

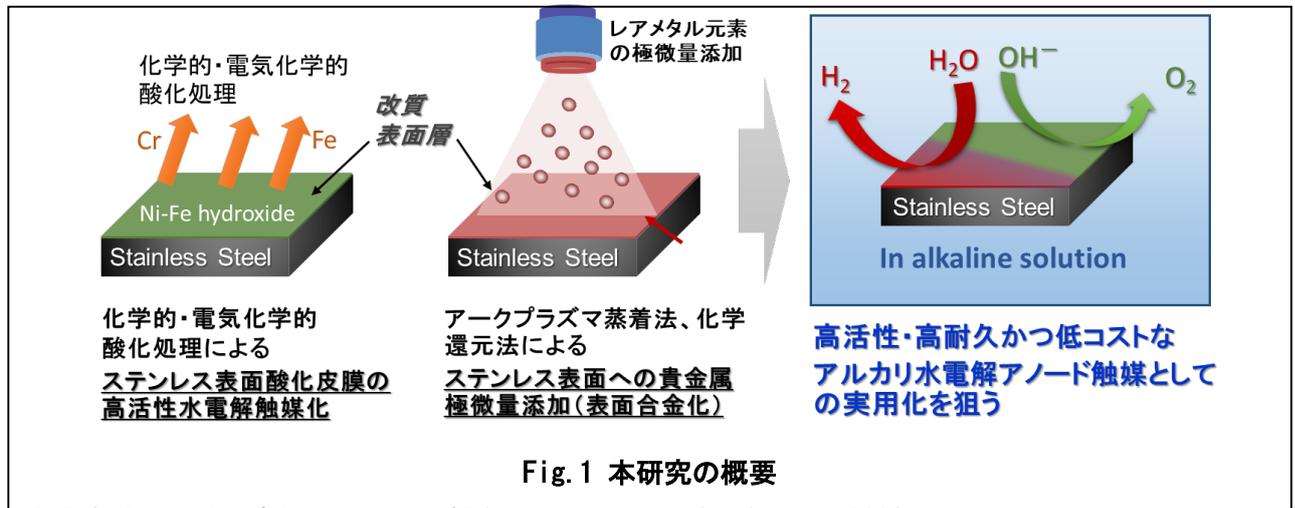
氏名	轟 直人
所属機関	東北大学 大学院環境科学研究科 先端環境創成学専攻
研究題目	鉄鋼材料の水電解触媒利用に向けたアークプラズマ蒸着法による表面改質技術開発

1. 研究の目的

本研究では、市販ステンレス鋼をアルカリ水電解電極触媒材料として利用するための表面改質技術開発を目的とする。申請者は最近、SUS303などのステンレス鋼がアルカリ水電解の正極触媒材料として有望であることを見出した。しかしながら、水電解による純水素製造技術の普及のためには、更なる触媒活性向上が必要であり、またステンレス鋼そのものはアルカリ環境下で腐食するため耐久性に乏しい。先行研究より鉄系触媒の活性向上にはコバルトなどのレアメタル添加が有効であることが知られているが、コスト高・資源量の少なさを考慮するとレアメタル使用量は可能な限り最低限にする必要がある。

そこで、申請者はアークプラズマ蒸着法を用いたステンレス鋼の表面近傍のみへのレアメタル添加や電気化学的処理による表面改質により、触媒活性、耐久性の両方を改善することを考案した。本研究計画で新規開発する表面改質技術の実用化により、アルカリ水電解装置の普及のためのボトルネックの一つであった正極材料の性能向上およびコスト低減を達成し、将来的にはカーボンフリー水素生成コストの大幅削減に貢献することが期待される。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)



本研究期間では、市販ステンレス鋼(SUS303, SUS316など)を出発材料とし、これらに対してアークプラズマ蒸着(APD)法を用いた試料表面近傍へのレアメタル元素添加や電気化学的処理によりステンレス鋼基板を表面改質し、水電解触媒反応特性(アノード:酸素発生反応、カソード:水素発生反応)および実用模擬環境下における耐久性を評価することを全体内容とした(Fig.1)。

以下に本研究で行った計画内容を項目別に記す。

① 出発材料触媒特性のスクリーニング評価

まず、レアメタル元素を添加する前の出発材料を絞るため、数多ある市販ステンレス鋼の触媒特性をス

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

クリーニング評価した。ステンレス鋼はその添加元素濃度で分類分けされ、酸素発生反応には添加元素の中でも触媒反応時に表面に偏析しやすいニッケルや、クロムが強く影響すると考えられる。これらの濃度を基準として、各種ステンレス鋼から出発材料を選択することを目的とした。

酸素発生反応特性評価のための電気化学測定は高濃度水酸化カリウム電解液中、75°Cで行った。Fig. 2に各種ステンレス鋼、および純ニッケル、純鉄試料の酸素発生反応に対する反応過電圧を示す。グラフ中で下側ほど反応活性が高いことを意味しており、今回調査した中ではニッケルを10%程度含む SUS316 が最も高い特性を示した。そこで、以降の実験では全て SUS316 試料を用いて実験を行った。

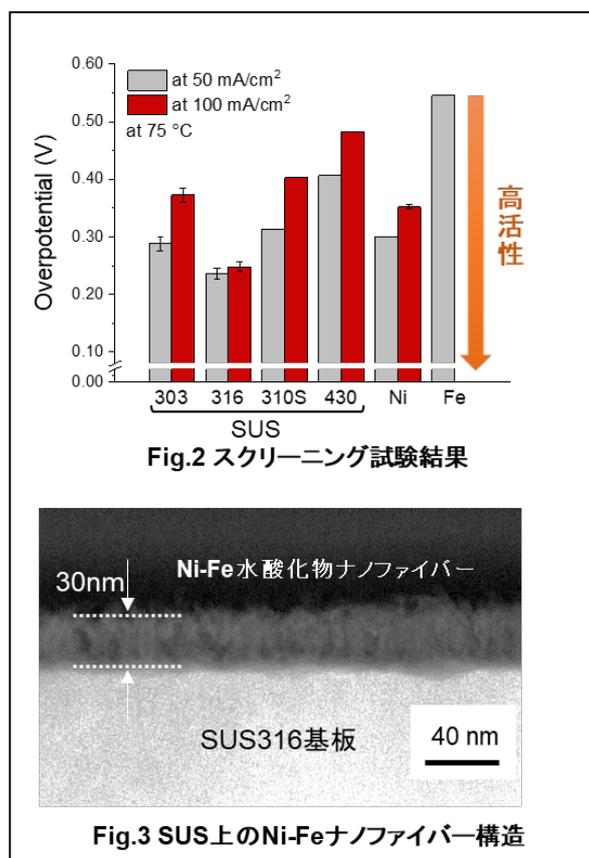
② ステンレス鋼のアークプラズマ蒸着(APD)法による表面改質と特性評価

SUS316 基板表面に超高真空環境において様々なレアメタル元素を APD 法で堆積し、得られた試料の各種構造解析を行った。電子顕微鏡観察から、堆積したレアメタル元素は比較的平坦な薄膜状構造となっており、ステンレス基板の構成元素と一部合金化していることがわかった。

得られた改質表面の酸素発生反応特性を評価したところ、いずれのレアメタル元素を添加した場合にも、未添加試料に対し触媒特性が著しく低下した。一方で、一部のレアメタル元素添加試料はカソード反応である水素発生反応に対して、標準触媒である白金を凌ぐ極めて高い特性を示すことを見出した。

③ ステンレス鋼基板の電気化学的改質

②の結果より、APD 法によるステンレス鋼表面のレアメタル元素添加はアノード触媒に対して有効でないことがわかった。その後、SUS316 の長期運転下耐久性試験を進めていたところ電解時間が進むに連れ徐々に酸素発生特性が向上することを見出した。そこで、走査型透過電子顕微鏡観察および組成分析を行ったところ、Fig. 3 に示すような長さ 30nm、太さ 3nm 程度の Ni-Fe 水酸化物を主成分とするナノファイバー構造が自己組織的に成長していることを発見した。Ni-Fe 水酸化物は粉末系では最も優れた酸素発生触媒の一つとして知られているが、ステンレス基板を電気化学的な酸化処理のみで高活性な Ni-Fe 水酸化物ナノ構造を形成できることを見出したことは、少なくとも申請者が調査した限り世界初の成果であるといえる(N. Todoroki, T. Wadayama, *in review*)。更に、このナノファイバー構造は長時間特性が低下することなく、耐久性にも優れていた。



3. 研究の結論、今後の課題

3-1. 研究の結論

本研究で得られた結論を以下に箇条書きで示す。

- ① 各種ステンレス鋼のスクリーニング試験から、SUS316 が最も高い酸素発生特性を示すことがわかった。
- ② APD 法による SUS316 基板表面へのレアメタル添加は酸素発生特性を低下させてしまう一方で、一部のレアメタル元素堆積試料は水素発生反応に対し極めて高い活性を示した。
- ③ SUS316 を数時間の電気化学的酸化処理を施すことで、Ni-Fe 水酸化物ナノファイバー構造が自己組織的に成長し、このナノ構造が極めて高い酸素発生特性、長時間運転環境における高耐久性を有するがわかった。

以上より、APD 法や電気化学的酸化処理法などを用いた表面改質により、アルカリ水電解の水素発生反応、酸素発生反応に対しそれぞれ極めて高い特性を示す触媒層をステンレス基板上に形成することに成功したといえる。

3-2. 今後の課題

① APD 法による水素発生触媒層の形成

本研究では偶然にも、ステンレス鋼への一部のレアメタル元素添加が水素発生触媒に対し極めて有効であることを見出すことができたが、どのレアメタル元素が最も有効であるかを検証することはできていない。今後、今回検討できなかった元素についても網羅的に調査する予定である。更に、その上で適切なレアメタル添加元素量を精査し、従来の水素発生触媒として用いられてきた白金触媒に代わる、低コストな新規触媒形成手法として実用化を目指す。

② 電気化学的酸化処理による酸素発生触媒層の形成

電気化学的酸化処理により酸素発生に対し高活性な Ni-Fe 水酸化物ナノファイバー構造が形成可能であることを見出した。一方で、そのナノ構造形成メカニズムや酸素発生触媒に適したナノ構造を形成するための処理条件（温度、時間、電極電位など）はわかっていない。今後、SUS316 以外のステンレス鋼など、Ni や Cr の組成が大きく異なる試料に同様の処理を施し、生成した酸化皮膜の構造解析からナノ構造形成メカニズムの解明を目指す。その上で、各種処理条件を試し、最も高い触媒特性を示すための最適条件を見出し、実用に適した表面処理プロセスとして提示することを目標としている。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

地球環境温暖化を抑制するため、既存の化石燃料を代替する新しいエネルギーとして世界的に水素が注目されている。水電解水素生成法は再生可能エネルギーを一次エネルギー源として用いることで、運転時の排出CO₂がほぼゼロで純水素を生産できることから、将来的には主要な水素生成技術となることが期待されているが、エネルギー効率、生成コストなど多くの課題を抱える。本研究では、アルカリ型水電解装置のアノード、カソード両極に対して高い特性を示す電極材料をステンレスの表面改質により作製することに成功した。本成果により、アルカリ型水電解装置の課題の一つである電極触媒の高活性化、高耐久化、低コスト化に大きく貢献することが期待される。今後、水電解装置の実用運転を模擬した実験環境で電極材料の耐久性試験を行い、早期の社会実装を目指す。

4. 2. 学術的価値

本研究で取扱う水電解反応は、カソードの水素発生反応、アノードの酸素発生反応のどちらも触媒反応であり、電極材料の化学的性質によってその反応特性が決まる。特に、触媒反応は材料表面近傍から数ナノメートルの領域の性質によってその特性がほぼ支配されるが、それにも関わらずアルカリ水電解反応に関しては表面科学の観点から実用電極開発に取り組む研究はほとんど無かった。本研究では、ステンレス表面へのレアメタル元素の添加や、電気化学的酸化処理により電極材料表面を改質し、その上で様々な表面分析手法によりその表面物性を明確化した上で作製試料の触媒特性を議論することにより、ステンレスのような普及材料を母材として用いた新たな電極材料作製手法を開発することができた。今後、このような材料開発アプローチが様々な材料系に展開されることが期待される。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

学会発表

1. 轟 直人, 和田山 智正, “ステンレス鋼のアルカリ水電解電極への応用に向けた基礎検討”, 日本鉄鋼協会第178回秋季講演大会, 岡山大学, 岡山, 2019年9月 発表予定
2. 轟 直人, 和田山 智正, “アルカリ水電解酸素発生電極としてのステンレス鋼の検討”, 電気化学会第86回大会, 京都大学, 京都, 2019年3月29日(3月27日-3月29日)
3. 轟 直人, 和田山 智正, “ステンレス表面酸化皮膜のナノ構造と酸素発生特性”, 第42回電解技術討論会-ソーダ工業技術討論会-, 横浜国立大学, 横浜, 2018年11月22日(11月21日-11月22日)

論文発表

1. Naoto Todoroki, Toshimasa Wadayama, *in review*.