

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会  
発表No. H1-6

# 水素利用等先導研究開発事業／水電解水素製造 技術高度化のための基盤技術研究開発／アルカリ 水電解及び固体高分子形水電解の高度化

光島 重徳

横浜国立大学、産業技術総合研究所、京都大学、  
大阪府立大学、東北大学、立命館大学、デノラ・  
ペルメレック株式会社

2019年7月18日

## 1. 期間

開始 : 平成30年6月

終了(予定): 令和3年2月

## 2. 最終目標

- ・ 変動する再生可能エネルギーに対する劣化メカニズムの解明する
- ・ 劣化等を規定する因子を見出すとともに、材料・セルに関する設計指針原案を策定する

## 3. 成果・進捗概要

### <劣化機構解明と標準評価法策定>

- ・ 材料評価用基本セル仕様を策定し、一次試作、性能確認運転完了した。
- ・ 寿命評価設備稼働開始した。

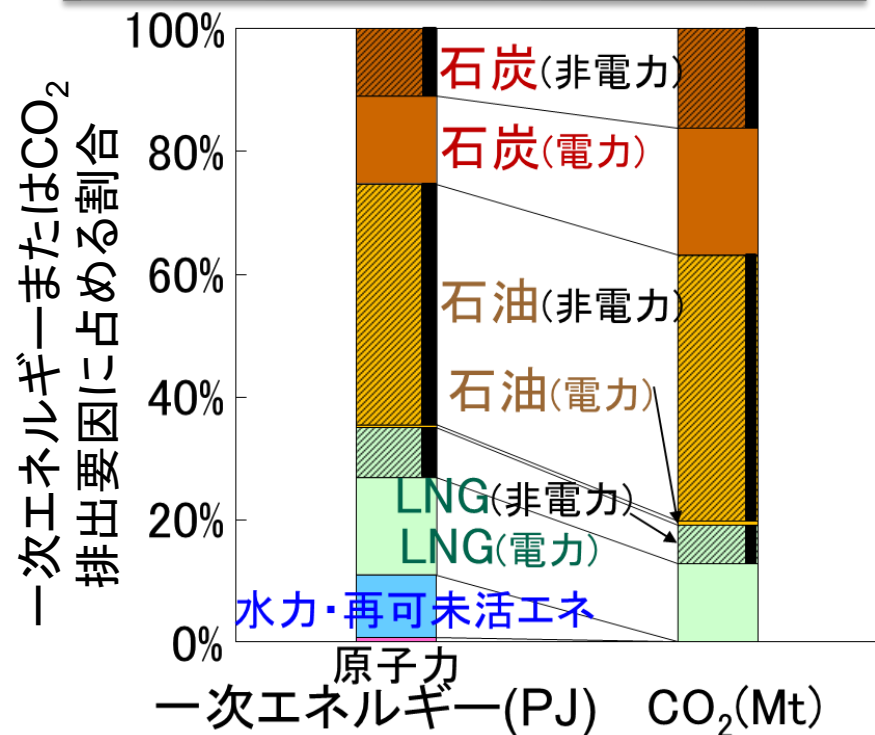
### <性能・寿命評価高度解析>

- ・ 物質移動現象解明に資するウルトラファインバブル～ファインバブルのレーザーおよび光学的評価技術を構築した。
- ・ 電極触媒評価を中心としたオペラント評価用セルの一次試作、試運転完了した。

### <P2Gコンセプト提案>

- ・ 要素技術と電解槽性能の関係を評価するマルチスケール/マルチフィジックスモデルの基本構成を開発した。
- ・ P2Gシミュレーション基本モデルを開発した。

非電力分野のCO<sub>2</sub>量は電力(発電時)のCO<sub>2</sub>排出の2倍



エネルギー白書「我が国のエネルギーバランス・フロー概要(2016年度)」及び「温室効果ガス排出量算定・報告・公表制度／排出係数」

- 原料炭: 0.0245 tC/GJ
- 原油: 0.0187 tC/GJ
- LNG: 0.0135 tC/GJ

から試算

2050年CO<sub>2</sub>排出量80%削減には非電力(運輸、工業など)セクターの大規模再エネ化が必須

セクターカップリングのP2G、P2X技術

水電解: 電力を水素(エネルギー、燃料、原料)に変換

- ✓ 低コスト化
- ✓ 高耐久化 – 再エネ対応
- ✓ 長寿命化
- ✓ 高機能化



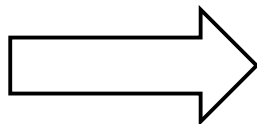
技術課題にブレークダウンして評価手法構築からの検討が必要

# 4 PEFCの開発から水電解技術の開発へ

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会(2019.7.18)

PEFCでは、劣化機構や評価法を共有して個々の開発を推進

NEDO成果  
文献データ  
etc.



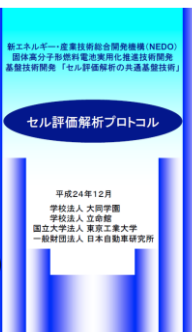
自動車用燃料電池におけるMEA劣化マップ(推定)

部位	劣化現象	推定要因	評価モード (評価項目)	知りたい事 /ほしい技術
膜	膜破断による ガスリーク	膨張・収縮による 機械的応力	乾湿サイクル (Δスリーク量)	ゲル生成 メカニズム
	薄層化による ガス透過率上昇	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup> の 局所的な生成による 電解質の分解 (不純物、Pt/Cの溶出)	閉回路/保持 (水素ガス透過率)	ラジカル発生メカニズム と高分子分解プロセス の解明と抑制 /化学・熱的に安定 な高分子基本構造
イオンマー	スルホン酸基脱離による プロトン伝導性低下	局所温度上昇 による熱分解	高温低湿運転 (水素ガス透過率)	
触媒	触媒粒成長による 有効表面積低下	電気化学的 溶解・再析出	電位サイクル(0.6/0.9V) (ECA)	Pt溶解・再析出現象 のメカニズム解明と対策
	触媒凝集による 有効表面積低下	電気化学的溶解	電位サイクル(0.6/1.3V) (ECA)	Pt合金設計指針
	触媒凝集による 有効表面積低下	電位上昇による 担体3-オン腐食	高電位利用効率運転 (ECA)	耐高電位腐食担体 (3-オンで代わる)
	触媒の被毒による 活性低下	空気、燃料中 微量成分の侵入	ガス不純物添加 (H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 分極曲線)	FCVで実施可能な 性能回復手段
	合金成分の溶解 (Pt-C合金触媒等)	電気化学的溶解	電位サイクル(0.6/0.9V) (Pt/C, Pt-Co合金触媒)	Pt合金設計指針

## 劣化機構と評価方法の提案

## セルや評価装置と実験法の提案

- 各提案項目の狙いと留意点
- I 自動車用燃料電池の目標・研究開発課題
- II 自動車用燃料電池の劣化要因
- III 電解質膜・触媒の評価方法
  - 1 電解質膜材料物性・耐久性評価方法
  - 2 触媒活性・耐久性評価方法(ハーフセル)
  - 3 MEA評価方法(電解質膜・触媒)



セル評価解析試験一覧  
標準材料とMEA仕様  
標準セルの仕様と使い分け  
少量試料評価用1cmx1cmセルと発電評価装置  
電解質膜評価用3cmx5cmセルと発電評価装置  
スケールアップ用試作材料評価JARI標準セル  
標準材料によるMEA作製法および性能値の例  
セル評価解析プロトコル

‘2011.1改訂版 FCCJ

‘2012.12 NEDO成果

固体高分子水電解 --- PEFCの技術を資産として相違点を明確化  
アルカリ水電解 --- 食塩電解の技術を資産として相違点を明確化



## 5 「アルカリ水電解及び固体高分子形水電解の高度化」の概略

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会(2019.7.18)

### 性能・劣化の高度解析・評価法

- 劣化機構解析 --- 電源変動・起動停止を含めた電解槽劣化機構解析
  - 標準材料を定めて詳細解析
- 性能発現機構解析 --- 電極触媒の電子構造などのオペラント計測  
気泡などの物質移動の可視化
- 材料評価法の開発 --- 劣化要因解析に基づく性能及び耐久性評価法
- 電解槽をモデル化 --- 要素技術の連関をマルチフィジックス解析
- P2Gを俯瞰して課題設定 --- 再エネ/電力系統間のマネジメント

### 上に基づいた次世代材料等の検討

- 受託機関以外の機関からのサンプル提供を受け、提案評価法を適用して波及効果の大きい材料開発体制を構築 --- 知財のマネジメント



6

# 電解槽の性能評価法・高度解析法の開発

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会(2019.7.18)

再エネ対応  
システムモデル



東北大:システム  
設計指針の提案



横国大  
構成材料評価  
基盤技術の開発

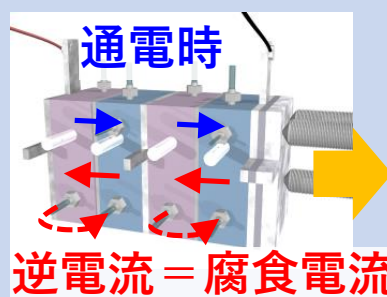


産総研  
SPEWE触媒の  
活性評価法開発・  
劣化要因解析

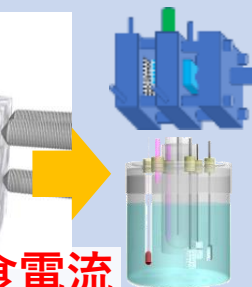


大阪府大: AWE触媒  
の活性評価法の開発

ラボスケール電解槽による基礎解析



試験法提案



- 劣化条件模擬法
- 触媒評価法
- 膜評価法
- 材料開発加速

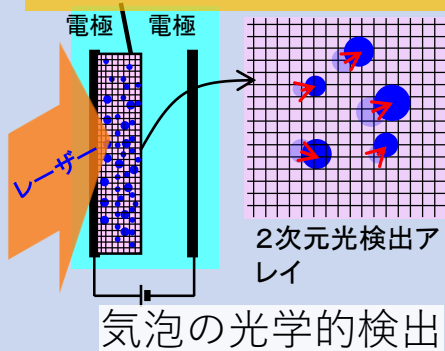


デノラ: 基準電解槽を  
用いた長期劣化試験

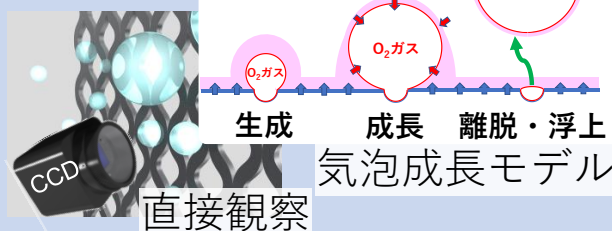


横国大: 電解槽内  
物質輸送現象の解析

光学的手法・直接観察による気泡の分析



気泡排出を最大化  
する電解槽構造



直接観察

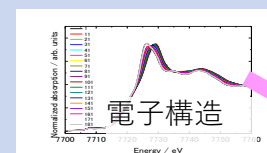


京大: レーザー光に  
よるファインバブル解析



横国大: 気泡の直接  
観察とモデル化

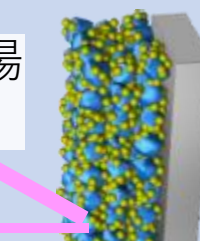
動作状態での触媒能解析



放射光

SPring-8

その場  
解析



電極触媒



京大: 放射光に  
よる性能発現・  
劣化機構解析



立命館: 放射光に  
よる劣化機構解析

## CO<sub>2</sub>フリー水素製造用の高効率・高耐久水電解槽

**電解槽メーカー**・新型／改良型電解槽プロトタイプ  
**電極メーカー**・新素材開発  
**材料メーカー**・商用機への展開の検討

協力企業

アルカリ水電解

- ・電解槽
- ・電極材料
- ・電解槽材料

固体高分子形水電解

- ・電解槽
- ・電極材料
- ・電解槽材料

P2Gシステム

- ・エネルギー関連

他

基礎データ・  
材料の共有

- ・長期運転による劣化の基礎データ
- ・新素材の提供

新素材評価結果  
詳細データ(個別)



電解槽の効率・耐久性を向上  
するためのガイドライン

電解槽の性能・寿命設計モデル

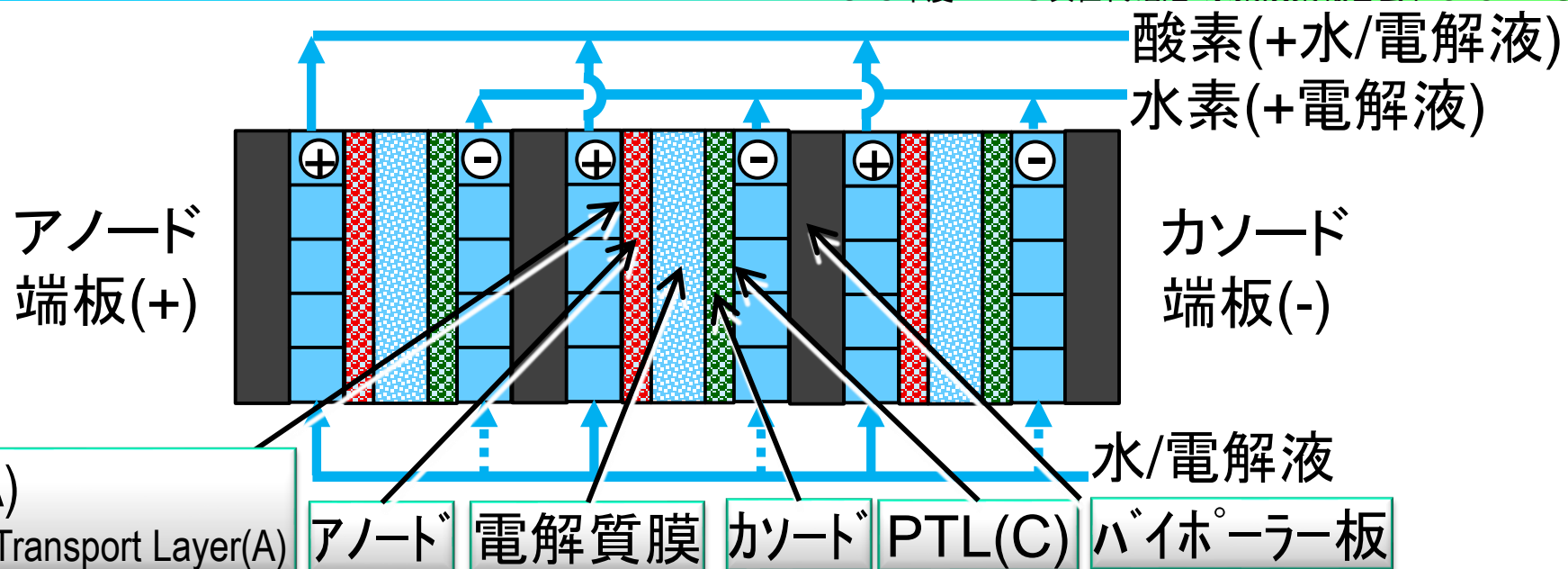
CO<sub>2</sub>削減と経済性を両立する  
Power to Gasコンセプト

電解槽の機構・原理解明

- ・劣化機構の解明
- ・触媒能発現機構の解明
- ・各種輸送現象の解明

共通評価法・試験法

- ・実用的条件での触媒能評価
- ・耐久性評価法の共通化
- ・加速劣化試験法の開発・共通化



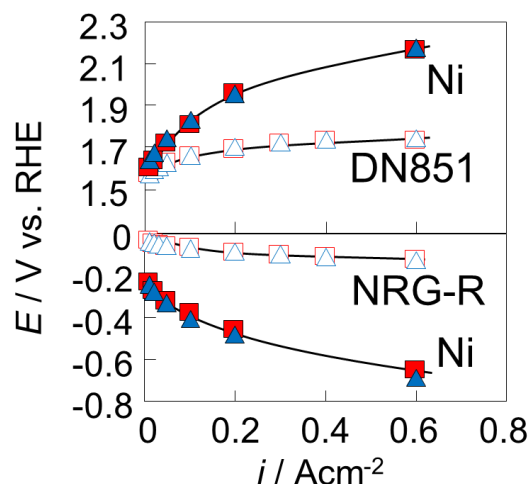
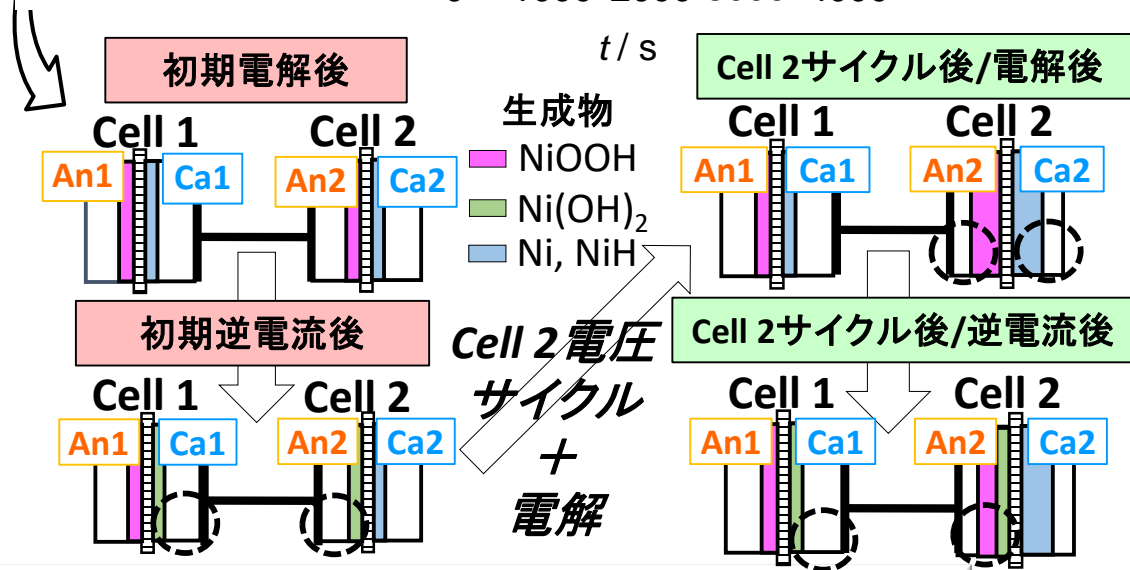
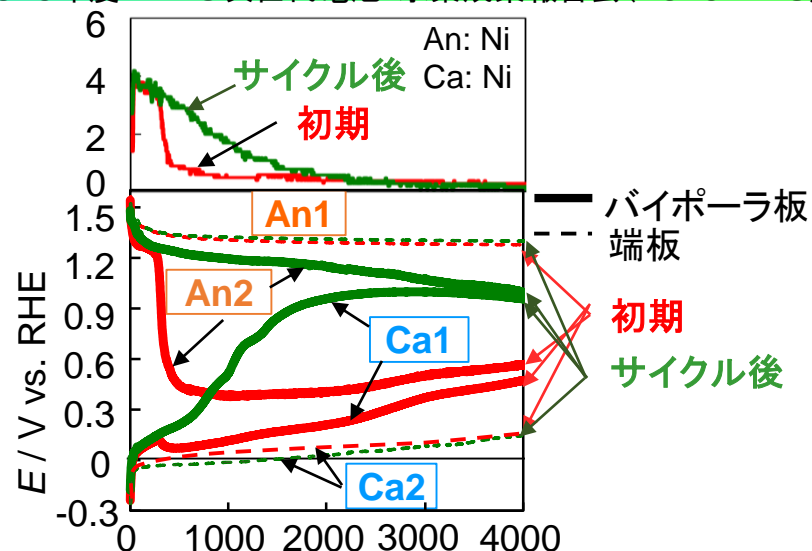
	PEMWE	AWE	(黒)両者/PEMWE/AWE
PTL(A)	Pt/Ti多孔体	Ni網(電極基板)	酸化(接触抵抗)、物質移動
アノード	$\text{IrO}_{2-x}$	NiCo酸化物等	還元/再酸化、溶出
電質膜	PFSA膜	多孔質膜	高分子の劣化、イオン交換
カソード	Pt/C	Ni網(電極基板)	酸化/再還元、溶出
PTL(C)	C多孔体	Ni網(電極基板)	物質移動
バイポーラー板	Pt/Ti系	Ni系	接触抵抗



## 逆電流評価用複極式電解槽（内部可視化）



## 標準電極基礎データ


Ni電極の  
逆電流挙動  
解析


- Ni電極: 逆電流時の電位挙動、劣化挙動のデータ取得
- 実用電極: 解析評価用複極式電解槽の最適化基礎データ取得

# 10 アルカリ水電解アノードの加速劣化評価法の取り組み

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会(2019.7.18)

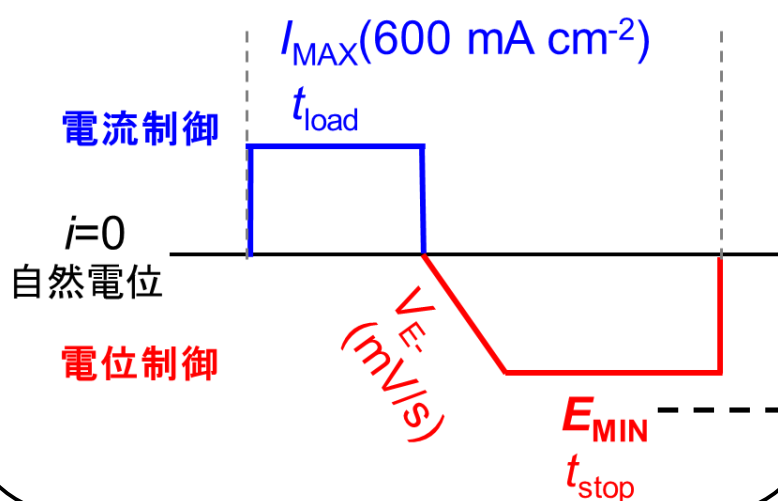
劣化サイクルにおける $E_{MIN}$ の影響

(三電極式セル)

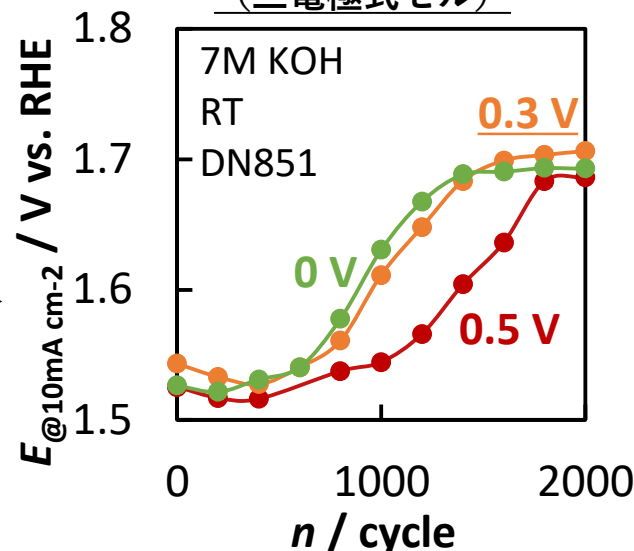
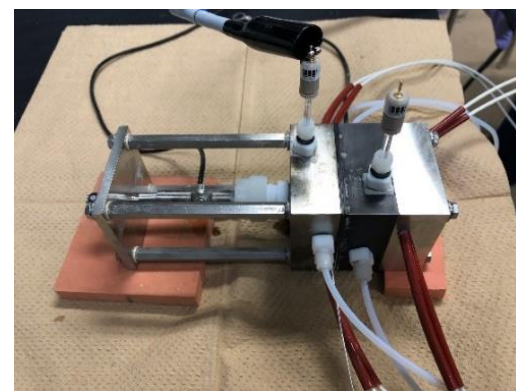
## 加速劣化評価方法の提案

### 加速劣化評価プロトコル

1 サイクル



プロトコル条件評価


設計開発した劣化評価用 $1\text{cm}^2$ 電極電解槽


- プロトコル条件(前処理,  $E_{MIN}$ ,  $t_{stop}$  等)策定の為の評価実施
- 劣化評価用小型電解槽の開発と評価測定法の検討

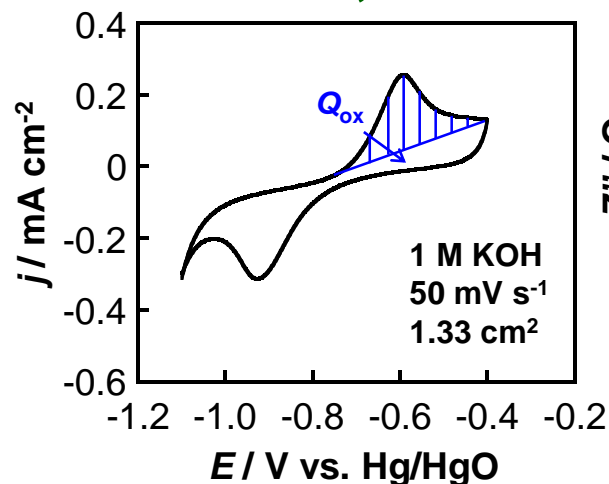
# 11 アルカリ水電解カソードの加速劣化評価法の取り組み

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会(2019.7.18)

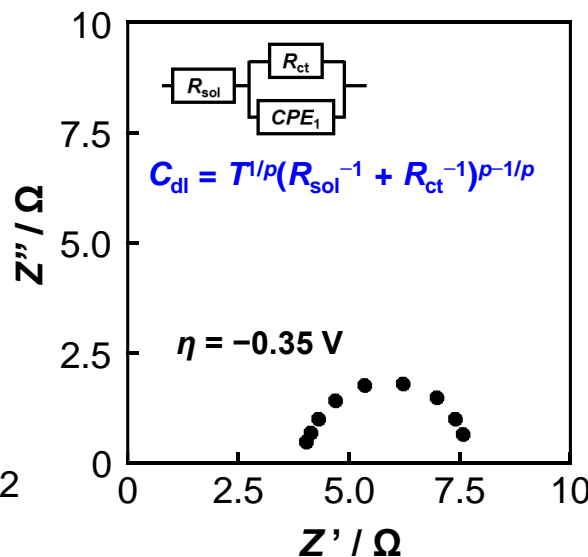
電極触媒活性評価法を確立するうえで必要な電気化学表面積 (ECSA) の評価法について、Ni薄板電極を例として検討

1. 水素発生が起こる電位で定電位電解前処理により再現性が得られた。
2. サイクリックボルタンメトリー (CV) において、見かけの面積を変えて求められた表面のNi原子のNi(OH)<sub>2</sub>への酸化ピークの電気量 ( $Q_{ox}$ ) は、交流インピーダンス法で求められた電気二重層容量 ( $C_{dl}$ ) と直線関係を示した。 $Q_{ox}$  値はECSAを反映した値であることから、 $C_{dl}$  値もECSAの指標として利用できる。

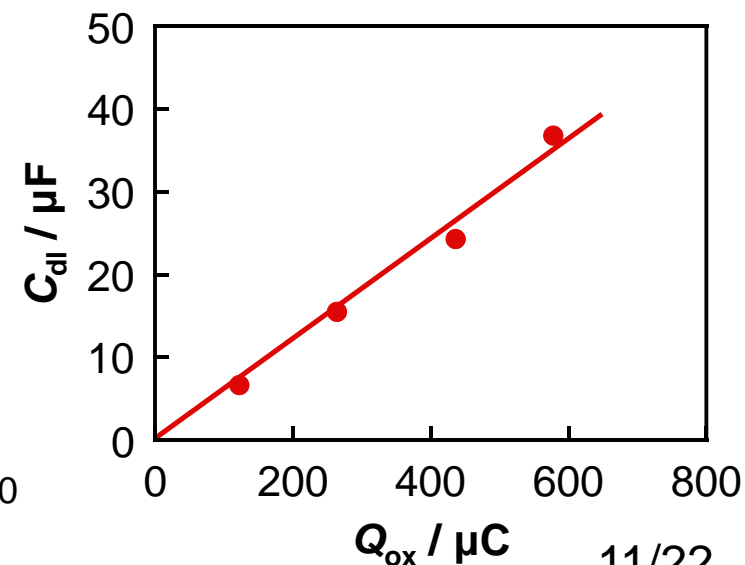
定電位還元後のCV  
(-1.4 V, 2 C)



Nyquistプロット



$C_{dl}$  値と  $Q_{ox}$  値の関係

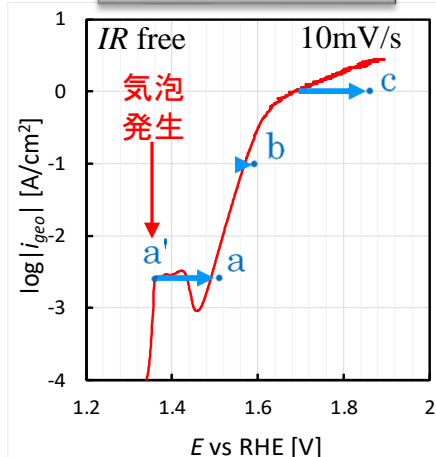


# 12 アルカリ水電解の気泡の挙動 ( $>10\ \mu\text{m}$ )

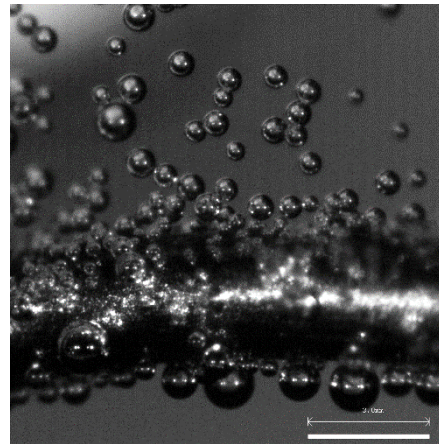
2 M KOH, ニッケル電極(直径300 $\mu\text{m}$ )

**酸素発生** --水素より大きい/離脱後は気液分離

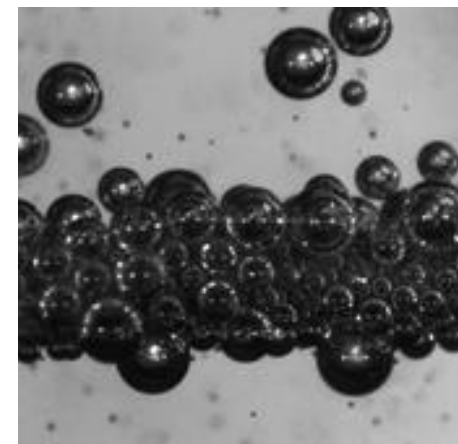
横1.02mm



(a) 0.0034 Acm<sup>-2</sup>

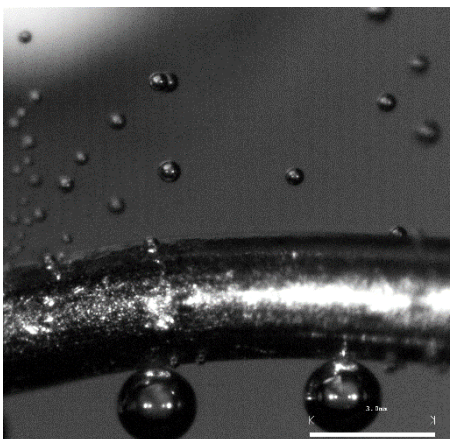
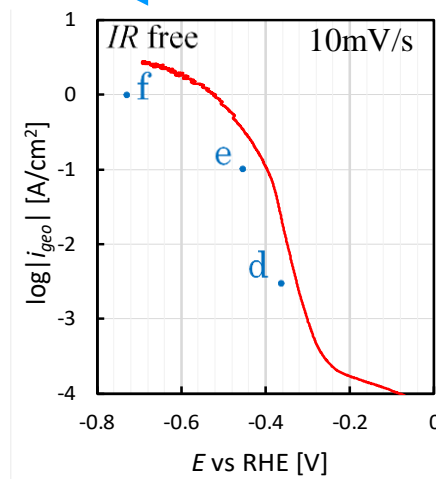


(b) 0.1 Acm<sup>-2</sup>

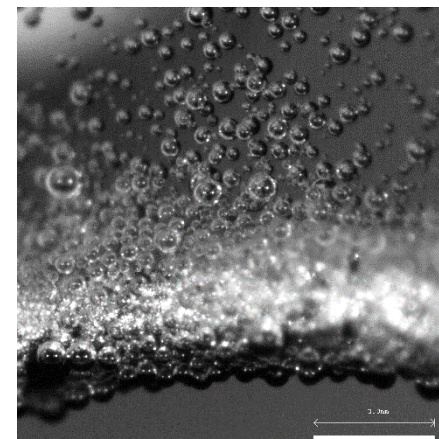


(c) 1.0 Acm<sup>-2</sup>

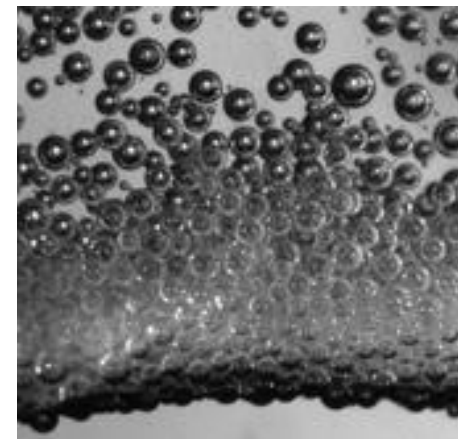
**水素発生** --酸素より細かい/電解液に浮遊しやすい



(d) 0.0034 Acm<sup>-2</sup>



(e) 0.1 Acm<sup>-2</sup>



(f) 1.0 Acm<sup>-2</sup>

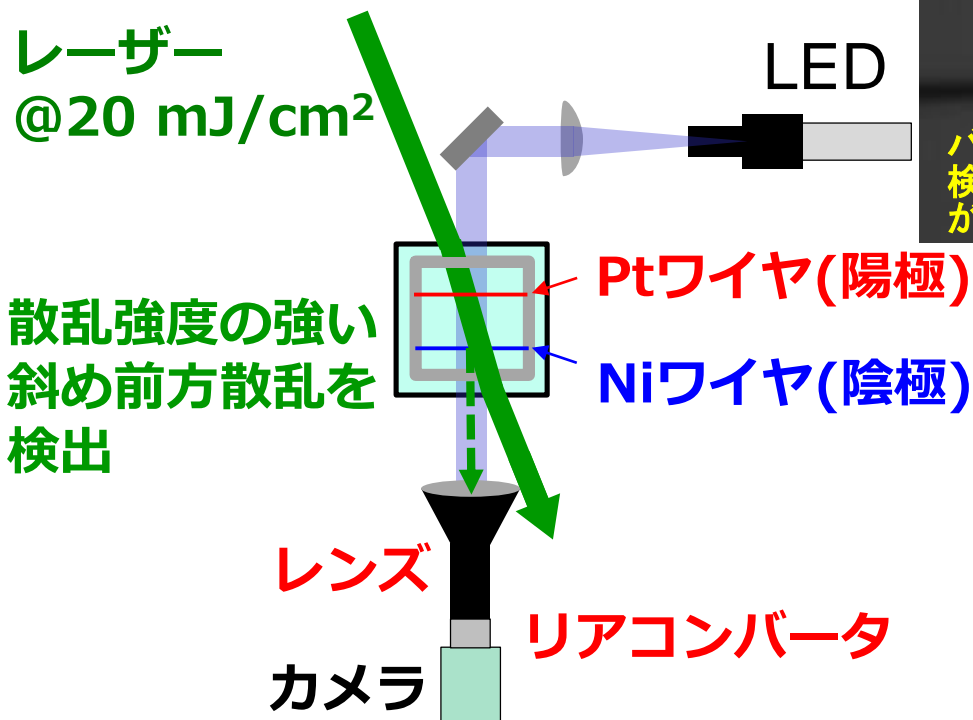


# 13 アルカリ水電解の気泡の発生 ( $< 1 \mu\text{m}$ )

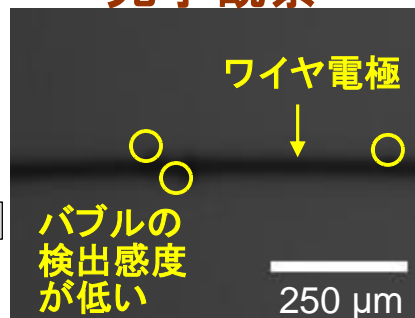
2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会(2019.7.18)

目的: 光学的な像として捉えることが困難な、ナノサイズの気泡を  
レーザーによって時間&空間分解検出する手法を開発し、  
それを用いて気泡発生機構を解明する。

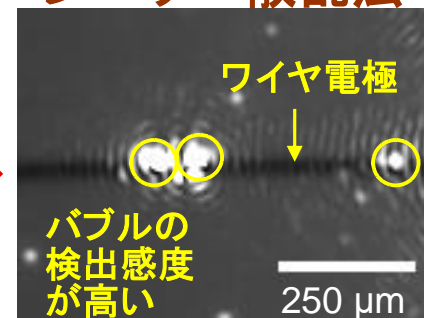
## レーザー散乱法(上から見た図)



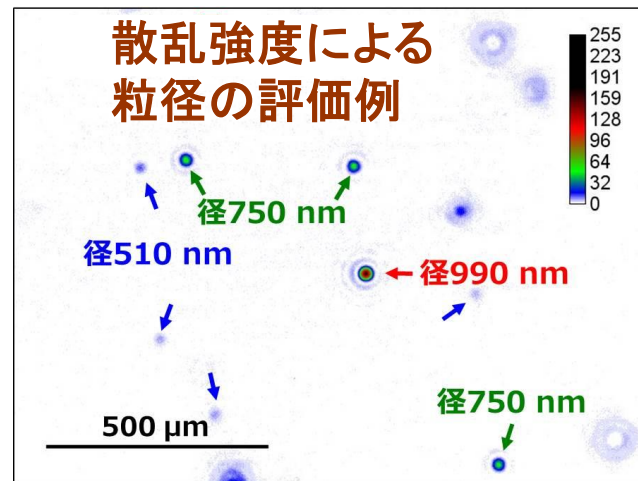
## 光学観察



## レーザー散乱法



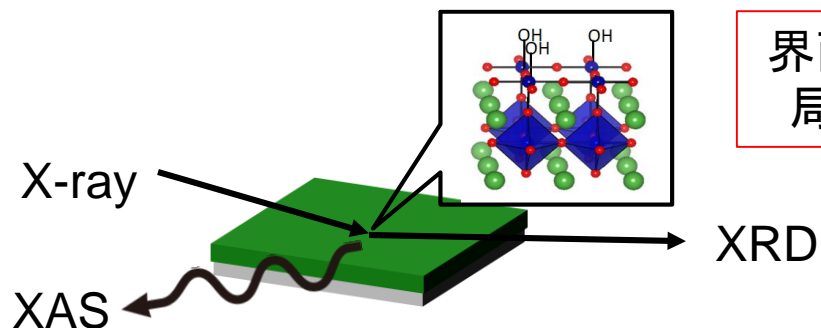
## 散乱強度による 粒径の評価例



# 14 電解槽のオペラント解析

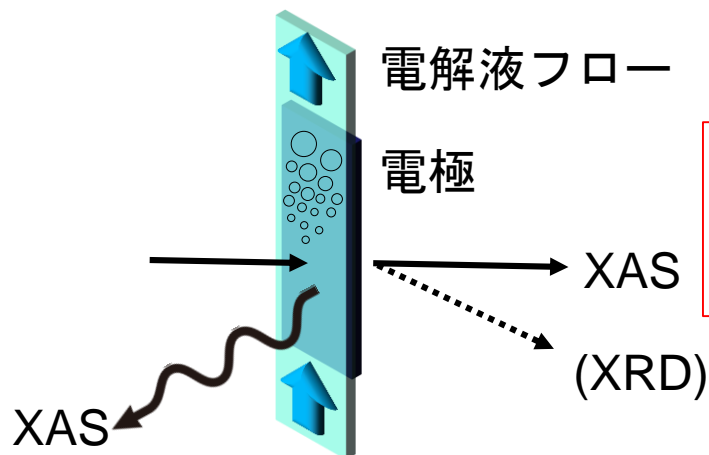
2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会(2019.7.18)

## ■ 全反射測定による電極／電解液界面解析



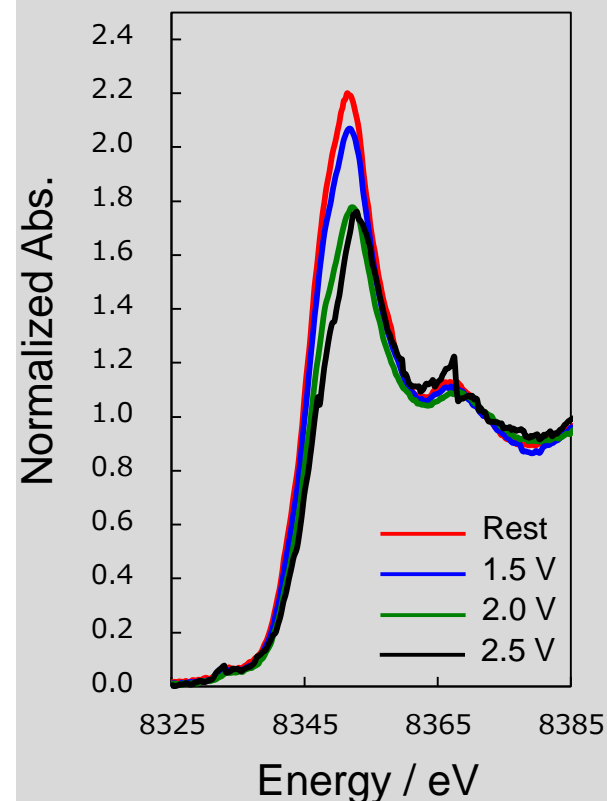
界面の電子状態と  
局所構造を抽出

## ■ 電解中の電極のXASによる触媒構造解析



気泡発生の影響なく  
電解中の触媒構造  
解析が可能

(解析例)  
電位変動に対する  
Ni触媒の電子状態変化



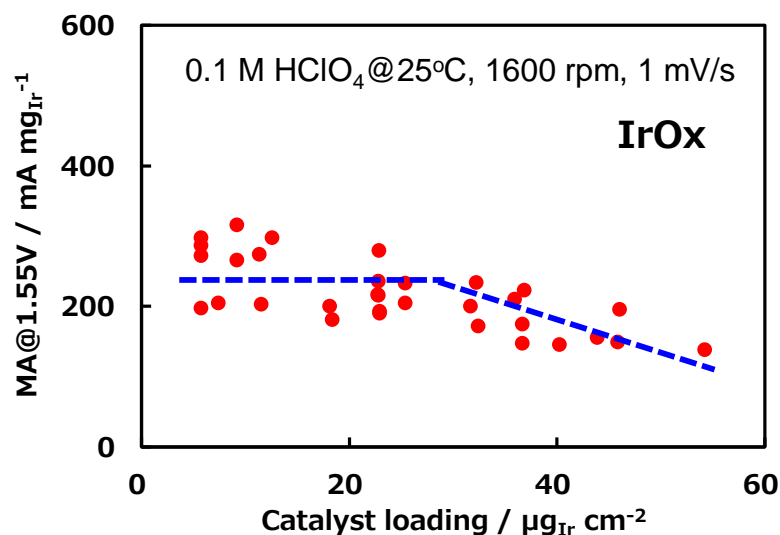
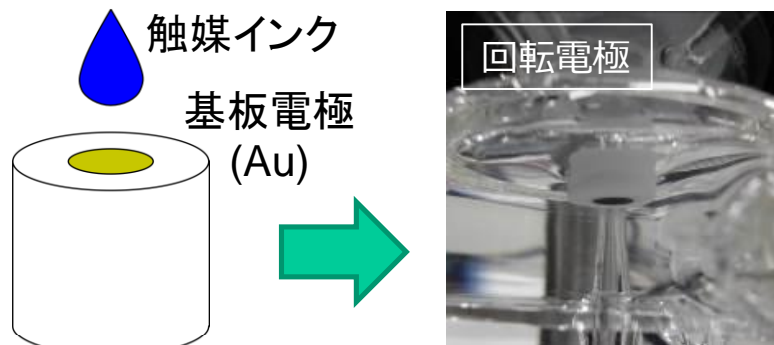
横浜国立大学及び産業技術総合研究所で開発される共通評価法・試験法と対応させた評価を実施し、評価プロトコル作成に貢献

# 15 固体高分子形水電解触媒の活性・加速評価法開発(1)

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会(2019.7.18)

## 共通的な触媒活性評価法の提案

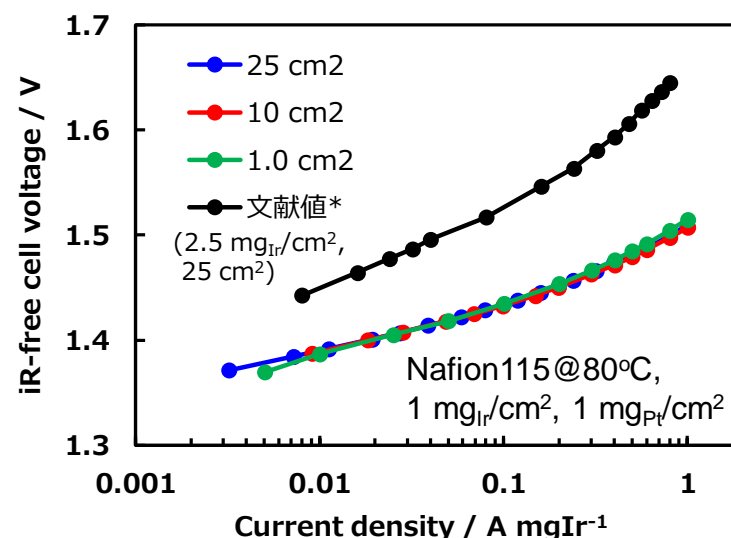
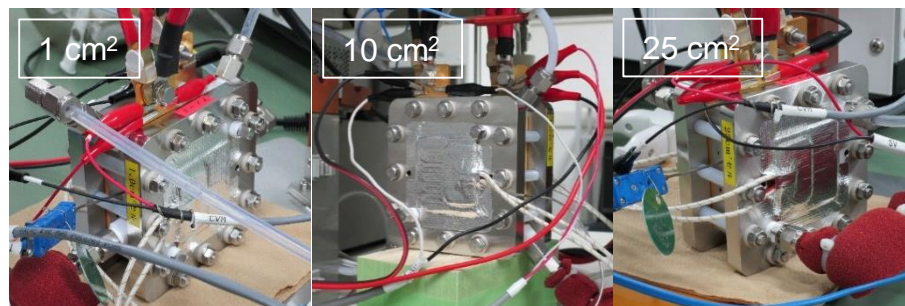
### ① ハーフセルによる活性評価



### ハーフセルでの評価条件の検討

### ② MEAによる活性評価

#### ラボ評価用共通セルの作成

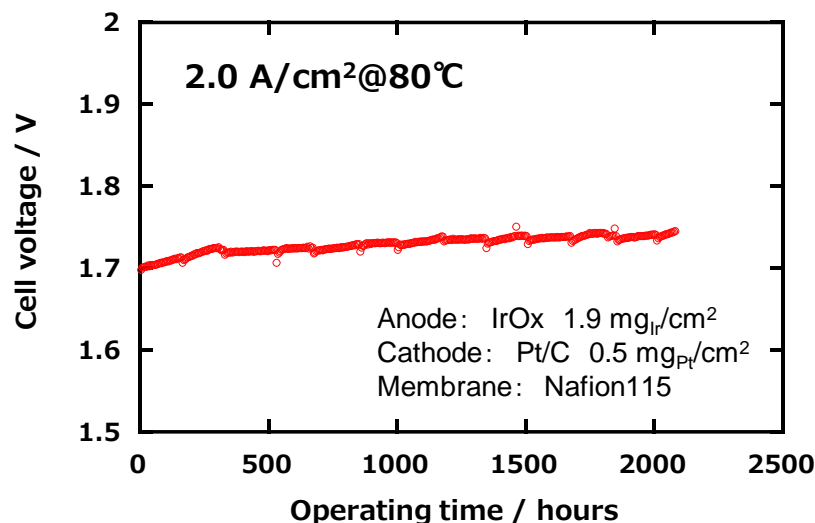


### 電極サイズに依らず同等のセル特性

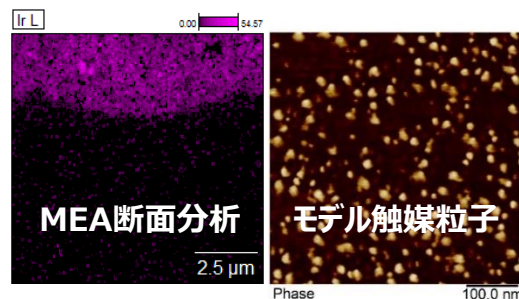
## 劣化要因の解析と加速劣化試験法の提案

## 劣化要因の検討

## 定常運転での劣化挙動の把握



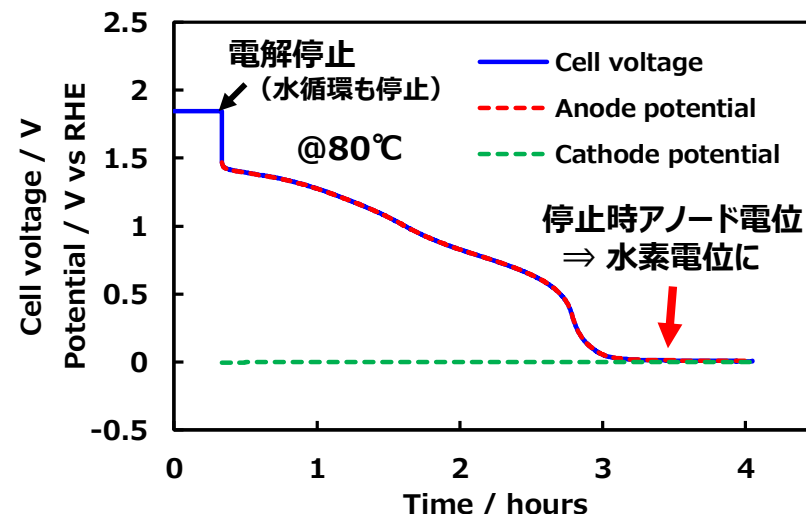
## 劣化要因の解析(TEM/AFM)



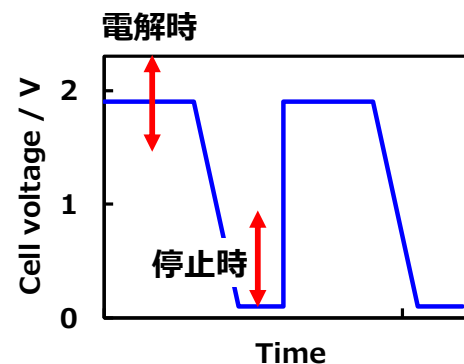
触媒粒子の溶解・析出挙動の解明

## 電位サイクルによる加速劣化

## 起動停止時のアノード電位挙動



## 電位サイクル条件の影響

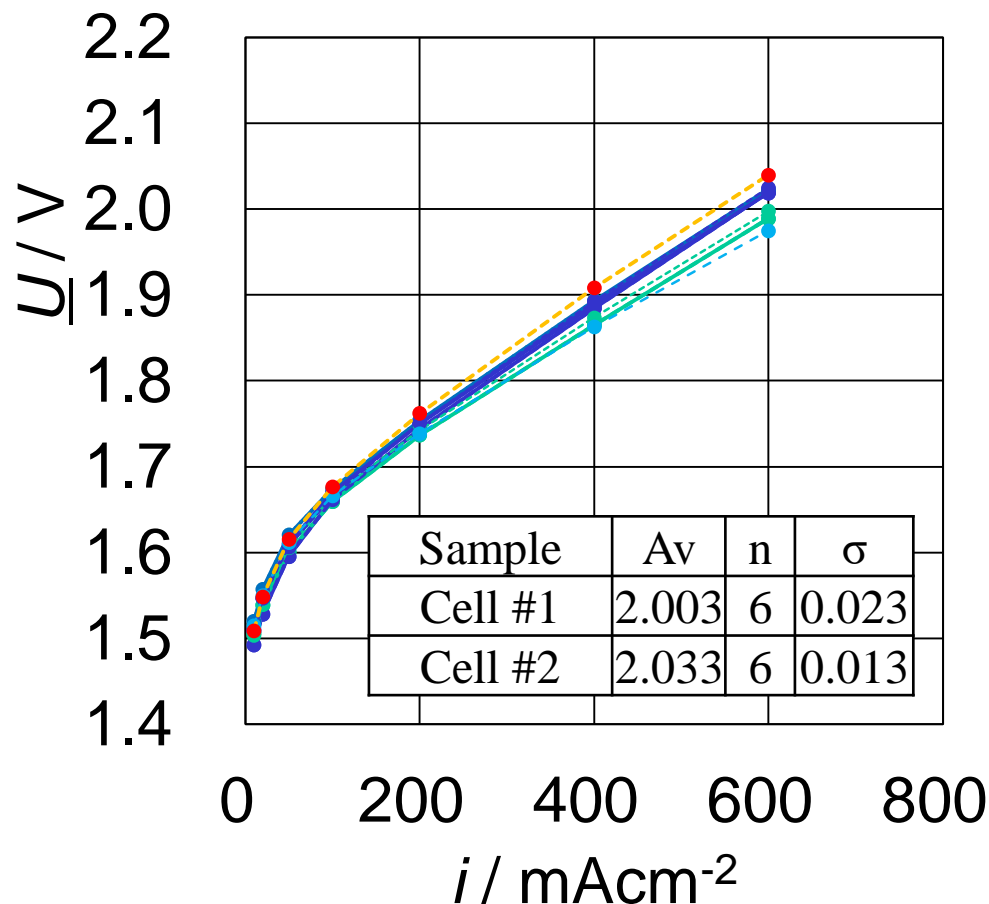
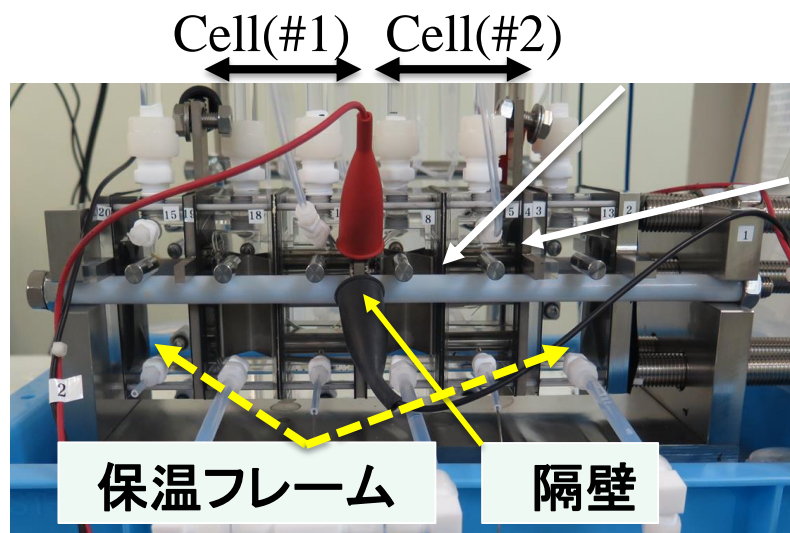


電解時電密（電圧）／停止時電圧の影響を検討



## 評価設備を構築し、直流電源を用いた暫定的な標準セルの初期性能評価、再現性の検証実施

電解面積 : 4.8cmX5.8cm  
 陽極 : DN851 (NiCO)  
 陰極 : NRG-R  
 隔膜 : Zirfon  
 セル内液温度 : 60°C  
 電解液 : 7N KOH  
 流量 : 25ml min<sup>-1</sup>



直流および変動電源を用いた停止起動操作の影響確認中

キャンパス内  
ラボ実験

徒歩 10分

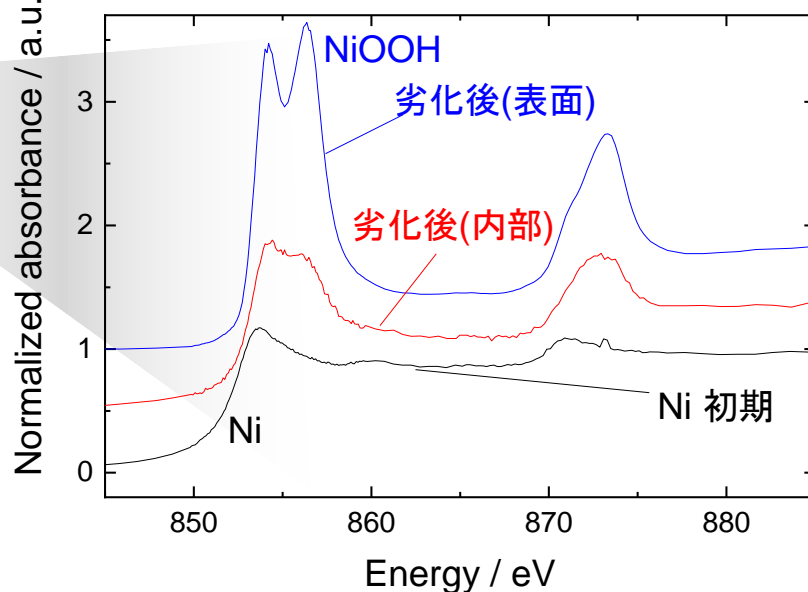
放射光実験

X線

測定チャンバー

電解触媒の劣化機構を放射光  
X線で解析する手法の確立

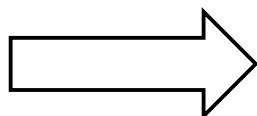
劣化触媒



初期



劣化後



NiOOH  
~数百 nm



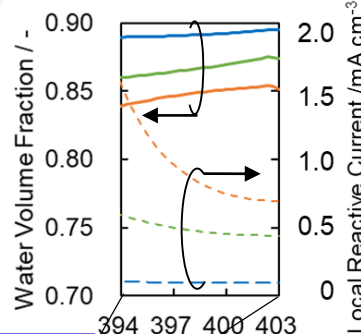
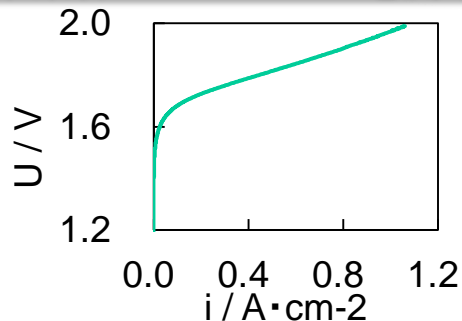
Ni金属

アルカリ水電解の劣化状態を  
深さ分解で検出する手法を確立

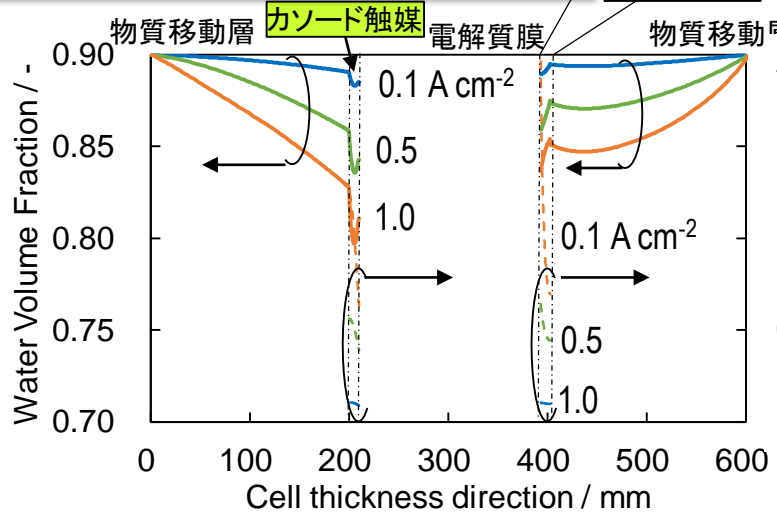
## 柔軟性の高い汎用マルチフィジックスシミュレーションソフトウェア COMSOL Multiphysicsを採用

- ・気泡観察結果や触媒劣化測定結果が電流電圧特性などに与える影響の直接比較など、モデルパラメータの決定ならびにパラメータスタディが可能な要素コード開発完了

### 基準条件のSPEWEの電流電圧特性



### 局所液水飽和度と局所反応電流密度分布



### 流動:

- ・気相と液相の質量保存式

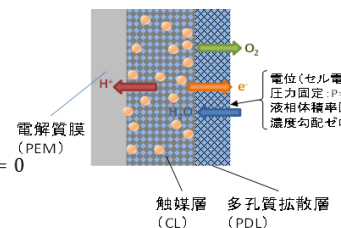
$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon^{\text{eff}} \alpha_g \rho_g) + \nabla \cdot (\epsilon^{\text{eff}} \alpha_g \rho_g \mathbf{u}_g) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\epsilon^{\text{eff}} (1 - \alpha_g) \rho_l] + \nabla \cdot [\epsilon^{\text{eff}} (1 - \alpha_g) \rho_l \mathbf{u}_l] = 0$$

- ・各相の流速と圧損

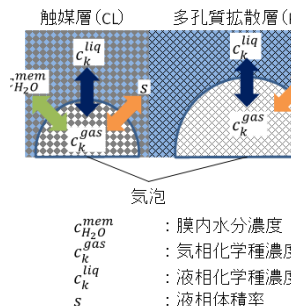
$$\mathbf{u}_g = -\lambda_g \frac{K^{\text{eff}}}{\mu_g} (\nabla p_g - \rho_g \mathbf{g}) = -\lambda_g \frac{K^{\text{eff}}}{\mu_g} (\nabla p_l + \nabla p_c - \rho_g \mathbf{g})$$

$$\mathbf{u}_l = -\lambda_l \frac{K^{\text{eff}}}{\mu_l} (\nabla p_l - \rho_l \mathbf{g})$$



### 移流拡散:

- ・各相内の連続の式
- ・各相のガス輸送フラックス (ファラデー式、蒸発・凝縮)
- ・気液溶解速度



### 電気化学反応:

- ・Butler-Vomer式ベースのモデル

$$i = i_0 (1 - \alpha) \left[ \exp \left( \frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \exp \left( \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right) \right]$$

### イオン輸送:

- ・プロトン輸送と抵抗過電圧

$$\sigma_{H^+} = (0.0013 \lambda^3 + 0.0298 \lambda^2 + 0.2658 \lambda) \exp \left[ EA \left( \frac{1}{353} - \frac{1}{T^m} \right) \right]$$

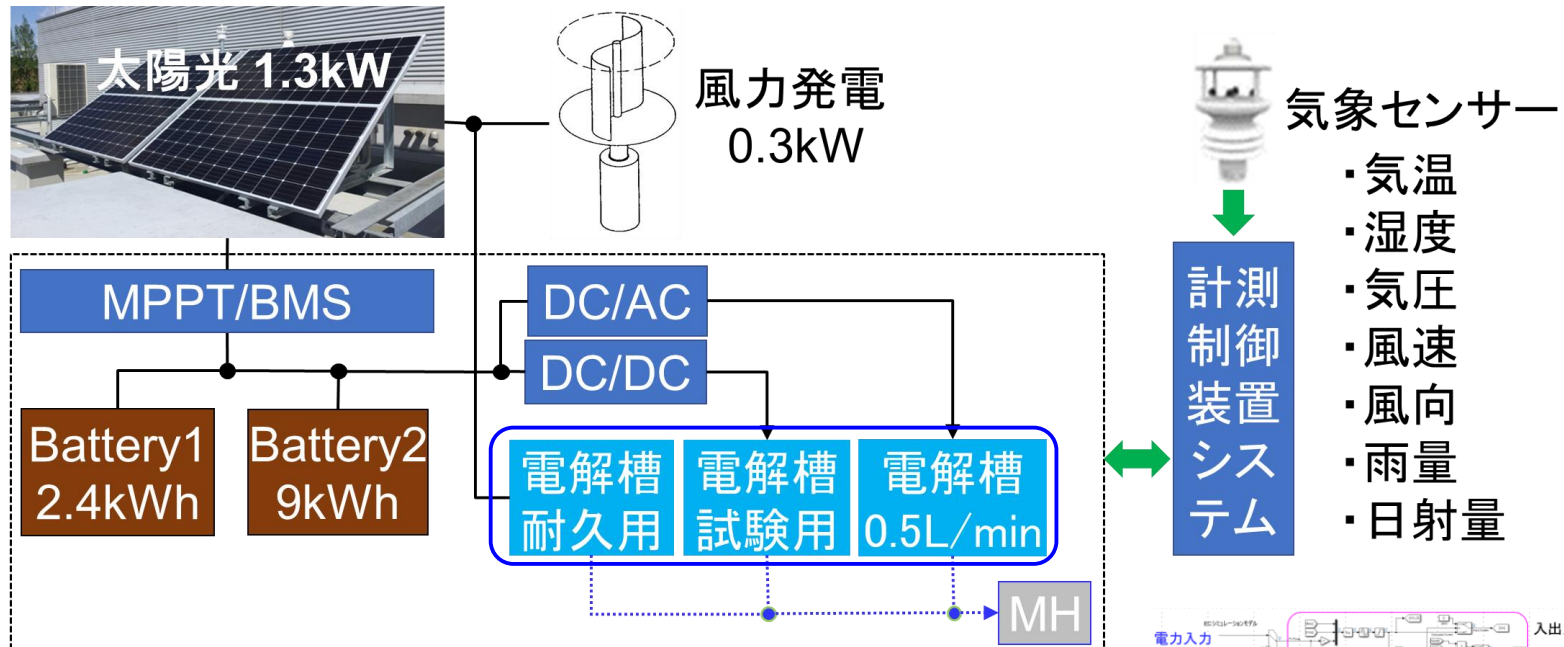
$$EA = 2460 \exp(-0.6 \lambda) + 1183$$

## 20 P2G水素製造システムモデル開発

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会(2019.7.18)

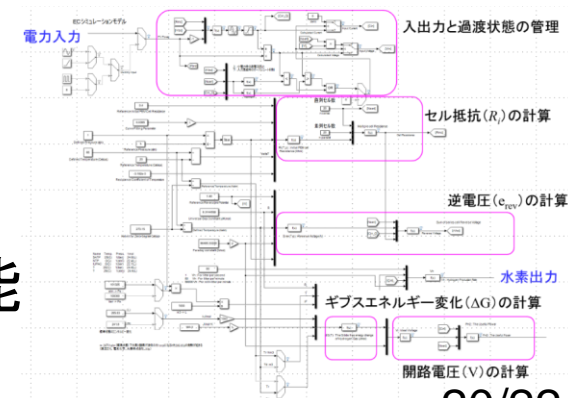
再エネ出力変動に対応する水素製造システムのシミュレーションモデルを開発し、電解装置・システム全体の設計指針を確立する。

### 水素製造システムの開発



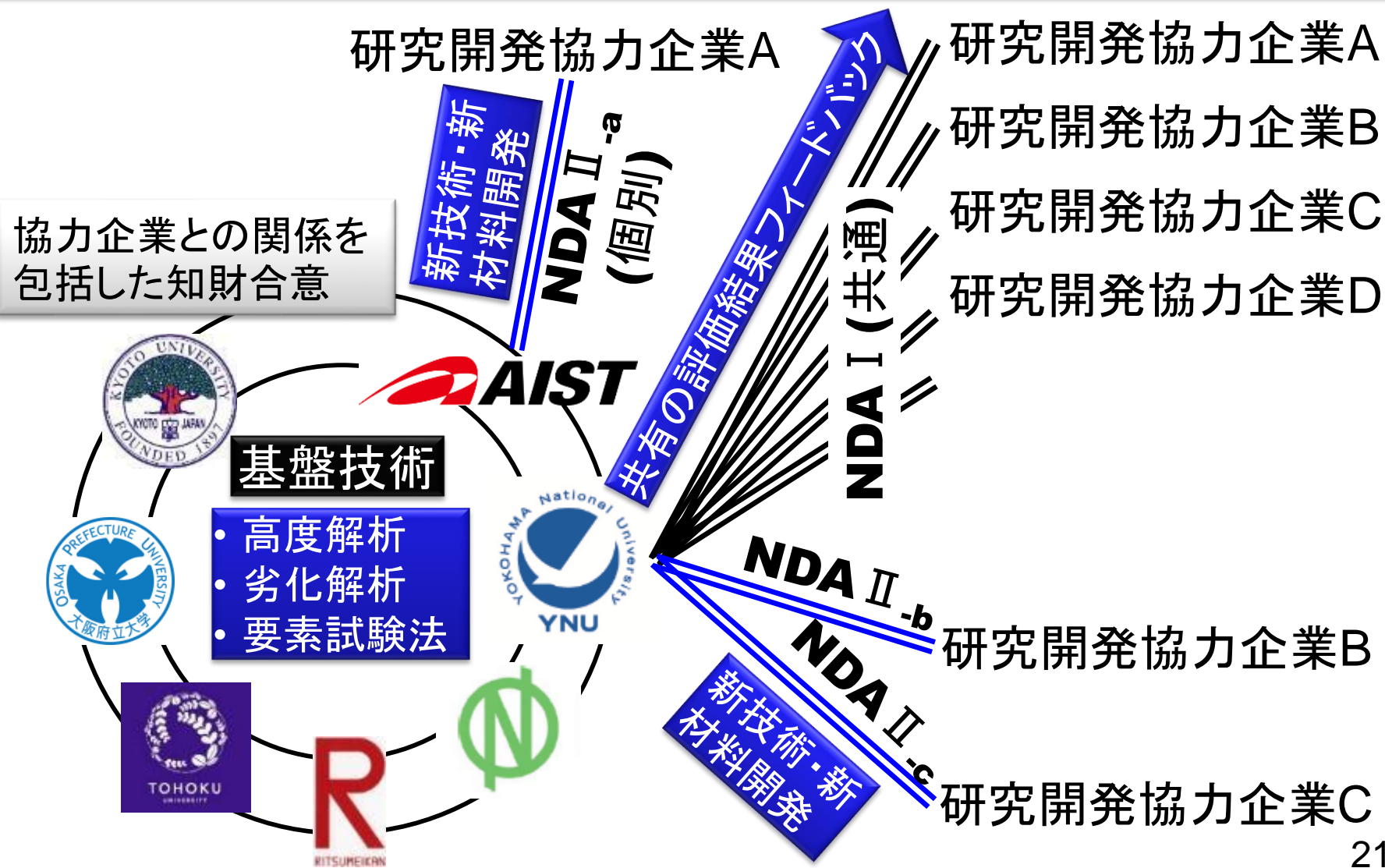
### 水電解槽シミュレーションモデルの構築

実機から取得した実データに基づいたモデルとシナリオをベースとして制御方法、各装置の性能最適化を実施し、性能要求事項を明確化する。





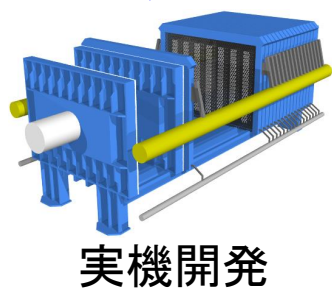
経産省「委託研究開発における知的財産マネジメントに関する運用ガイド」および「NEDOプロジェクトにおける知財マネジメント基本方針」の主旨に立脚



変動する再生可能エネルギーに対する電解槽劣化メカニズムの解明し、材料・セルに関する設計指針原案を策定することを目的とし、その初年度として、ベンチマークとなる基準電解槽材料を選定し、現象把握および要素評価法の原案を策定した。

協力企業

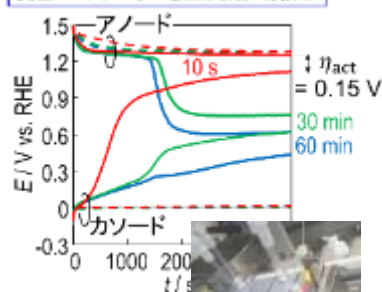
- ・材料開発
- ・システム開発



提案プロジェクト

現象把握

実験: バイポーラー板上, 破線: 端板上

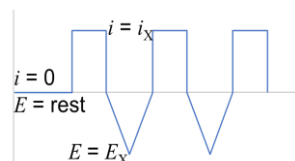


ラボバイポーラー  
電解槽での解析

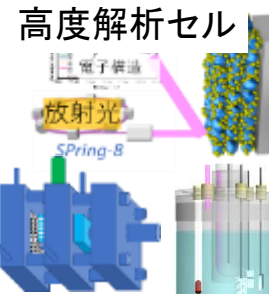
評価結果(個別)

要素のモデル評価

- ・劣化解析
- ・性能発現機構解析
- ・共通評価法・試験法



単セル  
起動停止プロ  
ットでの耐久



要素試験セル

電解槽設計指針

モデル評価再構築

マルチスケール  
電解槽モデル

Power to Gas  
コンセプト

再エネ需給モデル