大きくなる。しかし、ペロブスカイト型酸化物薄膜電極はほとんど電流値の回転数依存性を示さず、また電流値の絶対値が小さいことが分かった。また別の実験から、薄膜電極は十分な電子伝導性を有し、電気抵抗が ORR の阻害要因ではないことを確認している。そのため、ここで検討したペロブスカイト酸化物は電気化学的な電極触媒ではなく、カーボンの上で生成した過酸化水素イオンを接触分解するための触媒として主に機能することが分かった。一方で OER に対しては、ペロブスカイト型酸化物は触媒活性を有することも明らかにした。以上のように、酸化物薄膜電極を用いて空気極触媒を構成する酸化物とカーボンの機能を分離して評価することが可能となった⁸⁾。今後、さらに評価対象を広げて電極触媒活性を決定する因子に関して、より統一的な理解が必要であると考えている。

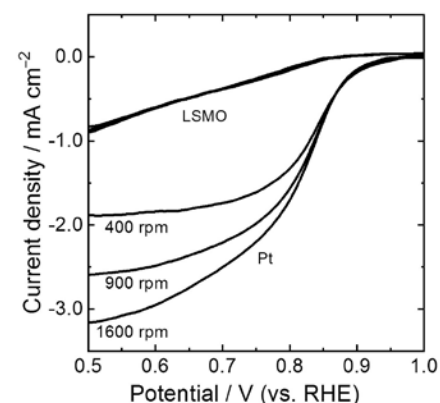


図 5 酸素飽和 KOH 水溶液中での $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSMO) 薄膜電極および白金電極の分極曲線

5. 複合アニオン化合物の OER 触媒活性

ペロブスカイト型酸化物をはじめとして、高い活性を有する電極触媒の探索は Meadowcroft が 1970 年に報告して以降⁹⁾、活発に行われている。特に、A サイトカチオンであるアルカリ土類金属およびランタノイドの組み合わ

せや、B サイトカチオンである遷移金属カチオンの組み合わせを変えて、最大活性を目指す試みはこれまで多くなされてきた。さらに、空気極触媒活性を向上させるために、従来までの酸化物イオンに縛られることなく、酸化物以外の様々なアニオンから構成される複合アニオン化合物の触媒活性を探索することが必要であると考えられる。ここでは、酸化物イオンと塩化物イオンからなる複合アニオン化合物に着目し、検討を行った例を紹介する。所定の前駆体を用いて、固相反応法により層状ペロブスカイト酸塩化物である $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ および $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ を合成した。作製した酸塩化物は X 線回折測定 (XRD) および高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) を用いて、キャラクタリゼーションを行った結果、目的とした酸塩化物が単相で得られたことが分かった。続いて、空気極触媒活性を合剤電極により調べた。遷移金属カチオンの価数が活性に大きな影響を与えることから、同じ結晶構造およびコバルト価数 (Co (III)) を有する LaSrCoO_4 と活性の比較を行った結果、いずれの酸塩化物も ORR・OER 活性が大きく向上した。この活性向上は、コバルト価数はそれぞれの触媒で統一されていることから、アニオンの違いに起因しており、すなわち、ペロブスカイト酸化物の塩化物イオン置換が空気極触媒活性の向上に効果的であることが初めて明らかとなった。活性評価の中で特に注目すべき点は、酸塩化物の OER 活性は高活性 OER 触媒である $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) と同程度であったことである (図 6)。これは、カチオンの種類および組成の最適化といった従来のアプローチとは異なる、新たな活性向上の手法が見いだされたことを意味しており、大きな可能性を秘めた結果であると考えている。

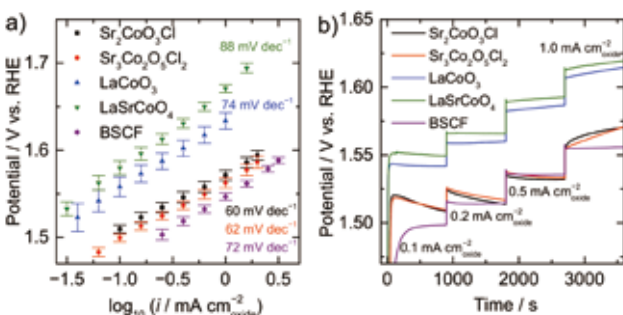


図 6 各種触媒を用いた電極の酸素発生触媒活性の比較: (a) Tafel プロット、(b) 定電流分極曲線

また、同時に明らかになった特徴は、酸塩化物の OER 活性は炭素の有無にはほぼ影響されないことから、導電助剤の炭素を含まない場合でも利用可能である点である。このことは、高電位に晒される正極において問題視される酸化劣化を解決できる糸口となりうると考えられる。続いて、塩化物イオン置換の効果を明らかにするため密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行った。その結果、酸素 p バンド中心が LaSrCoO_4 と比較してフェルミ準位に近く、遷移金属-酸素の軌道の重なりが大きくなり、活性が向上

したことが明らかとなった¹⁰⁾。酸塩化物の電子構造が触媒活性向上にどのように寄与したかは自明ではなく、今後、他の複合アニオン化合物の検討を通じて、明らかにする必要があると考えられる。

6. LDH の OER 触媒活性

前述の通り、LDH は様々な二価および三価カチオンの組み合わせが可能である。 Mg^{2+} や Al^{3+} のように価数が変化しにくいカチオンでは電子伝導性は発現しないものの、遷移金属を用いると電子伝導性が生じる。例えば、二価カチオンで Ni^{2+} や Mn^{2+} 、三価カチオンで Cr^{3+} や Fe^{3+} を用いると、電子伝導性を有する LDH を得ることができる。なかでも、Ni-Fe LDH は高い OER 触媒活性を示すことが知られており、その活性の起源などが注目されている^{11,12)}。本節では、Ni-Fe LDH のカチオン組成比と触媒活性について検討した例を紹介する。

まず、共沈法を用いて、 $\text{pH} = 9.5$ に保ちながらカチオン組成比の異なる Ni-Fe LDH を作製した。得られた LDH の XRD 結果を図 7 に示す。Fe の比率が大きくなるにつれて、003 回折線の位置が高角側にシフトしていることが明らかとなった。これは、Fe の比率が大きくなるにつれて、ホスト層が正に帯電し、クーロン力により層間距離が狭くなることによるものである。カチオン組成比の異なる Ni-Fe LDH の OER 活性について、窒素吸着測定で得られた BET 表面積で規格化を行った電流密度の結果を図 8 に示す。このグラフから、OER 触媒活性は金属カチオン組成比に大きく依存していることが分かり、その活性序列は $\text{Ni}_{0.70}\text{-Fe}_{0.30} > \text{Ni}_{0.67}\text{-Fe}_{0.33} > \text{Ni}_{0.75}\text{-Fe}_{0.25} > \text{Ni}_{0.80}\text{-Fe}_{0.20}$ となることが分かった。カチオン組成比と OER 活性の関係性は明確になったが、どのようなメカニズムで活性と相関しているのかは明らかではなく、今後の課題として挙げられる。

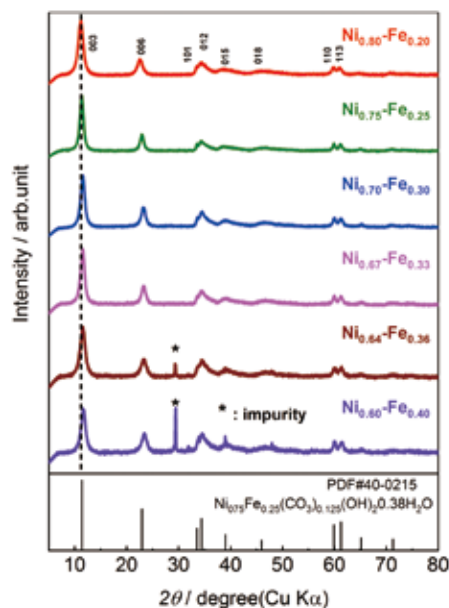


図 7 共沈法 ($\text{pH} 9.5$) を用いて作製した Ni-Fe LDH の XRD パターン

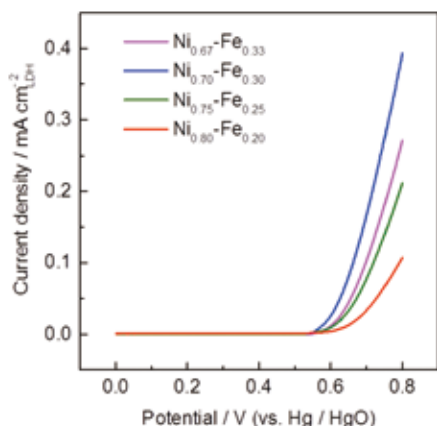


図8 カチオン組成比の異なるNi-Fe LDHのリニアスイープボルタンモグラム (OER活性の比較)

7. まとめ

本稿では、アルカリ水溶液を用いる水電解システムの内、固体電解質および電極触媒に関するトピックを中心に概説した。それぞれの材料で新たな知見や成果が得られているものの、固体電解質を用いたアルカリ水電解システムを構築するためには、越えなければならないハードルも大きい。今後は、各材料のポテンシャルを一段階上に引き上げると共に、それぞれを組み合わせる技術や工夫も必要となる。

謝辞

本稿で紹介した研究は、京都大学 安部武志教授、宮原雄人助教、麻田裕矢君、赤根幹太君、梯祐一朗君と共に進めたものである。

また、紹介した研究の一部は、公益信託 ENEOS 水素基金の援助を受けて進めたものである。深く感謝の意を表したい。

— 参考文献 —

- 1) Colomban, Ph., Novak, A.; Proton Conductors (Colomban, P. Eds.), Cambridge University Press, 1992, p38.
- 2) Shen, Y., Kojima, K., Nishida, M., Heo, P., Choi, K. H., Chang, H., Hibino, T.; Proton conduction in $A^{III}_{0.5}B^V_{0.5}P_2O_7$ compounds at intermediate temperatures, *J. Mater. Chem.*, 22, 14907 (2012).
- 3) Shimizu, G. K. H., Taylor, J. M., Kim, S-R.; Proton Conduction with Metal-Organic Frameworks, *Science*, 341, 354 (2013).
- 4) Matsuda, M., Murota, T., Takahashi, H., Takeguchi, T., Ueda, W.; Development of New Thin-Film Electrolyte Composed of Layered Compound $NaCo_2O_4$ as Alkaline Fuel Cell, *ECS Transactions*,

28, 141 (2010).

- 5) Miyazaki, K., Abe, T., Nishio, K., Nakanishi, H., Ogumi, Z.; Use of layered double hydroxides to improve the triple phase boundary in anion-exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 195, 6500 (2010).
- 6) Furukawa, Y., Tadanaga, K., Hayashi, A., Tatsumisago, M.; Evaluation of ionic conductivity for Mg-Al layered double hydroxide intercalated with inorganic anions, *Solid State Ionics*, 192, 185 (2011).
- 7) Miyazaki, K., Asada, Y., Fukutsuka, T., Abe, T., Bendersky, L. A.; Structural insights into ion conduction of layered double hydroxides with various proportions of trivalent cations, *J. Mater. Chem. A*, 1, 14569 (2013).
- 8) Miyahara, Y., Miyazaki, K., Fukutsuka, T., Abe, T.; Catalytic Roles of Perovskite Oxides in Electrochemical Oxygen Reactions in Alkaline Media, *J. Electrochem. Soc.*, 161, F694 (2014).
- 9) Meadowcroft, D. B.; Low-cost Oxygen Electrode Material, *Nature*, 226, 847 (2006).
- 10) Miyahara, Y., Miyazaki, K., Fukutsuka, T., Abe, T.; Strontium cobalt oxychlorides: enhanced electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions, *Chem. Comm.*, 53, 2713 (2017).
- 11) Stevens, M. B., Trang, C. D. M., Enman, L. J., Deng, J., Boettcher, S. W.; Reactive Fe-Sites in Ni/Fe (Oxy) hydroxide Are Responsible for Exceptional Oxygen Electrocatalysis Activity, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 11361 (2017).
- 12) Klaus, S., Cai, Y., Louie, M. W., Trotochaud L., Bell, A. T.; Effects of Fe Electrolyte Impurities on Ni (OH)₂/NiOOH Structure and Oxygen Evolution Activity, *J. Phys. Chem. C*, 119, 7243 (2015).