

日本-ドイツ 国際共同研究「水素技術」 2022年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	固体高分子形水分解を利用した水素製造のための高耐久性・高効率な複合電極の研究開発
研究課題名（英文）	Durable and Efficient Compound Electrodes for Hydrogen Generation in PEM Electrolysis
日本側研究代表者氏名	宮崎 晃平
所属・役職	国立大学法人 京都大学大学院 工学研究科 准教授
研究期間	2022年4月1日 ～ 2025年3月31日

1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
宮崎 晃平	京都大学・大学院工学研究科・准教授	新たなアノード触媒の探索
堀川 松秀	東邦チタニウム・技術開発センター・執行役員 兼 技術開発センター所長	セパレータ用チタン粉およびポータルチタンシートの開発

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

プロトン交換膜を利用した PEM 水電解セルのエネルギー効率と耐久性を向上させるために、日本とドイツのそれぞれの産学が協力して、国際共同研究を実施する。京都大学は、酸素発生触媒活性向上を目指し、特にパイロクロア構造を有するイリジウム酸化物の元素置換のアプローチで高活性なアノード触媒を模索する。東邦チタニウムはチタン粉末のサイズ、形態、化学組成、表面状態を制御し、バイポーラプレート作製に必要なチタン粉末の製造と供給を行う。

3. 日本側研究チームの実施概要

酸性雰囲気で作動するアノード触媒（酸素発生触媒）として、酸化イリジウム IrO_2 が良く

知られているが、イリジウムの埋蔵量および生産量が少なく、非常に高価な元素である。そのため、イリジウム元素を効率的に利用し、使用量を低減することが求められている。そこで、イリジウム以外の第二元素を導入し、活性は維持しつつも、触媒中のイリジウム使用量を低減した触媒を探索する必要がある。2022年度は、単純ペロブスカイト構造を有する SrIrO_3 とパイロクロア構造を有する $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ を中心に高活性なアノード触媒の検討を行った。まず、 SrIrO_3 を軸に第二元素の置換に取り組んだが、合成手法や条件の最適化を行ったものの、単相の酸化物合成には至らず、不純物を多く含むことが明らかになった。次に、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の A サイトをさまざまな二価カチオン (Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+}) で置換を試みた。その結果、合成手法として水熱法を用いることで、二価カチオンの固容量を変えながら合成可能であることがわかった。特に、 Mg^{2+} で置換した $\text{Pr}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$ が優れたアノード活性を示し、 IrO_2 と比較して5倍以上の活性を示した。また、得られた固溶体触媒は活性向上に加えて、優れた安定性を示した。Mg 固溶が $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の活性向上をもたらすメカニズムは明らかになっていないが、さまざまなキャラクタリゼーションや電子状態計算を組み合わせることで、メカニズム解明を目指す予定である。

また、イリジウムよりもコスト的に有利なルテニウムを用いたアノード触媒探索にも着手しており、同じくパイロクロア構造を有する $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ を軸に、Mg 置換体の合成に成功した。活性評価やキャラクタリゼーションを今後鋭意、進めて行く予定である。

バイポーラプレート（以下 BP）製造用チタン粉末の開発では、10-45 μm 、10-75 μm 、45-150 μm という、粒度の異なる三種類の HDH チタン粉末（水素化脱水素チタン粉末）サンプルを用意し、アイゼンフートに提供した。ドイツ側の開発の始期が8月だったため、まだ、これらのチタン粉末サンプルの評価フィードバックは得られていないが、次年度は、評価結果に応じたチタン粉末の改良を行う予定である。

多孔質輸送層（以下 PTL）に適した多孔質チタンシートの開発では、東邦チタニウムが製造実績のある各種多孔質チタンシートを対象に、5 cm^2 の標準ミニセルで、その水電解性能を一次評価した。評価対象としたのは、チタン粉末を乾式で摺り切ってシート状にした後に真空焼結させて作製した「WEBTi-T」、チタン粉を有機溶剤に分散させペースト状にしたものをフィルム上に塗布してシート状にした後に真空焼結させて作製した「WEBTi-K」、チタン繊維を分散充填しシート状にした後に真空焼結させて作製した「WEBTi-S」の3種類である。空隙率や細孔径、表面粗さといった特性値は、 $\text{K} < \text{T} < \text{S}$ の順で大きくなる。まだ、 $n=1$ の結果であり再現性は確認中であるが、標準ミニセルに付属している一般品の多孔質チタンシートを BM とした際、その電解電圧は、 $\text{K} < \text{BM} \approx \text{S} < \text{T}$ の順で大きくなっており、WEBTi-K の電解性能が比較的良好であった。今後は、再現性を確認すると共に、主に WEBTi-K の厚さや空隙率、細孔径、表面粗さと言った諸特性を変化させて、同様の評価を行い、ミニセルでの電解性能に影響する因子を検討する。また、上記3種類のチタン多孔質シートは、今年度、ブラウンシュヴァイク工科大学にも提供済みである。ドイツ側の開発の始期が8月だったため、まだ評価フィードバックは得られていないが、ブラウンシュヴァイク工科大学は、より詳細な評価が可能な電解セルを組む予定となっており、次年度は、その評価結果も踏まえて、多孔質チタンシートの改良と、ブラウンシュヴァイク工科大学に評価を受けるサンプルの選定を行う。