

燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた
共通課題解決型産学官連携研究開発事業／
水素利用等高度化先端技術開発／
革新的水電解用電極技術の研究開発

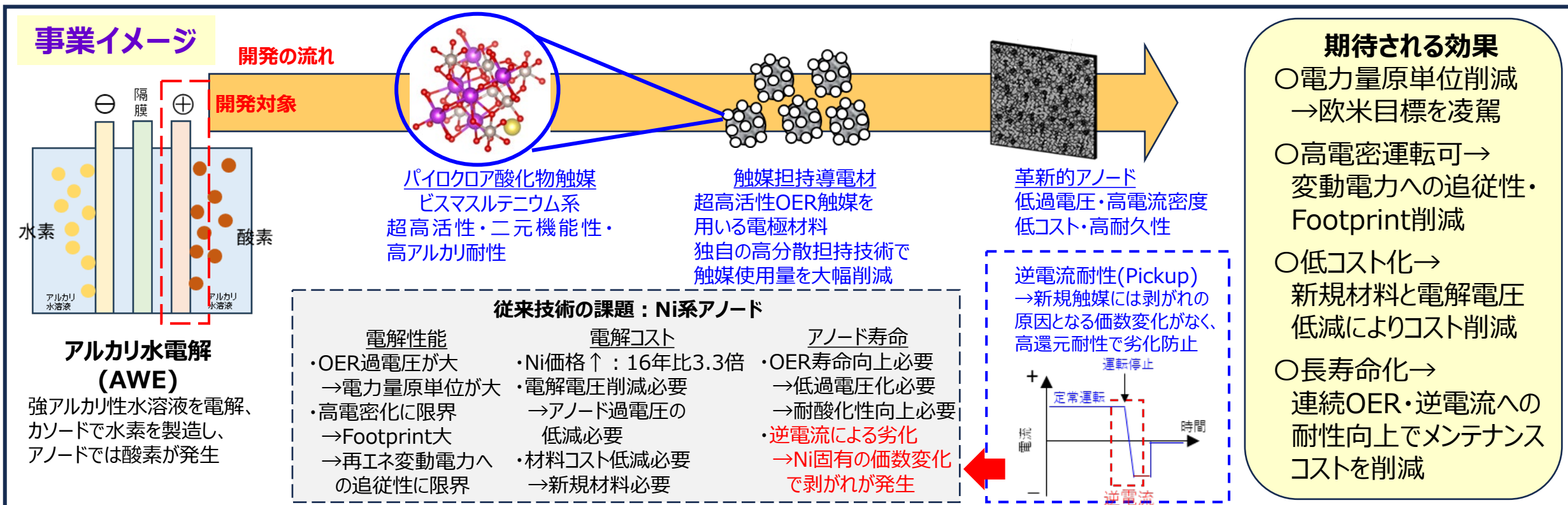
発表者名	盛満正嗣
団体名	学校法人同志社
発表日	2024年7月18日

連絡先：盛満正嗣
同志社大学大学院理工学研究科
E-mail: mmorimit@mail.doshisha.ac.jp

1. 事業概要
2. 本事業の必要性と意義
3. 研究開発体制
4. 研究開発項目と目標
5. 研究成果
6. 研究成果のまとめと今後の予定
7. 研究成果の活用・AWEへの展開

事業概要

1. 期間：2023年6月から2025年3月（予定）
2. 目的：アルカリ水電解(AWE)の高性能化、低コスト化、長寿命化の課題を、パイロクロア酸化物（基本組成 $A_2B_2O_7$ ）系超高活性触媒からなる新材料を用いた革新的アノードで解決する。
3. 特徴：
 - ①超高活性OER触媒による酸素過電圧の低下→電解電圧低減→電力量原単位削減・エネルギー効率向上
 - ②低過電圧化による触媒およびアノードの耐久性向上→連続OERに対する長寿命化・電解コスト低減
 - ③触媒の二元機能性（OER、ORRの両方に触媒活性）→逆電流に対する劣化抑制→SU/SD運転に高耐久性



本事業の必要性と目的

【本事業の必要性】

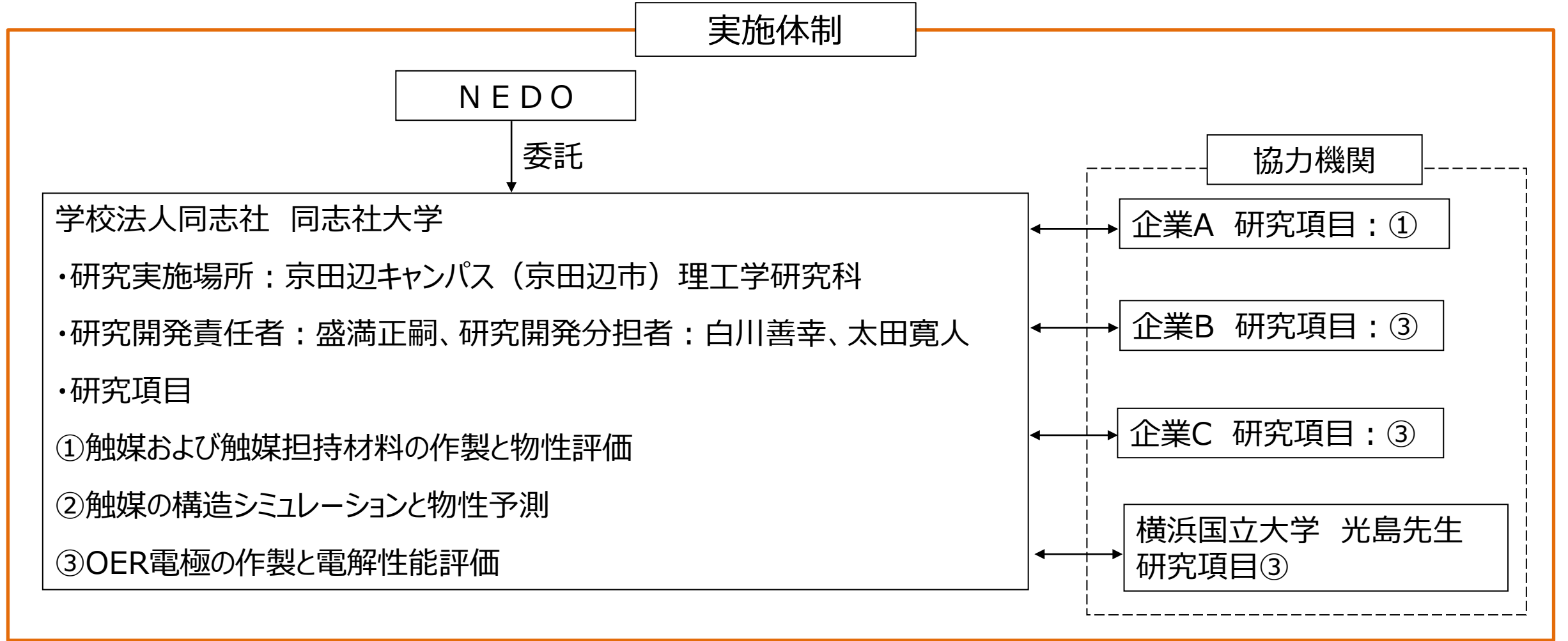
現在のアルカリ水電解(AWE)では陽極材料（触媒、触媒基材、集電体）がニッケル系材料に限定され、下表のような様々な課題がある。これを解決できる新たな陽極技術の開発が必要である。

項目	現状	課題	本研究開発のアプローチ
触媒活性	陽極 導電材：Ni、Ni合金等 触媒：NiCoO、NiFeO等	材料自体の触媒活性が低い 高電流密度化が困難 高比表面積化も限界	触媒は超高活性なパイロクロア酸化物 高活性、高比表面積で高電流密度化に対応
寿命	実証事業で検討中	高電密で寿命低下が大 導電材酸化で触媒が剥離・脱落 逆電流→Ni価数変化→電極劣化	OERに高耐久性 OER・ORRサイクルにも高耐性 逆電流への高耐性が期待できる
コスト		導電材・触媒にNiを大量に使用 →CAPEX増加要因 高電密で消耗大→OPEX増加要因 逆電流で劣化大→OPEX増加要因	超高活性触媒で、電極面積当たりの触媒量を 極めて少なくできる（最終目標 <math><0.01\text{mg}/\text{cm}^2</math>） 現状のNi系より大幅なコスト低減も可能

【目的】

- ニッケル系材料に代わる新たな陽極材料とこれを用いた陽極を開発→AWEにおける触媒活性、寿命、コストの課題を解決
- これに必要なOERに超高活性かつORRに対する触媒活性も有するパイロクロア酸化物を開発
- 具体的には、パイロクロア酸化物BRO（Bismuth Ruthenium Oxide）をベースとする酸素触媒、電極材料を開発し、連続酸素発生、逆電解耐性が高く、長寿命で低コストなAWE陽極を提供

研究実施体制および研究開発項目



- ・研究開発責任者が同志社大学内での研究進捗状況、及び各協力機関との情報共有を情報取扱管理者とともに管理
- ・協力機関以外との連携では同志社大学リエゾンオフィスを窓口としてNDA締結などの契約を管理
- ・本提案で生じる知的財産は、知財マネジメント、知財ポリシーに従い、同志社大学知財センターが管理

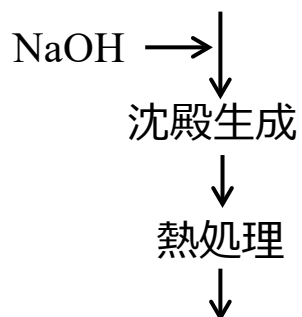
研究開発項目と目標

研究開発項目	研究開発の分担内容と担当者	最終目標（2025年3月）
1. 触媒および触媒担持材料の作製と物性評価	①触媒材料の作製と物性評価（盛満）	・触媒の平均一次粒径が15nm以下 ・OERのターフェル勾配が40mV/dec以下
	②OER過電圧の低減による電解電圧の削減（盛満）	
2. 触媒ナノ粒子の構造シミュレーションと物性予測	⑤触媒の構造シミュレーションと物性予測（太田）	・触媒の構造と電子分布の解析 ・磁性との相関性の検討 ・触媒活性がさらに向上する元素組成や他元素ドーピングなどの設計指針の導出
	⑥構造シミュレーションと物性予測に基づく触媒の合成と評価（盛満）	
3. OER電極の作製と電解性能評価	③OER電極の作製と電解性能評価（盛満、白川）	・OER開始過電圧が200mV以下 ・ $\pm 0.1 \text{ A/cm}^2$ で4000サイクル後の過電圧増加が50mV以下。 ・ 1 A/cm^2 以上で酸素離脱性の高い電極の設計指針の導出
	④逆電解耐性に優れたOER電極の開発（白川、盛満）	

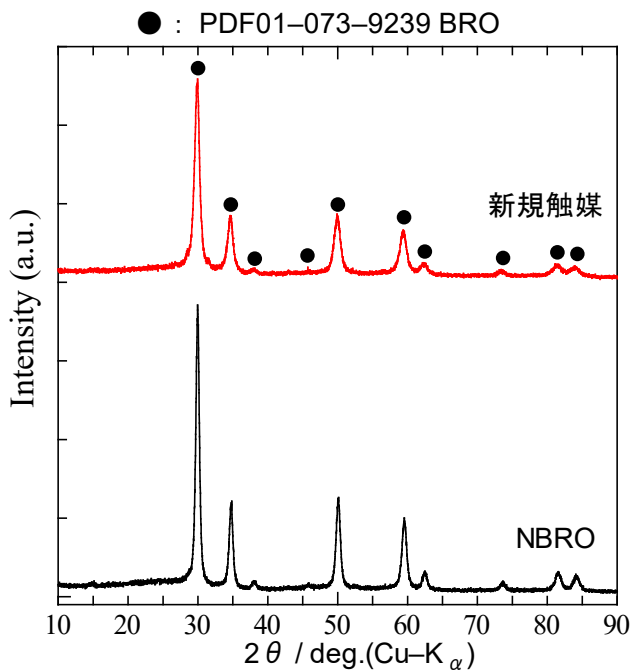
1. 事業概要
2. 本事業の必要性と意義
3. 研究開発体制
4. 研究開発項目と目標
5. 研究成果
6. 研究成果のまとめと今後の予定
7. 研究成果の活用・AWEへの展開

(1) 触媒合成・構造解析・活性評価

金属塩溶液調製



パイロクロア酸化物



Oxide particles in distilled water 3.7 g/L

Ti disk φ4 mm

Ultrasonic agitation

Degrease with acetone

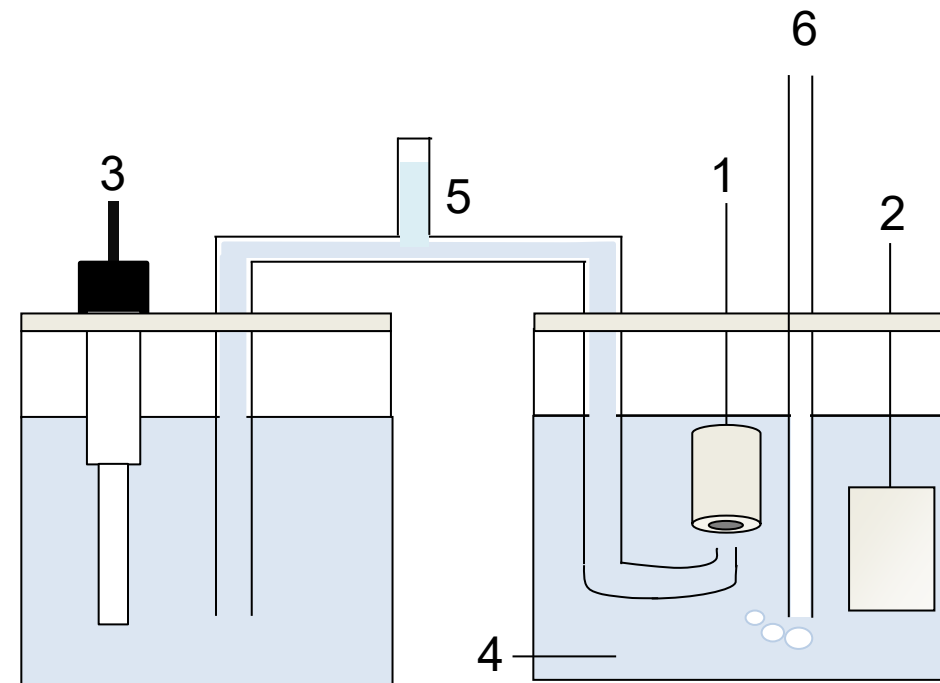
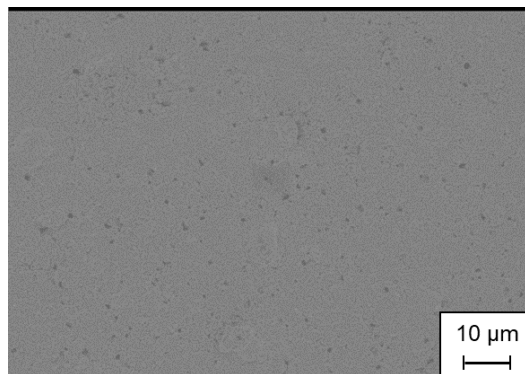
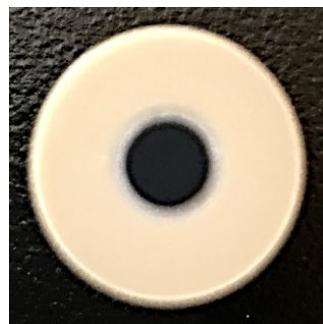
Dropping 10 μL

Drying at RT

Oxide on Ti disk

チタンディスク法 (TDM)

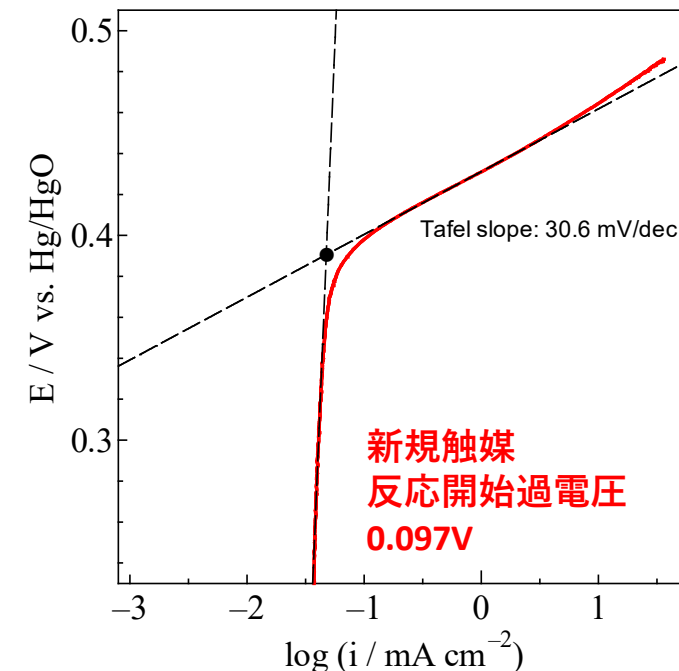
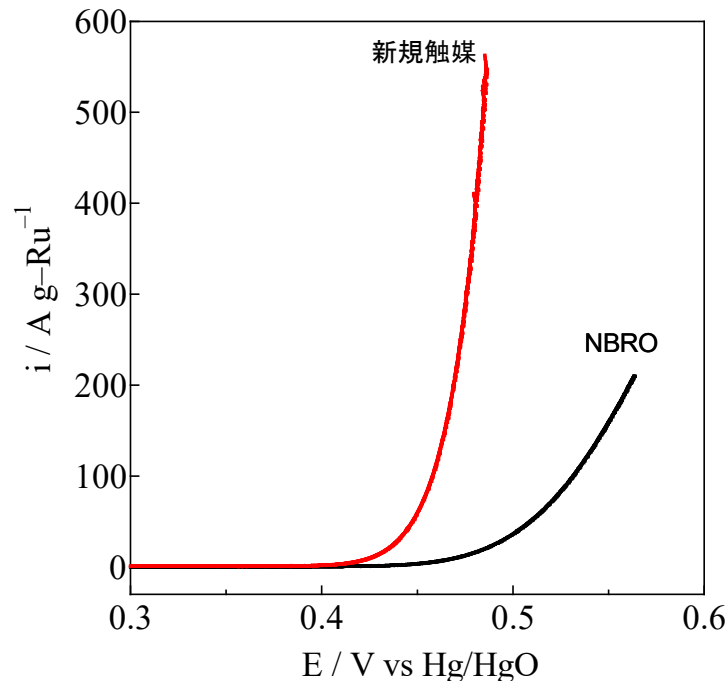
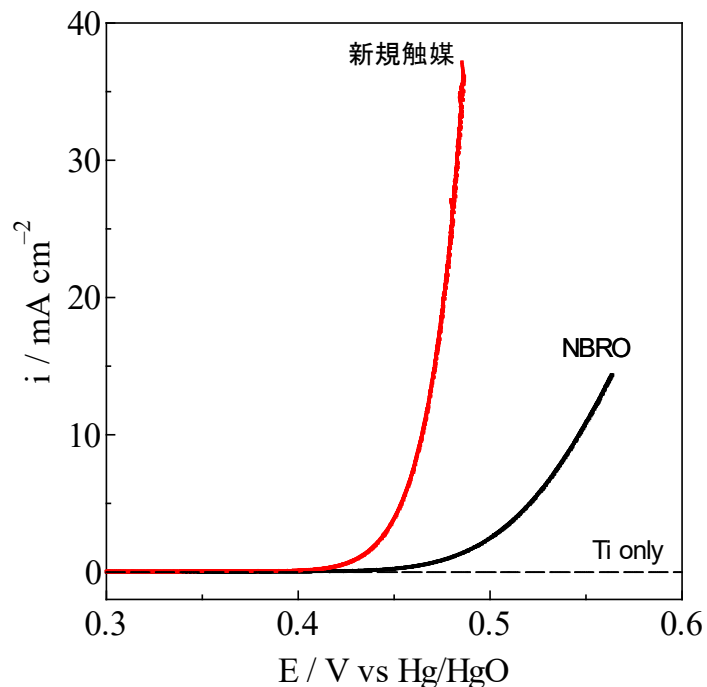
* 触媒のみをTi表面に担持



1. 作用極 (回転円盤電極)
 触媒担持チタンディスク (Φ4mm)
 回転速度: 1,600 rpm
2. 対極: 白金板
3. 参照極: Hg/HgO (0.1 mol/L KOH)
4. **電解液: 0.1 mol/L KOH, 25 °C**
5. 液絡
6. ガス導入口

(2) 触媒活性評価

Ru担持量：新規触媒 ($8.6 \mu\text{g-Ru} = 68 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) NBRO ($8.3 \mu\text{g-Ru} = 63 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

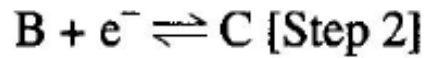
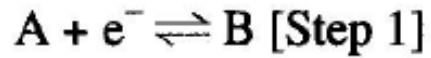


Tafel勾配(mV/dec)の比較

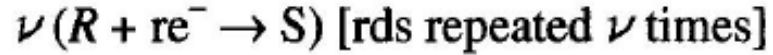
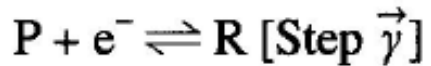
新規触媒 (本事業)	NBRO	CaFeO ₃	CaFe ₃ Cu ₄ O ₁₂	NiFeCo	Ir/C	Ni(OH) ₂	NiCo LDH	SrFeO ₃	NiCo ₂ O ₄
31	43	47	51	59	60	65	60~65	63	292

(3) 律速段階 (rds) とTafel勾配

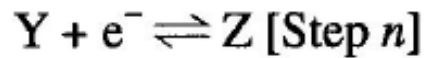
J. O' M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco,
Modern Electrochemistry 2A, Fundamentals of Electrodics, 2nd Ed., pp. 1166-1273,
 Kluwer Academic/Plenum Pub., New York, NY (2000).



⋮ ⋮ ⋮



⋮ ⋮ ⋮



$$\text{Oxidation } \frac{n - \vec{\gamma}}{\nu} - r\beta = \overleftarrow{\alpha}$$

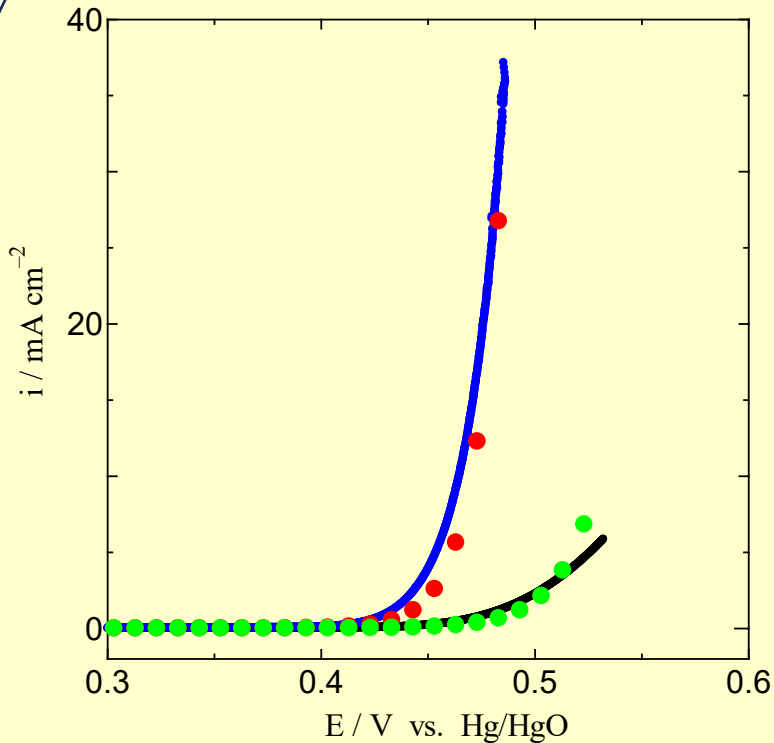
$$\text{Reduction } \frac{\vec{\gamma}}{\nu} + r\beta = \overrightarrow{\alpha}$$

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\overleftarrow{\alpha}F}{RT}\eta} - e^{\frac{-\overrightarrow{\alpha}F}{RT}\eta} \right] \quad \text{Tafel Slope} = \pm \frac{2.303RT}{\alpha F}$$

α	$\alpha F/RT$ at 25 °C (V ⁻¹)	Tafel slope at 25 °C 2.303RT/ αF (mV)
0.5	19.47	118
1	38.94	59
1.5	58.41	39
2	77.89	29
3	116.8	20
4	155.8	15

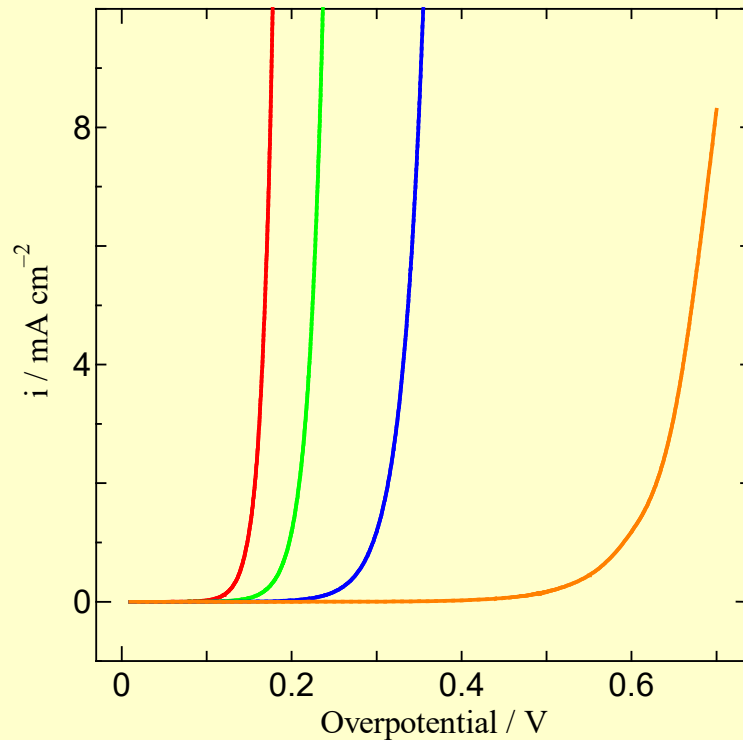
(4) 理論IV曲線と測定結果との比較

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha F}{RT}\eta} - e^{-\frac{\alpha F}{RT}\eta} \right]$$



	新規触媒	実測値
	理論曲線	30 mV/dec
	NBRO	実測値
	理論曲線	40 mV/dec

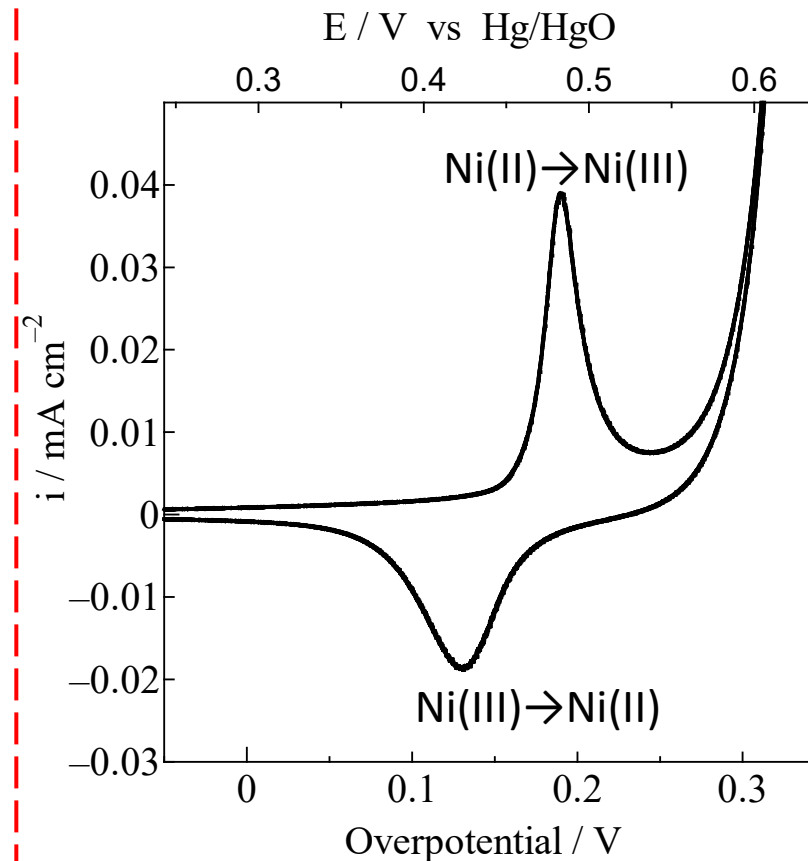
$$i_0 = 1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$$



	理論曲線	30 mV/dec
	理論曲線	40 mV/dec
	理論曲線	60 mV/dec
	理論曲線	120 mV/dec

$$i_0 = 1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$$

参考：Ni電極のCV



Niなどの鉄族元素を含む触媒
 OER前に+2/+3の酸化還元反応
 →OER過電圧の低減が困難
 →逆電流での還元、正電流での酸化で
触媒構造が変化して劣化

(5) 構造・電子状態計算の内容

○ 実施内容

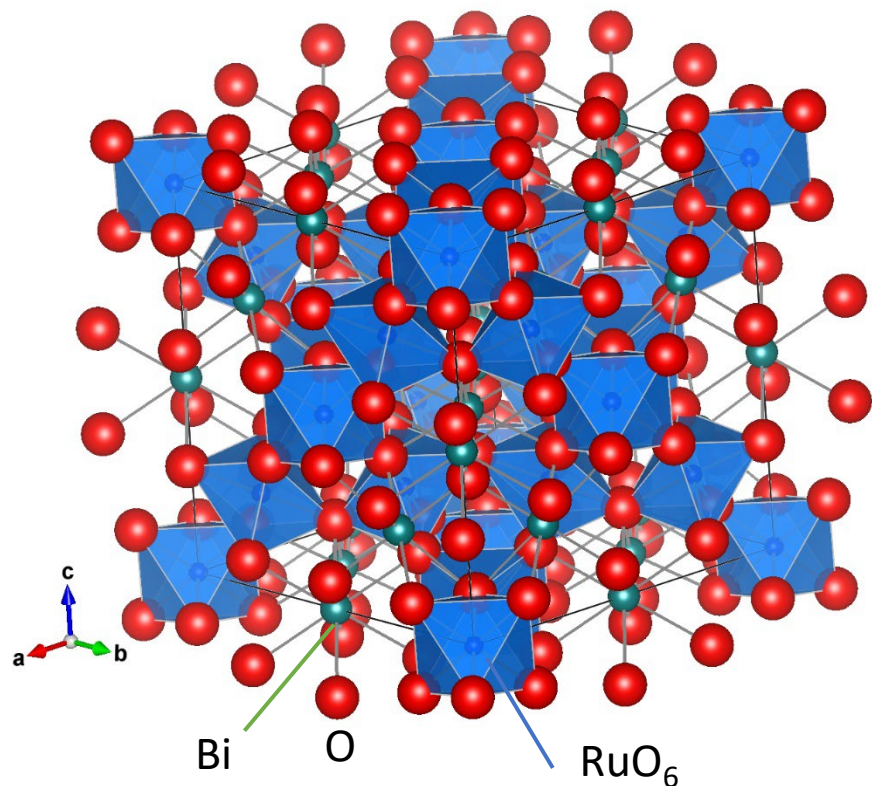
- ・ $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ とNBROの構造モデルを作成し、密度汎関数法で最適構造を決定
- ・ 最適構造における電子構造計算によりバンド分散と状態密度を決定
- ・ 最適構造の局所構造と電子状態の関係の検討

○ 計算方法

- ・ 構造の最適化：密度汎関数法用計算パッケージVASPを使用
結晶単位胞の形状および原子座標の全てを可変にして計算を実施
一般化勾配近似(GGA)の擬ポテンシャルを使用
- ・ 電子構造の計算：密度汎関数法用計算パッケージWien2kを使用
最適構造を用いて電子状態を計算し、計算結果からバンド分散と状態密度を評価
一般化勾配近似(GGA)の範囲内で計算

(6) BROの構造最適化

Bi₂Ru₂O₇のVASPを用いた構造最適化



構造最適化により { 空間群は変化無し
格子定数は増大
RuO₆ 八面体の歪がわずかに増大

初期構造

立方晶 (*Fd-3m*) $a = 10.29290(14) \text{ \AA}$

	x	y	z	site
Bi	0.5	0.5	0.5	16d
Ru	0	0	0	16c
O1	0.32443	0.125	0.125	48f
O2	0.375	0.375	0.375	8b

M. Tachibana *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 193107 (2006)

$$E = -585.65403 \text{ eV}$$

最適構造

立方晶 (*Fd-3m*) $a = 10.37680 \text{ \AA}$

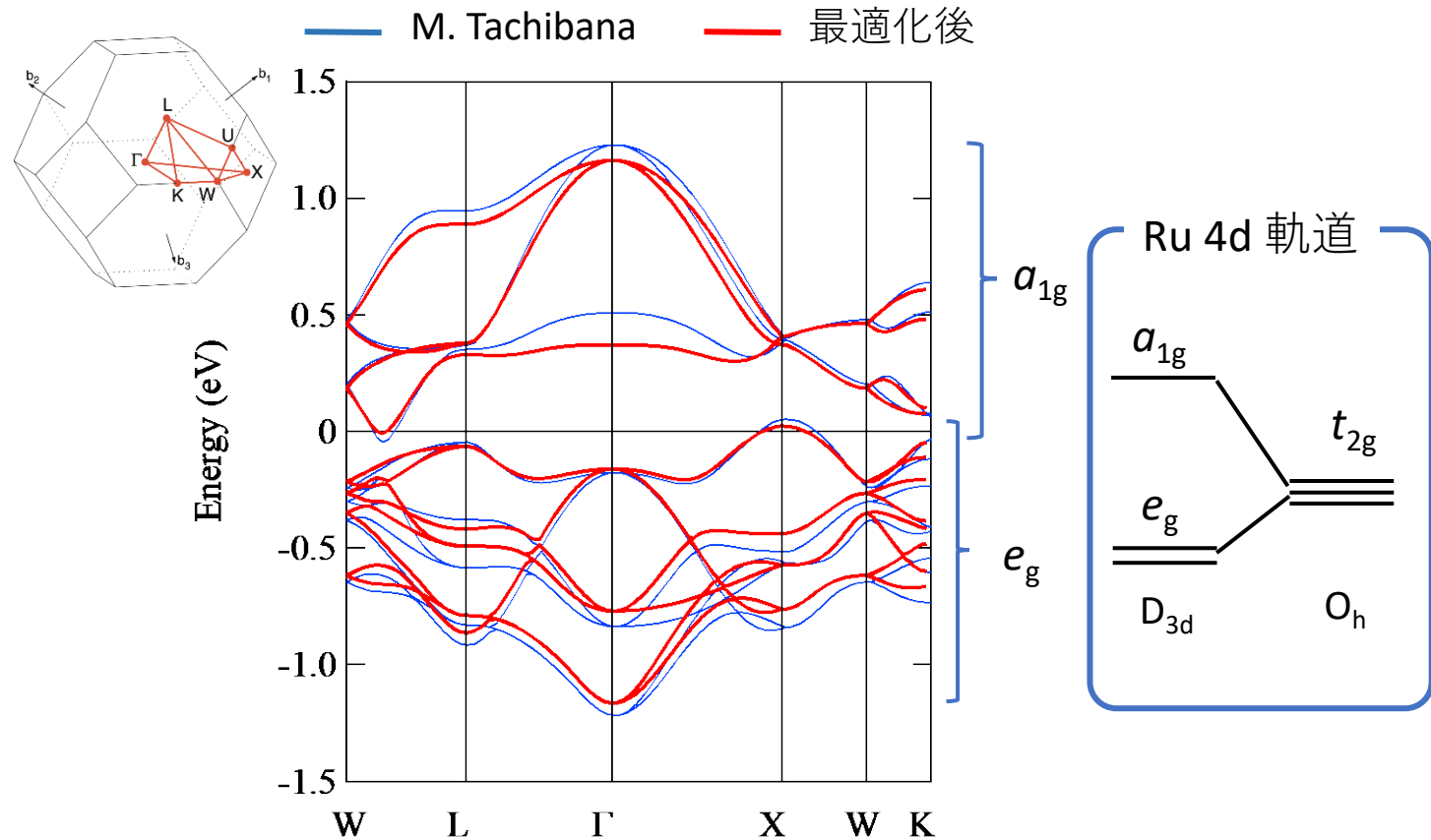
	x	y	z	site
Bi	0.5	0.5	0.5	16d
Ru	0	0	0	16c
O1	0.32759	0.125	0.125	48f
O2	0.375	0.375	0.375	8b

$$E = -586.55819 \text{ eV}$$

(7) BROの電子状態

Bi₂Ru₂O₇の電子構造の計算結果

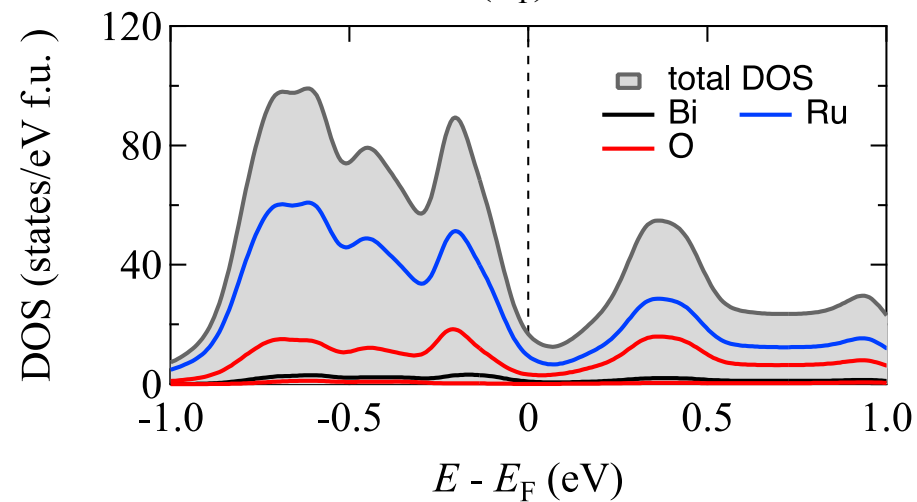
電子構造の計算結果からバンド分散と状態密度を計算



最適構造ではバンドの重なりが減少
→ フェルミ準位の状態密度が低下

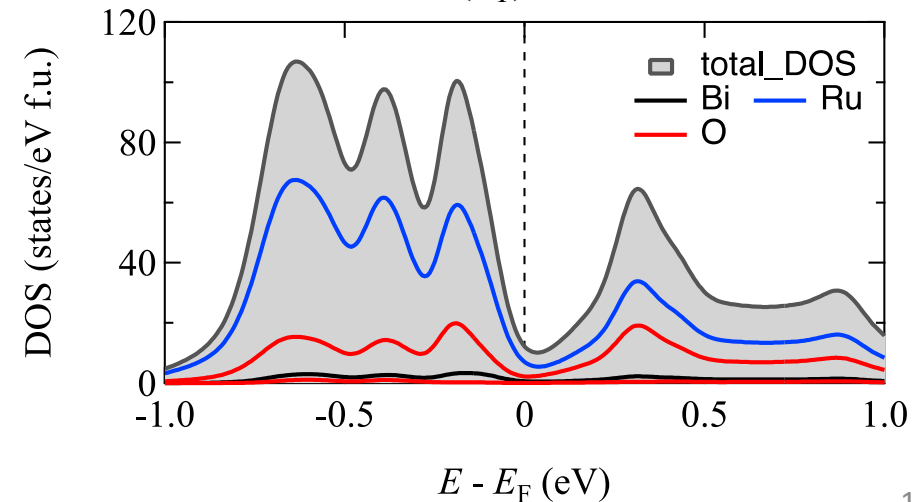
M. Tachibana

$D(E_F) = 16.753$ states/eV f.u.



最適化後

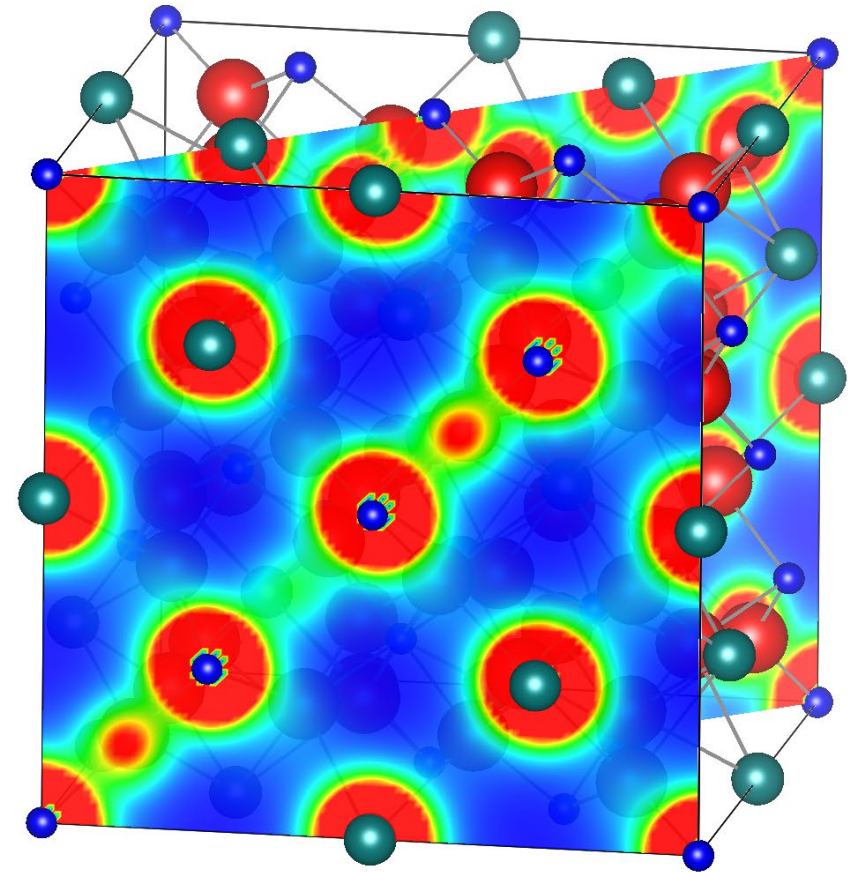
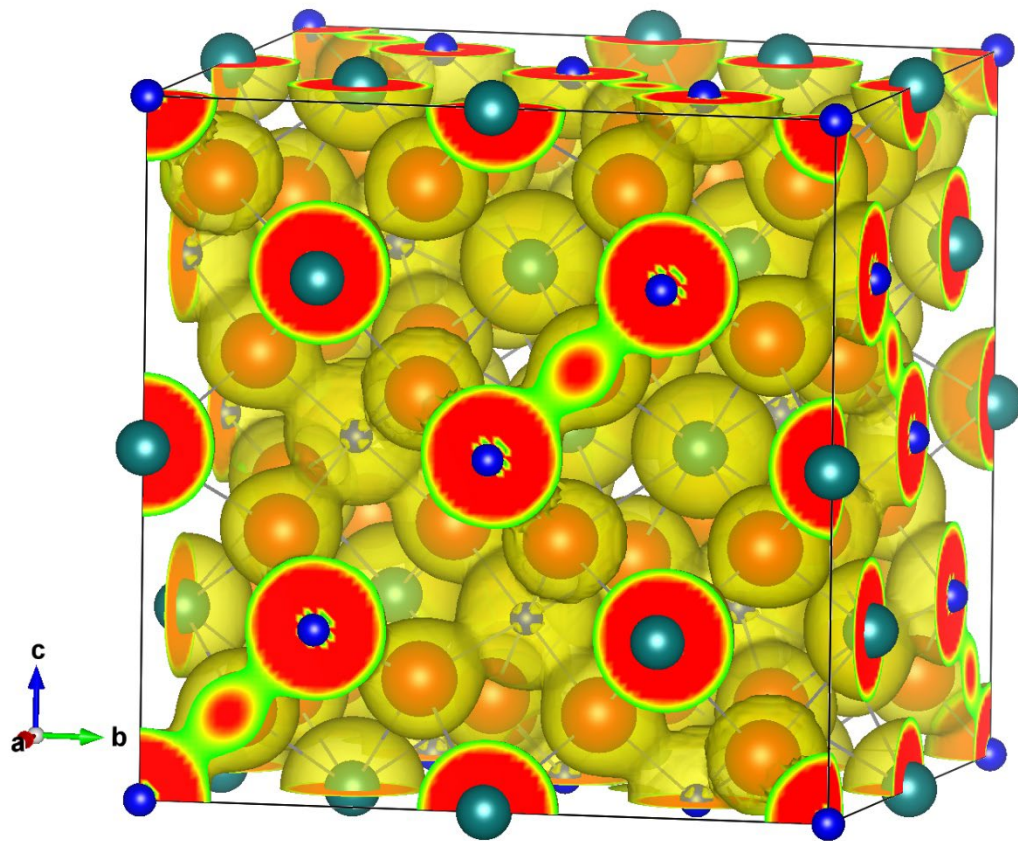
$D(E_F) = 12.000$ states/eV f.u.



(8) BROの電子密度分布

$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の最適構造での電子密度分布

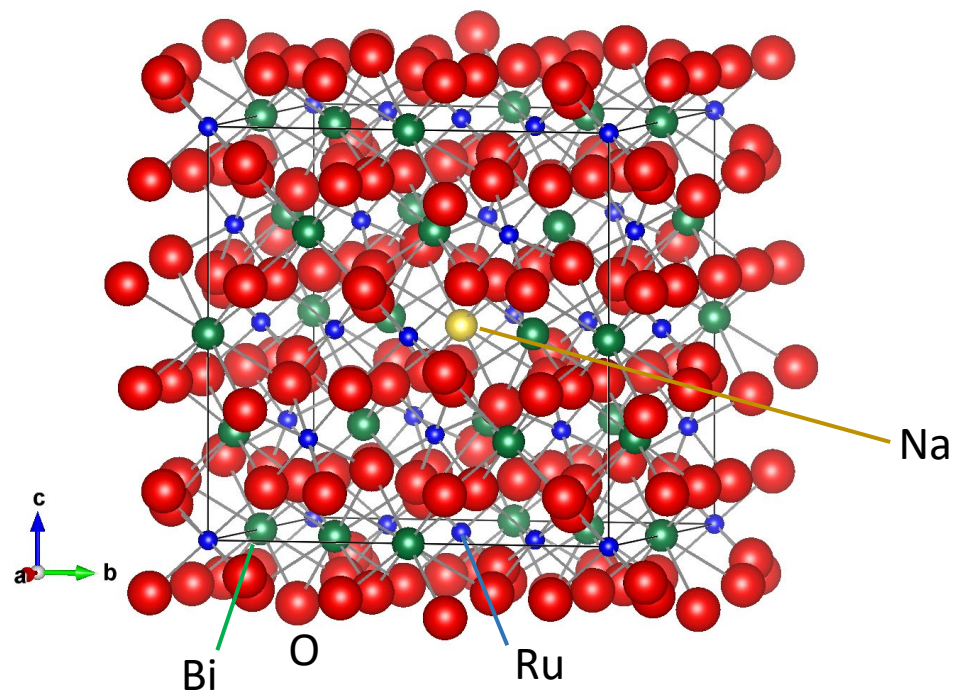
0.5個/ \AA^3 の等密度面



(9) NBROの構造最適化

NBROのVASPを用いた構造最適化

16個のBiのうち1個(0.5, 0.5, 0.5)をNaに置換



最適構造 三方晶 ($R3m$) $a = 10.36351 \text{ \AA}$
 $\alpha = 90.0637^\circ \sim 90^\circ$

- ほぼ立方晶を維持
- 単位胞が縮小 $a = 10.37680 \text{ \AA} \rightarrow 10.36351 \text{ \AA}$
イオン半径: $\text{Bi}^{3+} 1.17 \text{ \AA}$ $\text{Na}^+ 1.18 \text{ \AA}$
- Na置換により局所的な歪が増大
大きな NaO_8 多面体の導入
→ BiO_8 多面体も膨張
→ RuO_6 八面体の収縮かつサイズが分布

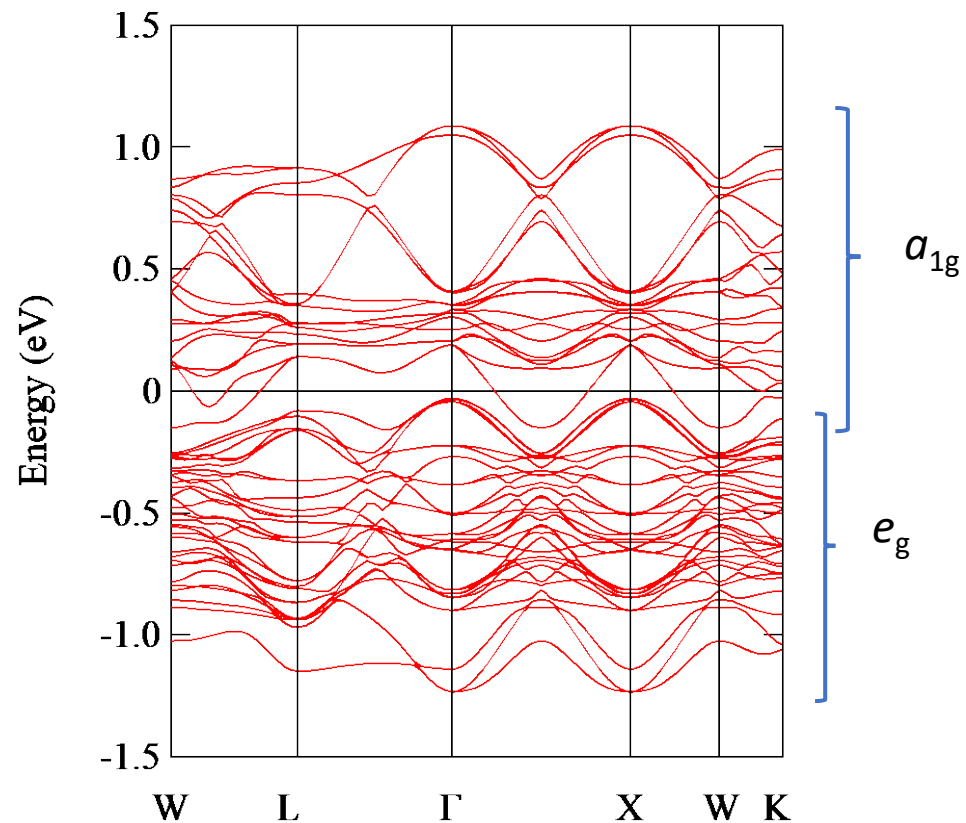
$$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7: V_{\text{RuO}_6} = 10.5419 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Na固溶体}: V_{\text{RuO}_6} = 10.3792 \text{ \AA}^3 \sim 10.4905 \text{ \AA}^3$$

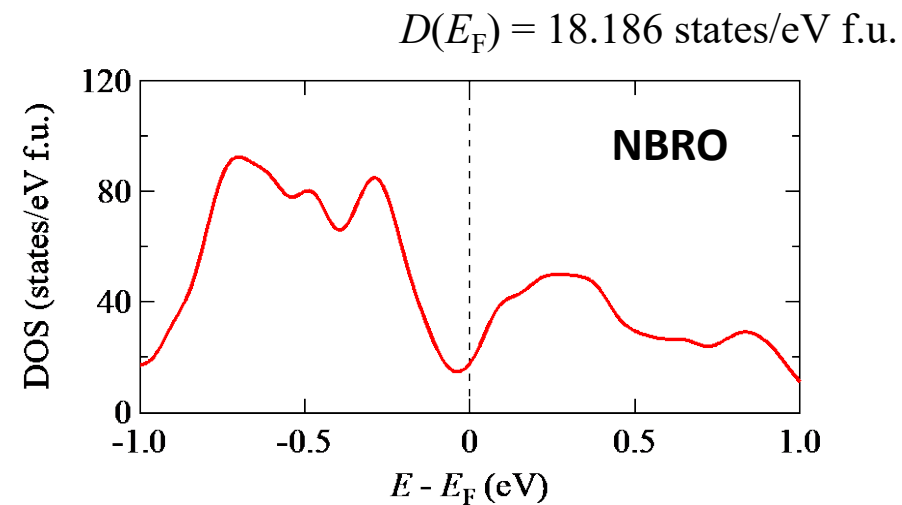
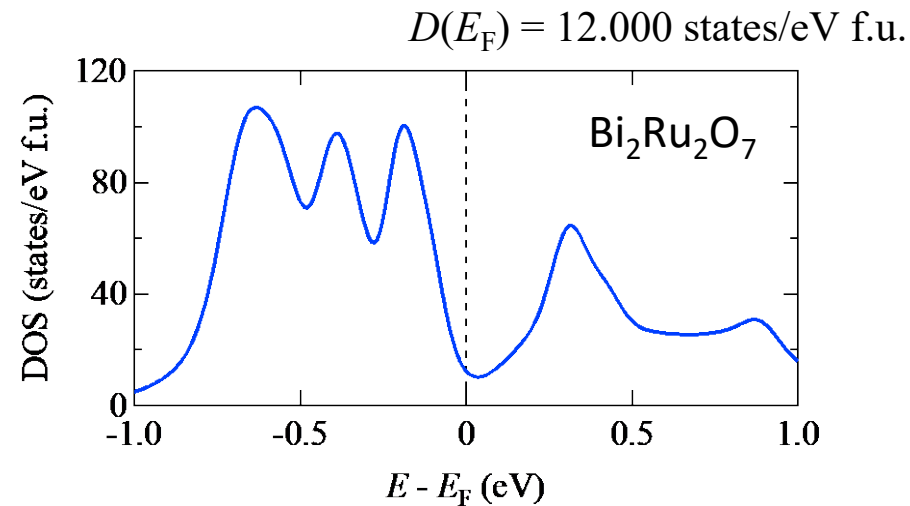
(1 0) NBROの電子構造

NBROの電子構造の計算結果

電子構造の計算結果からバンド分散と状態密度を計算



バンド分散が複雑化： RuO_6 八面体のサイズの分布に由来
 e_g バンドがフェルミ準位以下に埋没



フェルミ準位付近の状態密度はやや増加

(1 1) 構造・電子状態計算のまとめ

○ 密度汎関数法を用いた $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ とNBROの最適構造を決定

- $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (立方晶) に対してNBROでもほぼ立方晶を維持
- $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ へのNaドーピングにより単位胞は収縮

大きな NaO_8 の導入により BiO_8 が膨張

RuO_6 は逆に収縮し、単位胞の収縮に寄与

RuO_6 の体積はNaからの距離に応じて分布

○ 最適構造の電子構造を密度汎関数法により評価

- $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ において金属的なバンド構造

フェルミ準位はRuの4d軌道由来のバンドの位置に対応

- Naドーピングによってバンド構造が複雑化

RuO_6 の体積の分布に起因

フェルミ準位近傍では状態密度がやや増加

【成果のまとめと意義】

- 1) OERに超高活性な新規パイロクロア酸化物触媒を開発し、反応開始過電圧0.1V以下を達成
→0.1V以下は他のOER触媒では報告例がない「革新的触媒技術」
- 2) この触媒を高分散担持した電極材料を開発→Ni系触媒よりも200mV以上も過電圧を低減
→Ni系触媒に対して15%程度までの電解電圧低減の可能性
- 3) BROおよびNBROの構造最適化に成功し、構造パラメータ・DOS・電子分布を解析
→Naドーピングで構造歪を生じ、 E_F 付近の電子密度が変化
- 4) 超高活性触媒に関する特許を出願済

【今後の予定】

- ・超高活性触媒を用いたAWE陽極の連続電解特性の評価
- ・周期的逆電流を印可するサイクル試験によって逆電流耐性を評価
- ・OER時の酸素バブルの発生をオペランド観察し、触媒物性と電極構造の両面で最適化を検討

【成果の活用・AWEへの展開】

- 1) 新規パイロクロア酸化物触媒を用いたAWE電極の技術は触媒合成・電極・電解槽の各企業へ展開
- 2) 超高活性なOER触媒の開発手法をHER触媒にも展開し、アノードとカソードの両面から電解電圧のさらなる削減を検討
- 3) 非常に高いOER触媒活性が室温で得られたことで、AWEの運転温度を現状（60℃～80℃）よりも低くできる可能性。
 - 過電圧低減と運転温度の低下による電極やセルの長寿命化へのプラス効果を期待
 - 濃厚アルカリ環境における腐食性を低減することでBOPを含め材料の選択肢が広がる可能性
- 4) 電圧効率向上と長寿命化で、再エネ電力消費やCAPEX・OPEXを抑制し、20円/Nm³-H₂の目標に向けて水素製造の低コスト化に貢献

【今後の発表など（未定）】

- ・TMS2024、2025年3月23日～27日、米国