

論文の内容の要旨

論文題目 Development of water electrolysis systems at near-neutral pH
using concentrated phosphate solutions
(中性pH濃厚リン酸電解質溶液を用いた水電解システム
の開発)

氏 名 内藤 剛大

持続可能な社会の構築には、再生可能エネルギーの積極導入が重要である。しかし、再生可能エネルギーには時空間的偏在性があり、電力の安定供給を行う上での課題となっている。この課題解決策として、再生可能エネルギー由来の電気エネルギーを化学エネルギーに変換、貯蔵・輸送し需要に合わせて使用する手法が提案されている。特に、水素は遍在する水から製造でき、エネルギー密度が高いうえに各種化成品の原料であるため、水素を中心に据えたエネルギーシステムの構築は再生可能エネルギーの欠点を補うものとして期待が高まっている。再生可能エネルギー由来の電気エネルギーを水素へ転換する場合には、工業的に水電解法が用いられているが、この手法は化石資源を利用する水蒸気改質法に比べて価格競争力に劣る。水電解により製造される水素の価格は主に電気代と設備投資費から決定されるが、再生可能エネルギー由来の電気代は技術の進展に伴い低下してきており、今後もこのトレンドの継続が予測されている。従って、水電解により製造される水素の価格競争力向上のためには水電解槽の設備投資費の低減が重要となる。しかし、水電解槽の歴史は18世紀に始まり、既に“成熟した技術”としてその大幅なコスト低減は困難だと考えられている。

水電解槽におけるコスト低減上の障害は、強い酸性あるいは塩基性電解質の腐食性ゆえに高価な耐食性材料を使わざるを得ないことにある。耐食性材料の使用回避のためには、低腐食性が期待される中性pH電解質の利用が有効だと考えられる。しかし、中性pH水電解においては、反応進行に伴うpH勾配に起因する低い水電解効率が課題となり、既存水電解槽の代替として中性pH水電解が検討されることはなかった。中性pH水電解の低い効率に対しては、近年、リン酸などの緩衝溶液を電解質として用いた場合に高い水電解効率が得られることが報告されている。特に溶液濃度や溶液粘度などの緩衝溶液物性は水電解効率と密接に関連し、中性pH水電解の効率向上に向けては電解質工学が重要な役割を担うと考えられ

ている。ただし、これらの検討は常温・低反応速度にとどまっているため、中性pH水電解による既存電解槽の代替を目指す際には電解槽操業条件である高温・高反応速度での検討が必須となる。このような背景のもと、本論文では、既存水電解槽に匹敵する性能をもつ中性pH水電解システムの構築に向けた検討を実施した。

第1章では、既存水電解槽の技術的・経済的背景を把握するために、実用化されているアルカリ水電解槽と固体高分子電解質膜 (PEM) 型水電解槽を対象として、電解質、隔膜や電極触媒といった構成材料のコストや性能について言及している。その後、水電解槽のコスト低減に向けた取り組みとして中性pH水電解に着目し、既往の研究で報告されている中性pHでの水電解反応メカニズムを取り上げ、中性pH水電解の効率向上に向けた指針を示している。

第2章では、水電解の半反応のうち酸素発生反応 (OER) において高活性なことで知られる酸化イリジウムの反応機構を総説としてまとめている。一般に、OERは水素発生反応 (HER) に比べて過電圧が大きいいため、OER電極触媒の効率向上に向けたOER反応機構の理解は高効率な水電解システム構築の上で重要である。第2章では、最も活性が高い触媒の一つである酸化イリジウム上でのOERについて、*in-situ*または*operando*による分光学的研究および計算科学的研究に関する近年の報告を取りまとめた。X線光電子分光法 (XPS) やX線吸収分光法 (XAS) などの*in-situ*および*operando*の分光学的研究では、触媒の酸化状態について、赤外吸収分光法やラマン分光法を用いた研究では、*operando*で表面結合種に関する提言をまとめた。また、計算科学的研究では、従来の熱力学に対する検討に留まらず速度論の重要性についても取り上げた。そして、これら酸化イリジウム上でのOER反応機構に関する最先端の理解を、酸化イリジウム上でのOER触媒サイクルとしてまとめあげた。この章で得られた理解を基に、以降の3章と4章では酸化イリジウムを陽極として用いている。

第3章では、電解槽操業条件である80-100°Cの高温域において緩衝溶液物性が中性pH水電解の性能に与える影響を、水電解中の物質移動由来の損失として定量評価した。電解質溶液としては中性pH (pH 7) における溶解度の高さからM-リン酸溶液 (M=Li, Na, K, Cs) を対象とし、物質移動流束解析を実施する上で重要となる溶液物性の測定を実施した。まず、溶解度を測定したところ、Na-、K-、Cs-リン酸溶液は高温で比較的高い溶解度を示した。次に、様々な温度と溶液濃度において粘度と導電率を測定した。これらの測定結果から、検討したカチオン種の中ではK-リン酸溶液を用いた場合に最も物質移動流束の増大が期待できることが明らかとなった。また、導電率の測定結果と、希薄溶液における剛体球モデルに基づくStokes-Einstein式を用いて算出した導電率との比較によりモデルの濃厚緩衝溶液への有効性が認められた。このモデルを適用し水電解中の物質移動流束由来の損失を計算したところ、飽和濃度のK-リン酸溶液における損失は、80-100°Cの高温域において、既存の電解槽と同等となる可能性が明らかとなった。続いて、 IrO_x 陽極とPt陰極を用いた二電極系において、高温のK-リン酸溶液中で 10 mA cm^{-2} の水電解試験を実施した。その結果、中性pHにおける水電解電圧は酸・塩基性pHの場合と同等なだけでなく、酸・塩基性pHに比べて高い安定性

を示した。これらの結果は中性pH水電解効率における濃厚緩衝溶液利用の重要性を示しており、第4章では濃厚K-リン酸溶液を利用した中性pH水電解システムの構築について検討している。

第4章では、水電解効率を決定する上で重要な要素であるガス分離について、中性pH水電解中に生成するガスのクロスオーバーを効果的に抑制可能かつコスト低減可能なシステムの構築とその水電解性能に関して議論した。生成ガスによるクロスオーバーは溶存ガスあるいは気泡として生じるため、これらとともに抑制する必要がある。溶存ガスについては濃厚緩衝溶液の利用が、気泡については隔膜の利用が効果的である。特に、隔膜についてはその性質がクロスオーバーの抑制能だけでなく水電解中の*iR*損失にも影響する。溶存ガスに関して、水電解では発生したガス分子の濃度勾配がクロスオーバーを促し、その流束はFickの拡散法則によって決定されるため、溶存ガスのクロスオーバーは限界拡散電流密度 j_{lim} として定量評価する事ができる。 j_{lim} を実験的に測定したところ、濃厚K-リン酸溶液中では水素酸化反応 (HOR) および酸素還元反応 (ORR) の j_{lim} は対象とする水電解電流密度 100 mA cm^{-2} の0.1%以下であり、濃厚緩衝溶液を用いることで溶存ガスのクロスオーバーを効果的に抑制できることが明らかとなった。次に、気泡のクロスオーバー抑制のために中性pHで使用可能かつコスト低減が期待できる隔膜について検討し、ガラスシートを選定した。ガラスシートはアルカリ水電解槽では溶解するために使用できないが、中性pHでは安定的に使用可能な上、安価なため水電解コストを低減する上で有効な材料である。抵抗値を決定づける気孔率と膜厚について検討を行い、選定したガラスシートの抵抗値を計測したところ、 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の飽和濃度のK-リン酸溶液中において、既存のアルカリ水電解槽に用いられるZirfon隔膜よりも低い*iR*損失を達成できることがわかった。また、このガラスシートを用いた水電解試験を通じ生成ガスの純度を計測したところ、発生する水素の純度は99.9%であり、ガラスシートを使用した中性pH水電解システムは既存アルカリ電解槽と同等のガス分離能を持つことが明らかとなった。また、電流密度 100 mA cm^{-2} での定電流試験ではセル電圧が1.56 Vと既存アルカリ水電解槽性能に匹敵するうえ、長時間の安定性を示した。これらの結果から、中性pH水電解は、将来の循環型社会形成の上で重要な役割を果たしうる有望な手法だと示された。

以上の通り、本論文では中性pH水電解の実現可能性の高さを示すことに成功している。今後、システムの実用性を更に高めるためには、電解質や隔膜以外の構成部材に関する検討が不可欠である。特に、本論文では IrO_x やPtなどの貴金属触媒をモデル触媒として用いているため、非貴金属を用いた低コスト電極触媒の開発は必須である。このような電極触媒の開発においては、電解槽操業条件である高電流域特有の課題に取り組むことが重要だと見られる。例として生成気泡による影響（触媒表面の被覆等）が挙げられるが、気泡の核生成や離脱には電解質の特性が影響するため、触媒材料の開発と電解質工学とを合わせて検討することが重要となる。