

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会

発表No.H1-5

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/
高性能・高耐久な固体高分子形および固体アルカリ水電解の材料・セルの設計開発

山口 猛央

東京工業大学、神奈川県立産業技術総合研究所

2019年7月18日

連絡先
東京工業大学
E-mail: yamag@res.titech.ac.jp
TEL: 045-924-5254

事業概要

1. 期間

開始 : 2018年6月

終了(予定): 2021年2月

2. 最終目標 (2020年度まで)

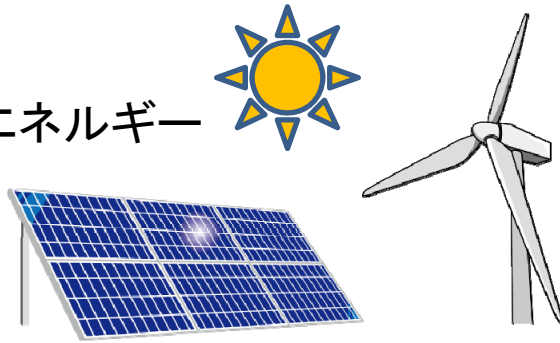
- ・変動電源に適した水電解材料および単セルの設計指針の原案を策定したうえで、変動電源に対して設計・開発した水電解セルについて電解性能への影響が大きい電圧損失要因を特定する。
- ・水電解セルの劣化機構解析を行い、固体高分子形水電解については劣化機構解析手法を確立し、固体アルカリ水電解については劣化機構解析にもとづく改善点の提案を行う。

3. 成果・進捗概要

- ・固体高分子形水電解の電解質膜: 多孔質基材へ芳香族炭化水素ポリマーを充填した細孔フィリング膜を開発し、市販Nafion膜より優れた水素ガス透過阻止性を有することを示した。
- ・固体高分子形水電解用の電極触媒: 担体フリー・Ir系ナノ粒子連結触媒を開発し、市販Ir black触媒より高表面積・高活性であることを示した。
- ・固体アルカリ水電解用の触媒: 電位サイクル後に市販Pt/C触媒より高い活性を示すRu系ペロブスカイト触媒を開発した。
- ・固体高分子水電解セル: Irナノ粒子連結触媒およびパーフルオロスルホン酸充填細孔フィリング膜を用いた水電解セルの電解性能評価を行い、一定程度の性能を得た。また、電解性能評価後の電極触媒構造解析を行った。
- ・固体アルカリ水電解セル: 高耐久アニオン伝導性ポリマーを用いた水電解セルの電解性能評価を行い、 0.6 A/cm^2 で1.71 Vの高性能を得た。また、100時間を超えて高耐久であることを示した。

再生可能エネルギー由来の電力による水素製造

再生可能エネルギー



- ・海外の再生可能エネルギー
急激に価格低下
太陽電池, 風力発電 3 cent/kWh～

大きな負荷変動への追従が今後の課題

液体型

固体膜型

電力

水電解

- ・ 固体高分子形水電解
- ・ 固体アルカリ水電解
- ・ 固体酸化物形水電解

発電

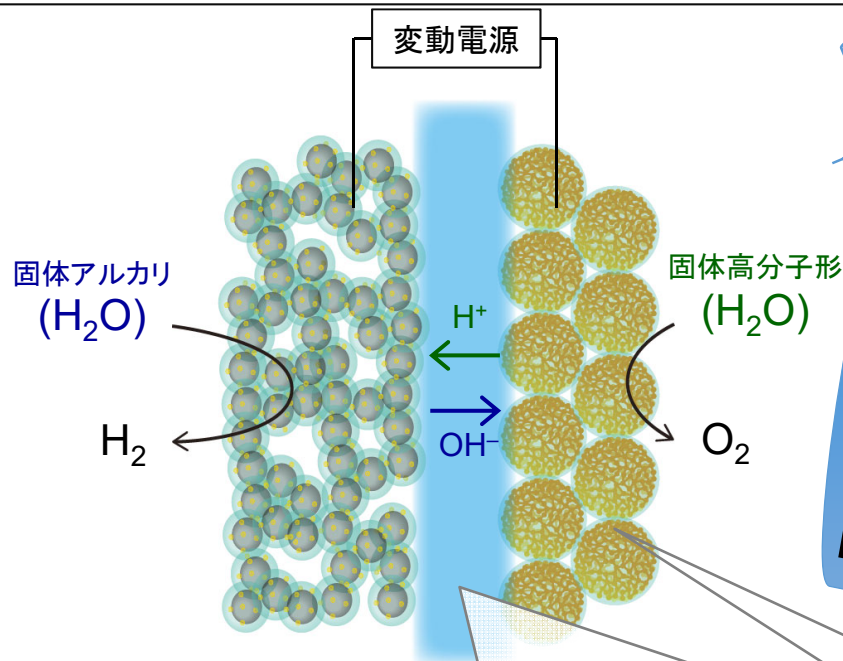
- ・ 燃料電池: 自動車・家庭用
- ・ (将来的な)水素発電 etc.

水素
 H_2

本研究の提案概要

(システム的な解決、材料化学的解決の両面からのアプローチ)

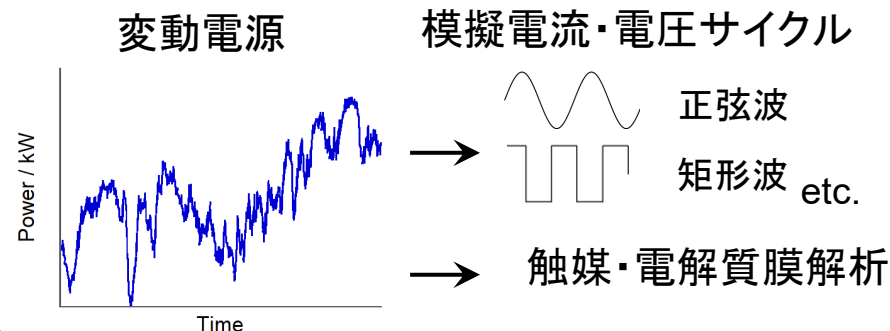
- ・水電解技術の現状の課題を解決し、変動電源に対して高性能・高耐久な材料(電解質膜、触媒)およびセル最適化
- ・変動電源へ追従する高性能単セルの設計指針確立
- ・変動電源に対する劣化機構の解明によるセル高耐久化指針確立



① 固体電解質膜(酸型、アルカリ型)

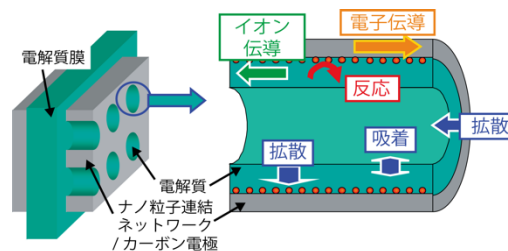
高い耐久性(ラジカル耐性+アルカリ耐性)
低いIR損失(薄膜化)
低い水素クロスオーバー

④ 変動電源に対する耐久性評価・劣化解析



③ 変動電源に対する高性能水電解セル設計

電気化学解析(電圧損失要因解明)
変動電源に対する水電解特性計算モデル



② 触媒(酸型、アルカリ型)

高い担体の耐久性
高い触媒の耐久性
高い触媒活性(大きな触媒表面積、少ない貴金属使用量)

開発スケジュール

開発項目	2018年度	2019年度	2020年度
① 固体電解質膜開発	←		→
② 触媒開発			
②-1 Irナノ粒子連結触媒	←		→
②-2 固体アルカリ用ペロブスカイト系触媒	←		→
③ 水電解セルの変動追従・高性能化			
③-1 固体高分子形水電解セル・電解性能	←		→
③-2 固体アルカリ水電解セル・電解性能		←	→
④ 水電解セルの耐久性評価・劣化機構解析			
④-1 固体高分子形水電解セル・耐久性	←		→
④-2 固体アルカリ水電解セル・耐久性		←	→
⑤ セル性能を反映した固体アルカリ電解質ポリマー・膜の高度化		←	→
⑥ 固体アルカリ用卑金属触媒		←	→



Tokyo Tech

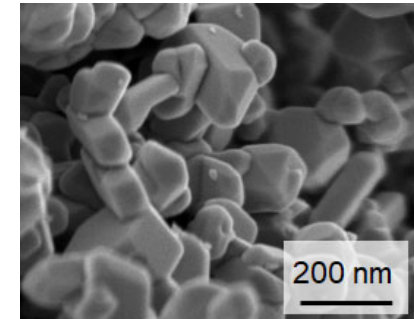
固体高分子形水電解用触媒およびMEAの開発

②-1 固体高分子形および固体アルカリ水電解用触媒の研究開発

酸素発生極触媒(反応過電圧大きい): 高腐食条件

- × カーボン担体が使用できない
- × Ti担体も腐食(溶解) → 触媒被毒: 劣化要因
 - ・ 市販触媒は大粒子・低表面積

→ 従来研究では触媒担持量 $\sim 2 \text{ mg/cm}^2 \Rightarrow$ 高コスト・劣化要因の一つ
担体劣化を抑え、触媒粒子の高表面積化が必要

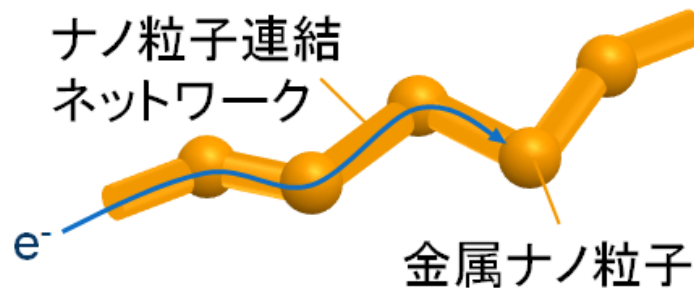


市販 IrO_2 触媒

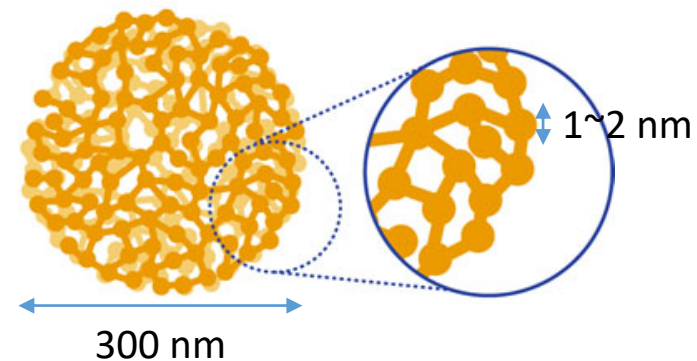
(1) Ir系ナノ粒子連結触媒

コンセプト

ナノ粒子(1~2 nm)連結構造



Irナノ粒子連結触媒



○ 担体フリー

(金属が連結し導電ネットワーク形成)

○ 高表面積・高活性

(数nmの金属粒子構造が維持)

○ 高耐久

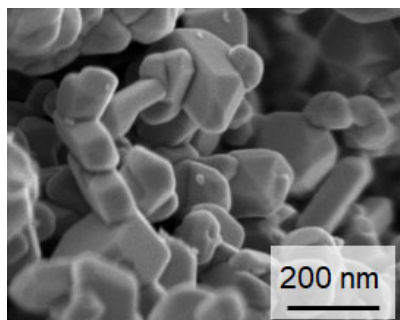
(担体由来の劣化要因を排除)

白金合金触媒で、既の実証

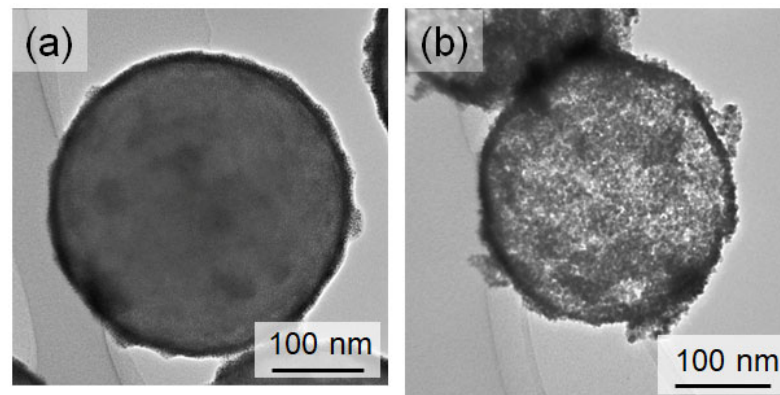
Irに展開

②-1

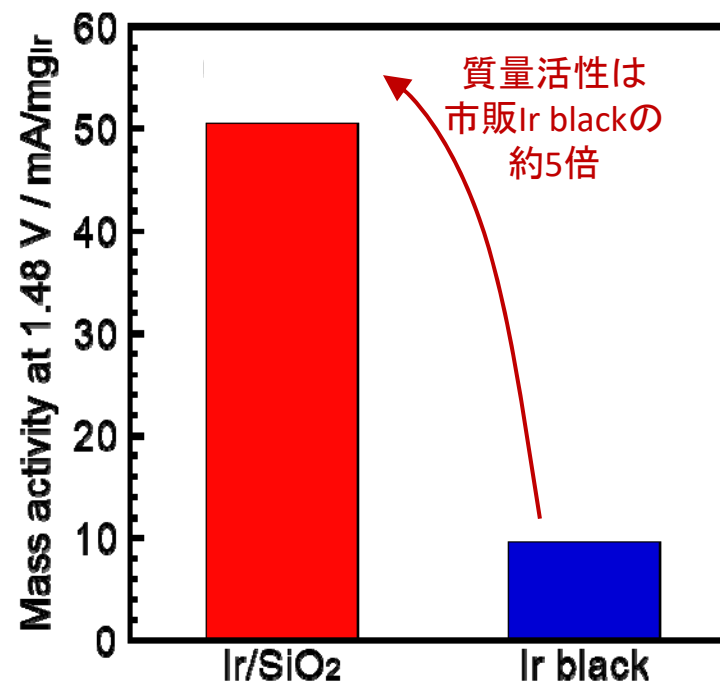
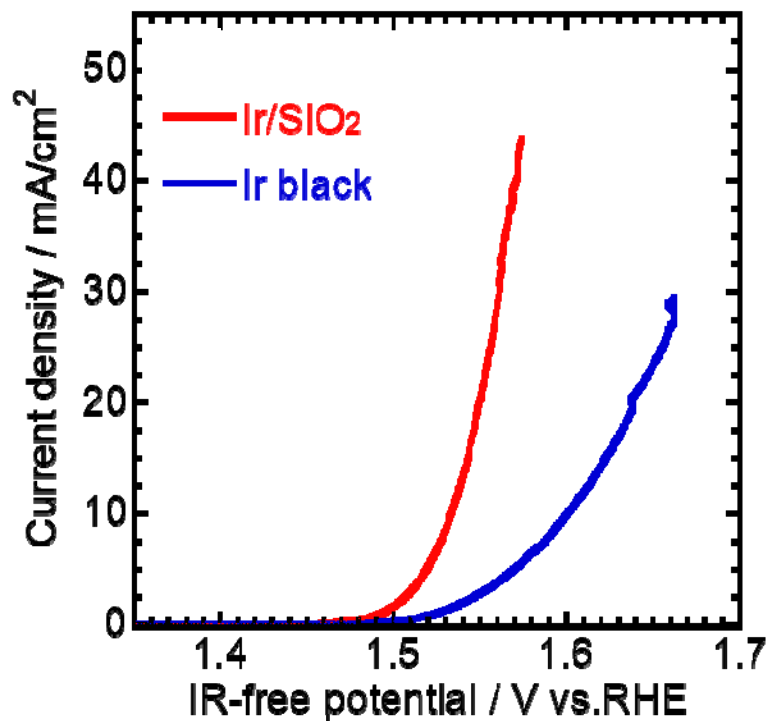
担体フリーIr連結触媒



市販IrO₂触媒
約20nm



Ir 連結中空カプセル触媒
結晶子径 ~ 1.5 nm

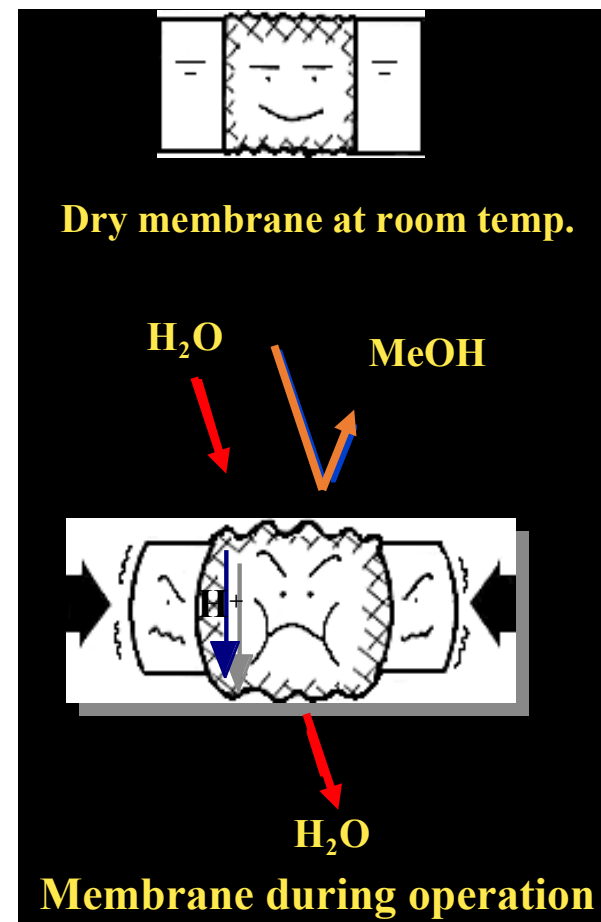
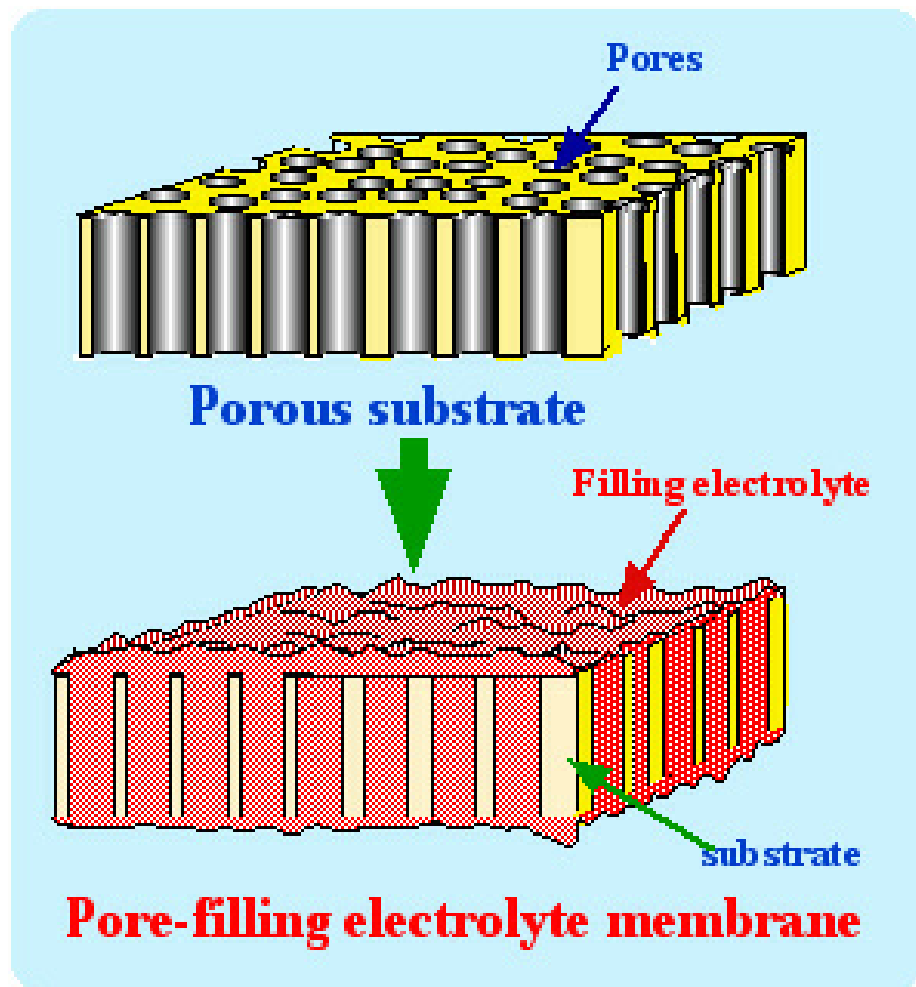


質量活性は
市販Ir blackの
約5倍

In preparation

①

細孔フィリング膜のコンセプト



細孔フィリング膜のコンセプト

T. Yamaguchi *et al.*, *Macromolecules*, 24, 5522-5527 (1991)

基材:

膜の膨潤抑制

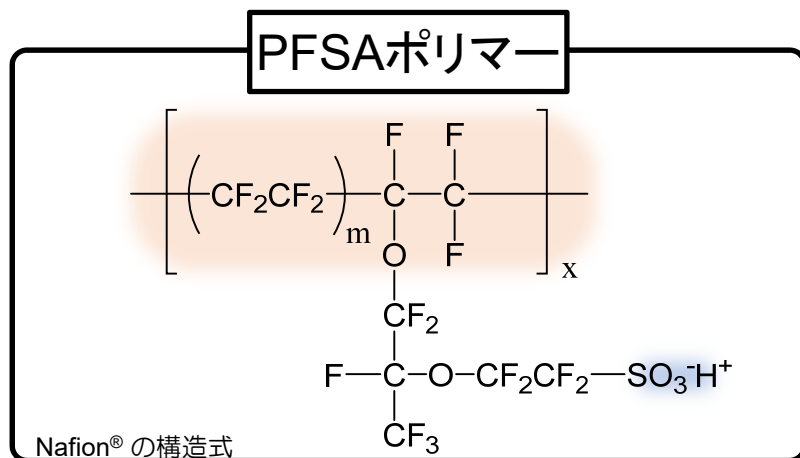
充填ポリマー:

燃料クロスオーバーの抑制

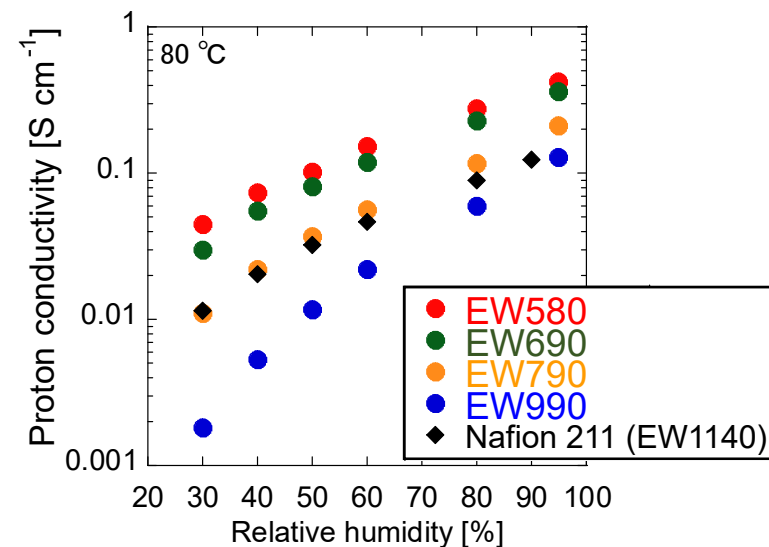
①

細孔フィリング膜の構成

プロトン伝導性



$$\text{Equivalent Weight (EW)} = \frac{\text{ポリマーの質量}}{\text{スルホン酸基のモル数}}$$



材料	熱変形温度 [°C]	結晶性ポリマー の融点 [°C]	弾性係数 [10³ kg/cm²]	引張強さ [kg/cm²]	衝撃強度 アイゾットノッチ	耐薬品性
PE	80~100	141	4~8	200~390	>16	○
超高分子量PE	130	141	9~10	440	破壊せず	◎
PTFE	(280)	327	5	140~350	5	◎

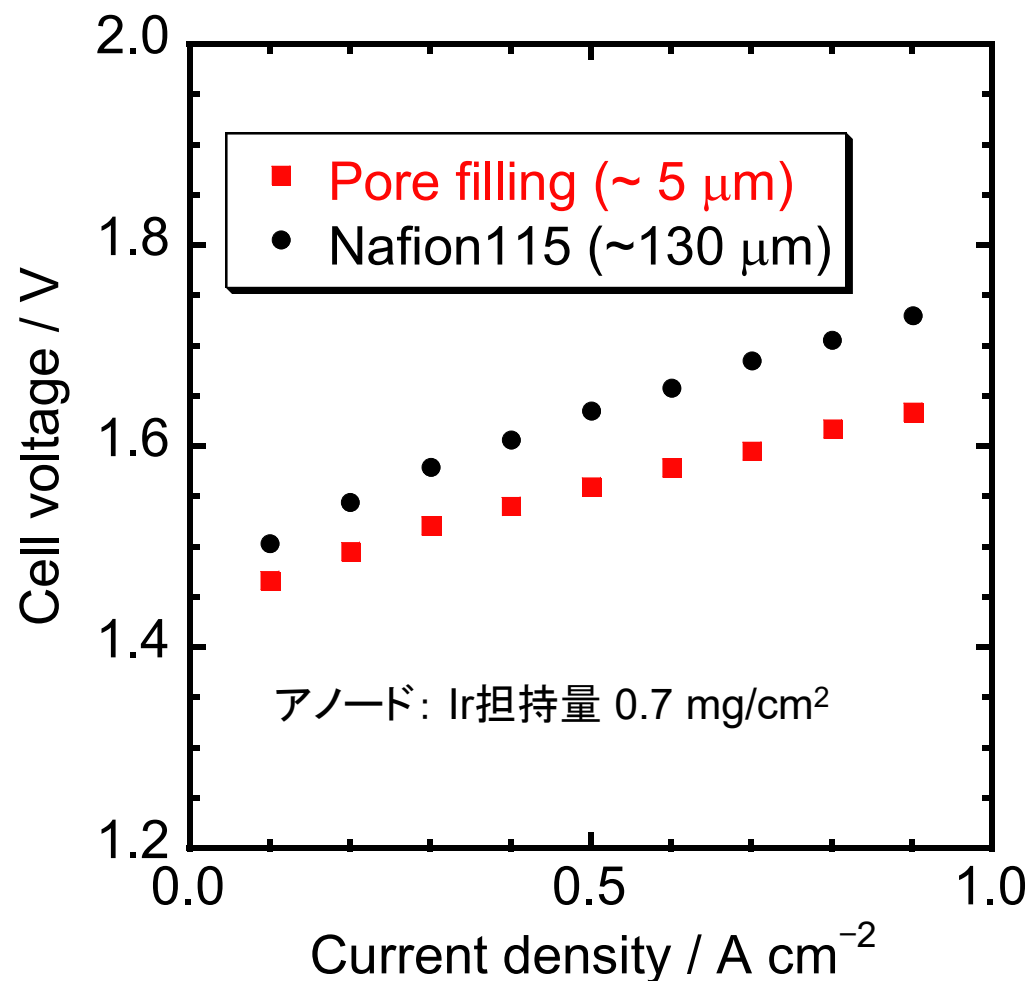
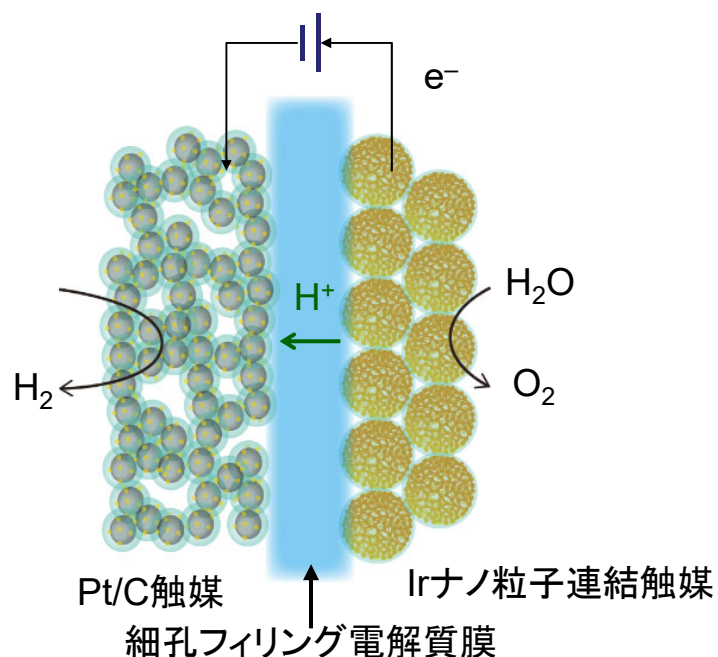
超高分子量PE多孔基材

細孔フィリング膜
膜厚5 μm

③-1

固体高分子形水電解試験結果

Ir ナノ粒子連結触媒(酸素極) +
高IECパーフルオロスルホン酸ポリマー充填(EW580)細孔フィリング膜(5 μm)





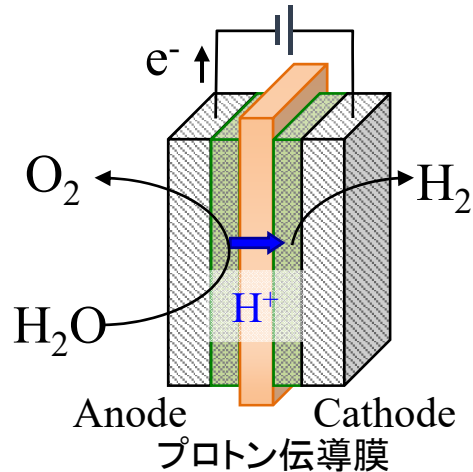
Tokyo Tech

固体アルカリ水電解用電解質膜 およびMEAの開発

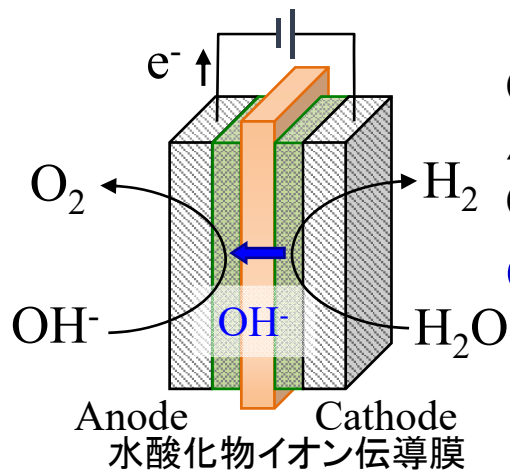
固体アルカリ水電解への期待

固体高分子形(酸性)

プロトン伝導膜

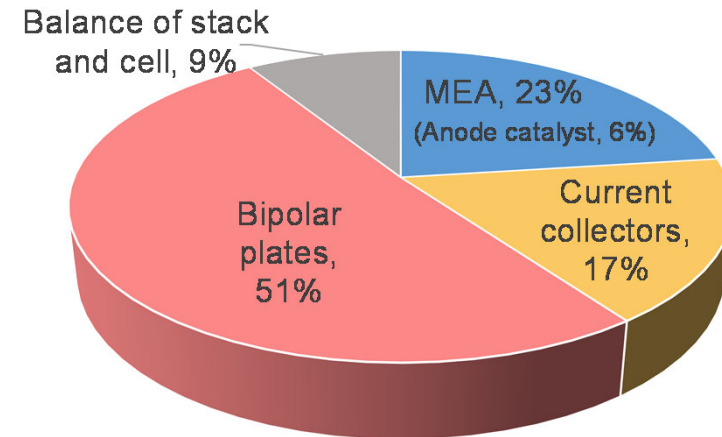


- 高純度
- 高圧水素製造
- 高効率
- × コスト



- 高純度
- △ 高圧水素製造
- 高効率
- コスト

スタックコスト*



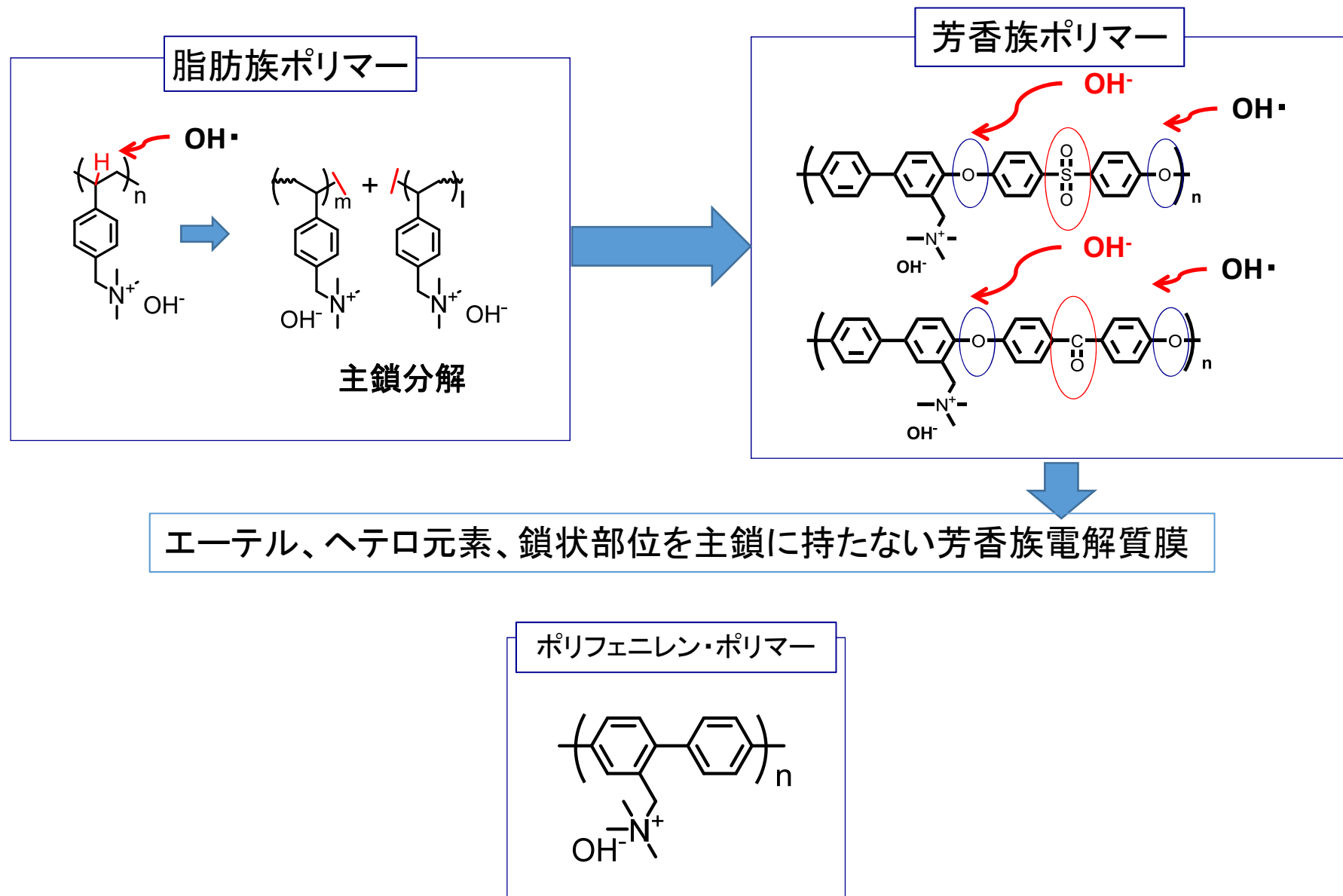
セパレータ、集電体などアノードで
スタックコストの75%

高腐食: カーボン ×
酸: 多くの金属 ×

アルカリ環境への変更 → コストの大幅低下が期待

*Adapted from L. Bertuccioli et al., Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCHJU), Final Report (2014)

アニオン伝導高分子の化学耐久性

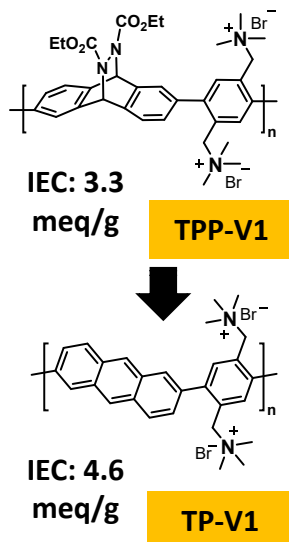


溶解性が低く、分子量が伸びなく、成膜困難

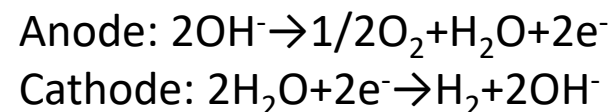
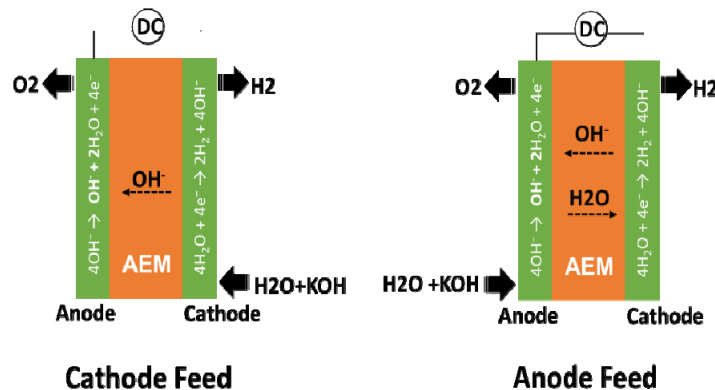
MEA Design

MEA Specification	
AEM	TP-V1
Membrane thickness	28 micron
Anode catalyst	IrO ₂ Alfa Aesar
Anode catalyst loading	2 mg Ir/cm ²
Anode Ionomer	Nafion (K ⁺)--TPP-V1 (50:50)
IrO ₂ :Ionomer ratio	7:3
Anode GDL	Ni foam
Cathode catalyst	Pt/C TKK
Cathode catalyst loading	0.7 mg Pt/cm ²
Cathode Ionomer	Nafion (K ⁺)--TPP-V1 (50:50)
Carbon:Ionomer ratio	1:1
Cathode GDL	Carbon paper
Operating temperature	80°C

AEM
Membrane



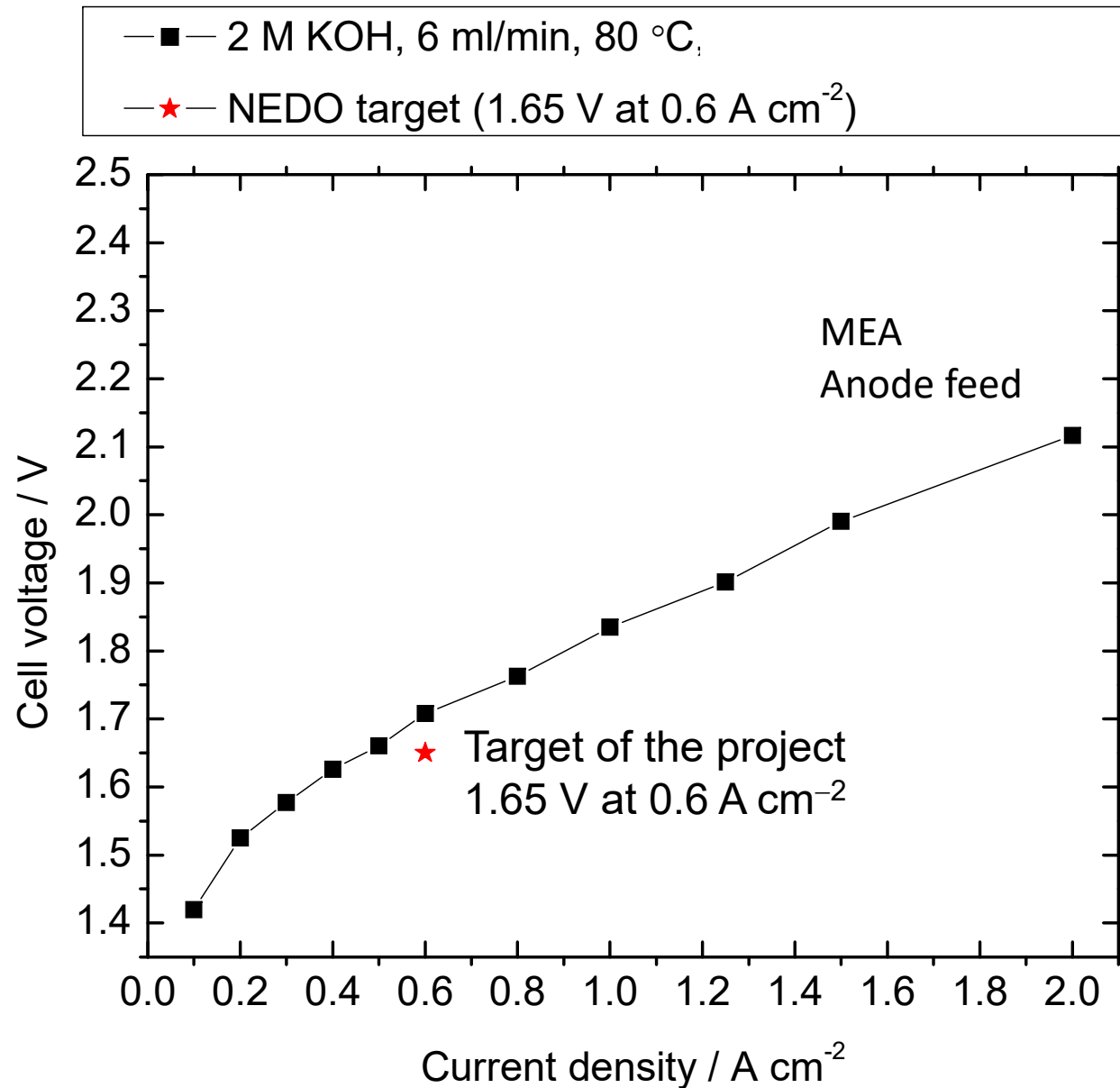
アノード供給で加圧水素製造可能



③-2

Solid alkaline water electrolysis (SAWE)

SAWE result with the new anion exchange membrane at 80 °C



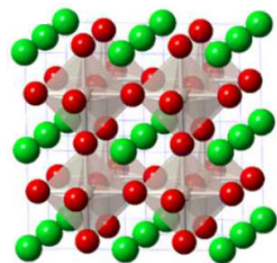


Tokyo Tech

固体アルカリ水電解用触媒の開発

②-2 SrRuO₃ precursor for prominent HER catalyst

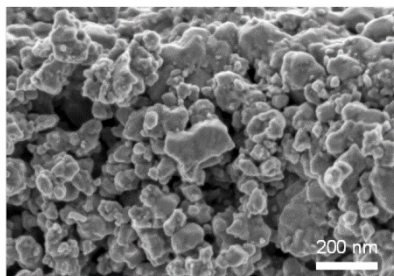
Cubic SrRuO₃ precursor



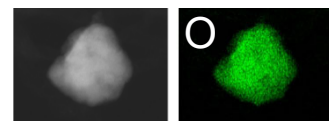
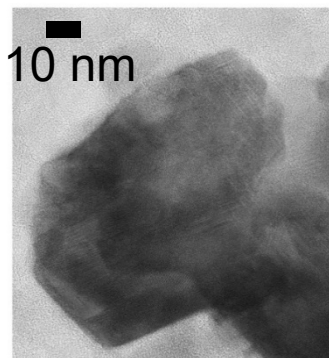
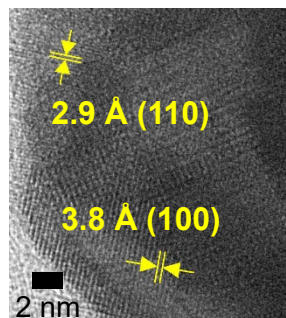
synthesized via facile malic acid-aided sol-gel method

with high surface area

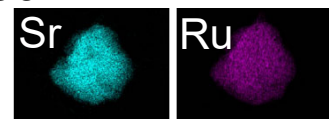
(BET···25 m²/g)



20–50 nm nanoparticles



50 nm



Sr:Ru:O=20:17:63_{mol}

Potential cycles in alkaline

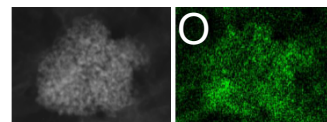
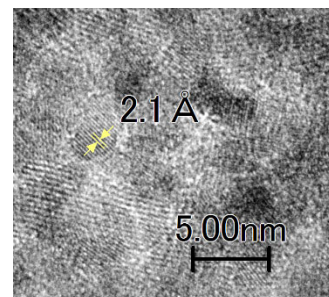
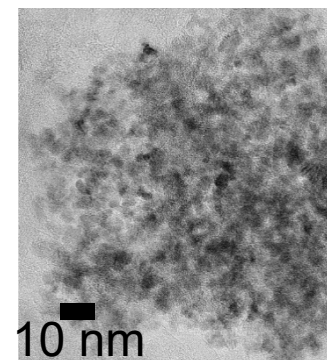


Ru-based HER catalyst

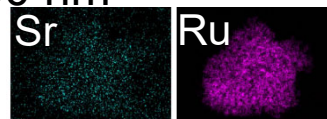
In situ-generated Ru-based catalyst with excellent HER activity and durability.

Metallic Ru
or
Ru (hydr)oxides

2–5 nm-sized clusters



50 nm

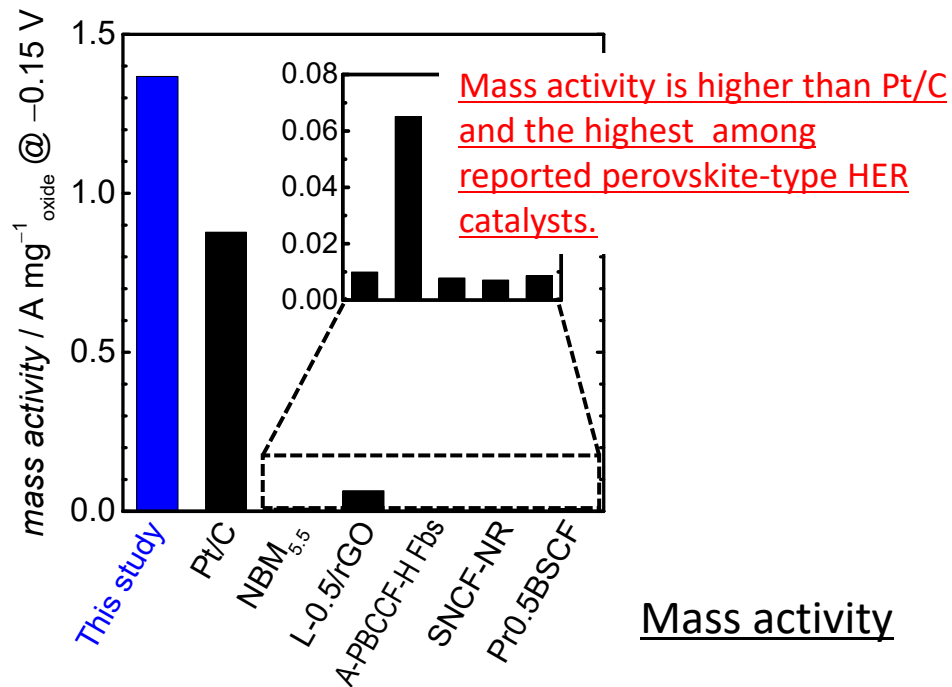
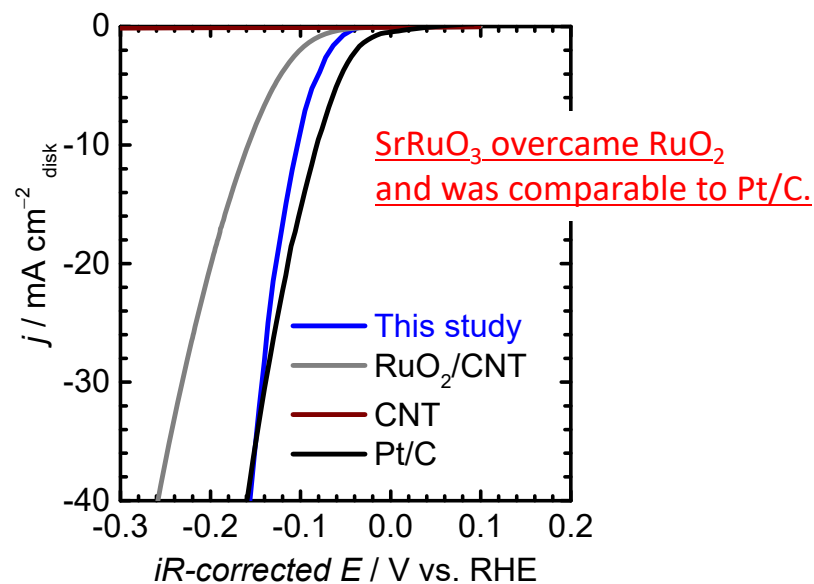


Sr:Ru:O=0.2:57:43_{mol}

②-2

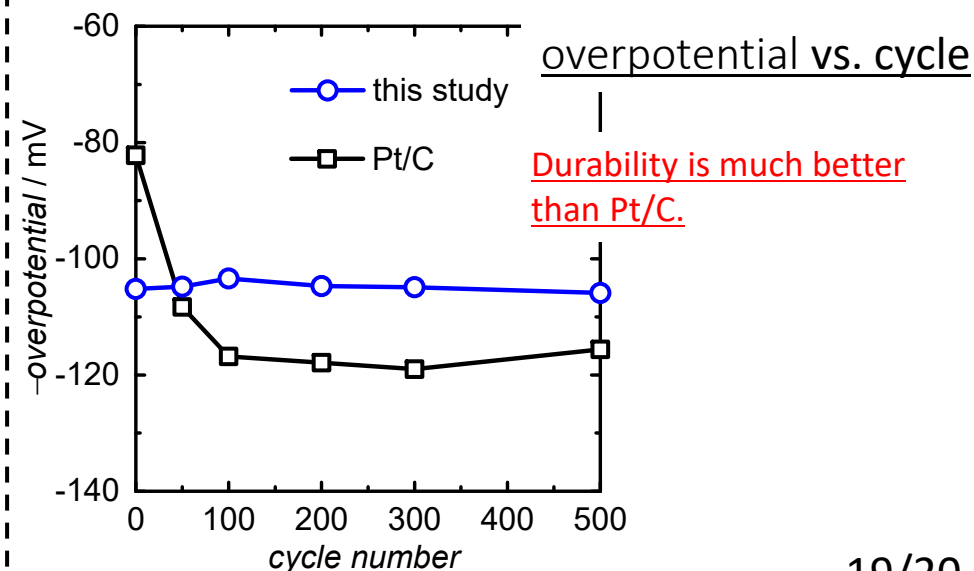
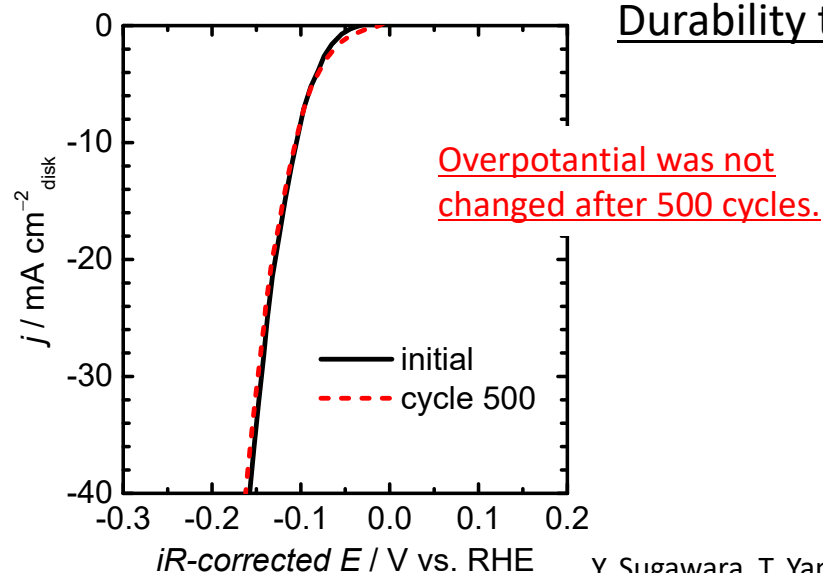
Evaluation of HER activity in alkaline media

HER polarization curve



Mass activity

Durability test



まとめ

- **固体高分子形水電解用の電極触媒**: 担体を用いずに1.5 nm程度のナノ粒子が連結したIr系ナノ粒子連結触媒を開発し、市販Ir black触媒よりも高い表面積・高い質量活性を示した。
- **固体高分子水電解セル**: Irナノ粒子連結触媒およびパーフルオロスルホン酸充填細孔フィリング薄膜を用いた水電解セルの電解性能評価を行い、 $0.7\text{mg}/\text{cm}^2$ のIr担持量で高い性能を得た。
- **固体アルカリ水電解セル**: 高耐久アニオン伝導性ポリマーを用いた水電解セルの電解性能評価を行い、 $0.6\text{ A}/\text{cm}^2$ で1.71 Vの高性能を得た。また、100時間を超えても性能変化は殆ど無く、高い耐久性を持つことを示した。
- **固体アルカリ水電解用の触媒**: 電位サイクル後に市販Pt/C触媒より高い活性を示すRu系ペロブスカイト触媒を開発した。