

発表No.D-10

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

発表者名 藤井 克司

委託先 国立研究開発法人 理化学研究所
東ソー株式会社（再委託）

2022年7月29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/N m³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

強酸環境下でも高い安定性を示すマンガン酸化物触媒を電解法を用いて生成し、Irを0.08%添加したマンガン酸化物系触媒では従来のIrO_x触媒の90%以上の電流密度、3000 hrs以上の安定性を示す結果が得られ、また、純粋なマンガン酸化物触媒についてもを相応の結果が得られた。

Irを添加したマンガン酸化物系触媒を安定的に動作させるスタック可能なシングル電解セルによっても、IrO_x触媒の90%以上の電流密度が得られた。

定常電源下・変動電源下の寿命評価ではIrを添加したマンガン酸化物系触媒ではIrO_x触媒に対して劣化しづらい傾向にあった。

1. 事業の位置付け・必要性：背景（固体高分子型水電解）

固体高分子型水電解セル選択の理由

1. 固体高分子型水電解セルの利点

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

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。

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。

2. 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。

水還元水素生成触媒：Pt； 水酸化酸素生成触媒：IrOx

元素戦略的に大きな課題

1. 事業の位置付け・必要性：必要性（非貴金属触媒の利用）

陽イオン交換型固体電解質膜（PEM）型水電解セルに対し、
非貴金属系酸化物触媒が不可欠な理由

1. 現在唯一利用可能なIr酸化物触媒の問題点

1. 最も少ない元素存在比率（ $\sim 10\%$ of Pt）で生産量は < 9 ton/year W.W.、かつ、資源の85%が南アフリカ産。
2. 水電解セルの規模拡大に伴い触媒コストは増大し、 25% に到達との予測
3. 1TWの水素生成装置を作るのに400 tonのIrが必要（ $@ 1\text{mg}/\text{cm}^2$ ）。Irの採掘だけで50年以上かかることになる。
4. 輸送用エネルギーを再生可能水素で賄うことを考えた場合、現在の最高水準の触媒量の $1/50$ 以下（Ir: 0.01 g/kW）が要求される。

2. 世界的なPGMフリー（白金族を用いない）非貴金属触媒開発の動き

1. HydroGEN: DOEプロジェクト (2017/10/1-2020/09/30)
2. RECYCALYSE: EUプロジェクト (2020/04/1-2023/03/31)

References:

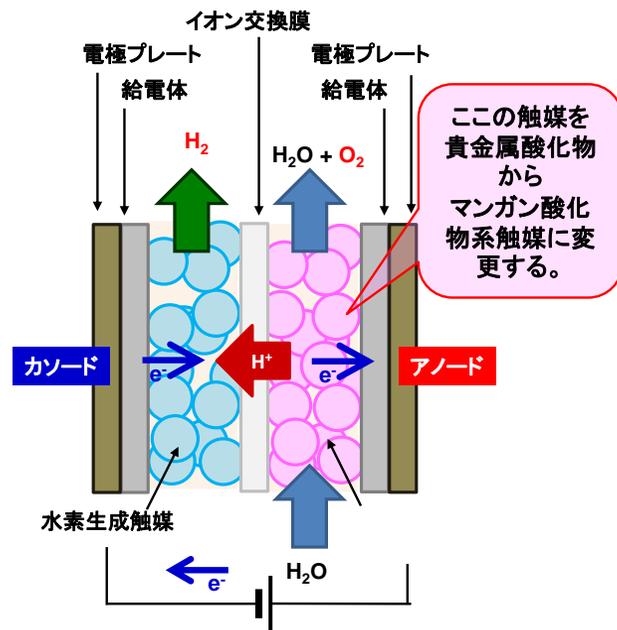
M. M. Najafpour et al., Chem. Rev. 116 (2016) 2886.; B. K. Sovacool et al., Science 367 (2020) 30.
Katherine E. Ayer et. al. Catalysis Today 262 (2016) 121.; J. Kibsgaard et al., Nature Energy 4 (2019) 430.; M. Bernt et al., J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F305.; https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review20/p157_liu_2020_p.pdf;
<https://cordis.europa.eu/project/id/861960>

1. 事業の位置付け・必要性：目的と概要

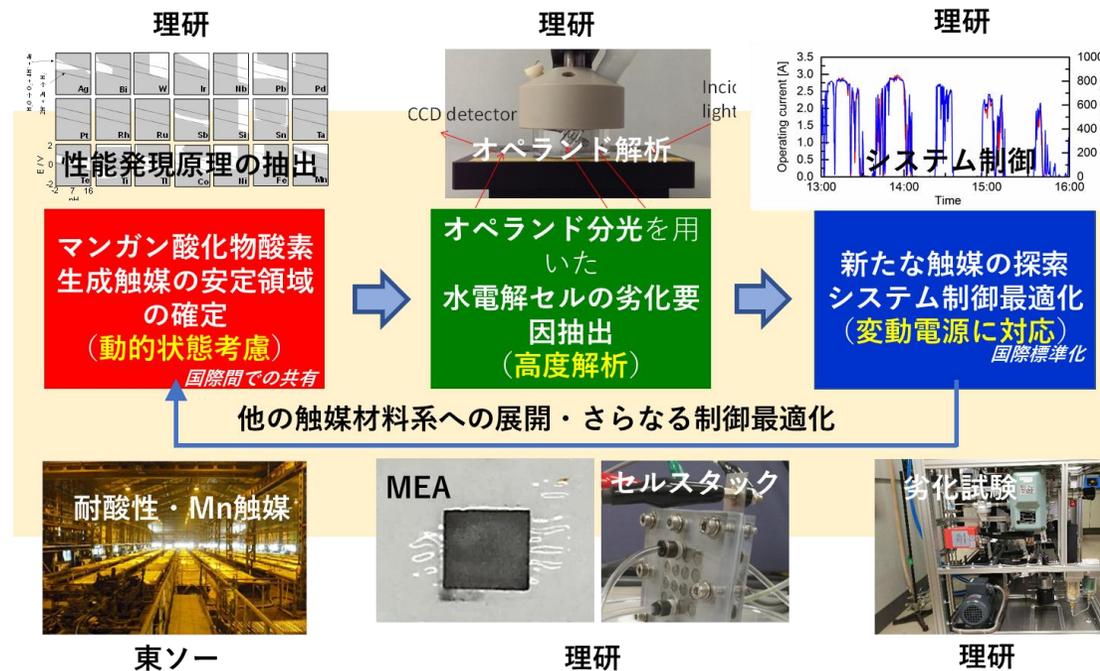
事業の目的：

陽イオン交換型の固体高分子型（PEM型）水電解セルにおいて、**マンガン酸化物等を酸素生成（OER）非貴金属系触媒として用いた、PEM型水電解セルを設計し、変動電源下における性能発現・劣化機構解析を行う。**

PEM電解技術の大規模普及に向けた
ボトルネック



触媒・MEA・システムまで考慮に入れた開発研究



2. 研究開発マネジメントについて：目標と考え方

開発目標：

理研で開発されたマンガン酸化物系触媒を酸素生成（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、実用に向けたエネルギーシステムに組み込むことで変動電源下における性能発現・劣化機構解析を行い、その利用指針を確立する。

1. 非貴金属系触媒等の安定電位-pH領域の特定
非貴金属系触媒としてMn単体、MnIrO_x系の安定性評価、そのほかのMn系の探索
2. 非貴金属系MEA劣化機構の直接的要因の確認
MnIrO_x系触媒を利用した場合のIrO_x触媒と比較した問題点評価、安定性確認の準備
3. 電力変動環境下の非貴金属系水電解セルの劣化機構の評価
システム組み込み可能なスタックセルの試作と、システムとの組み合わせ状態確認

考え方：

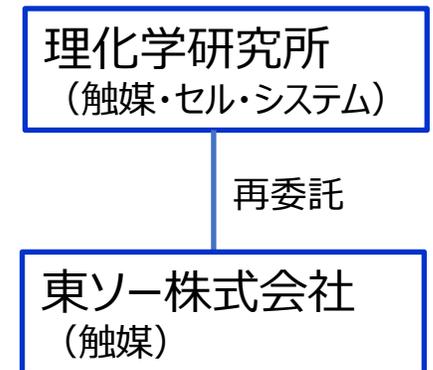
貴金属系と異なる特性を持つ非貴金属系触媒を用いた水電解セルについて、その触媒特性を理論及びオペランド分光による解析を用いて設計し、その特性に合わせたセル設計を行うとともに、実際のエネルギーシステム等を用いて評価することで、**利用方法を含めた非貴金属系水電解セルの提案を行う。**

2. 研究開発マネジメントについて：開発スケジュールと実施体制

FY	2018	2019	2020	2021	2022
非貴金属触媒を用いた固体高分子型水電解セルの開発	Mn系触媒の基本特性確認と可能性の検証		Mn系触媒の高性能化	最適化を目指した改良	Mn系触媒利用に向けた運転条件最適化
	Mn系触媒利用低価格水電解セルの基本構造開発 (貴金属触媒による定常電源・変動電源下における特性比較)				
	水電解セル組み込み可能なシステムの開発				

2021	04	07	10	01
触媒	Mn単体触媒の性能向上			
	Mn系化合物触媒の性能向上と特性評価			
セル	シングルセルの構造確定とセルを用いた特性評価			
	マルチスタックセルの試作と評価			
システム	スタックセル評価のためのシステム改良			
	マルチスタックセル動作確認			

<開発体制>

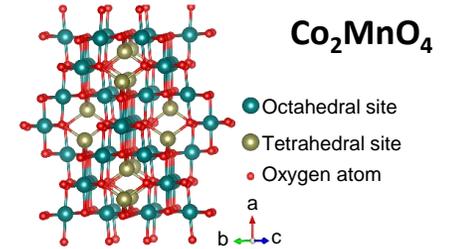
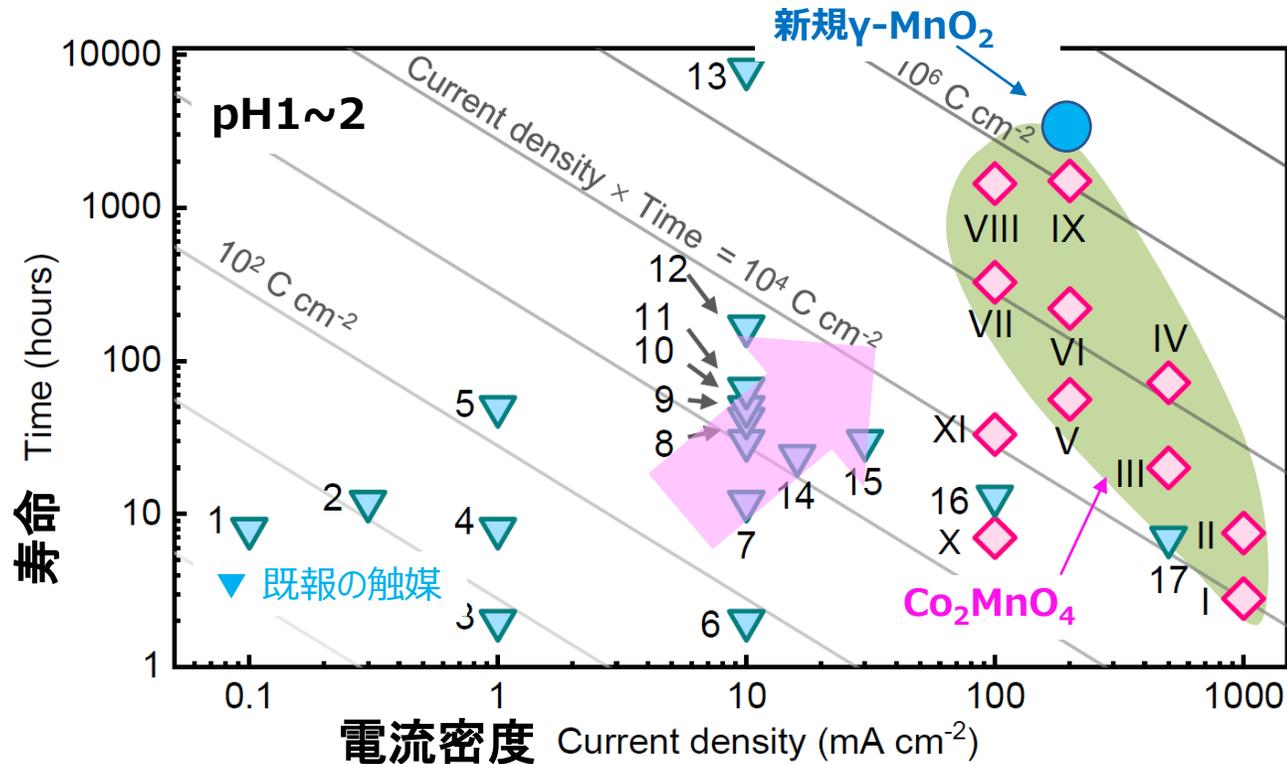


3. 研究開発成果について：触媒（1）

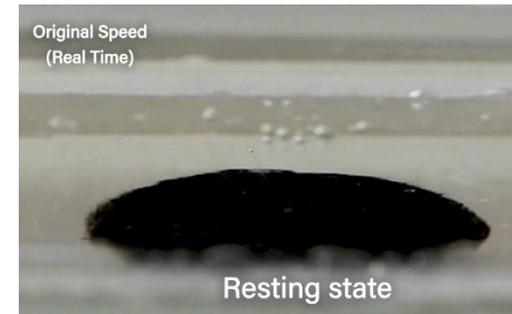
非貴金属系電極触媒の性能発現と寿命

CoMnOx, MnOx

特性比較表：強酸環境で駆動する**完全非貴金属酸素発生触媒(3電極系)**



◆ pH1において、200 mA/cm²を1500時間以上に渡り維持する。



- *Nature Catalysis 2022 (論文発表)
- *酸性で駆動する水電解触媒 (プレス発表)
- *PCT/JP2019/31640 (特許出願)

成果：Co₂MnO₄が、酸性環境で駆動することを発見。

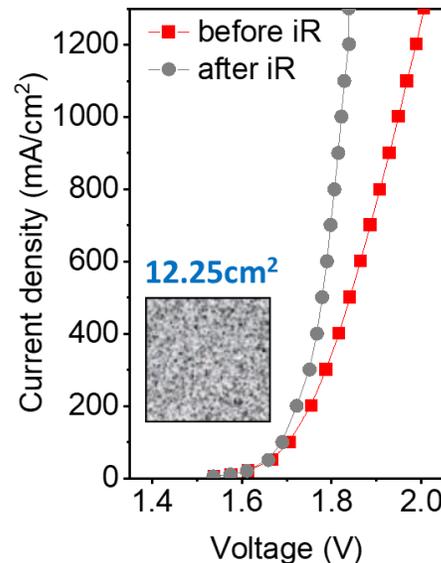
成果：ガンマ型MnO₂の安定電位領域を拡張することで、2700時間に渡り200 mA/cm²を維持。

➡ 酸素発生触媒の非貴金属化に向けた設計指針を提示。

3. 研究開発成果について：触媒（2）

Pristine (純粋) MnO_2 を酸素発生触媒として用いたPEM型水電解

工業電解法を用いたMEAの作製



特徴：

- (1) スプレーコーティング等を用いる必要が無い。
- (2) MEAの量産・大面積化が可能。
- (3) 膜からの触媒剥離を抑制。

PCT/JP2019/31640 (特許出願)

2021-099336 (特許出願)

PCT/JP2022/023599 (特許出願)

- (1) MnO_2 の電析/焼成条件を制御することで、**2V・80℃において1.3A/cm²**を達成。
- (2) 電解合成を用いることで、**特性を維持した状態**でMEAの大型化(12.25 cm²)に成功。

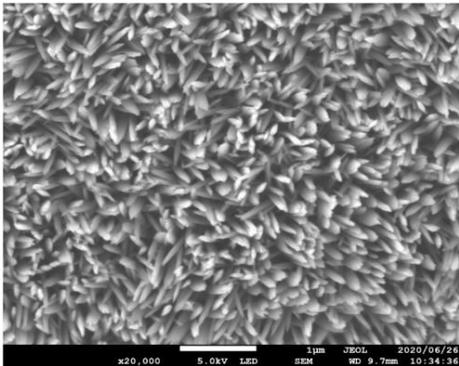


安定電位領域の拡張が、貴金属フリーOER触媒を開発する上で重要な設計指針になる。

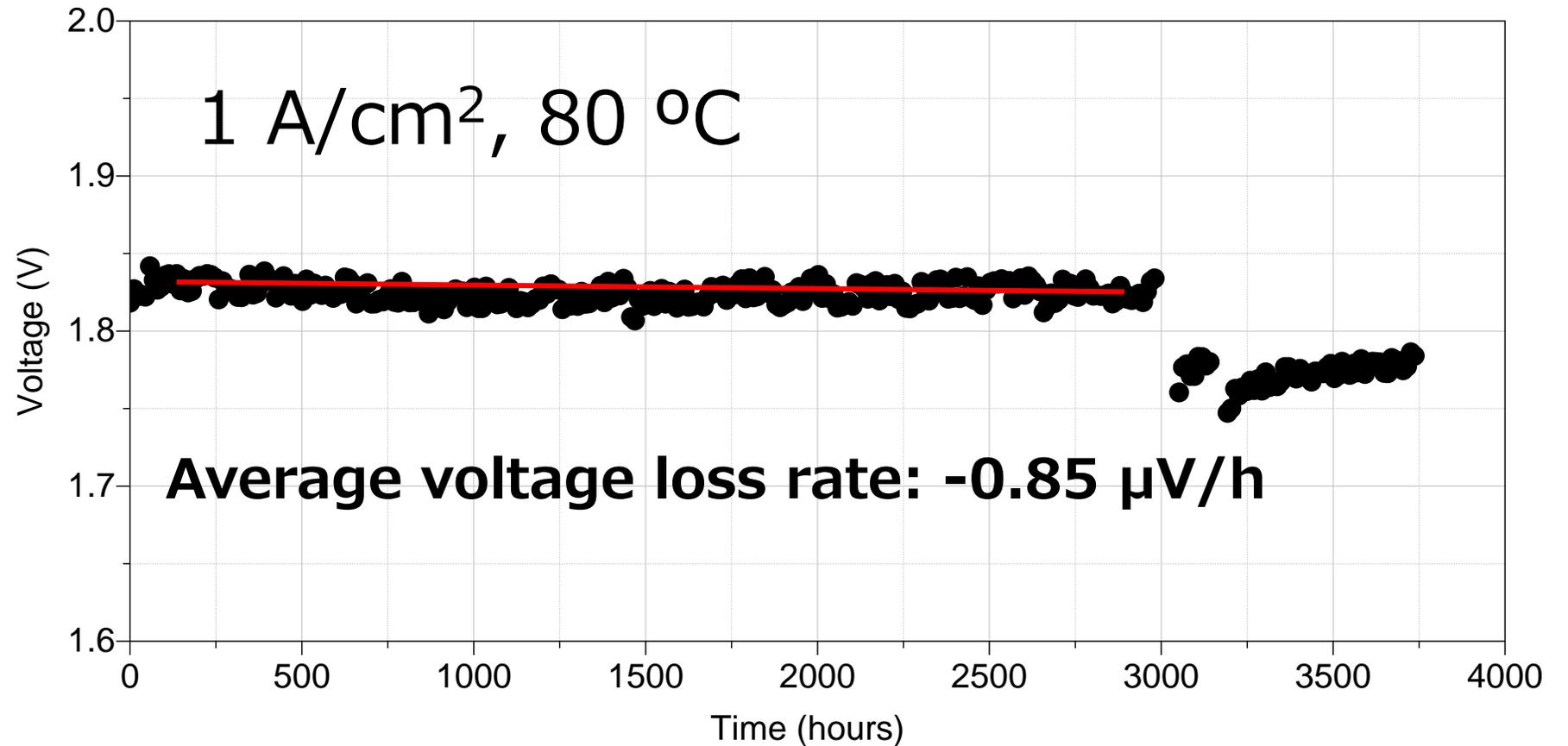
3. 研究開発成果について：触媒（3）

Cathode: 0.2 mg-Pt/cm²
Membrane: Nafion®115

Ir量を
0.08mg/cm²
まで削減した
PEM型水電解



2021/099336(特許出願)

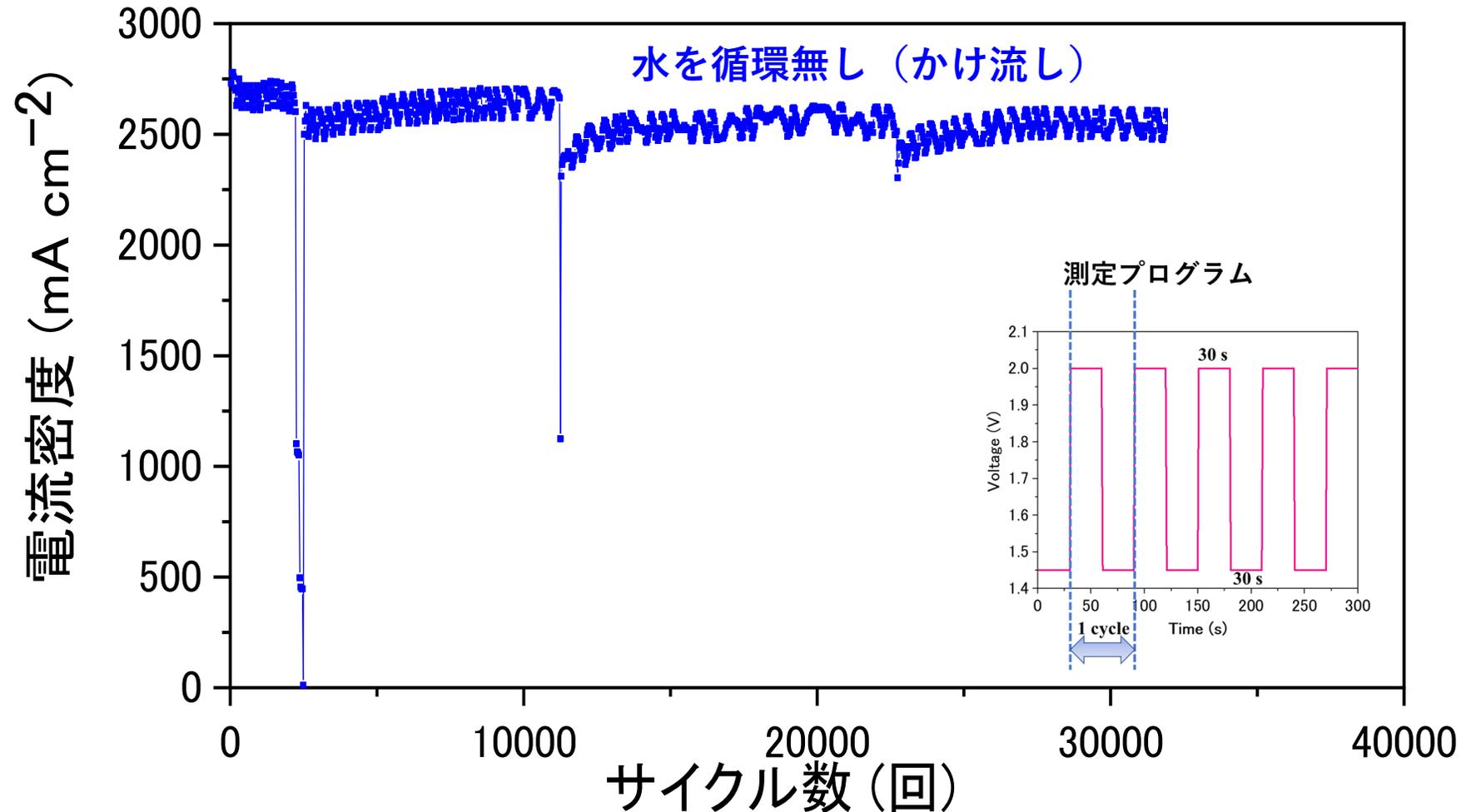


2 V · 80°Cで > 2.0 A/cm²を達成、1 A/cm², 3800時間にわたり劣化無し

Ir使用量を1/10以下にまで削減した酸素発生触媒の実現へ。

3. 研究開発成果について：触媒（4）

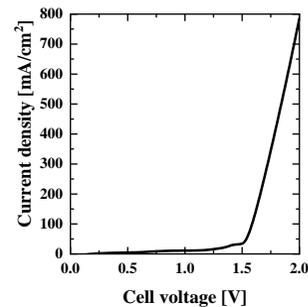
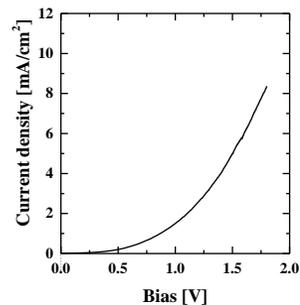
変動電源下での挙動1.45V⇔2Vで電圧変動を印加



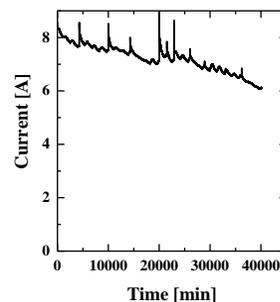
3万サイクルをかけても顕著な劣化は観測されない（純粋をかけ流しでの運転）。

3. 研究開発成果について：水電解セル（1）

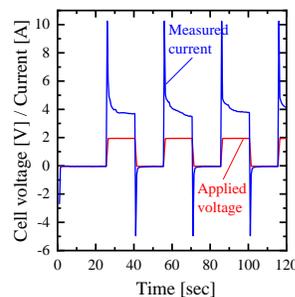
1. スタック化可能な
水電解セルの開発



2. 定常条件下での
評価



3. 人為的な非定常
条件下での評価



4. セル形状の選定・
マルチスタック化

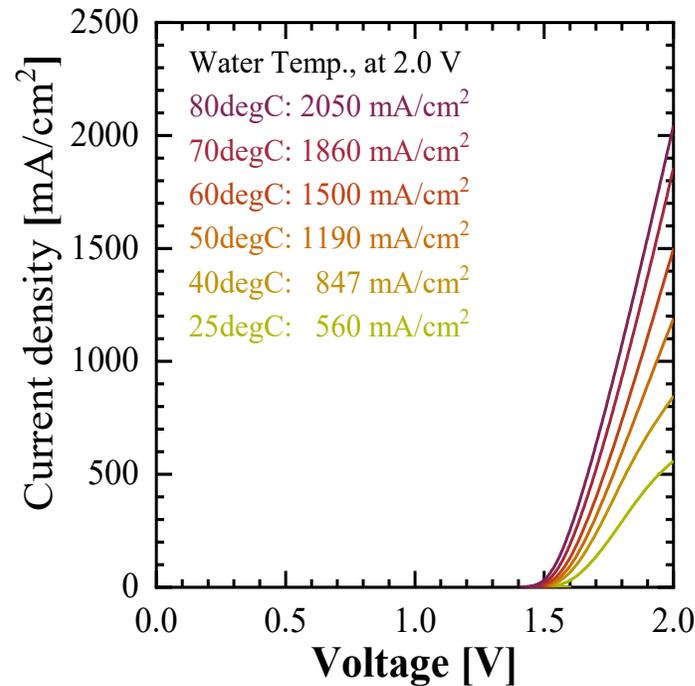
貴金属触媒を用いて取得したデータを利用し、
非貴金属触媒の最適化へ展開する

3. 研究開発成果について：水電解セル（2）

スタック可能構造シングル水電解セルによる特性比較

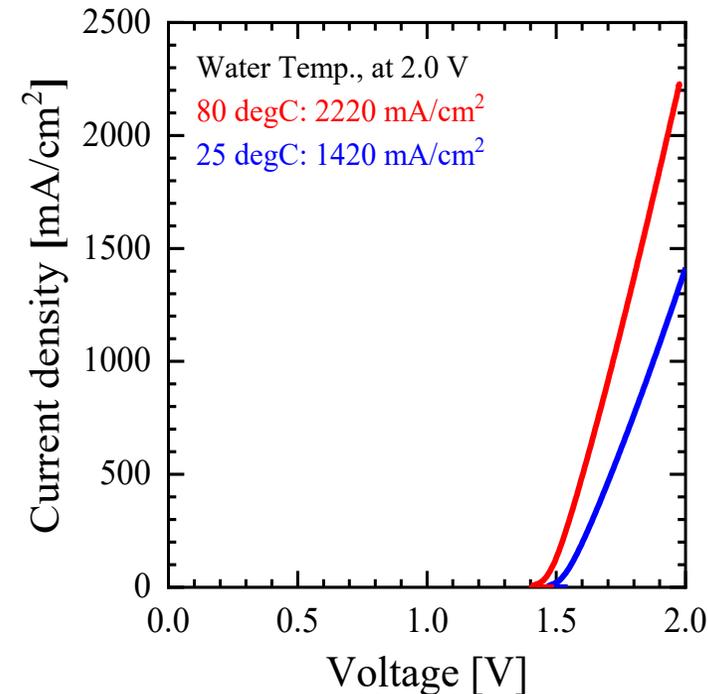
Cathode: Pt/C
Anode: MnIrOx or
IrOx 1.0 mg/cm²
At 80 degC

Mn-Ir (0.08 mg/cm²) MEA



Mn-Ir (0.08 mg/cm²)
2.0 A/cm² @ 80°C, 2.0 V

IrOx (1 mg/cm²) MEA



IrOx (1 mg/cm²)
2.2 A/cm² @ 80°C, 2.0 V



スタック可能PEM型

1/10以下のIr含有量でも、80°Cにおいて90%程度の特徴を示す

3. 研究開発成果について：システム制御（1）

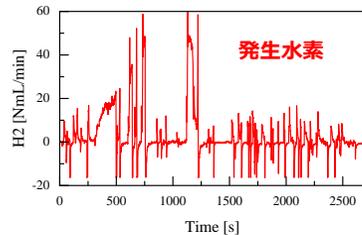
1. 実気象データ測定



2. データに基づいた
水電解セル動作



3. 動作データ評価



4. 水電解セル運転
条件最適化

1. 実環境条件運転
用システム構築



2. 水電解セル組み込
みシステム動作



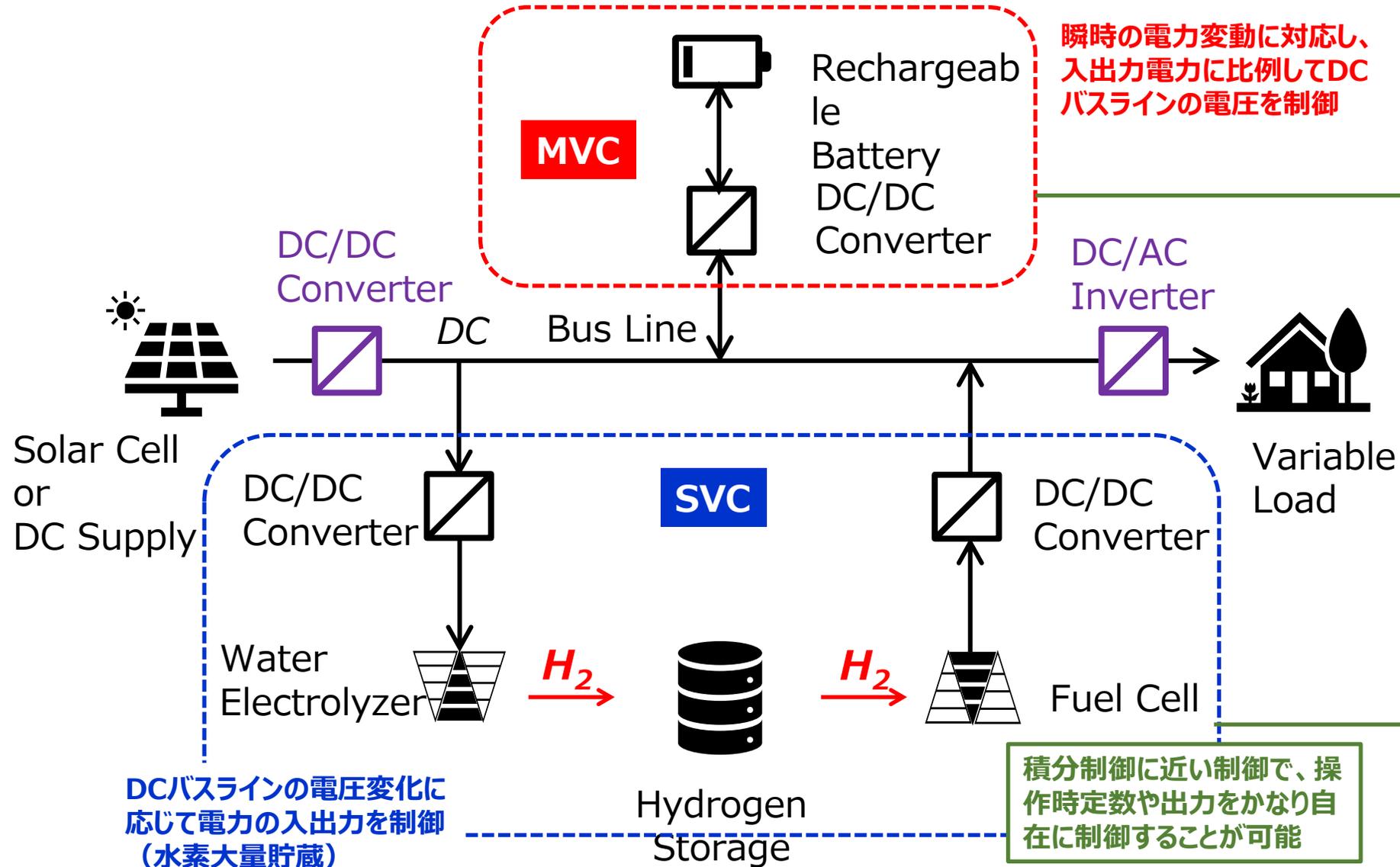
3. 動作データ評価



3. 研究開発成果について：システム制御（2）

[1] D. Yamashita, et al., Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 27542.

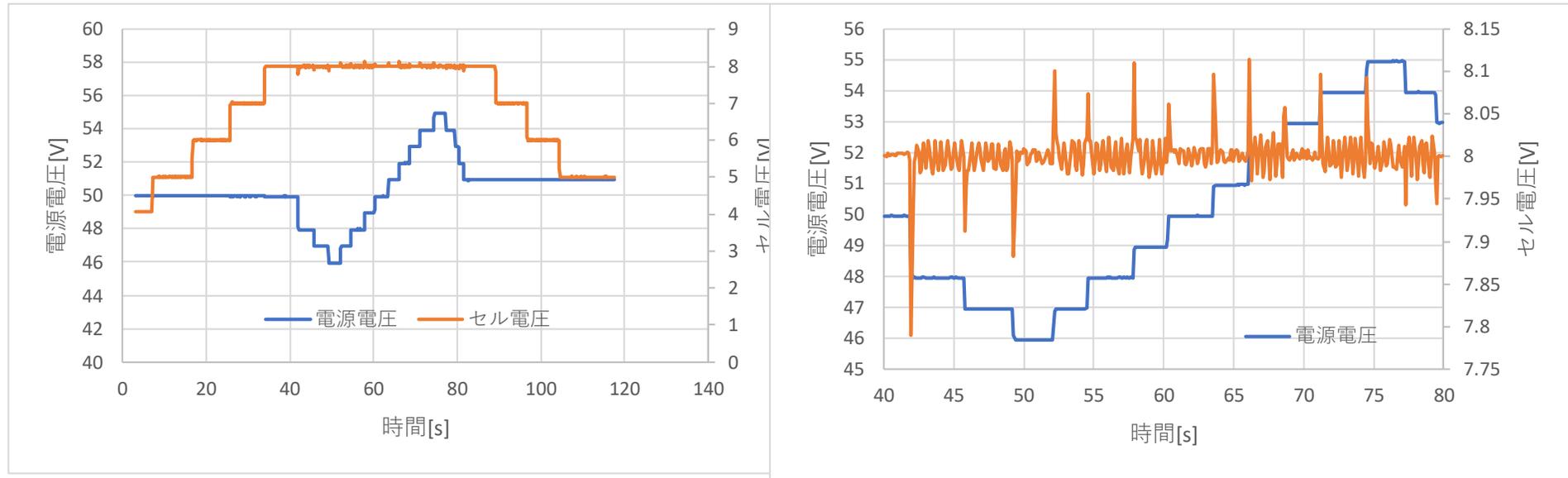
評価に用いるエネルギーシステムの制御方法



3. 研究開発成果について：システム制御（3）

DC/DCコンバーターの評価

高電圧側・低電圧側の電圧一定条件での動作確認



高電圧側電圧変更－低電圧側電圧一定条件の操作

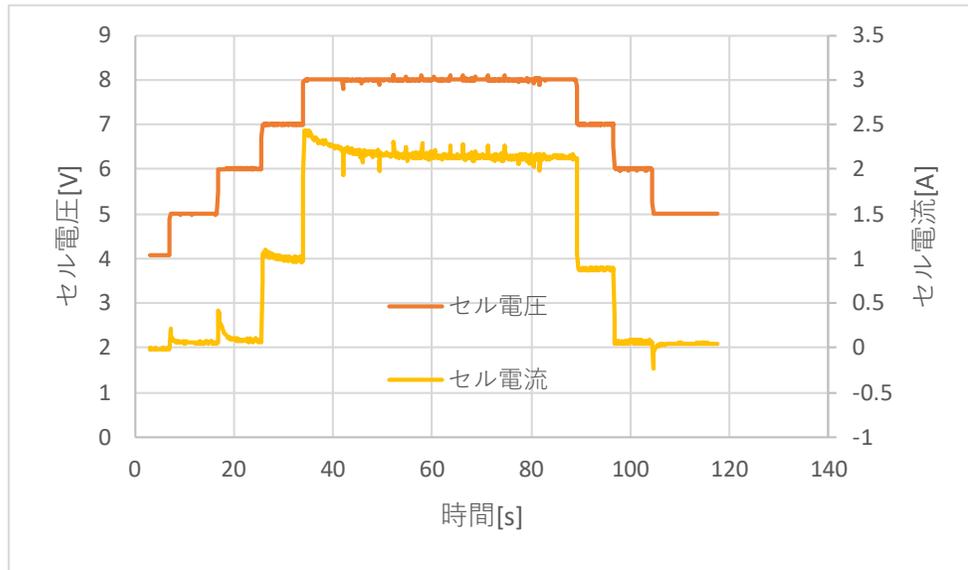
高電圧側電圧一定－低電圧側電圧変更条件での動作とその詳細（右）

電圧変動時も双方向に安定した電圧が現出可能

→ 制御が可能であることを示す

3. 研究開発成果について：システム制御（4）

DC/DCコンバーターと4-stackセルの連結評価 低電圧側の電圧制御に対する電流変動



RIKEN DC/DC Converter
100 W
High: 48 V / Low 12 V center



4-stack Cell
Cathode: Pt/C
Anode: IrOx 1.0 mg/cm²
at RT, 5 cm²

低電圧側電圧制御により、
セル電圧の変動に対しセル電流の動作を行えることを確認

3. 研究開発成果について：成果と意義

1. 触媒

- 1-1) マンガン酸化物系酸素生成触媒で、2 Vにおいて1 A/cm²を達成。
- 1-2) 工業電解を用いたMEA合成技術を開発。
- 1-3) 電解法によるMnIr酸化物系酸素生成触媒の生成法を開発。



今後のPEM型電解技術の市場拡大に不可欠である。

2. 水電解セルとシステム

- 2-1) Ir含有MnOx系触媒にて、貴金属IrOx系の90%以上の電流値を達成。
- 2-2) 水電解セルの劣化要因である原料水中の金属イオンに対しMnIr酸化物触媒は比較的強いことを確認
- 2-3) 電圧範囲を規制したON/OFF繰り返しでは大きな劣化がないことを確認。
- 2-4) 実際のシステムに組み込んだ水電解セルの評価の準備を実施。



太陽光発電との連結した実システムを用いた“劣化評価”ならびに“最適運転条件の抽出”が可能になる。

- 非貴金属触媒はその特性において他者の追従を許さないユニークな触媒で、今後の市場拡大に不可欠。
- 実システムに組み込んだ水電解セル運転による劣化評価ならびに最適運転化条件の決定が可能。

3. 研究開発成果について：特許・学会発表・広報など（1）

<知的財産権確保へ向けた取り組み>

実用化を考え、

1. 非貴金属酸化物系触媒の材料・およびその利用方法として知的財産権を確保する。
2. 水電解セルやシステムに関しては、触媒材料に限る知的財産とはなりづらいため、触媒材料特有の知的財産権が考えられる場合は、材料や利用方法として検討する。
3. 水電解セルやシステムの基本的な知的財産は別途確保する。

<学会発表等>

	2018 年度	2019 年度	2020 年度	2021 年度	2022 年度	計
特許出願(うち外国出願)	0	1	0	1	0	2件
学会発表	0	8	2	2	1	13件
学会誌掲載	0	0	0	2	1	3件

※2022年7月1日現在

3. 研究開発成果について：特許・学会発表・広報など（2）

<学会発表・広報>

一般・産業界向けの広報活動（関連広報も含む）

- 2018.11.13 理研と未来を創る会セミナー
- 2019.07.18 NEDO成果報告会
- 2019.10.11 国際会議「RD20」
- 2020.05.26 JST新技術説明会、など
- 2020.10.9 国際会議「RD20」
- 2021.05.28 RIKEN symposium
- 2021.10.8 国際会議「RD20」

理研と未来を創る会 第23回セミナー
オープン・イノベーションによる
水素エネルギーシステムの構築

会場 5,000円/1名様
※(正会員・賛助会員は別定)

会場 如水会館 2Fオリエントルーム
※(座席数・賛助会員は別定)

14:25 ~ 15:05 01 水素エネルギーシステムの技術的動向
15:05 ~ 15:40 02 燃料電池を用いたエネルギー
15:40 ~ 16:00 03 蓄電技術を用いたエネルギー
16:00 ~ 16:30 04 「水素エネルギーシステムプロジェクト」の進展と産業連携構築
16:30 ~ 17:00 05 「再生可能エネルギー利用システムとデバイスの今と今後の可能性」
17:00 ~ 17:30 06 「水素エネルギーシステムプロジェクト」の進展と産業連携構築

14:20 挨拶
14:25 講演 (14:25 ~ 16:10)
18:10 懇談会 (18:10 ~ 19:30)

第24回 理研と未来を創る会セミナー
気候変動問題とその解決策としてのイノベーション!!
「水素エネルギーシステムプロジェクト」の産業連携

申込受付中!!

2018年11月13日 火 15:00-18:30

定員 120名
会場 無料
※(正会員・賛助会員は別定)

15:00 挨拶
15:05 講演
16:00 講演
17:05 講演
17:55 講演
18:30 懇談会

100名以上の参加者で盛況であり、
注目度の高さを示すをピール

Hope for the Future
- RIKEN Symposium on Sustainable Resource Science -
May 28th, 2021

Zoom Webinar
YouTube

9:00 Welcome address
9:05 Opening remarks
9:10 Greetings
9:15 Keynote Lecture
10:10 Session1: Innovative Catalysts
11:20 Session2: Leading-edge Polymers

Keynote Lecturers
Dr. Kazuki Saito
Dr. Akira Yoshino
Prof. Johan Rockström

Session1: Innovative Catalysts
Session2: Leading-edge Polymers

国際シンポジウムで、
Mn系触媒の水電解酸素生成反応をアピール

4. 今後の見通しについて：実用化・事業化のイメージ

<実用化へ向けた考え方>

1. 貴金属系よりも安価になる非貴金属系触媒を用いるとともに、安価に作製可能なセル構造を含めた水電解全体の最適設計を行うことで安価な水素製造を目指す。
2. 非貴金属系触媒を用いた水電解セルの特性は貴金属系のものと異なるため、その特性に合わせたセル設計を行うとともに、実際のエネルギーシステム等を用いて評価することで、利用方法を含めた非貴金属系水電解セルの提案を行う。

<事業化のイメージ>

先行する貴金属系水電解セルを用いたシステムに対し、その水電解部分を置き換えることが可能なような事業化を推進する。

4. 今後の見通しについて：実用化・事業化に向けた課題と対応方針

1. Mn酸化物単体よりもMnIrOx触媒の方がより良い電圧耐性・電流密度を達成できるため、
 1. アノード側触媒の完全非貴金属化：MnOx触媒の高性能化へ向けた構造探索を続ける
 2. より良好な触媒特性を持つMn化合物の探索を行う
2. MnIrOx触媒が安定性を示す動作範囲がIrOx系触媒と異なる
 1. システム運転条件を含め、条件範囲の確認を行う
3. 触媒・MEAの量産・低価格化方法の確立が十分ではない
 1. 今後、実用化へ向けた検討を行う
 2. カソード側の完全非貴金属触媒化（Pt触媒不使用）技術の探索
4. セル作製時のMEA周辺構造・材料の最適化・低価格化が重要
 1. 今後、実用化へ向けた検討として実施する
5. 大型化・スタック化した際の均一性等の特性データが十分ではない
 1. 今後、実用化へ向けた検討を行う

4. 今後の見通しについて：実用化・事業化に向けた具体的な取り組み

1. 検討体制の再構築

現状： 触媒周辺部のみでの連携・理研（委託）－ 東ソー
取り組み中： 社会実装を見据えたバリューチェーン構成企業群まで
連携範囲を拡大し、企業を検討主体に置く

2. 社会実装を見据えた検討内容

実利用に耐える高スタック化・大面積化へ向けた取り組み

量産による製造コストダウン、施工パターン化によるコストダウンに向けた取り組み

企業や自治体フィールドでシステムを用いた実証実験を行うことによる課題の洗い出しと解決策の検討

気候や設置場所に適した制御データの採集と最適制御プログラムの構築

4. 今後の見通しについて：経済・技術・社会的な効果、人材育成の取り組み等

1. 経済・技術・社会的な効果

理研鼎業主催のオープンイノベーション組織（分散型水素システム社会実装研究会※）

本技術の特性、効果と水素システムイメージのアナウンス

シンポジウムや業界誌での情報発信

実証実験協力企業や協力自治体を募り、社会実装への準備を推進中

2. 人材育成へ向けた取り組み

大学からの研修生へ向けた本技術の紹介による水電解技術の認知度向上・普及拡大