

2023 年度

超高圧力の利用による水電解水素製造の高効率化

研究報告書

名古屋工業大学 石井陽祐

JKA Social Action
競輪とオートレースの補助事業

※この研究は競輪の補助をうけて実施しました。<https://jka-cycle.jp>

目次

① 多孔質炭素電極の合成・評価	3
② 電極触媒探索	5
③ 改良版高圧電気化学実験装置の開発	11
④ 多孔質炭素電極への電極触媒付与	13
⑤ 効果検証	16

① 多孔質炭素電極の合成・評価

Fig. 1 に示す装置を使用したレーザーアブレーション法により、単層カーボンナノチューブの合成を行った。これは高出力 Nd:YAG レーザー（波長：1064 nm）を少量の Co と Ni を含有した黒鉛ブロックに照射することで、黒鉛ブロックを蒸発させ、その上記から単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を析出させる合成法である。合成の際、黒鉛ブロックは 0.8×10^4 Pa の Ar ガスをフローしたセラミックス管内に設置した。また、このセラミックス管は電気炉を用いて 1200°C に加熱した。レーザーアブレーション実験の装置構成と合成の様子（動画）は下記 URL で視聴できる。

<https://www.youtube.com/watch?v=Ua14Lbf1w1Q>

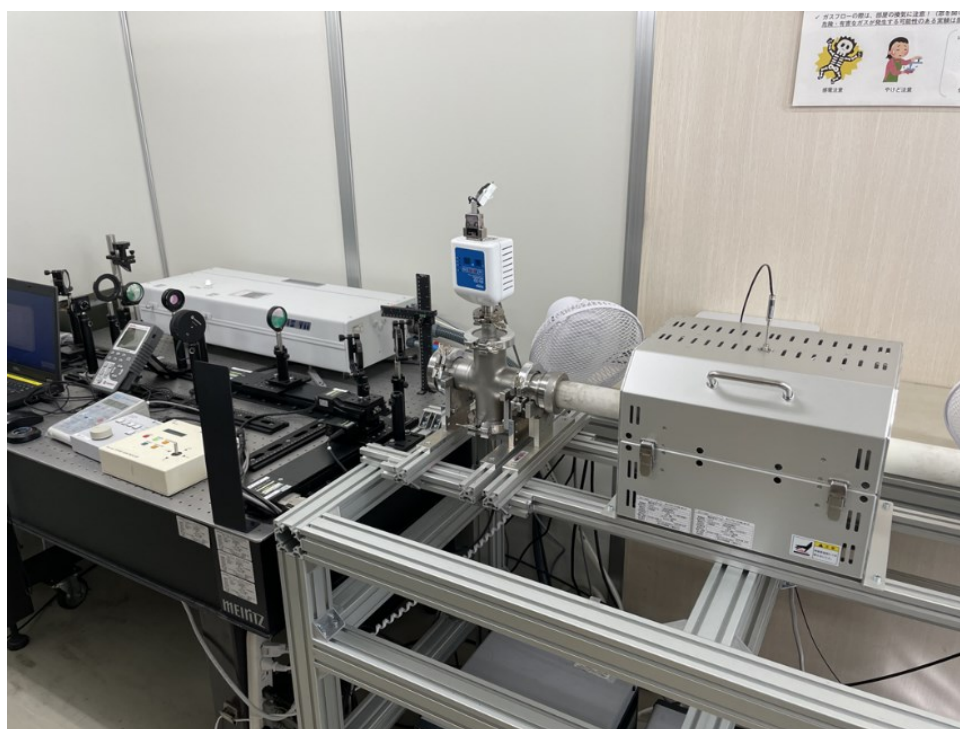


Fig. 1 レーザーアブレーション法による SWCNT 合成装置

得られたカーボンのラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。どの励起波長でも 500 cm^{-1} よりも低波数の領域で SWCNT の円筒構造に由来する RBM (Radial-Breathing Mode) が確認でき、うまく SWCNT が合成できていることがわかる。しかしながら 1300 cm^{-1} の D バンド (sp^2 炭素平面の欠陥構造に由来する) の強度がやや大きい。これは SWCNT と共に、不純物として不定形炭素が副生したことに由来すると考えられる。また、不純物としては不定形炭素以外に、炭素成長のための触媒と添加した Co、Ni も観測された。

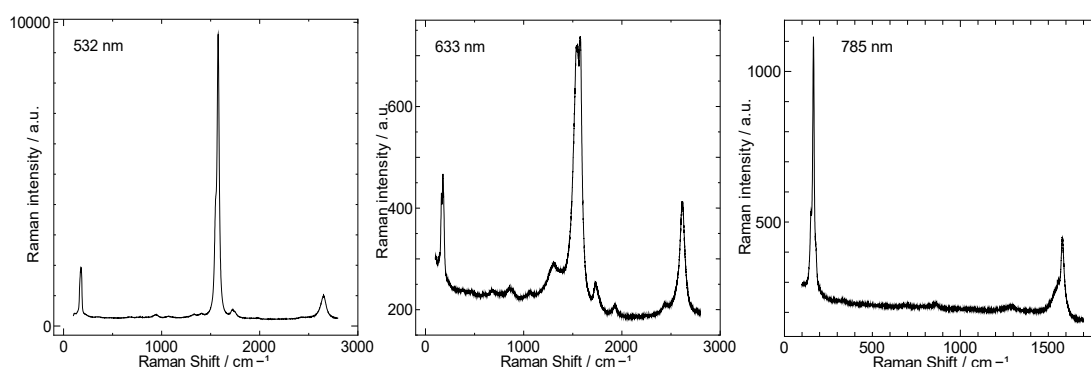


Fig. 2 合成直後のラマンスペクトル (左：励起波長 532 nm、中：励起波長 633 nm、右：励起波長 785 nm)

上記結果を踏まえ、不純物除去のための生成処理を行った。具体的には不定形炭素不純物の除去を目的として、90°Cに加熱した 30%過酸化水素中で 18 時間攪拌した。さらに、金属不純物の除去を目的として、1 mol/L 塩酸中での攪拌を室温で 24 時間実施した。これらの処理を行った後の SWCNT の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を Fig. 3 に示す。金属触媒や不定形炭素が除去された繊維状の炭素 (SWCNT) を確認することができ、合成および精製操作が適切に行えたことがわかる。

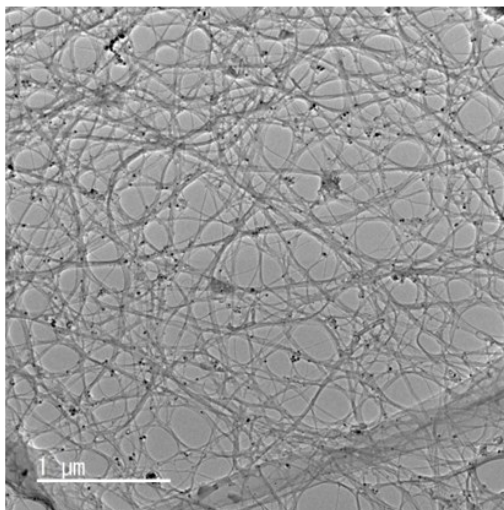


Fig. 3 生成処理後の SWCNT の電子顕微鏡像

ラマンスペクトルにおける RBM ピーク位置の分析により、本実験で合成された SWCNT の平均直径は 1.4-1.5 nm であることがわかった。

② 電極触媒探索

Fig. 3 に示す構造の気密セルを、ケロシンを圧媒体とした高圧容器内 (Fig. 4) に設置した。このセルは作用電極、対電極、参照電極を有し、3 電極式の電気化学実験が行える構造となっている。また、このセルはフリーピストンを有している。高圧ハンドポンプを用いて圧力容器内にケロシンを送り込むと、フリーピストンを介してセル内部の電解液が圧縮され、圧力が印加される仕組みである。圧力容器には恒温水を循環させられる温調ジャケットが取り付けられており、0~80°Cの範囲で温度制御することが可能である。本研究では温度を 25°C に設定し、0.1~400 MPa までの様々な圧力で定電流電解測定、サイクリックボルタンメトリ測定、および交流インピーダンス測定を行った。

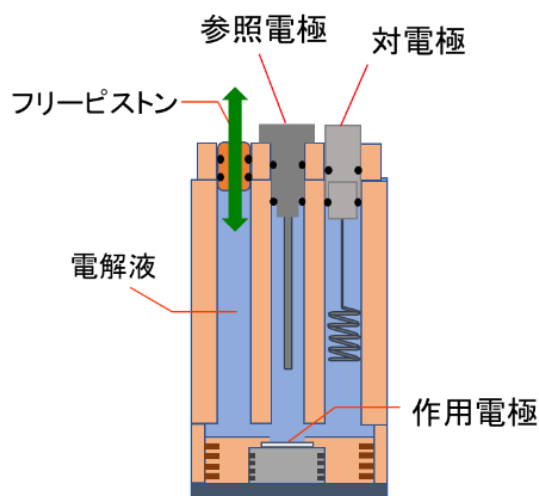


Fig. 3 高圧電気化学セルの構造

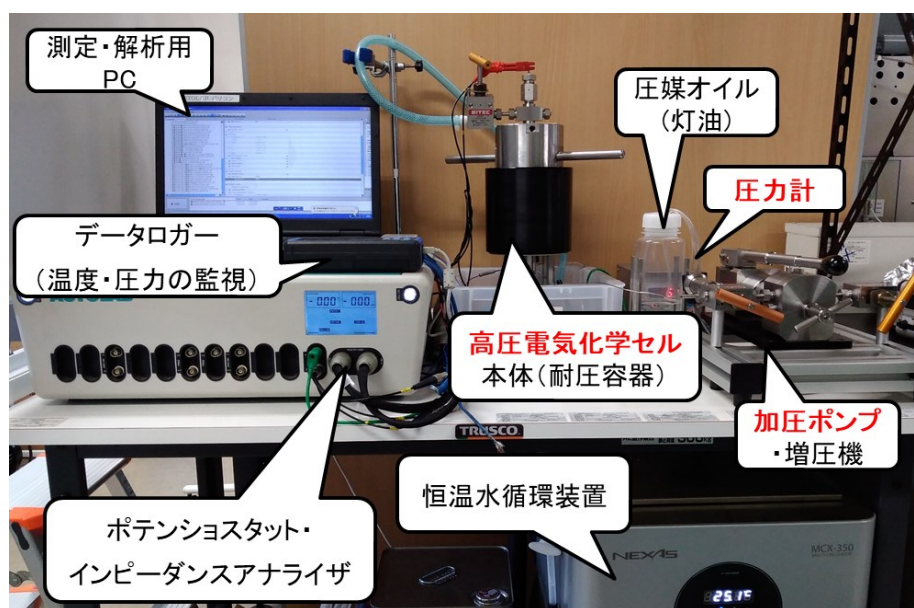


Fig. 4 高圧電気化学実験装置の全体像

作用電極として白金板を使用し、0.1 mol/L KOH 水溶液中で測定したサイクリックボルタモグラムの圧力変化を Fig. 5 に示す。約-1 V における還元波が水の電気分解に伴う水素発生、約 0.8 V における酸化波は水の電気分解に伴う酸素発生反応に由来する。いずれの反応についても、圧力の上昇と共に水素発生・酸素発生のパーク強度が増大していることから、圧力印加によって水の電気分解反応が促進されていることが読み取れる。

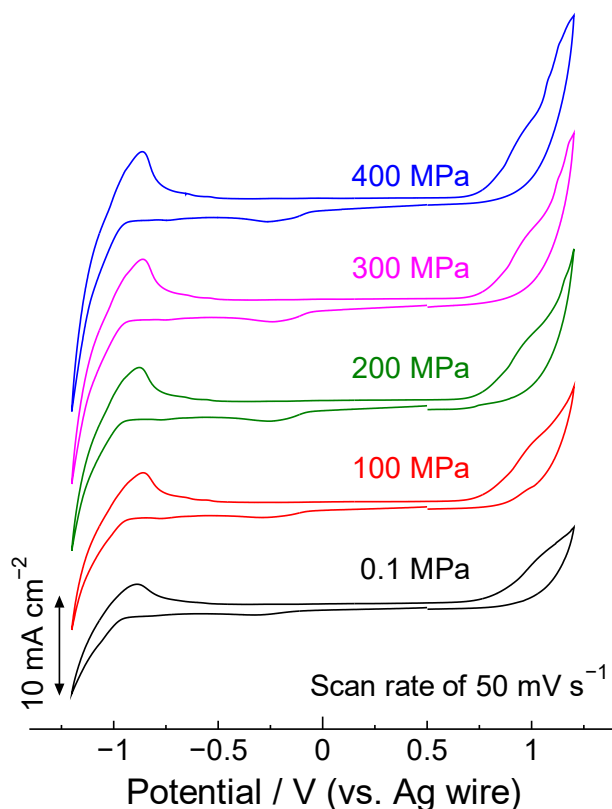


Fig. 5 サイクリックボルタモグラムの圧力変化 (作用電極: Pt、電解液: 0.1 mol/L KOH 水溶液)

このような圧力変化は KOH 水溶液以外の電解液でも観測される。Fig. 6 は 0.1 mol/L K₂SO₄ 電解液中で測定した結果である。この電解液でも Fig. 5 と同様に、圧力が高くなるほど、水素発生・酸素発生のパーク強度が増大することが確認できた。

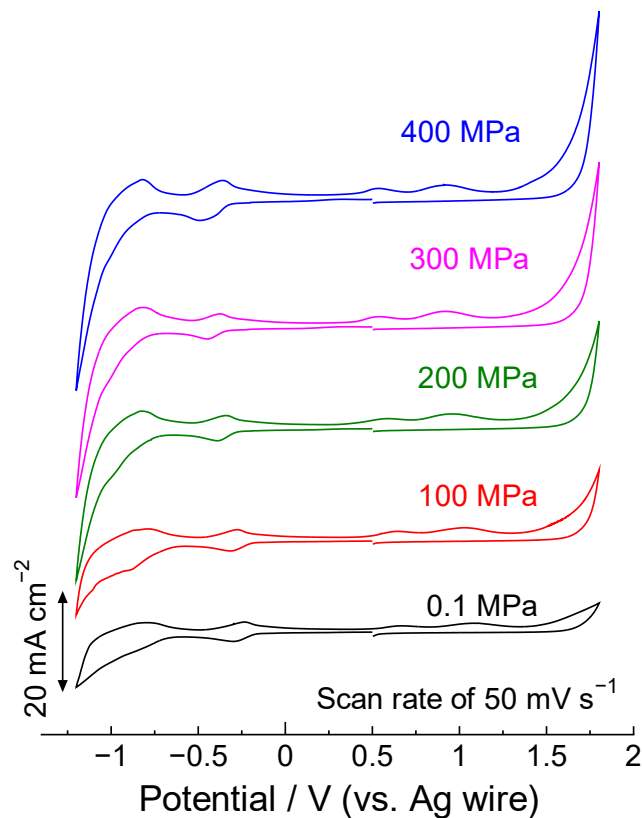


Fig. 6 サイクリックボルタモグラムの圧力変化(作用電極:Pt、電解液: 0.1 mol/L K₂SO₄ 水溶液)

次に、このような水電解特性が電極の金属種によってどのように変わるのか検討した。Fig. 7 は作用電極として金、Fig. 8 は作用電極として高配向性グラファイトシートを用いた場合の測定結果である。いずれの測定においても電解液として0.1 mol/L KOH 水溶液を使用している。金電極、高配向性グラファイト電極ともに、白金電極 (Fig. 5) と同様に、圧力増大に伴うピーク強度の向上が見られるが、高配向性グラファイト電極の場合、そのピーク強度上昇の程度は白金電極や金電極に比べて小さかった。高圧力での電極触媒活性向上は白金や金などの金属電極で特に顕著に起こることが明らかとなった。

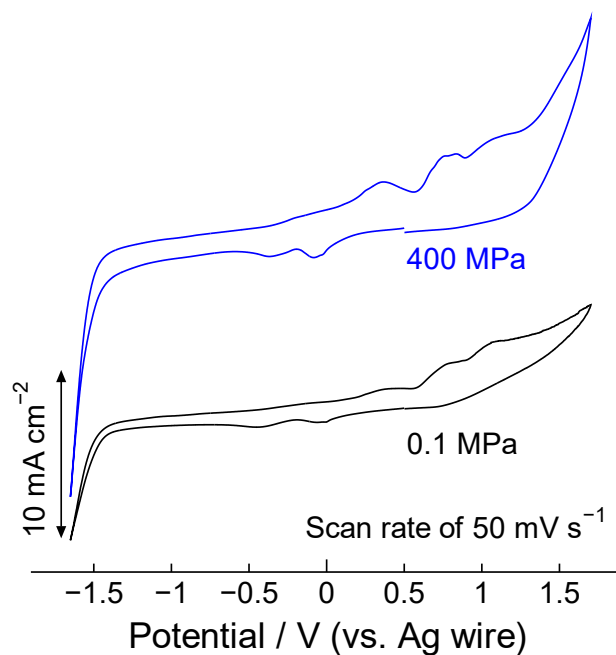


Fig. 7 サイクリックボルタモグラムの圧力変化 (作用電極：Au、電解液：0.1 mol/L KOH 水溶液)

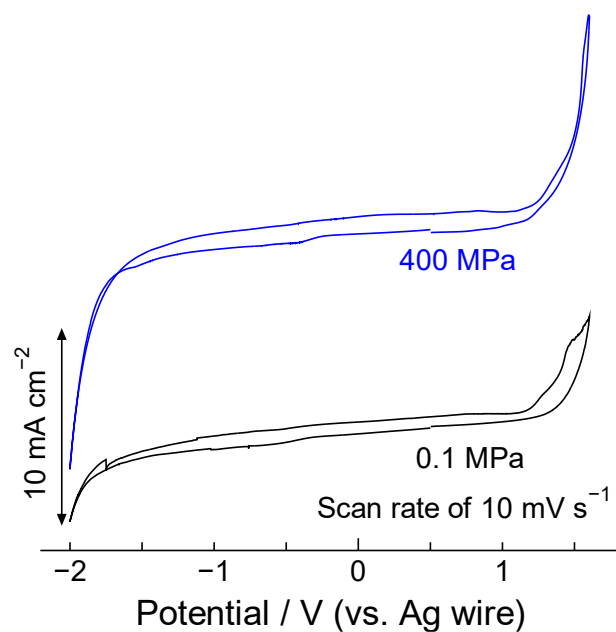


Fig. 8 サイクリックボルタモグラムの圧力変化 (作用電極：グラファイト、電解液：0.1 mol/L KOH 水溶液)

高圧力印加に伴う、電気分解活性向上のメカニズムを探るため、サイクリックボルタモグラムの形状解析を行った。Fig. 9 は、KOH 電解液中における白金電極のサイクリ

ックボルタモグラムを重ね書きしたものである。圧力の上昇に伴い、図中の黄色矢印で示した部分の電流が増大していることが読み取れる。

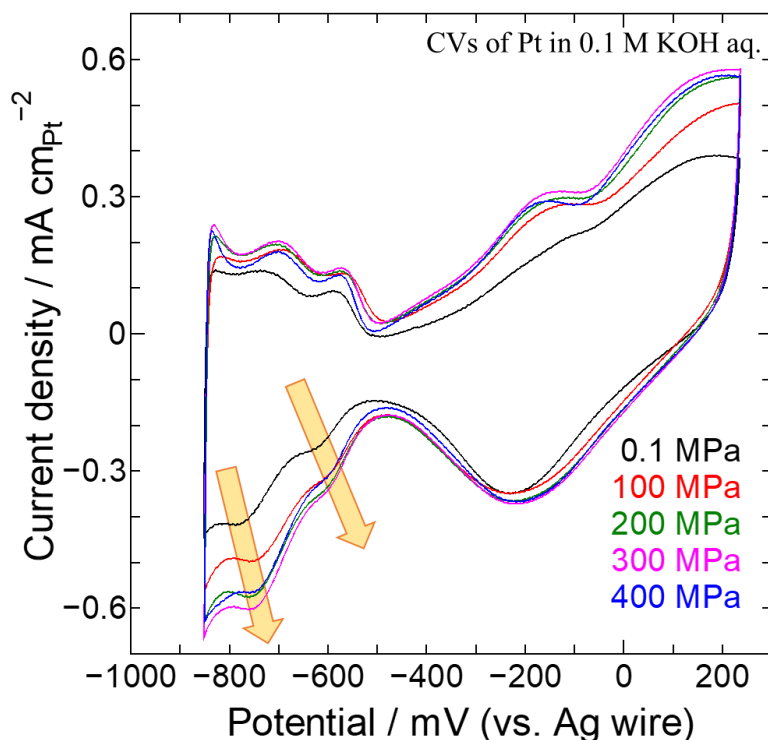


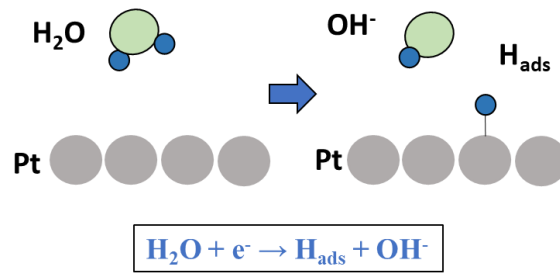
Fig. 9 サイクリックボルタモグラムの圧力変化(作用電極:Pt、電解液: 0.1 mol/L KOH 水溶液)

白金電極上における水電解水素発生は、Fig. 10 の模式図に示すように主に 2 段階で起こることが知られている。Fig. 9 の黄色矢印領域は白金電極表面における水分子の解離吸着 (Volmer step) に帰属される。

Fig. 11 はこの領域の電流値を積分し、水素の解離吸着量と算出した結果をまとめたものである。大気圧 (0.1 MPa) から 400 MPa まで印加圧力を向上させると、解離吸着される水素量が 1.7 倍も増加することがわかった。

圧力の上昇に伴い、白金表面に吸着した水素原子濃度が増えるため、二段階目の Heyrovsky step の発生頻度が向上し、水電解が起こりやすくなったと考えられる。また、高配向性グラファイト電極で圧力印加による水素発生促進が起こりにくかった原因については、グラファイト電極表面では Fig. 10 の Volmer step のような水素解離吸着を経ない水分解反応が進行していたためであると推測できる。

① 水素吸着 (Volmer step)



(i) Heyrovsky step

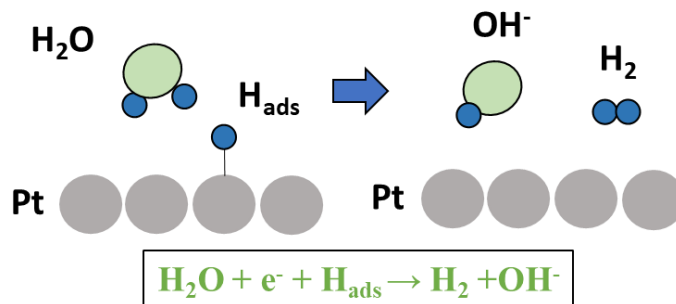


Fig. 10 白金電極上における電解水素発生機構の模式図

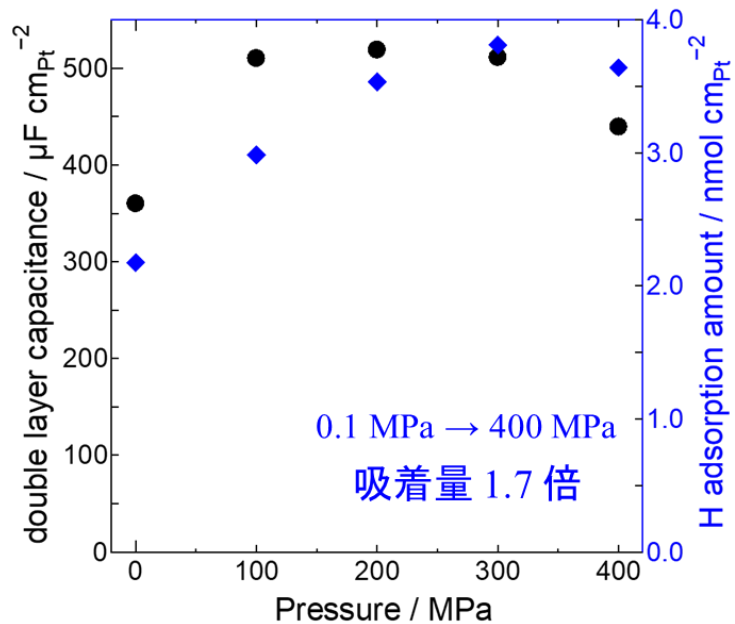


Fig. 11 Pt 電極上における水素吸着量の圧力変化。Fig. 9 の黄色矢印部の電流値を解析することにより、Volmer step に伴う吸着水素量を推定し、プロットした。

③ 改良版高圧電気化学実験装置の開発

Fig. 4 で示した高圧装置は高圧容器の内部体積が小さいため、セル形状に対する自由度が小さいという問題があった、また、圧力を安定に保つ機構を備えていないため、長期間、一定の圧力で実験することが難しいという問題があった。これらの問題を解決するため、新しい高圧実験装置の製作を実施した。

本研究で製作した高圧装置を Fig. 12 に示す。この写真の左半分は高圧発生部、右半分は高圧容器となっており、両者は耐圧性のキャピラリー配管で接続されている。

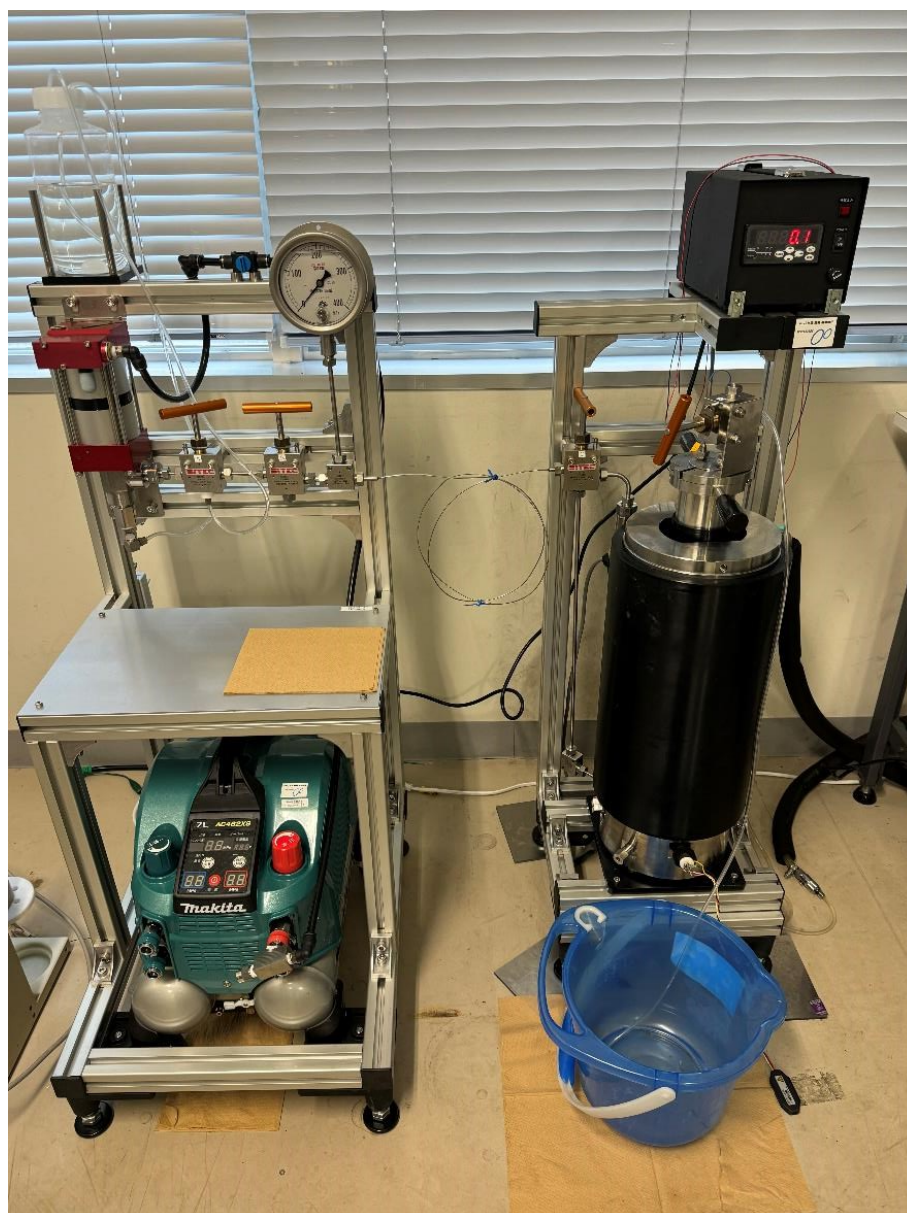


Fig. 12 本研究で製作した高圧装置

圧力発生部では Fig. 12 左上の透明ボトル内に用意した圧力媒体（ケロシン）を、右側の高圧容器（黒色の円柱部分）に送り込むことで、高圧力容器内の圧力を高める。この加圧は Fig. 12 左下のエアーコンプレッサーによって行う。エアーコンプレッサーで発生させた加圧空気を増圧器（Fig. 12 左中央部の赤色のパーツに）に送り込むと、増圧器のピストンが駆動し、圧力媒体が順次、右側の高圧容器（黒色の円柱部分）送り出される仕組みである。

発生させる圧力の調整は、エアーコンプレッサーの出力圧力（バルブで調整）でコントロールされる。エアーコンプレッサーから増圧器に供給する圧力 1 MPa に設定すると、送り出される圧媒体の圧力は 400 MPa 制御されるように設定されている。エアーコンプレッサーから一定圧力が出力されるように設定しておけば、電気化学測定中に高圧容器内の圧力が低下したとしても自動で加圧され、一定圧力での実験を長時間にわたって安定に実施できるようになった。

高圧容器下部には電流取り出しポートが設置されており、最大 8 本の電線を容器内のセルと接続できるようになっている。容器の内容積は $\phi 70 \times 300$ mm であり、Fig. 4 で示した旧型機よりも 2 倍程度大きな測定セルを用いた実験が行えるようになった。高圧容器内の温度は、高圧容器周りに設置したジャケット（黒色）内に恒温水を流すことで制御できる。この装置を用いることで $5^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、大気圧 ~ 400 MPa での高圧実験が可能である。容器内の圧力は Fig. 12 の右上に MPa 単位でデジタル表示される。また、装置内の温度は、高圧容器内に設置した熱電対を用いてモニター可能である。

④ 多孔質炭素電極への電極触媒付与

②の検討により、高圧力容器内での電気分解に用いる触媒は水分子の解離吸着過程を経て進行する金属系のものが良いことが明らかになった。②では、主に白金や金などの貴金属系の材料を対象に検証を行ったが、このような材料は資源的に希少で高価であり、実用化への障害となる可能性がある。これを踏まえ、本研究では高い触媒活性を含む非貴金属系の材料として $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に着目し、これを①で合成した SWCNT に複合化した電極 (Fig. 13) の作製を試みた。この電極中では、SWCNT のチューブ内に電子吸引力の分子を導入するという独自の工夫をおこない、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の状態を変調させ、水分解酸素発生 の促進をはかっている (Fig. 14)。

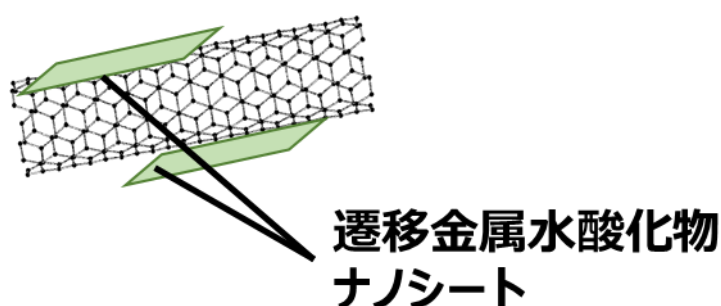


Fig. 13 本研究で開発した $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SWCNT}$ 複合電極触媒の構造模式図

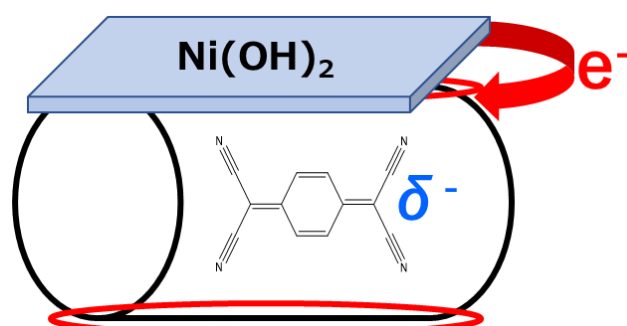


Fig. 14 SWCNT 内への電子吸引力分子導入による $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の触媒活性変調の概念図

具体的な合成手順について述べる。①で述べた手順で金属や不定形炭素などの不純物を除去した SWCNT を用意し、これとニッケル (II) アセチルアセトナート粉末を真空ガラス管内に封入した。このガラス管を 160°C で 72 時間加熱することでニッケル (II) アセチルアセトナートを昇華させ、SWCNT のチューブ内に吸着させた。室温まで冷却後、蒸留水を用いて内容物を洗浄し、SWCNT 外部に吸着された過剰なニッケルアセチルアセトナートを除去した。さらに回収物を高真空下 1100°C で 12 時間加熱することにより、SWCNT に吸着されたニッケルアセチルアセトナートを熱分解し、SWCNT の外

部に金属ニッケルナノ粒子を析出させた。この Ni ナノ粒子/SWCNT を 6 mol/L KOH 水溶液中で電解酸化し、目的とする水酸化ニッケルナノシート/SWCNT 複合体を得た。

Fig. 15 は得られた電極の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。画像では SWCNT に由来するナノ繊維状構造しか確認できないが、この試料を蛍光 X 線分光法 (EDX) によって分析すると確かに水酸化ニッケル由来の Ni と O が複合化されていることが確認できる (Fig. 16)。SWCNT 表面へのナノレベルの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 修飾が行えていることがわかる。

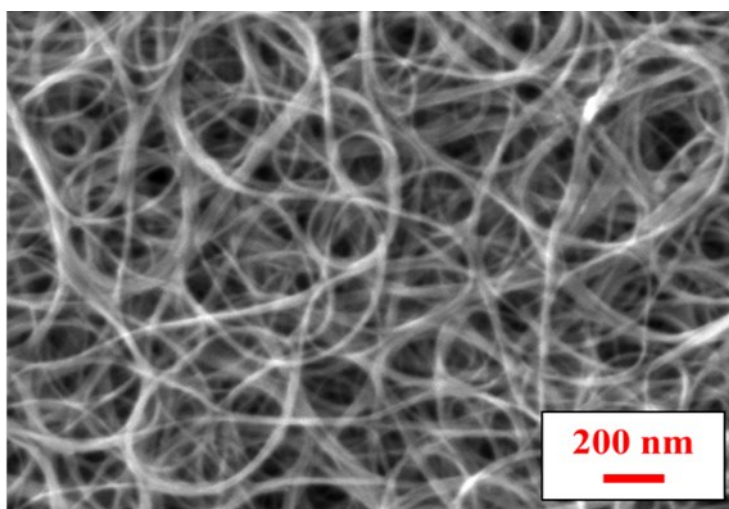


Fig. 15 得られた $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /SWCNT 複合体の SEM 像

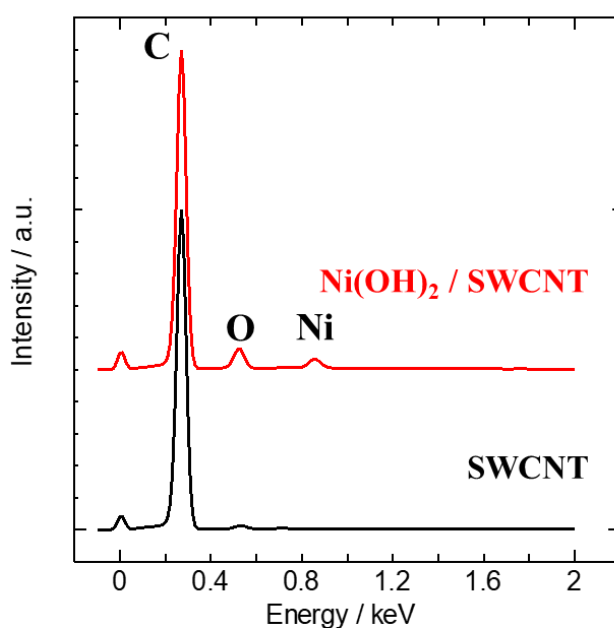


Fig. 16 Fig. 15 の試料の EDX スペクトル

さらにこの試料の SWCNT のチューブ内に電子吸引性分子としてテトラシアノキノジメタン (TCNQ) の導入を行った。この導入は、ニッケルアセチルアセトナートの内包と同様に真空気相法で実施した。

Fig. 17 は Ni K 吸収端を対象として測定した X 線吸収スペクトルである。TCNQ 内包無しの試料 (Fig. 15, 16) のパターンはバルクの水酸化ニッケルとほぼ同様のパターンとなっており、複合体中の Ni は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ として存在することが読み取れる。TCNQ 内包後もほぼ同等のスペクトルが得られているが、吸収端の立ち上がりの位置が若干高エネルギー側にシフトしていることが明らかとなった。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の電子が SWCNT を介して TCNQ に引き寄せられた結果であると解釈できる。

以上の結果より、SWCNT 表面に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 触媒をナノレベルで複合化するとともに、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 触媒の電子状態を SWCNT への分子内包で変調する技術を確認できた。

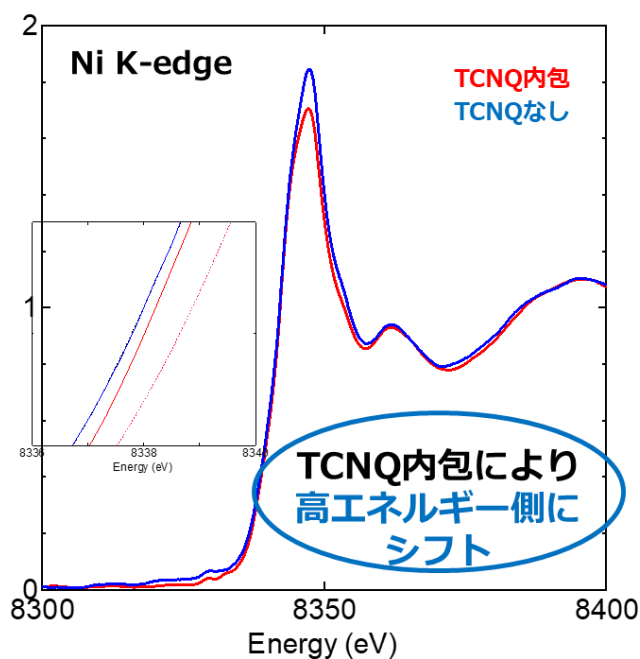


Fig. 17 TCNT 内包前後の Ni K-edge X 線吸収スペクトルの比較

⑤ 効果検証

④で合成した材料の電極触媒活性を調べた。Fig. 18 は水電解酸素発生反応の活性をリニアスイープボルタメトリによって評価した結果である。酸化電流の立ち上がり位置が低電位側に位置するほど、優れた酸素発生触媒活性を有することになる。

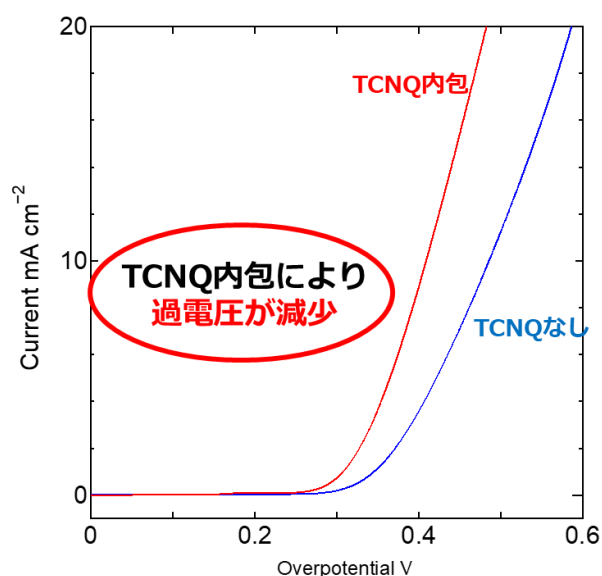


Fig. 18 大気圧環境下で測定した 0.1 mol/L KOH 水溶液中におけるリニアスイープボルタモグラム。評価する電極触媒をグラッシーカーボン製の回転ディスク電極に塗布し、回転数 1600 rpm、電位掃引速度 10 mV/s で測定した。

TCNQ の内包によらず電流の立ち上がりに必要な過電圧は 0.4 V 未満となっており、どちらも高い電極活性を示すことが読み取れる。詳しく見ると TCNQ を内包したほうがピークの立ち上がり位置は低電位側にシフトしており、TCNQ の内包は電極触媒活性の向上に有効であることが確認できた。

次にこのような Ni(OH)₂/SWCNT 複合体の電極触媒活性が、高圧力下でも有効に機能するのか検証した。得られた結果を Fig. 19 に示す。④で合成した Ni(OH)₂/SWCNT 複合体は酸素発生・水素発生ともに単純な Ni 電極よりも 5 倍程度大きな電流が流れており、400 MPa の高圧力環境でも優れた触媒活性を維持できていることが確認できた。さらに実際の水電解に必要な電圧を見積もるため、定電流電解実験も実施した。得られた結果を Fig. 20 に示す。このグラフ上段は酸素発生、グラフ下段は水素発生の電解電位の掲示変化を示しており、酸素発生と水素発生の電位差が小さいほど、より小さな投入電圧で水の電気分解反応が進むことになる。この図からわかるように、本研究の④で開発した Ni(OH)₂/SWCNT 複合体は、従来の Ni 平板電極に比べてより少ない投入電力で電気分解が進行する優れた活性を有することが確認できた。

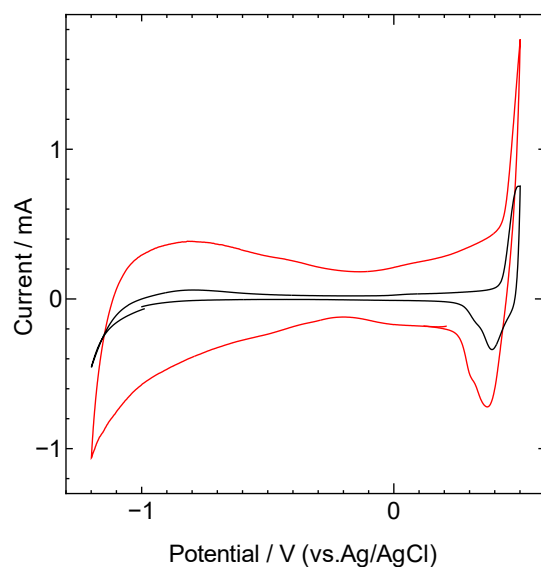


Fig. 19 0.1 mol/L KOH 電解液中で測定した 400 MPa の圧力印加環境下におけるサイクリックボルタモグラム。黒：Ni 平板電極、赤：④で合成した Ni(OH)₂/SWCNT 複合体電極。

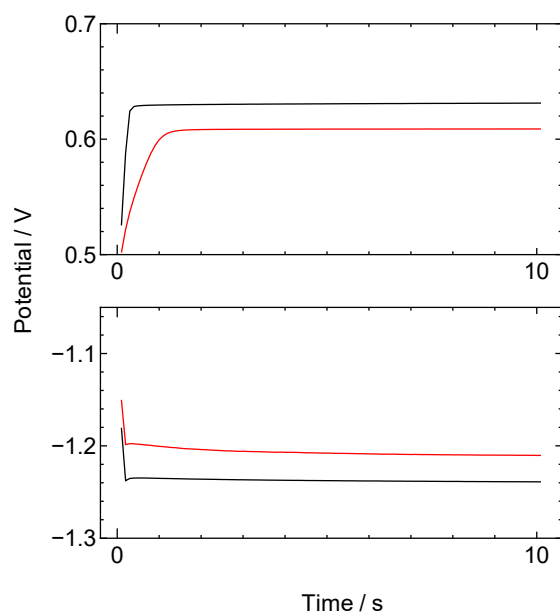


Fig. 20 0.1 mol/L KOH 電解液中で測定した 400 MPa の圧力印加環境下における定電流電解試験の結果。黒：Ni 平板電極、赤：④で合成した Ni(OH)₂/SWCNT 複合体電極。