

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会

発表No.H1-3

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／非貴金属触媒を利用した固体高分子型水電解の変動電源に対する劣化解析と安全性向上の研究開発

藤井 克司

国立研究開発法人 理化学研究所

東ソー株式会社

ブラザー工業株式会社

2019年7月18日

連絡先

国立研究開発法人 理化学研究所

E-mail: Katsushi.fujii@riken.jp

TEL: 048-462-1111 ex.4418

事業概要

1. 期間

開始 : 2018年6月(平成30年6月)

終了(予定): 2023年3月(令和4年3月)

2. 最終目標

非貴金属触媒を利用した固体高分子電解質型水電解電気化学セル(PEEC)について、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・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し、プラント引渡し価格30円/Nm³に資する電解性能、耐久特性、水素製造システムの 開発に向けた指針原案の策定や性能等評価方法を確立する。

3. 成果・進捗概要

非貴金属水酸化触媒についてはPEECの運転条件下で定常状態ではあるが、8000時間安定に動作する条件を見出した。

これを組み込む水電解セルについては、評価用水電解セルの設計をほぼ終了した。また、長時間運転による水質劣化がPEECの特性悪化に影響していることを見出した。

作製したPEECの実運用評価を行うシステムに関しては、2 kWエネルギー供給システムの構成に基づき、それと同様の構成を持つ小型エネルギーシステムの概要を策定した。

1. 本検討の概要と全体目標

背景、目的、開発目標、開発項目

2. 具体的な目標

実施内容

3. 結果

研究成果

4. まとめ

今後の技術課題、まとめ

・背景：固体高分子型水電解セル選択の理由

固体高分子型水電解セルの利点

(1) 安全な水分解技術

固体高分子膜を用いることで、“安全な中性の水”を電解質として利用することが可能。

(2) 電力変動対応

“電力変動に対するレスポンスが早い”ことから、太陽電池（ミリ秒オーダーで出力が変動することがある）との相性が良い。

(3) 開発アプローチ

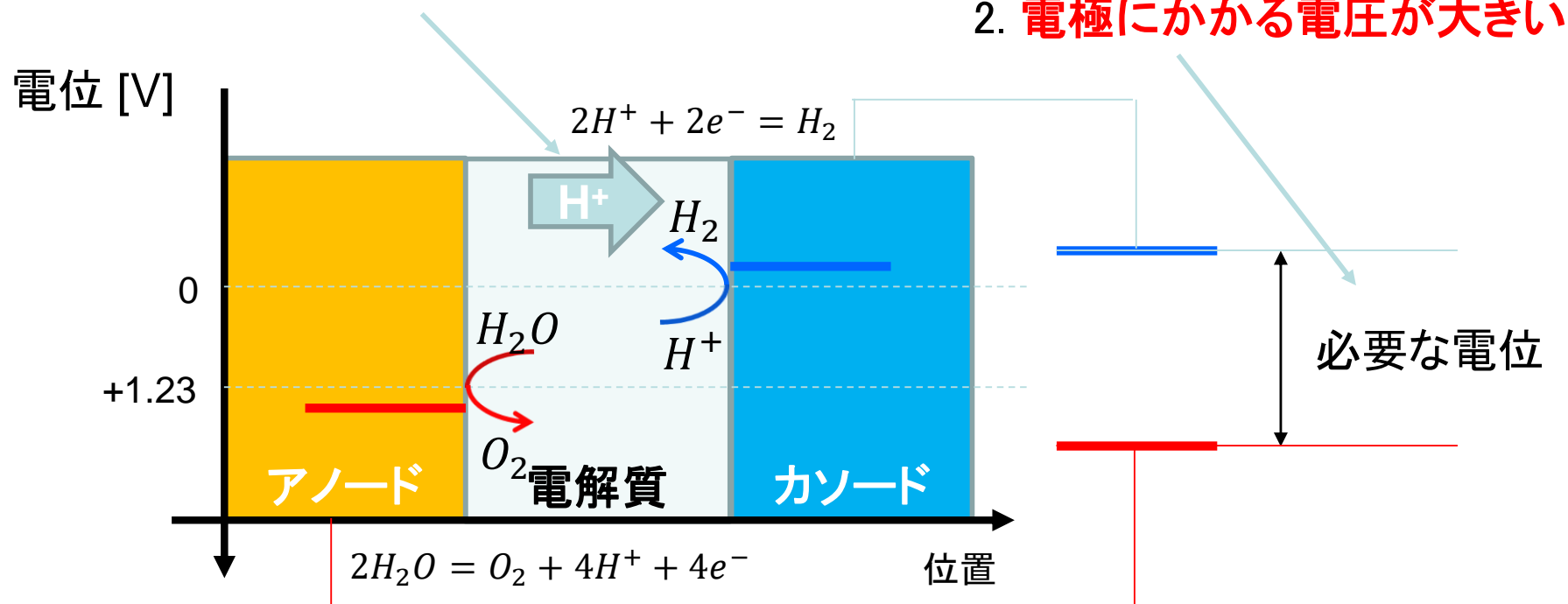
“燃料電池と類似性が多く”、両者の比較により性能発現や劣化機構の推察が行いやすく、技術の転用も可能と考えられる。

固体高分子型水電解セルの問題点

「水」を原料とするため、電極周辺の反応領域が酸性となることから、貴金属系の材料しか利用できない。

・背景：固体高分子型水電解セルの問題点

3. 固体高分子型水電解セルの場合、原料が水なので、**電極周辺は酸性**に変化

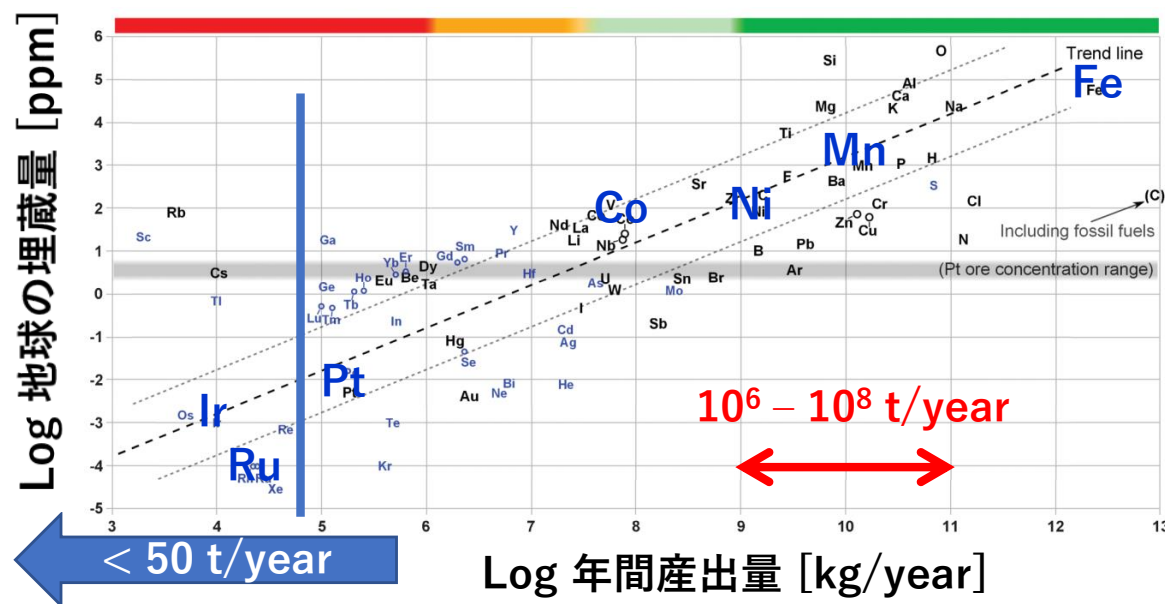


1. 電力印加により反応を起こすため、**触媒反応場(MEA)や電極接触等の構造不均一性が局所的な劣化に影響**

・ 開発目標：貴金属触媒から非貴金属触媒へ

現在、**貴金属触媒**（水素生成側：Pt、酸素生成側：IrOx）が使われているが、水分解が多量に行われる水素社会の到来とともに**資源が不足**[1]

→ **貴金属触媒から非貴金属触媒への転換が必須**



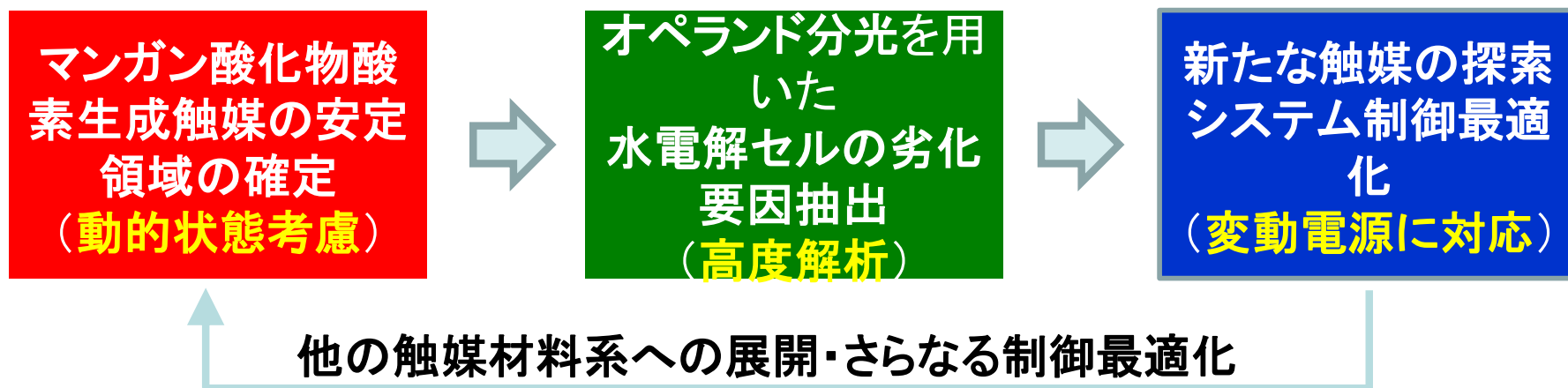
安全な水分解の方法である「固体高分子型水電解セル」の水電解触媒の非貴金属化を目指す

[1] P. C. K. Vesborg, T. F. Jaramillo, RCS Adv. 2 (2012) 7933.

・開発目標

理研で開発されたマンガン酸化物触媒を酸素生成（OER）触媒として用いた、固体高分子膜（PEM）を使った非貴金属触媒固体高分子型水電解（PEEC）セルを設計し、変動電源下における性能発現・劣化機構解析を行う。

オペランド分光により明らかとなる「動的・安定電位-pH」データを他の非貴金属材料系への一般化を行う。これを基に新たな材料・セル・システムの評価法ならびに設計指針を確立する。



・開発項目

1-1. 触媒・担持材料の安定電位-pH領域の特定

1-2. マンガン系触媒の試作

2-1. MEA劣化機構の直接的証拠の確認

2-2. MEA劣化機構の確認に基づいた水電解セル構造解析

3-1. 電力変動環境下の水電解セルの劣化データ取得

3-2. 電力変動下の水電解セルの劣化機構の総合解析

- **2018年度：材料系の目標**

- **1-1. 触媒・担持材料の安定電位-pH領域の特定**

- a)複数台電気化学評価システムの導入とその試験動作確認
- b)紫外可視吸収分光装置の導入と溶液中のマンガンイオン検出確認
- c)電気化学顕微ラマン分光・走査型電気化学顕微鏡システム構築の着手
- d)人員の雇用と訓練

- **1-2. マンガン系触媒の試作**

- a)酸性領域で安定に存在すると推定される、理論酸化還元電位よりも“貴”な電位を有する（平衡論的に溶解し難い）マンガン酸化物系の提案

- 2018年度：デバイス系の目標

- 2-1. MEA劣化機構の直接的証拠の確認

- a) MEAの評価を行うための温度分布検出装置開発と温度分布測定専用の水電解セルの自作

- 2-2. MEA劣化機構の確認に基づいた水電解セル構造解析

- a) シミュレーションによる水や気体の流れの推定とセル特性への影響の評価

- 2018年度：システム系の目標

- 3-1. 電力変動環境下の水電解セルの劣化データ取得

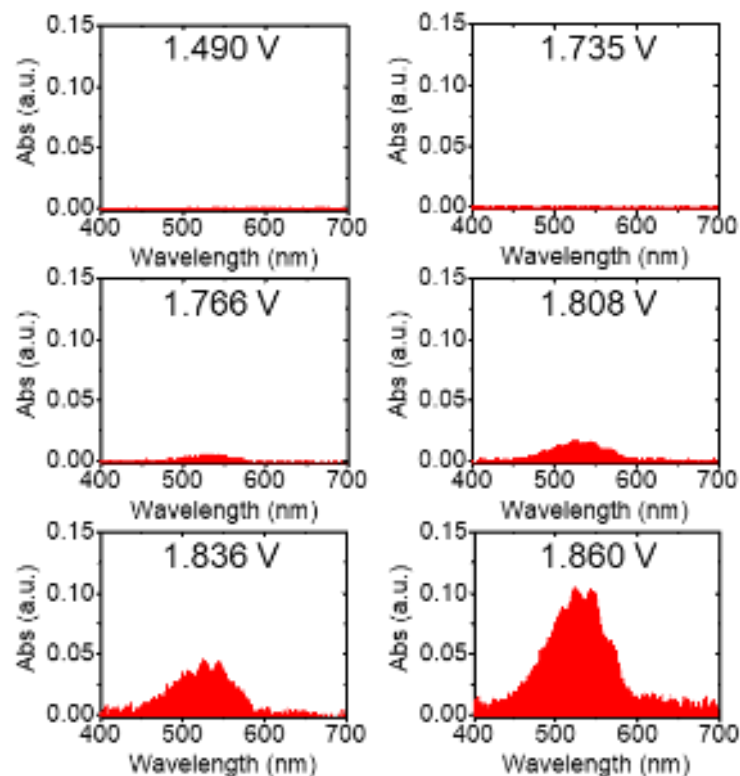
- a) 太陽光量を中心とした気象条件変化データ収集を行う装置の作製
- b) 気象測定結果に基づく太陽光発電デモンストレーションが可能な装置の作製

- 3-2. 電力変動下の水電解セルの劣化機構の総合解析

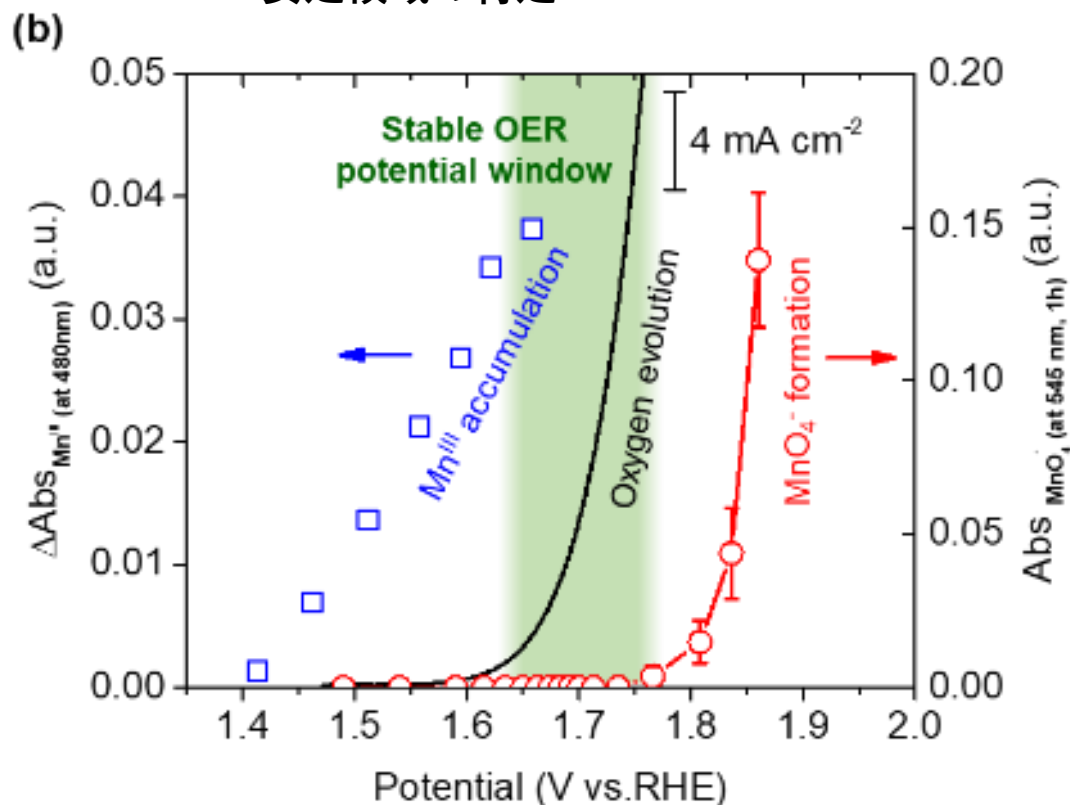
- a) 変動電源に対する水電解セルの応答評価による問題を及ぼす可能性のある電源変動の推定と要因抽出

オペランド分光による安定電位領域の特定

■ 吸収スペクトル



■ 安定領域の特定

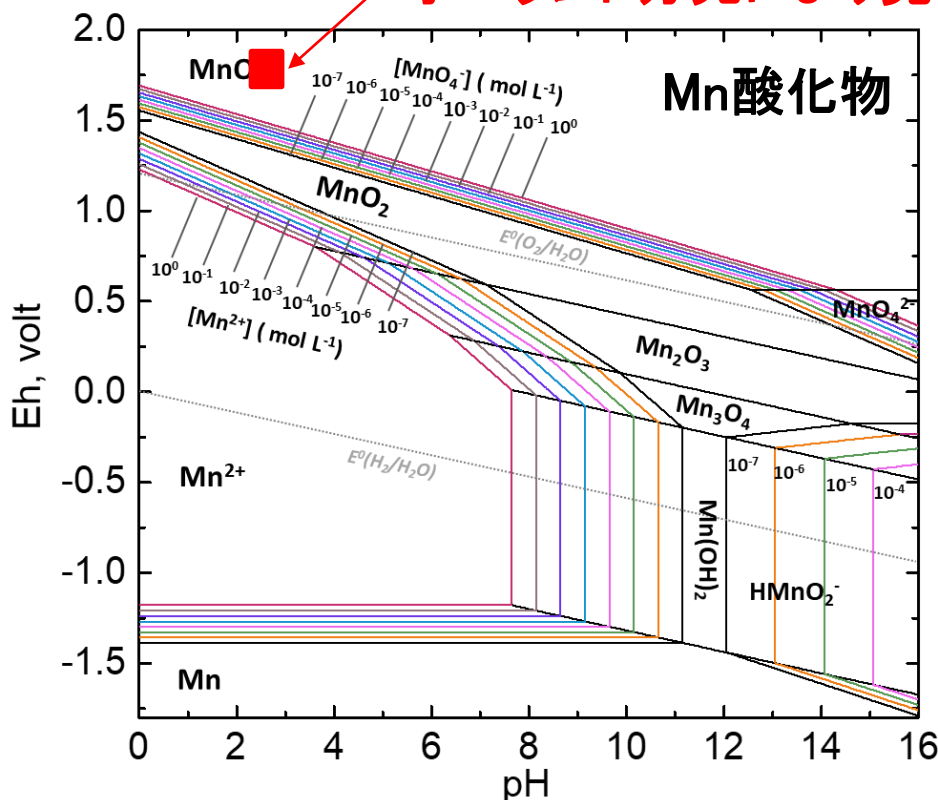


Mnイオンの溶出をリアルタイムで追跡することで、1.6Vから1.75 Vにかけて安定電位領域が存在することを見出した。

計算科学による安定電位-pH領域の算出

地質学分野で用いられているCHNOSZ packageを用い、Pourbaix diagramを構築。**実験値と理論値の間に“220 mV”の違い**があることを見出した。この電位差により、2桁以上の電流値の増大が期待される。

オペランド分光により見出した安定領域の上限



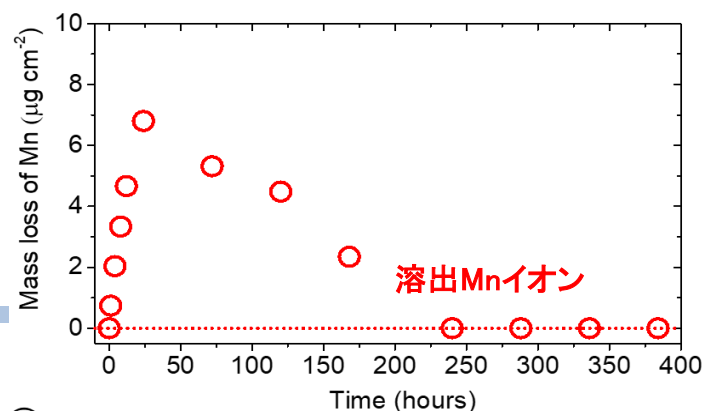
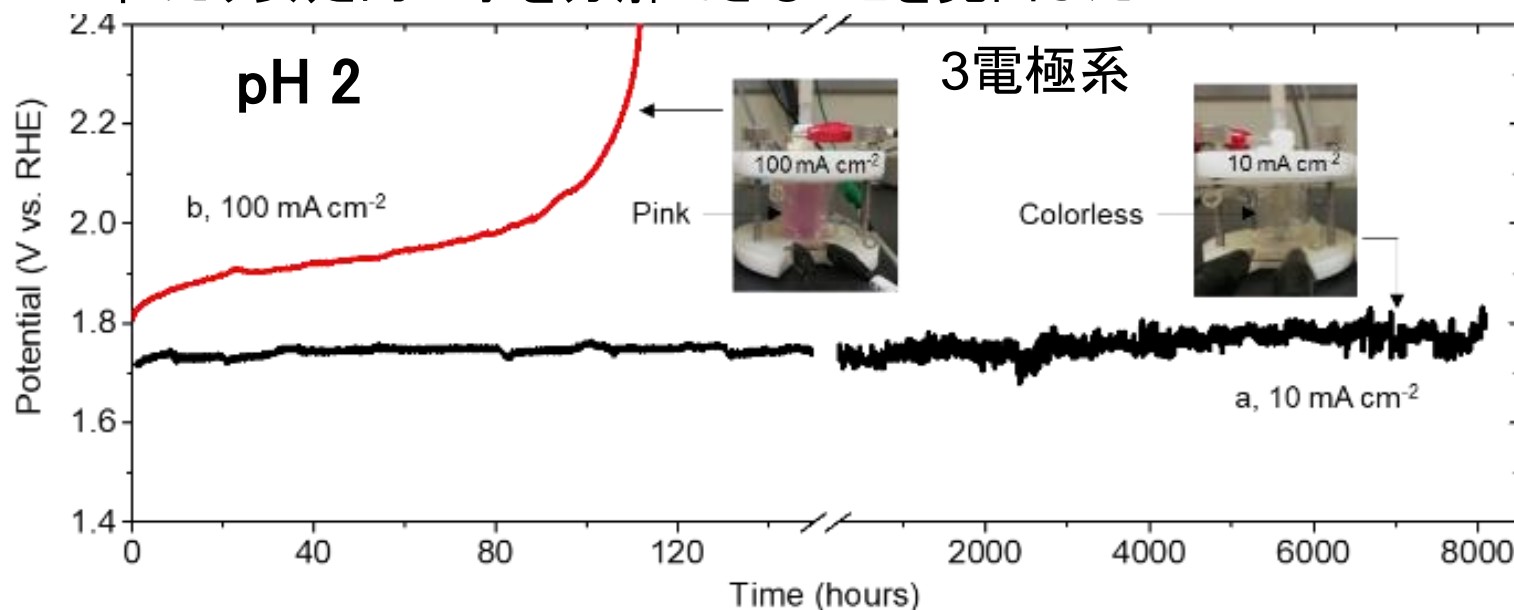
多元素への展開が可能

➡ PEM触媒データベースの構築へ

25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693
43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42
75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08

MnOx水電解酸素生成触媒：安定性の確認

安定領域に電位を制御することで、 MnO_2 を用いても、**8000時間(11カ月)以上**にわたり安定的に水を分解できることを見出した



元素分析による溶出Mnイオンの検出
→ **250時間以降には、溶出は検出されなかった**

さらに安定なマンガン酸化物触媒の提案

- 実験装置の準備 (18年7-11月)
 - ・電析装置一式 (アクリル電解槽、温度調節器、整流器等)
 - ・ホットスターラー／湯浴／電極類 (作用極／対極：Pt板)
 - ・ガラス器具類／試薬一式
- Mn系サンプル合成 (18年12月-19年3月；継続検討中)
 - ・電解液(酸性)・・・ Mn^{2+} 0.36M/L、 H_2SO_4 0 ~ 2M/L

⇒電析(EMD；Electrolytic Manganese Dioxide の合成)
- 物性／基礎特性評価(19年2-4月)
 - ・基本物性：BET比表面積、XRD(構造、結晶性、歪)、構造水、価数)
 - ・電気化学ポテンシャル：pH-平衡電位(JIS法)

特性評価用、及び、温度分布測定専用の水電解セル

理研オリジナル水電解セルを改良

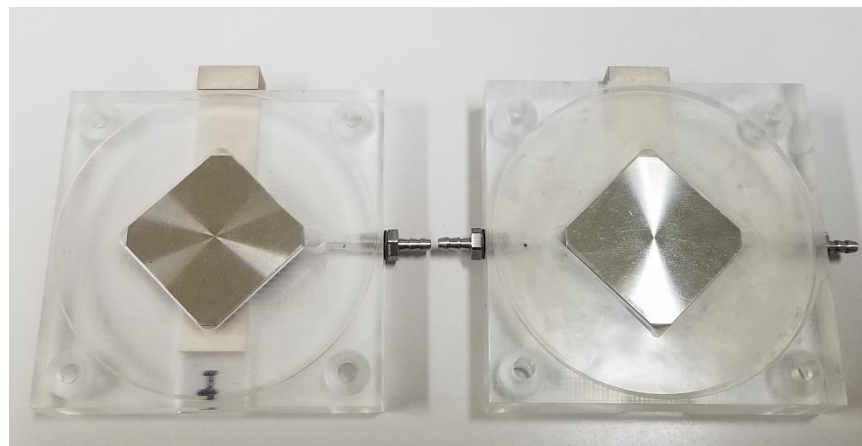
特性評価用：2019.02：一次試作完成、2019.07：二次試作品完成

温度分布測定用：2019.07に二次試作品の改良版として作製

温度変化観測用に集電用金属電極を改良利用



セル外観



セル内部構造

水電解セル温度分布測定試験

市販のIRカメラにより、市販水電解セルを用いて、
かなり微細な温度変化の確認も可能であることを確認



水電解セル

MEAのおおよその位置



電流導通前(0 min)
真ん中の温度が高い
所は熱電対がある



電流導通後(8 min)
温度分布が変化して
いる



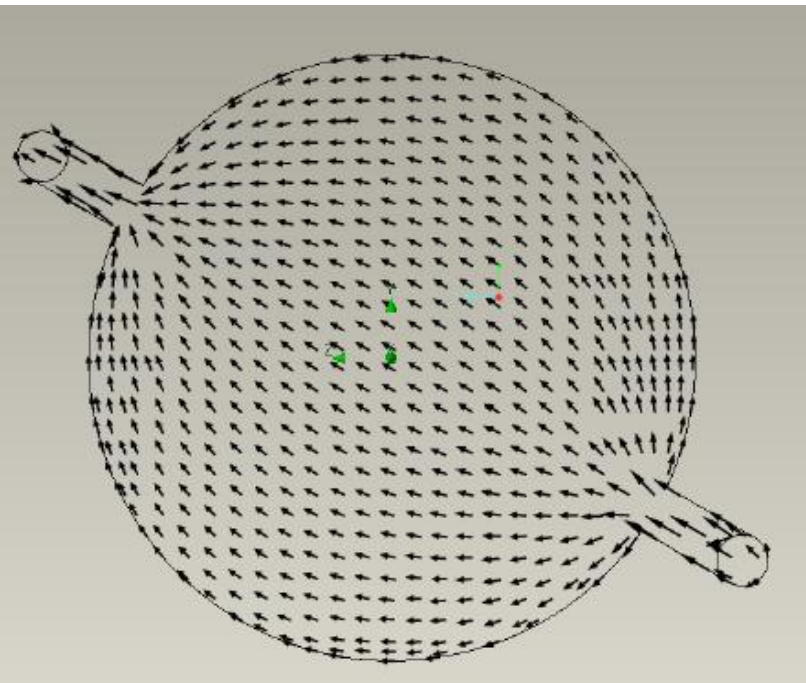
電流導通(10 min)
ほぼ定常:発熱部分
に分布が存在する

水電解セル流路検討

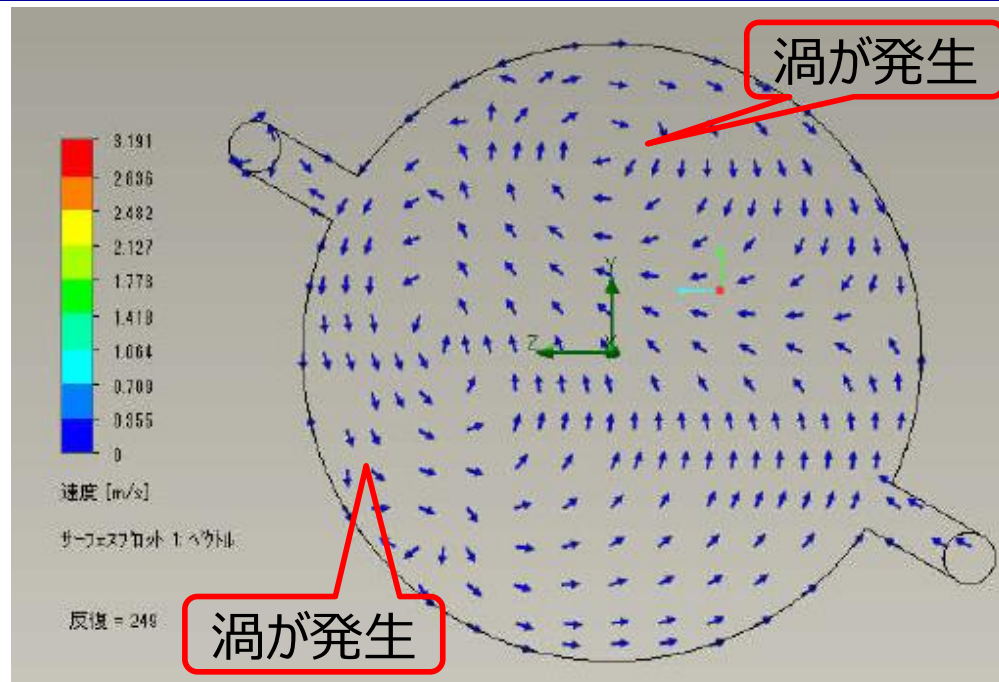
入口出口間は円形であるほうが流れがスムーズであることを確認

目的： 加圧有で水素製造を実施した場合における流速の計算

結論： 加圧を実施した場合、セル内で渦が発生する可能性有



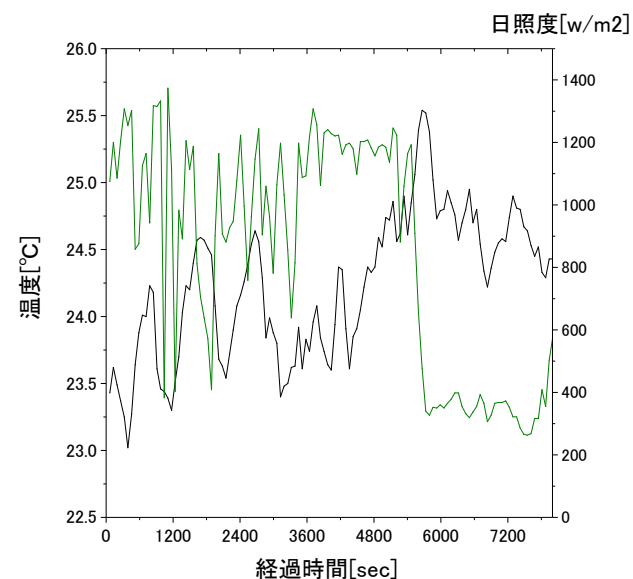
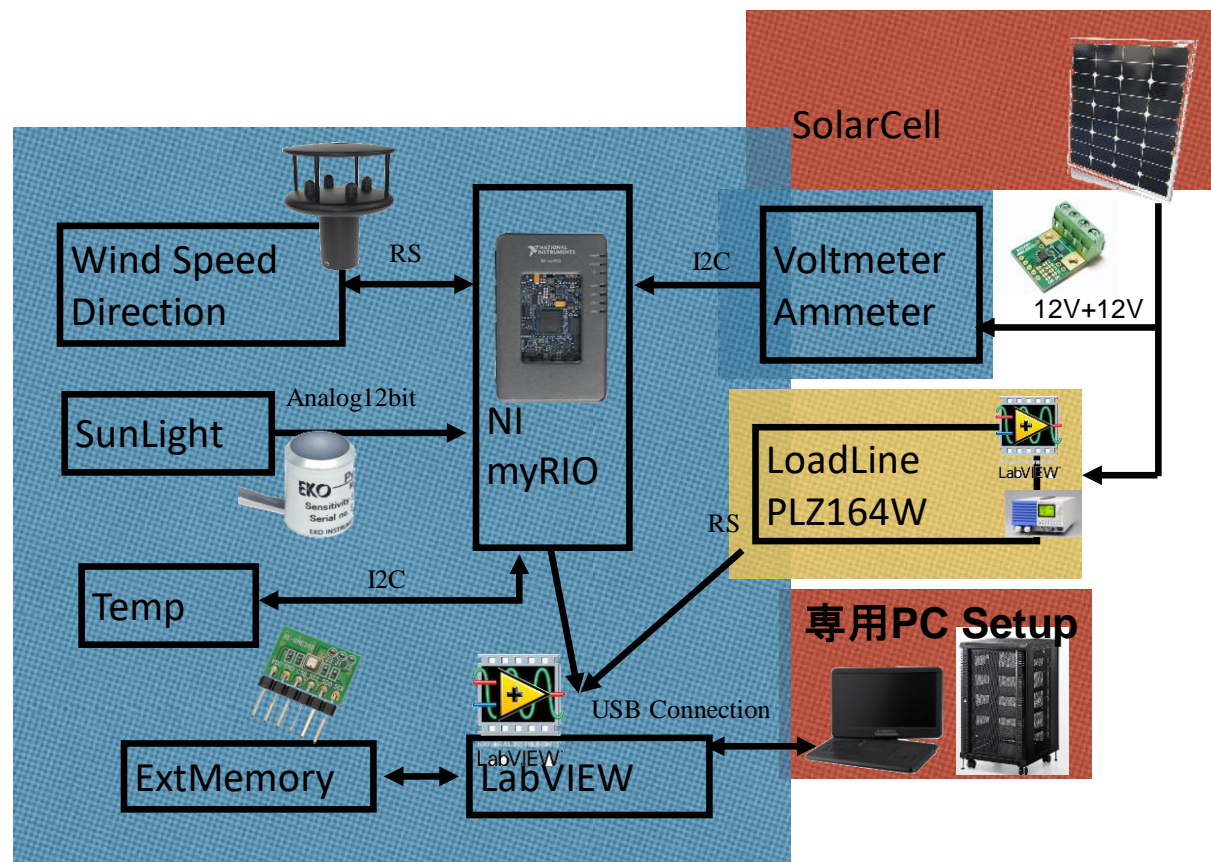
流入条件：10L/min
流出条件：静圧



流入条件：10L/min
流出条件：0.9MPa

気象条件変化と太陽電池データ収集装置

気象データの取得が可能となった



水電解セルの電源変動による問題点の推定と要因抽出

市販セルを用い変動電源の印加に基づく劣化機構の推定

ステップ関数的な動作では、水電解セルの安定動作電圧範囲を逸脱する大きな電圧（無負荷→印加時）や負の電圧（印加→無負荷時）を確認

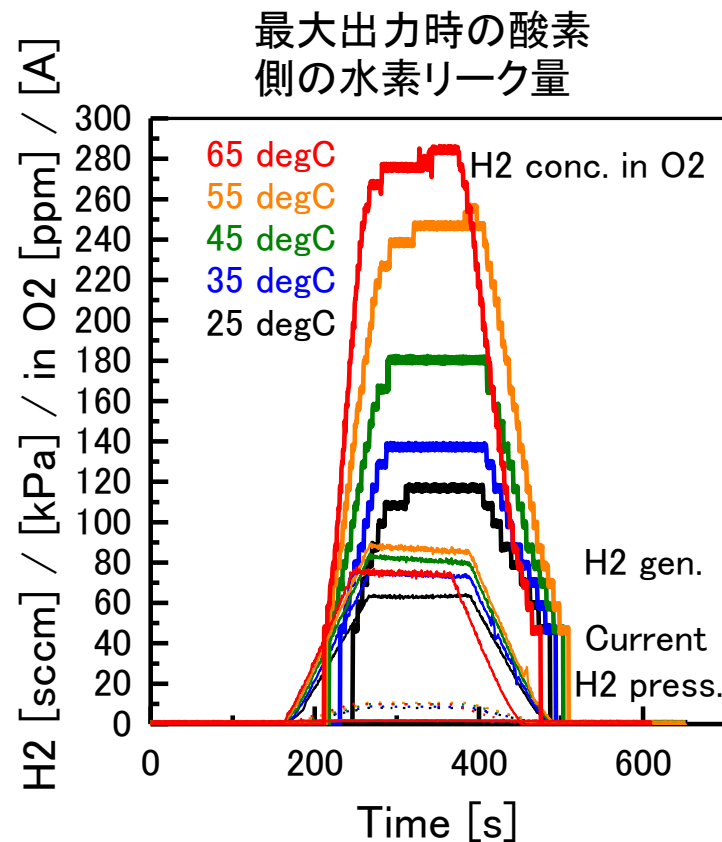
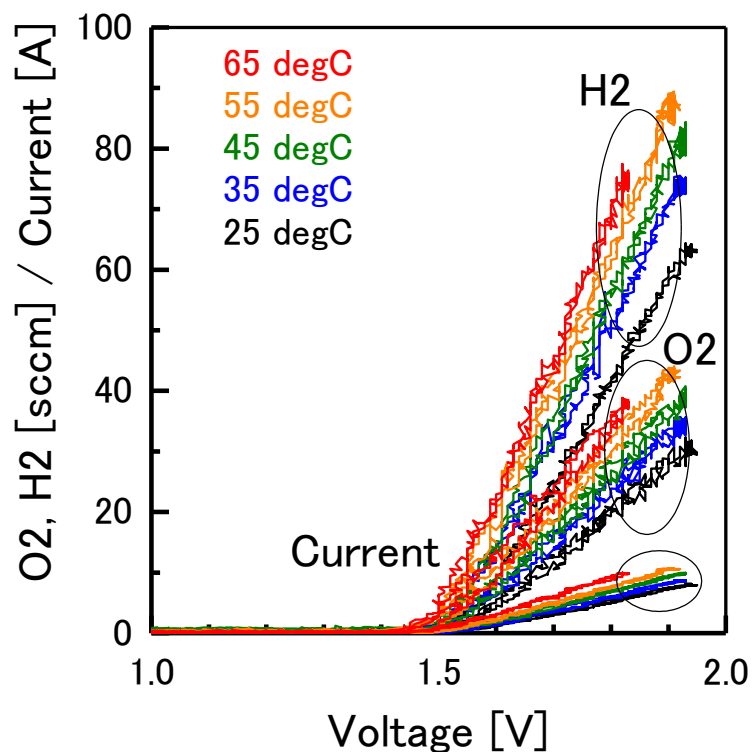
動作温度が高くなるほど酸素生成電極側への水素リーク量が増加

電流－電圧特性の悪化（電圧に対する電流の減少）は水の純度低下が原因であることが明確化



水電解セルの電源変動による問題点の推定と要因抽出

動作温度と酸素生成電極側への水素リーク量



水電解セルの電源変動による問題点の推定と要因抽出

ICP-MSによる水分析結果

純水(Reference)

Element	Concentration [mg/L]
Ti	< 0.001
Cr	< 0.001
Fe	< 0.01
Ni	< 0.001
Mo	< 0.001
Ru	< 0.001
Ir	< 0.001
Pt	< 0.001

電流－電圧特性悪化後

Element	Concentration [mg/L]
Ti	< 0.001
Cr	0.003
Fe	< 0.01
Ni	0.075
Mo	< 0.001
Ru	0.004
Ir	0.004
Pt	< 0.001

電流－電圧特性が悪化した後、
Ni, Cr: Stainless Steelの材料
Ir, Ru: 水酸化触媒材料
の増加が認められる。

今後の技術課題

- 非貴金属酸化物触媒の水電解電気化学セルへの実装方法

まとめ

- 非貴金属酸化物触媒の代表である MnOx の水電解電気化学セル実装に近い定常条件下で8000 hrsの安定動作を確認した
- さらに安定な MnOx 系の触媒は探索中
- 評価用の水電解電気化学セルの設計を終了した
- 評価用セルを改造して温度分布を確認できるセルの設計も終了した（温度分布の確認はIRカメラで可能）
- 気象測定用装置をセットアップした
- ステップ応答において水電解セルの運用範囲を逸脱する過電流、負の電流が観測された
- 水電解セルの動作温度が高くなるにつれ、酸素生成側への水素リーク量が増加した
- 電流－電圧特性が悪化した純水からセルの構成元素が検出された