

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会

発表No.H1-4

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／
アルカリ性アニオン交換膜を用いた低コスト高性能水電解装置の開発

伊藤 博

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

学校法人 早稲田大学

国立大学法人 北海道大学大学院工学研究院

2019年7月18日

連絡先

(国研) 産業技術総合研究所

E-mail: ito.h@aist.go.jp

TEL: 029-861-7262

事業概要

1. 期間

開始 : 2018年7月

終了（予定） : 2021年2月

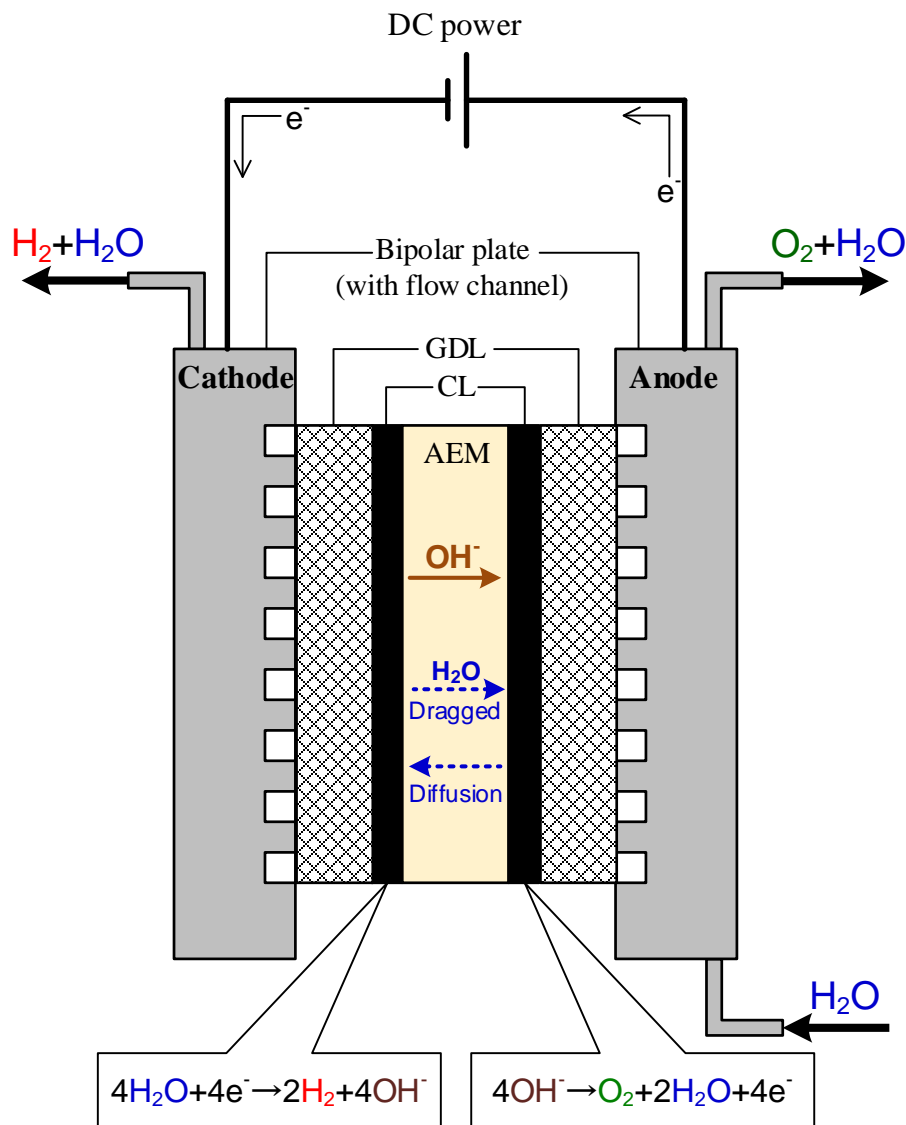
2. 最終目標

- アニオン交換膜（AEM）水電解装置において、電解質内物質移動を含む電解機構を解明し、かつ電極触媒の性能発現を図ることで、電解装置の高効率化を図る。
- 劣化機構の高度解析、電解槽および補機類の劣化機構、劣化評価法に関する共通解析を行い、耐久性向上へフィードバックする。
- 補機を含めたシステム全体のコストを詳細に検討し、精度の高いコスト見通しと低コスト化への課題を明らかにする。

3. 成果・進捗概要

- AEM水電解アノード触媒材料に関するスクリーニング調査を行い、触媒材料を選定した。
- 無電解析出プロセスの適用により、カソードおよびアノード触媒層のAEM上への直接形成を実現した。
- ナノスケールでの場観察により、濡れ性の違いによる気泡径サイズの違いを確認した。
- ステンレス材腐食速度に対する温度とpHの影響を評価した。

アニオン交換膜(AEM)水電解装置



	PEM electrolyzer	AEM electrolyzer
電解質膜	プロトン交換膜	アニオン交換膜
電極触媒	酸性	アルカリ性
アノード (O_2)	IrO_2	$CuCoO_x$, $LiCoO_x$
カソード (H_2)	Pt	Ni, Pt/C etc.
複極板	チタン (Ptメッキ)	ステンレス
電解液	純水	純水 / 希薄アルカリ溶液

【特長】

- アルカリ性膜を適用することで、複極板に安価な材料を使用できる可能性が大きい。
→ 大幅なコスト削減の可能性
- PEM同様のMEA構造を採用することで、高電流密度域までの安定した運転が可能。
- 触媒にPGM以外が適用可能。
- PEM同様、加圧運転が容易。
- 膜が不純物カチオンに対して鈍感。
- 炭化水素系の膜は一般的にPFSA膜に比べてガス透過度が小さい。
- 比較的乾燥した H_2 を直接取り出せる。

AEM水電解装置実用化に向けた技術的課題と研究目的

【技術的課題】

1. 電解機構の解明および電解性能の改善

セル(i - V)性能において、現状AEM水電解は、ほとんどの（従来方式）アルカリ水電解より優れるが、PEM水電解には劣る。PEMに比べて、AEM内水分やイオン種の膜内移動現象が複雑であり、それらの解析が性能向上に不可欠。

2. 耐久性および変動入力対応性の検証

実用化に際して検証が必要な長期耐久性、負荷応答性、および起動応答性などが未検証。

3. セルおよび補機構成部材耐食性評価

中間アルカリ性領域（pH12程度）における汎用材料の耐食性を確認する必要あり。

4. コスト削減見通し

目標装置コスト(5万円/kW)実現を見通す精密なコスト積み上げが必要。

【研究目的】

これらの技術的課題を克服し、低コスト・高性能を実現するアニオン交換膜（AEM）水電解装置の設計指針を獲得し、実用化に向けた橋頭保を築くべく、3提案者(産総研・早大・北大)の密接な連携の元、包括的研究開発を行う。

研究開発内容

1. アニオン交換膜(AEM)水電解装置の高効率化

- 1-1 電解機構の解明および電解性能の改善【産業技術総合研究所】
- 1-2 水素発生カソード触媒層開発【早稲田大学】
- 1-3 酸素発生アノード触媒層開発【早稲田大学】
- 1-4 アノード触媒層気泡離脱挙動解析【北海道大学】

2. アニオン交換膜（AEM）水電解装置の耐久性評価

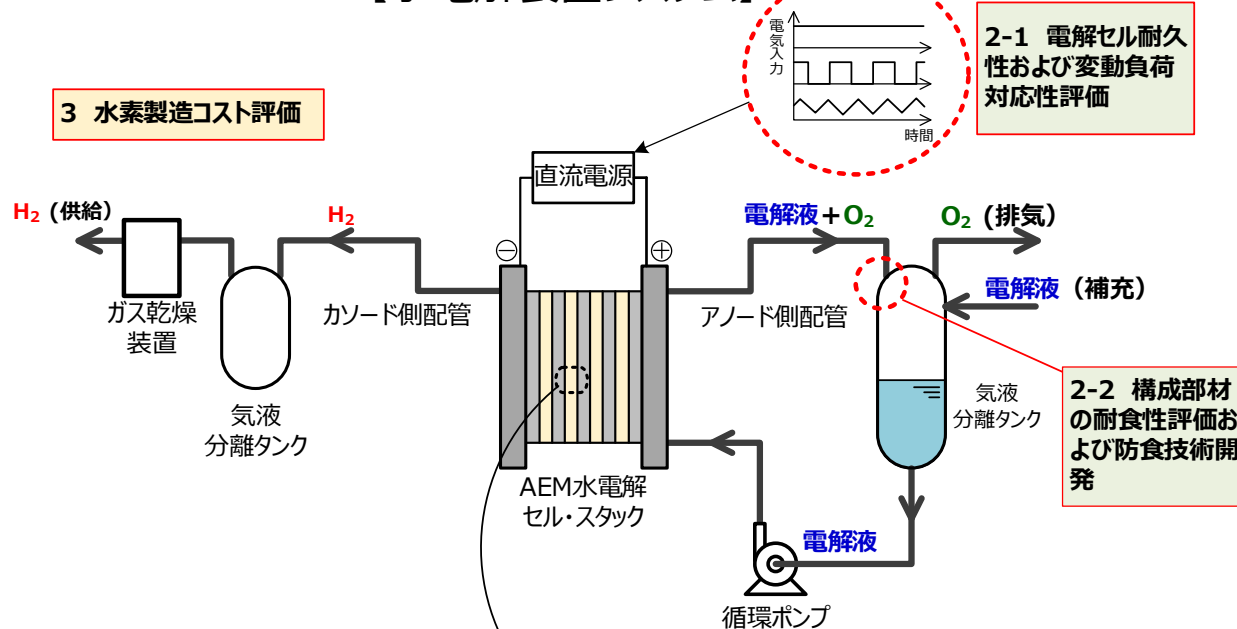
- 2-1 電解セル耐久性および変動負荷対応性評価【産業技術総合研究所】
- 2-2 構成部材の耐食性評価および防食技術開発【北海道大学】

3. 水素製造コスト評価

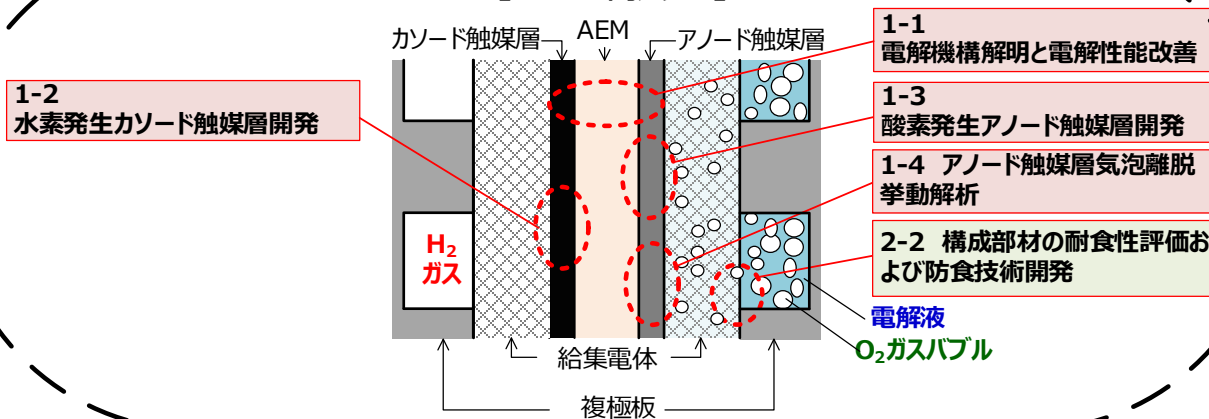
- 3-1 水電解装置コストおよび水素製造コスト評価【産業技術総合研究所】

研究開発内容（まとめ）

【水電解装置システム】



【セル部拡大】



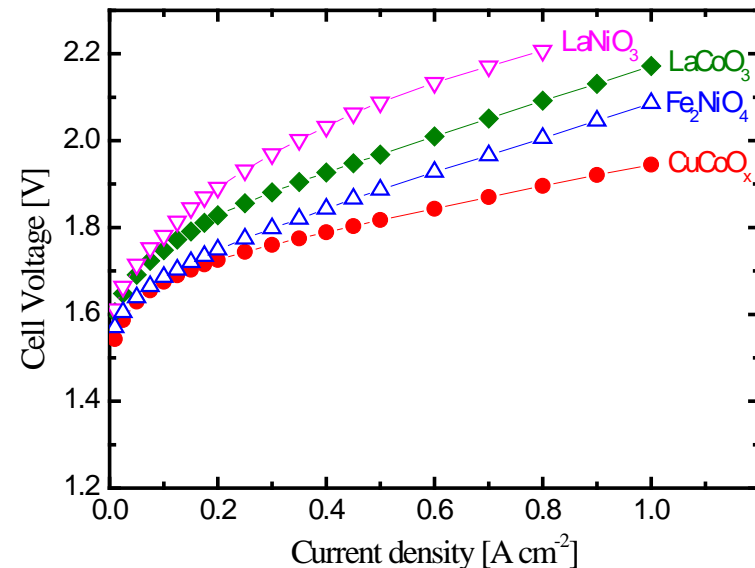
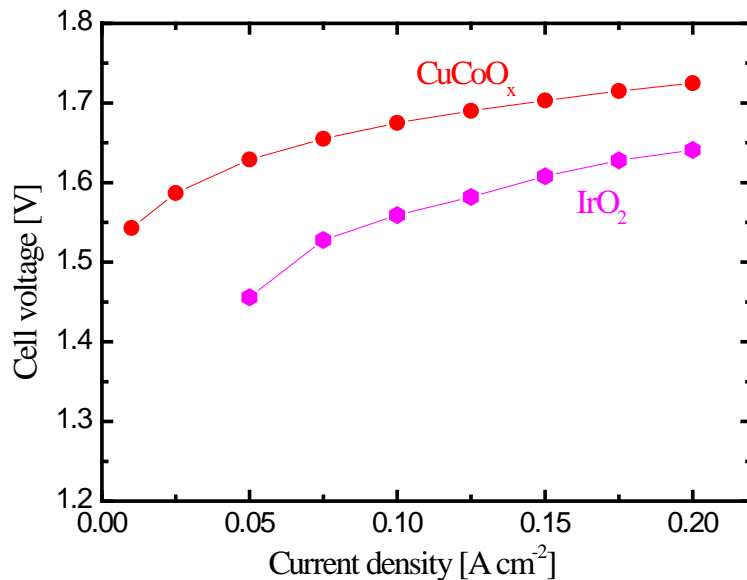
研究開発スケジュール

研究項目		FY2018	FY2019	FY2020
1-1	電解機構の解明および電解性能の改善	触媒層（従来法，新手法）及びセル部材最適化		
1-2	水素発生カソード触媒層開発	無電解法による触媒層形成と微細孔構造の検討		
1-3	酸素発生アノード触媒層開発	無電解法による触媒層形成と組成制御		
1-4	アノード触媒層気泡離脱挙動解析	気泡動的観察と表面電位測定		
2-1	電解セル耐久性および変動負荷対応性評価	一定負荷および変動負荷運転における劣化評価		
2-2	構成部材の耐食性評価および防食技術開発	腐食発生メカニズムの理解と耐食性評価		
3-1	水電解装置コストおよび水素製造コスト評価	小型水電解システムのコスト評価		

研究開発目標（項目別）

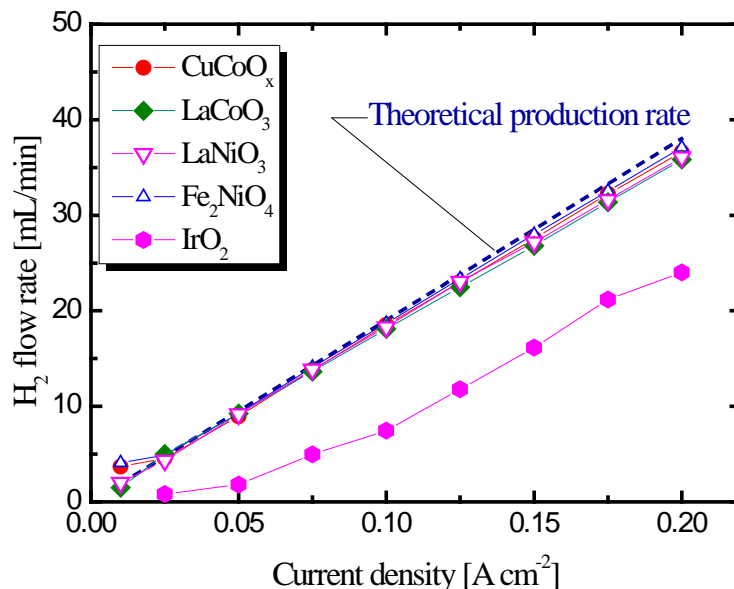
大項目	小項目	担当	開発目標（2020年度末）
1. AEM水電解装置の高効率化	1-1 電解機構の解明および電解性能の改善	産総研	小型単セル（電極面積：25cm ² ）において、電流密度1A/cm ² での電圧1.9V以下の電解性能を実現
	1-2 水素発生カソード触媒層開発	早大	無電解析出用前処理による無電解析出活性点形成と無電解析出プロセスの実現
	1-3 酸素発生アノード触媒層開発	早大	無電解析出用前処理による無電解析出活性点形成と無電解析出プロセスの実現
	1-4 アノード触媒層気泡離脱挙動解析	北大	低電流密度（0.5A/cm ² 以下）での気泡発生挙動の観察、または電位分布データ等を取得
2. AEM水電解装置の耐久性評価	2-1 電解セル耐久性および変動負荷対応性評価	産総研	劣化メカニズムの解明と設計指針原案の策定
	2-2 構成部材の耐食性評価および防食技術開発	北大	汎用性の材料からpH12程度のアルカリ環境下における腐食速度0.05mm/year以下を実現する材料を見出す
3. 水素製造コスト評価	3-1 水電解装置コストおよび水素製造コスト評価	産総研	10kW級水電解システムについて、AEM水電解システムの概念設計を行い、装置コストを試算し、従来機器との比較を行う

1-1 「電解機構の解明および電解性能の改善」



AEM水電解セルを用い、アノード触媒に関するスクリーニングを実施。
アルカリ水電解，PEM水電解で用いられる代表的アノード触媒を適用した。

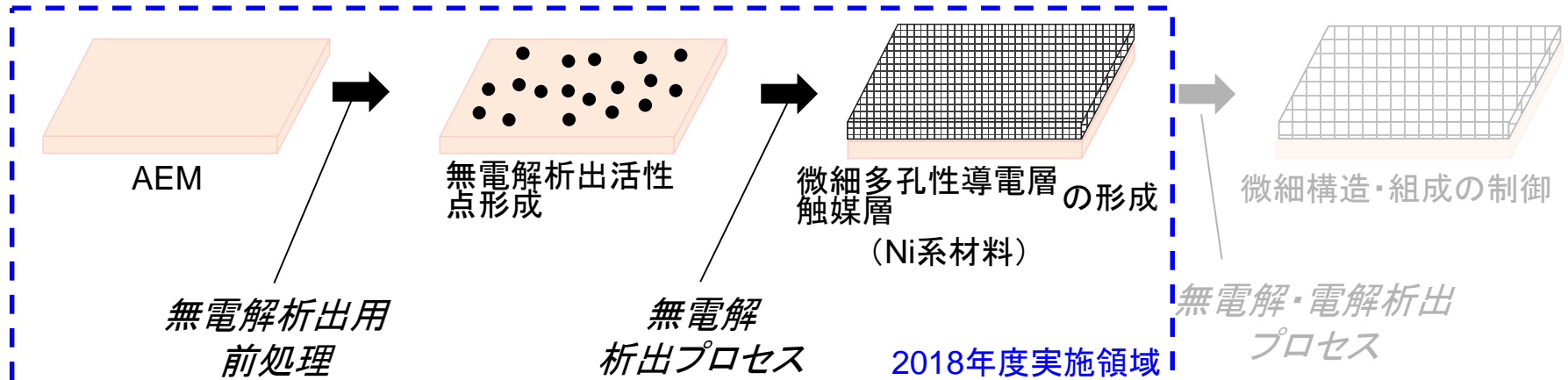
AEM専用に開発された CuCoO_x を上回る触媒は見出せず，当面 CuCoO_x を中心に触媒層構造の最適化を行うこととした。



1-2 「水素発生カソード触媒層開発」

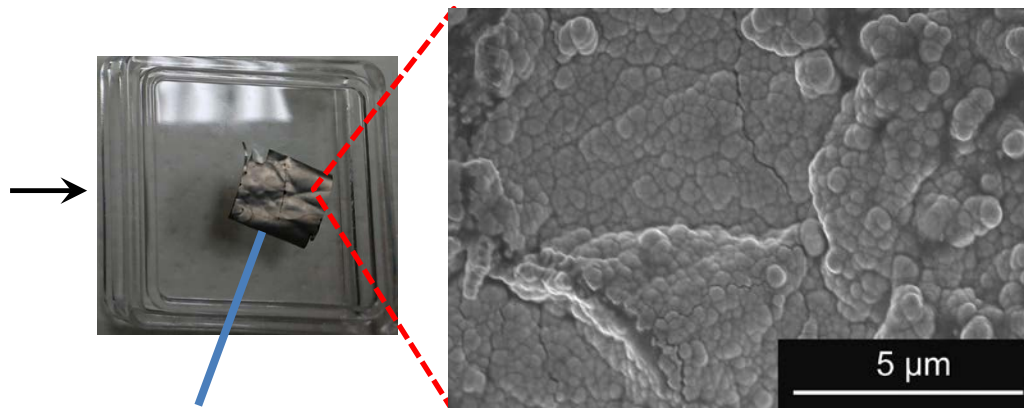
無電解・電解析出法による水素発生カソード触媒電極形成プロセス

無電解析出法によりAEM 上にカソード触媒層を直接形成



無電解析出プロセスによるNiP触媒層形成

析出活性点形成



NiP触媒層/AEM

析出時間: 180 秒

- 粒子状形態のNiP層をAEM上に直接形成
- 析出時間等制御により析出形態を制御した触媒層が形成

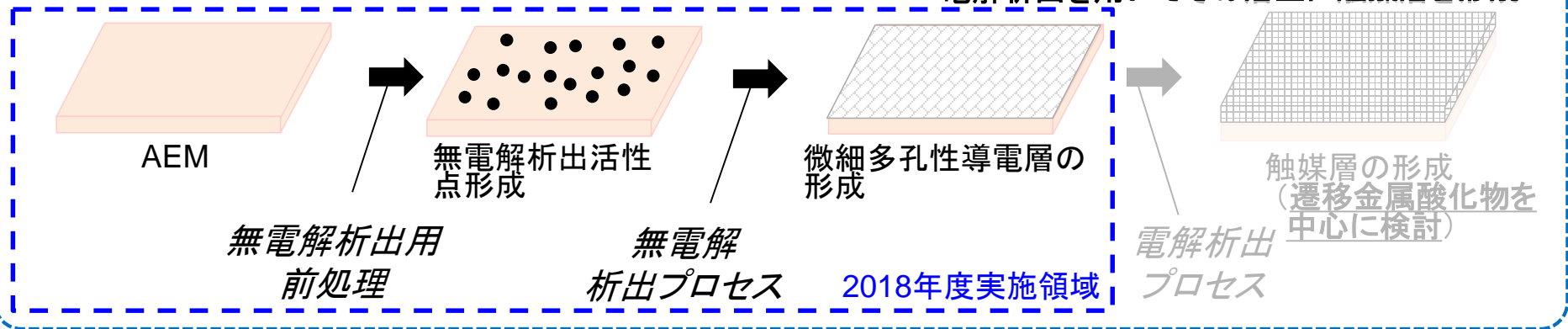
無電解析出プロセスの適用により, カソード触媒層のAEM上への直接形成

1-3 「酸素発生アノード触媒層開発」

無電解・電解析出法による酸素発生アノード触媒電極形成プロセス

無電解析出を用いてAEM上に微細多孔質導電層を下地層として形成し、

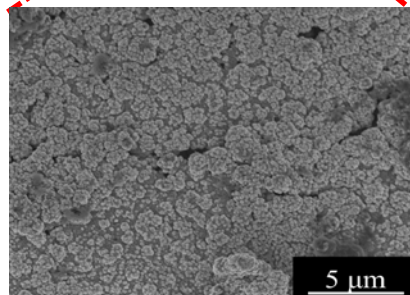
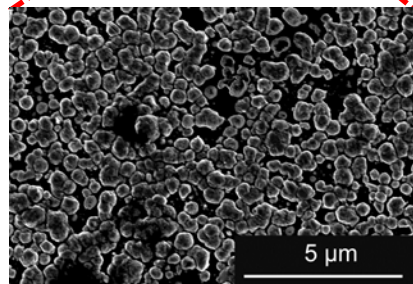
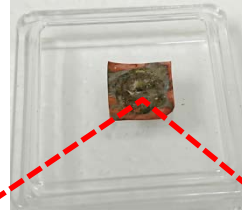
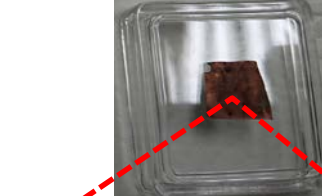
電解析出を用いてその層上に触媒層を形成



Cu微細多孔質導電層形成プロセス

Ni-Fe酸化物触媒層形成プロセス

析出活性点形成



析出時間:300 秒

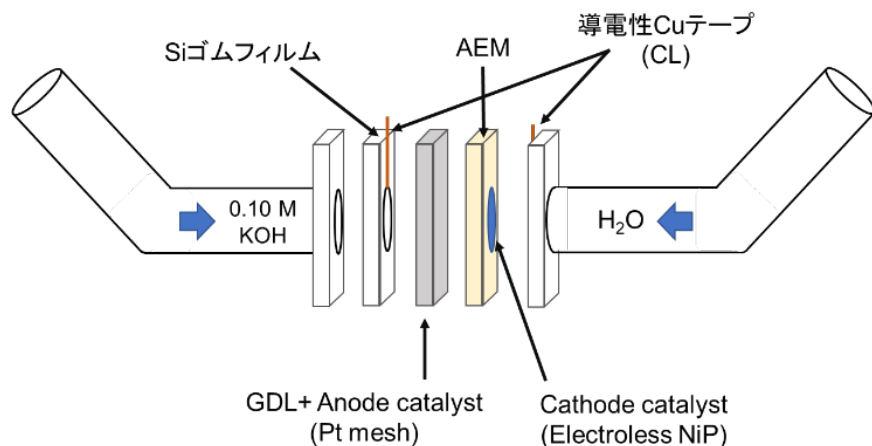
析出時間:60 秒

- 無電解析出プロセスは他金属種への応用が可能
- 多孔性導電層: Cu
アノード触媒層: Ni-Fe酸化物を形成

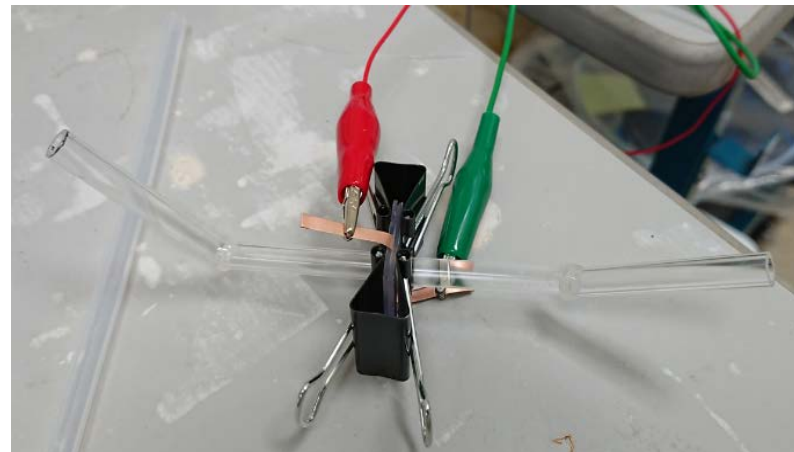
無電解・電解析出プロセス適用により触媒層のAEM上への直接形成が達成

1-3 「小型電解セルを用いた触媒層性能評価」

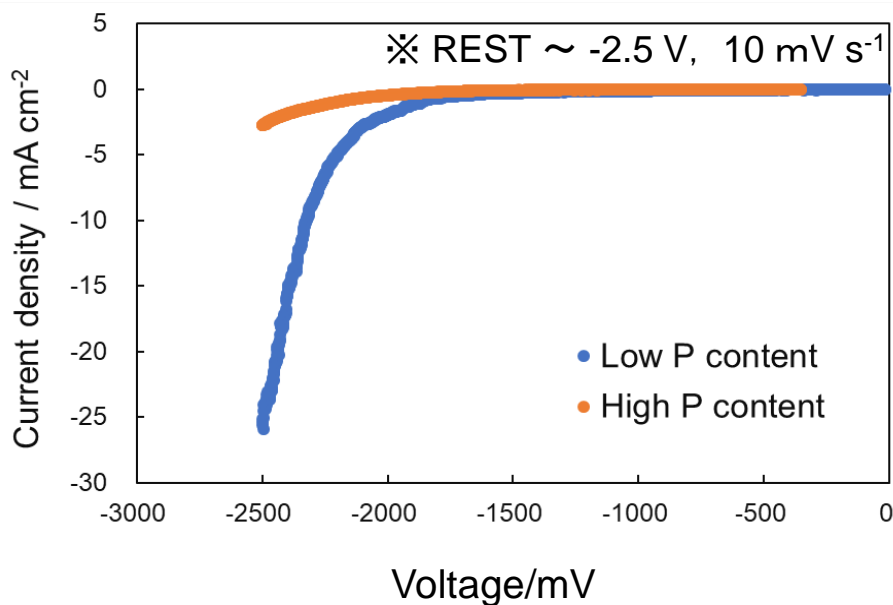
小型電解セル構造図



小型セルを用いた電解測定時の様子



LSV測定結果

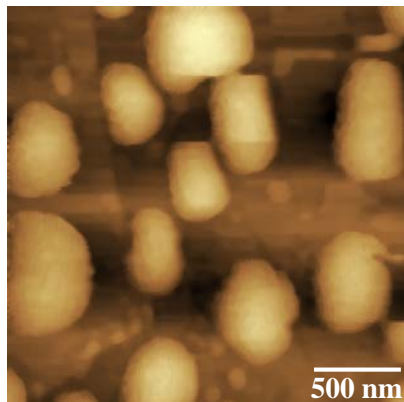


- 2電極系小型評価用電解セルを作製
- 形成した触媒層の評価計測に応用
- ➡ 高P膜と比較して低P膜で
高い触媒性能が得られることを確認
(NiPカソード触媒層)

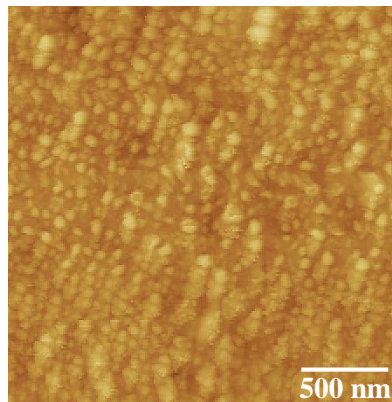
触媒性能評価により材料設計に
対するフィードバックを加速

1-4 「アノード触媒層気泡離脱挙動解析」

＜AFMによる気泡観察＞

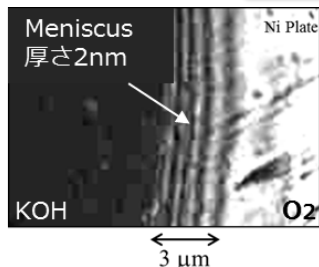


HOPG



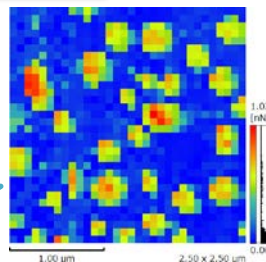
Ni

基板によるナノバブル形成の違い



干渉顕微鏡での
三相界面の観察

NBフォースカー
ブマッピング



【現在までに得られた結果】

- 濡れ性の違いにより、電極表面上の気泡径サイズに大きな差が見られた。
- 探針を工夫することで、NBの硬さが評価可能。
- 干渉顕微鏡によりナノメートル厚さの液膜が検知可能。

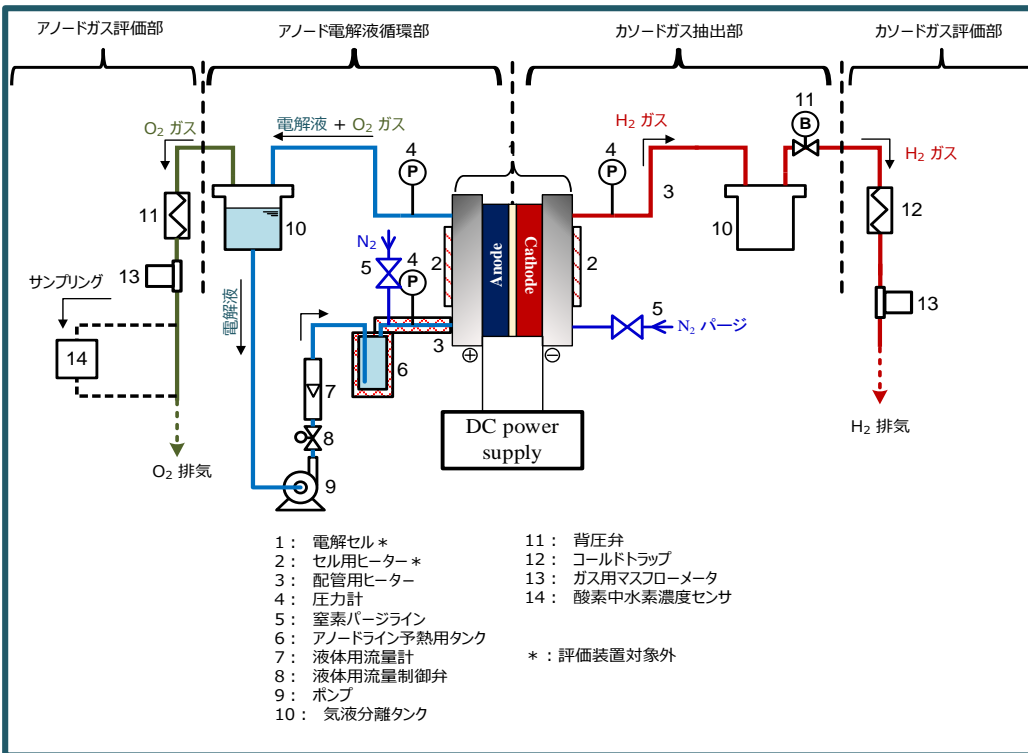
【研究内容】

- 原子間力顕微鏡（AFM）を使った、ナノスケールで気泡形成のその場観察や、ナノバブル（NB）の物性を評価する。
 - 干渉顕微鏡やケルビンプローブ顕微鏡を使い、三相界面における接触角や表面電位を評価し、気泡成長との関係を明らかにする。
- ✓ 気泡発生によるその場測定への影響を考慮し、研究前半では低電流密度で検証を行った後、目標である運転条件での測定を行う。

【検討事項】

- 集電体電極（多孔度、1-3との連携）
- 三相界面の動的挙動
- アノード表面電位
- その場測定（電位変動、2-1との連携）

2-1 「電解セル耐久性および変動負荷対応性評価」



水電解評価装置

【評価項目】

- 長期定常運転劣化特性
- 変動負荷追従性および劣化の影響
- 起動停止応答性および劣化への影響



- 劣化原因因子の特定と対策
- 高耐久性セル設計指針の獲得

2018年度 - 測定系の構築

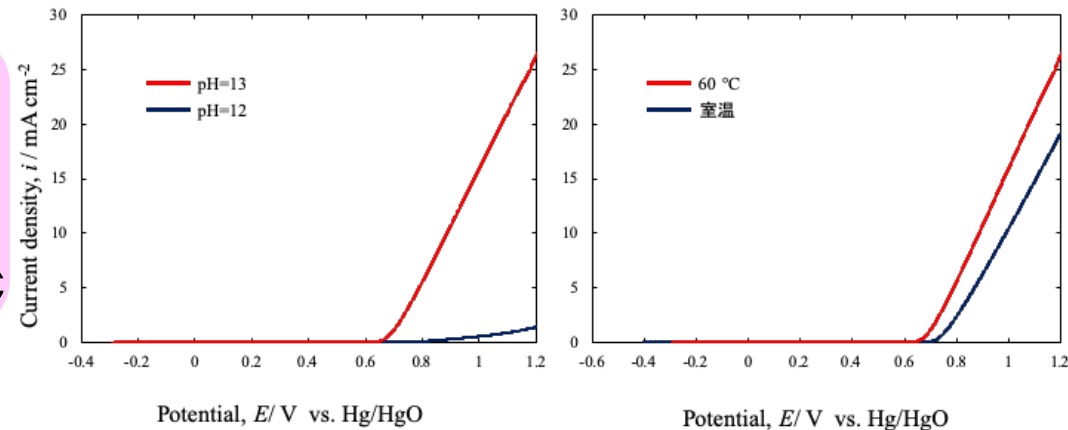
- 安全機構を備え、長期運転が可能な水電解評価装置の製作.
- 長期運転試験の準備を整えた.

2-2 「構成部材の耐食性評価および防食技術開発」

SUS 304Lの結果では

60 °C pH=12,13 NaOH

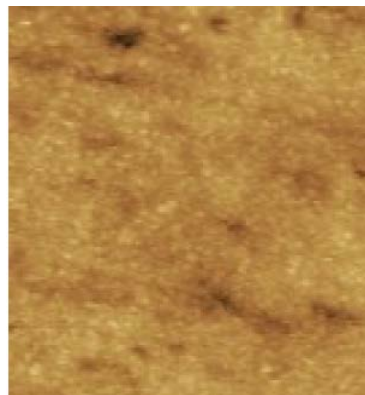
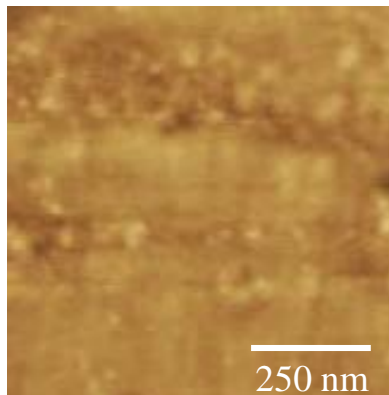
室温, 60 °C NaOH pH=13



pH=13、温度60°Cの組み合わせで腐食が一番進行する

腐食前

腐食後



電解前後の平均表面粗さが0.66nmから1.41nmに増加した

☞ 酸素発生だけでなく表面の腐食も進行する

SUS 304Lの試料

AFM測定

電解槽材料候補

電気化学測定

SUS 304
SUS 304L
SUS 316
SUS316L

電解液条件
NaOH溶液
pH: 12、13
温度: 室温と60°C

研究開発成果のまとめ

1. アニオン交換膜(AEM)水電解装置の高効率化

- AEM水電解セル用いたスクリーニングにより, アノード触媒材料を選定
- 無電解析出プロセスにより, カソード触媒層のAEM上への直接形成に成功
- ナノスケールで気泡観察により, 濡れ性と気泡径の相関関係を評価

2. アニオン交換膜 (AEM) 水電解装置の耐久性評価

- 長期評価試験用の測定系を構築
- アルカリ環境下のステンレス材腐食について, pHと温度影響を評価