

発表No.A1-12

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・アルカリ系水電解質及び固体高分子系電解質用酸素発生電極触媒でのマテリアルズインフォマティクスによる材料探索に関する調査研究

発表者名 光島 重徳

団体名 横浜国立大学、産業技術総合研究所、
京都大学、公立大学法人大阪、東京大学、学
校法人立命館、デノラ・ペルメレック(株)、
物質材料研究機構

発表日 2023年7月13日

連絡先：ynugr-cel@ynu.ac.jp
横浜国立大学

事業概要

1. 期間

開始 : 2018年6月

終了 : 2023年3月

2. 最終目標

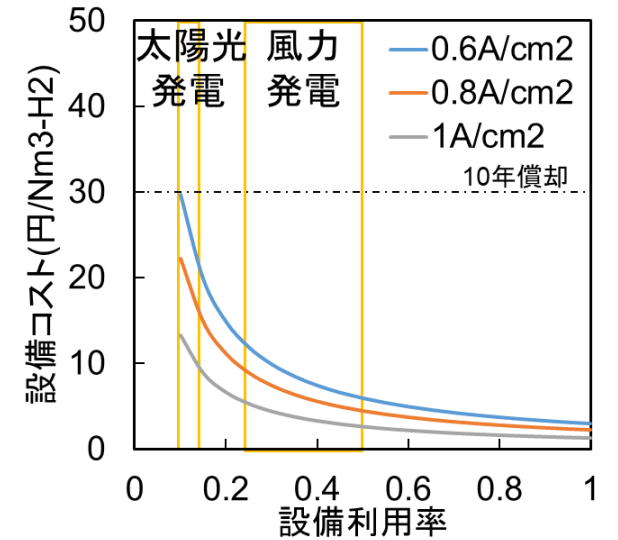
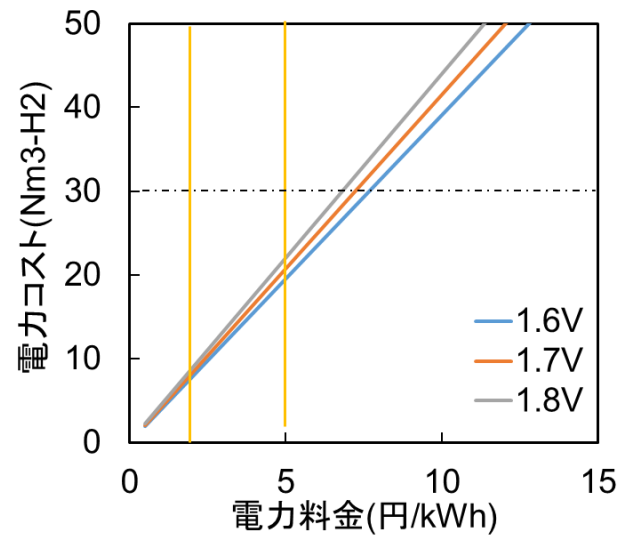
- 総合的な高度解析計測に基づく電極性能発現及び劣化機構の解明
- 劣化機構に基づきプラント引渡し価格 30 円 / N m³に資する電解槽設計指針及び水素製造システムの提案

3. 成果・進捗概要

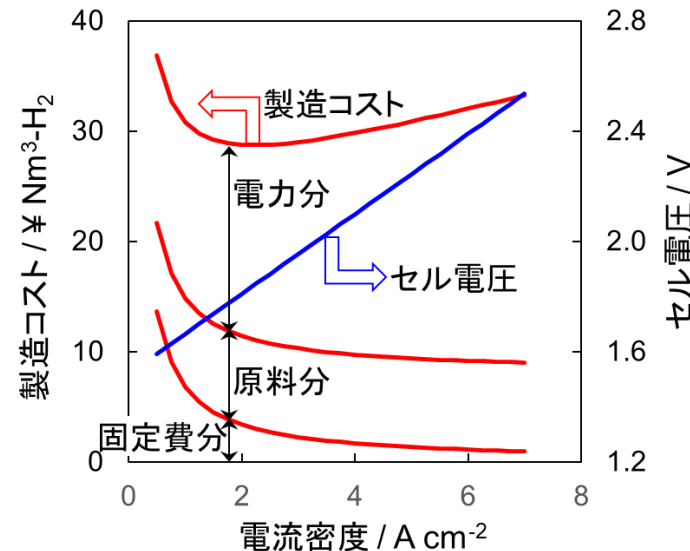
- バイポーラー型アルカリ水電解槽及びプロトン交換膜水電解の起動停止時の電位挙動を計測、最低限の所要時間で劣化模擬できる起動停止模擬試験のプロトコルを提案
- 簡便に材料評価するためのハーフセル及び材料評価用の単セルを開発し、その使用法と併せて公開
- アルカリ水電解の電極近傍の気泡観察から過飽和度や気泡の移動に関する知見を集積して類型化
- プロトン交換膜水電解の性能や劣化に及ぼす不純物の影響の評価
- 気泡発生する運転中の電極触媒の結晶構造や電子状態を解析する手法を開発し、アルカリ水電解用及びプロトン交換膜水電解用電極触媒の活性因子を特定
- 以上の結果を劣化要因マップとその材料評価法として体系化
- 以上の現象をマルチスケール、マルチフィジックスモデルにて物質移動解析モデルの構築
- 太陽光や風力発電の変動と水電解システムの応答性やシステムスタンバイ電力から二次電池必要量などのプラント概念設計モデルの構築
- 先行予測、先行制御を取り入れたプラント運転支援システムの構築
- これらの成果を材料開発手順やシステム設計支援法として体系化

1. 事業の位置付け・必要性

セル電圧: 1.8 V, システムコスト 26万円/(Nm³/h)を10年償却で考えるとエネルギー原単位が4.4 kWh/ Nm³で電力料金2~3円/kWhが水素コストの10円/Nm³、設備利用率30%以上で水素コストの10円/Nm³に相当



セル電圧: 1.8 V@2A/cm²、上と同じシステムコストで電力料金4円/kWhで簡易的な水素製造コストの電流密度依存性を評価すると2~3A/cm²の高電流密度側で水素製造コストが最小になる領域



※セル電圧: 1.8 V@2A cm⁻²のPEMWE 26万円/kWシステム相当

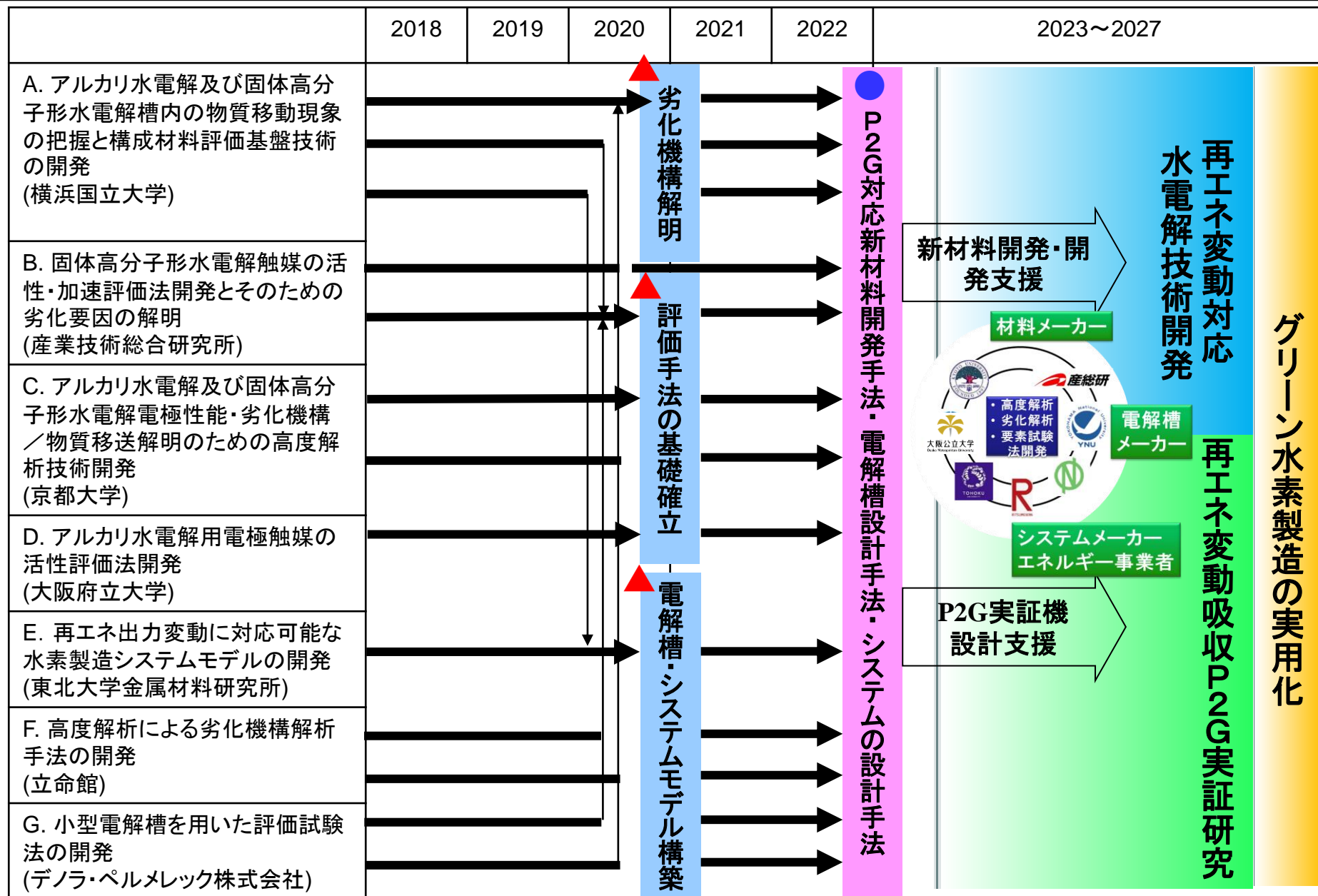
工業電解のコスト評価式

$$P'_c = \frac{Q_0}{\theta_F} \left\{ \frac{\theta_0^{-1} A_1 + A_2}{i} + B + C(\alpha + \beta i) \right\}$$

パラメータ	値
α / V	1.52
$\beta / \Omega \text{cm}^2$	0.145
Q_0 / kAhmol^{-1}	2.39
θ_F	1.0
θ_0	0.4
$A_1 / \text{¥m}^{-2}\text{h}^{-1}$	18.5
$A_2 / \text{¥m}^{-2}\text{h}^{-1}$	10
$B / \text{¥kA}^{-1}\text{h}^{-1}$	3.36
$C / \text{¥kW}^{-1}\text{h}^{-1}$	4.0

- 廉価な変動電源を高電密で受け入れられる電解槽システム
- ⇒ 起動停止/変動模擬プロトコル開発 ⇒ 材料設計
- ⇒ 耐変動電源用のシステム開発 (電解槽/整流器/蓄電池容量比等)

2. 研究開発マネジメントについて



標準化の基盤としてNDA1, 産業界との知財創生の基盤としてNDA2を設定したプラットフォームで技術情報管理

企業等の開発支援

NDA1: 横国大と企業等

- 技術情報提供 (各企業で活用)
- 技術情報に関するフィードバック

企業と挙動で開発

NDA2: 参画機関と企業等

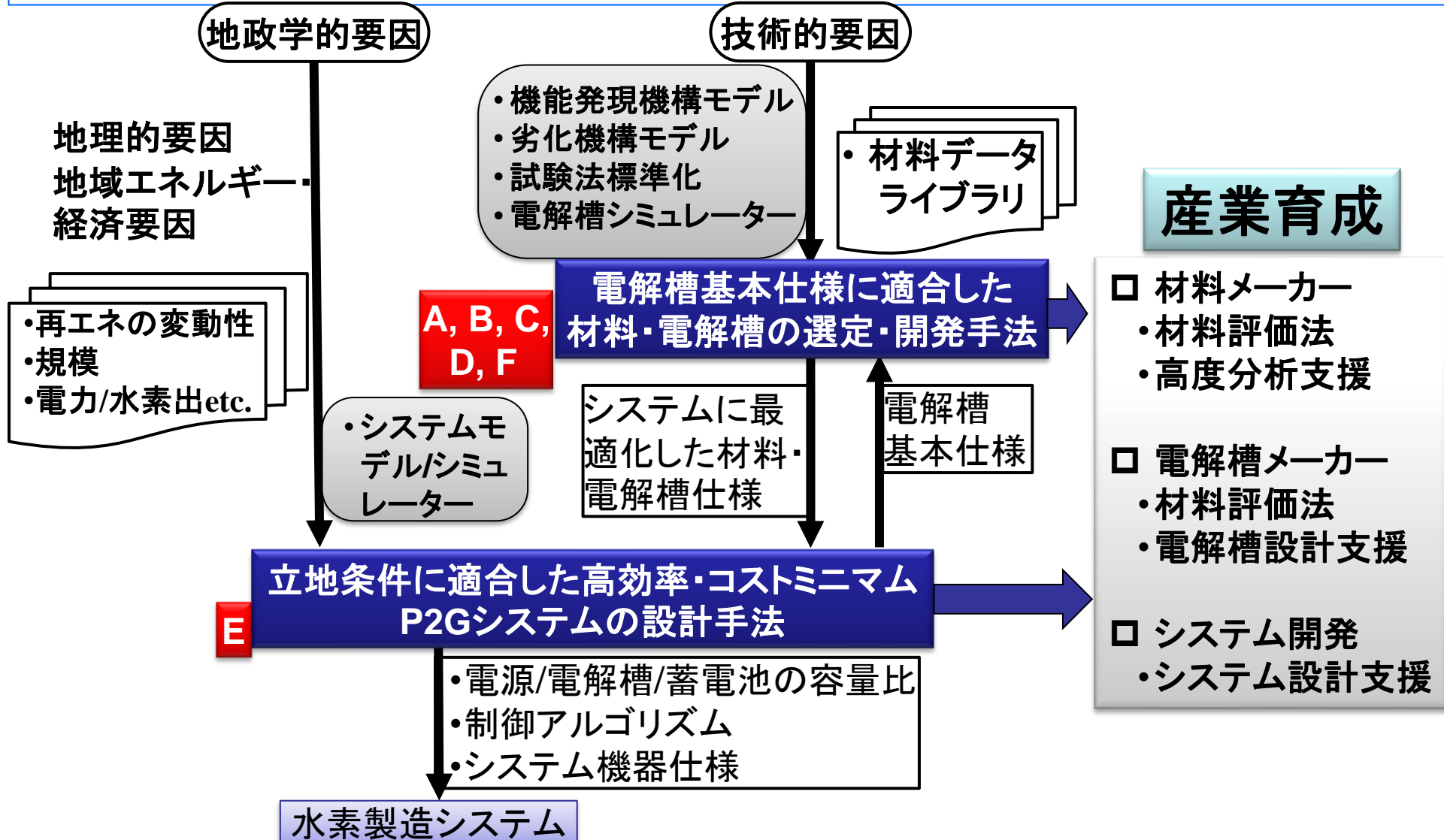
- 共同実施者
- 双方向の技術情報提供
- 知財の共願

NEDOプロの横連携

▲ : 基本原理確認 ● : 基本技術確立

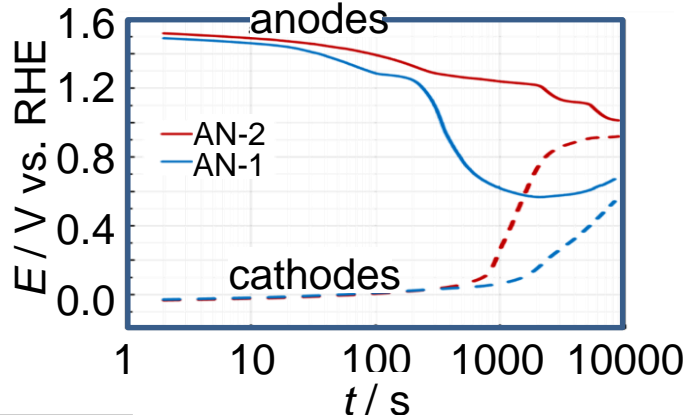
3. 研究開発成果について

再生可能電力を用いた高効率・コストミニマムのP2Gシステム、その電解槽および使用材料を開発するガイドライン共通評価法や開発手法を提案

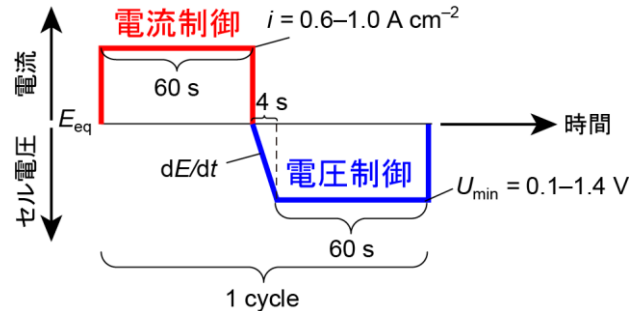


3-1. アルカリ水電解の劣化機構及びADT

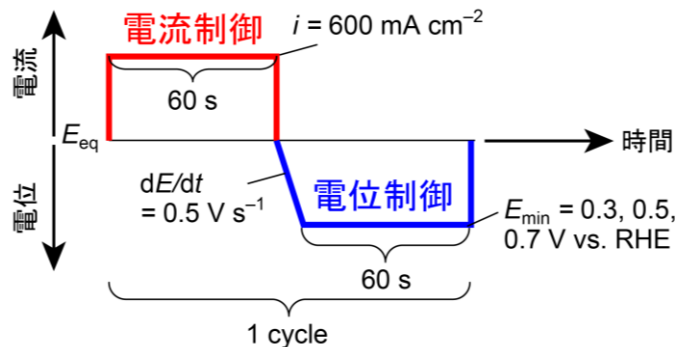
電解槽停止後：アノードとカソードがほぼ同じ電位に



電位/セル電圧変化モデル



単セルの起動停止試験



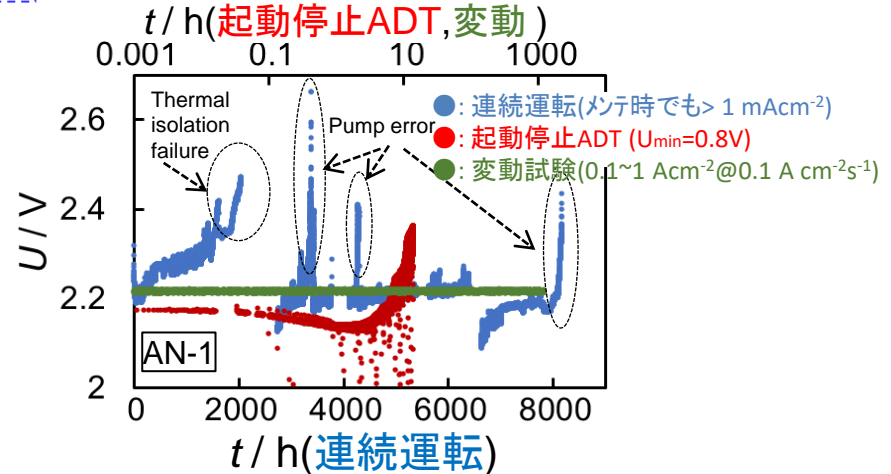
ハーフセルの起動停止試験

部位	劣化現象	推定原因	評価モード
隔膜	隔膜の破断	気泡の動きや液面変動による振動	耐久試験
	ガス分離能の低下	無機粒子の脱離 (バインダーの劣化)	解体分析
電解質	電解質抵抗上昇	無機粒子微細化等による空孔度低下	モデル化
	電解液伝導度低下	水中不純物や構成成分の溶出/析出	起動停止模擬
電極	触媒表面積低下	CO ₂ 等によるpH低下	変動電源模擬
	触媒成分溶出	起動停止に伴う酸化/還元	高負荷連続
	触媒層の剥離	酸化/還元に伴う応力発生	

実験的に検証・試験法提案
 実機データが必要・解体分析等で傍証

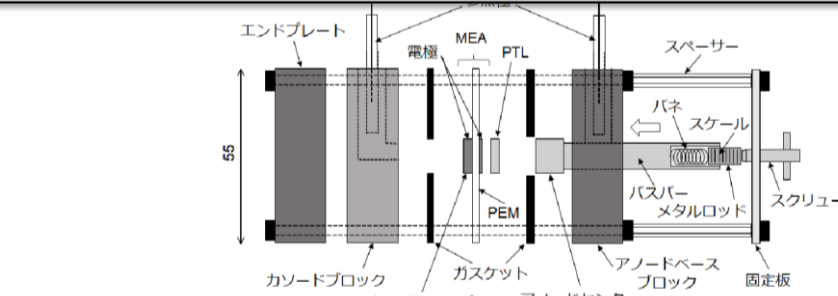
標準アノード: AN-1

- 起動停止ADT < 約数百サイクル(10h)
- 電源変動 > 1000 h / 連続運転 > 8000 h



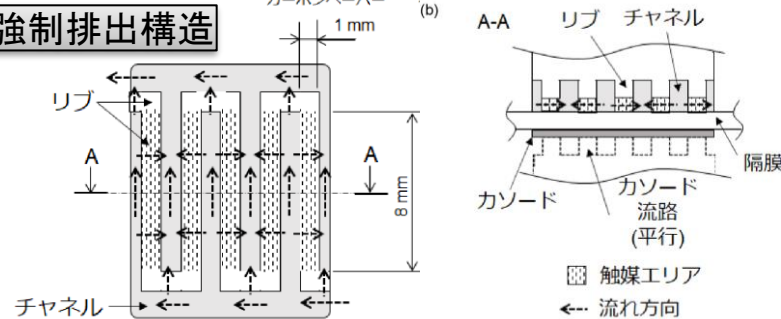
3-2. アルカリ水電解の測定法

起動停止プロトコルの作成の基礎データ取得用のラボ用バイポーラー型電解槽、プロトコル実施の3電極式電気化学セル、材料基礎物性及びMIデータ取得用の強制フローセルによる時間外挿法の提案と情報開示

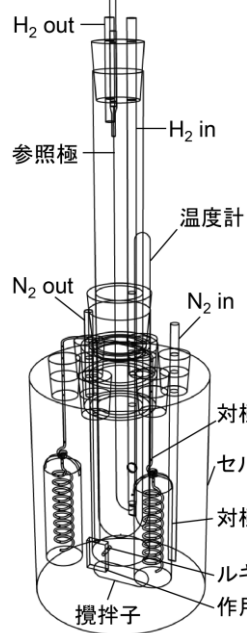


ラボ用バイポーラー型アルカリ電解電解槽NDA機関に開示

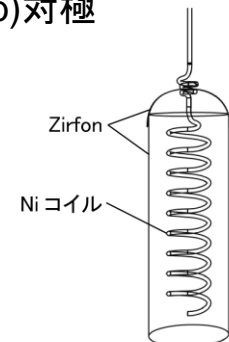
気泡強制排出構造



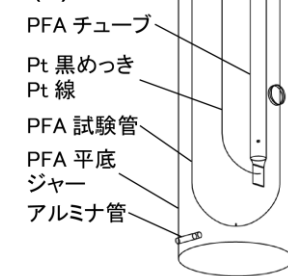
(a)全体



(b)対極

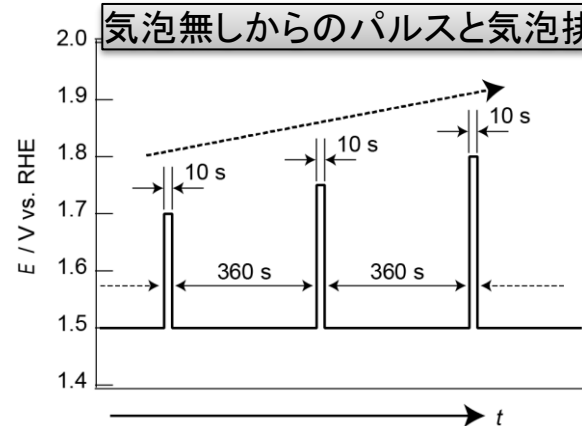


(c)参照極

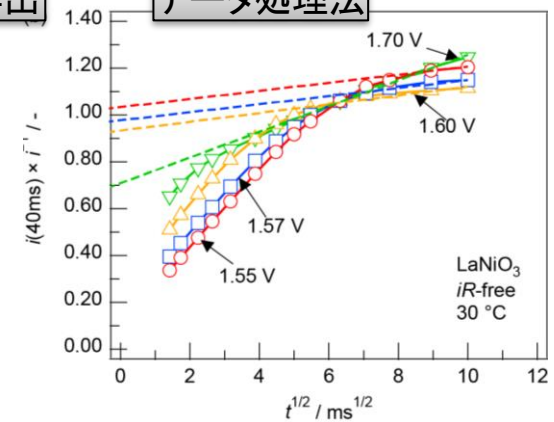


3電極式電気化学セルの詳細開示

気泡無しからのパルスと気泡排出



データ処理法

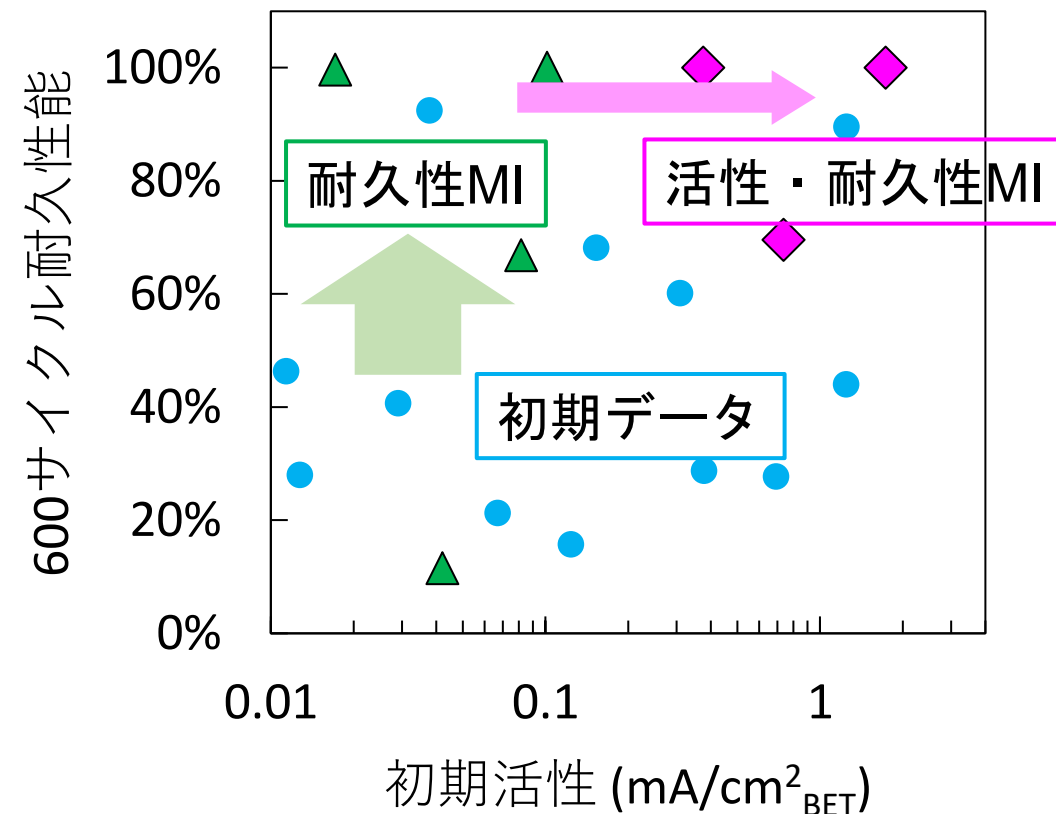
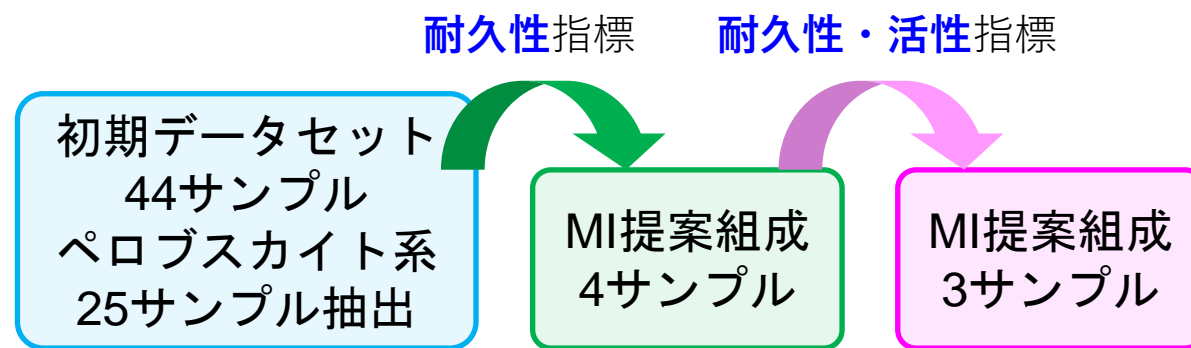
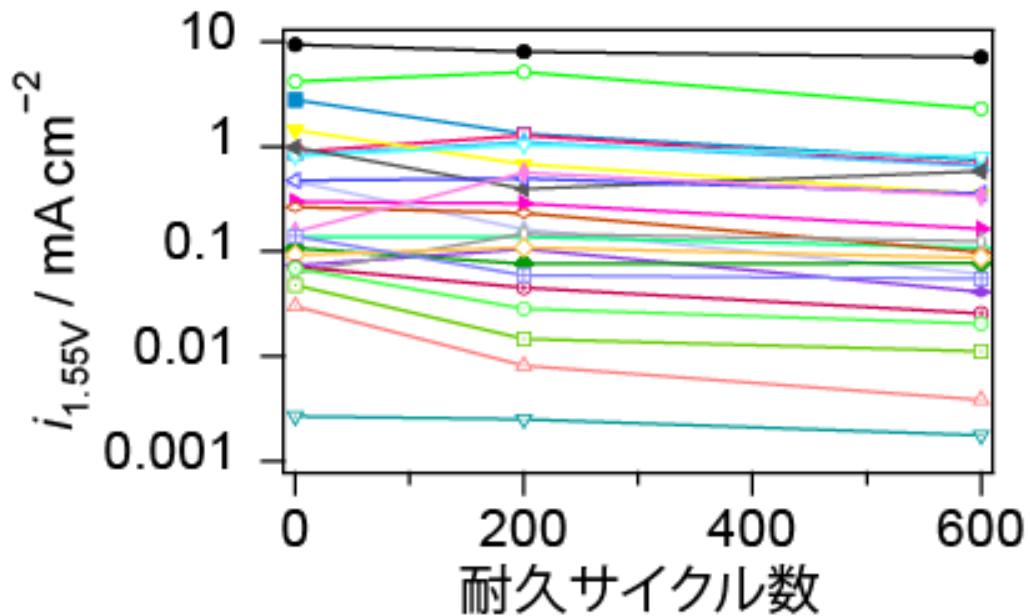


3-3. アルカリ水電解の測定法を用いたマテリアルズインフォマティクス

目的：
MIを利用した、電極活性および耐久性の高い新しい触媒組成の提案

MI解析

- ①触媒の組成から活性、耐久性の予測器を作成
- ②合成可能と思われる組成を、考え得る全てのパターンで予測
- ③活性、耐久性が高いと予想された組成を実際に合成・評価

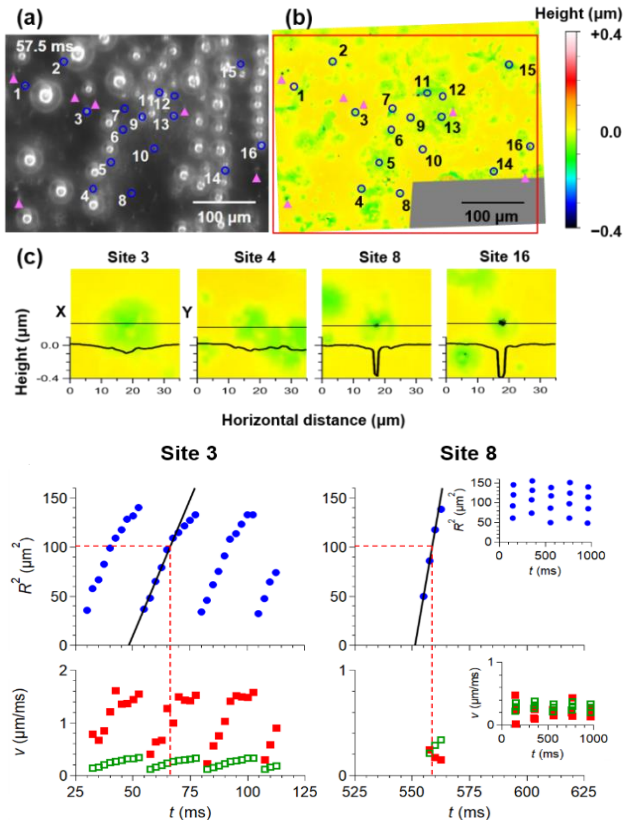


3-4. 気泡及び物質移動の計測および解析

電極近傍の過飽和度や気泡の動きを計測・解析して構造設計することは高電流密度化時に物質移動抵抗を抑制するための最重要技術

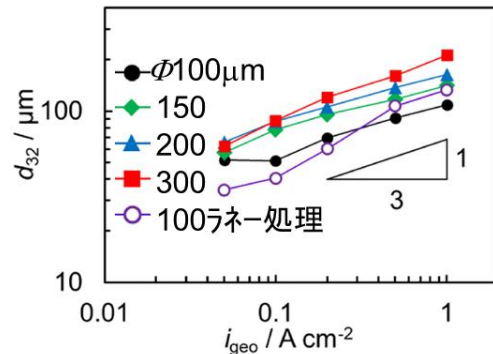
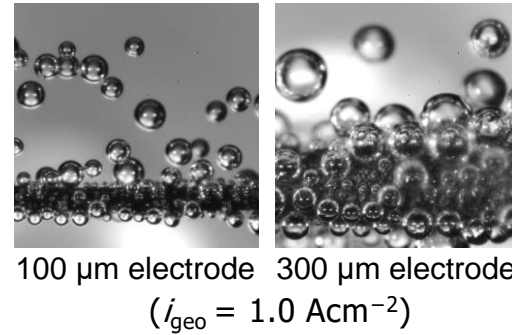
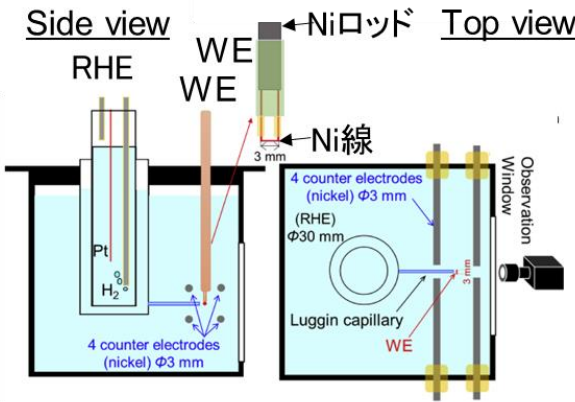
水素気泡発生点とカソード表面構造の
 相関解析

- 水素気泡は極浅凹部で発生
- 類似極浅凹部でも気泡ダイナミクスが異なる→局所構造のみから気泡挙動を完全には予測できない

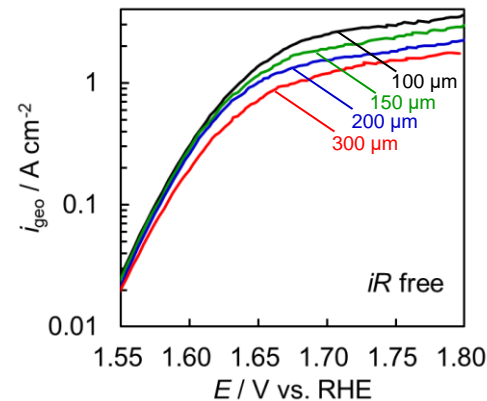


アノード(酸素発生電極)の解析

- 気泡生成の高速顕微撮影システムを構築
- 電流密度とともに気泡径および径の分散が増加
- 電極の径や形状が気泡径と電解性能に影響

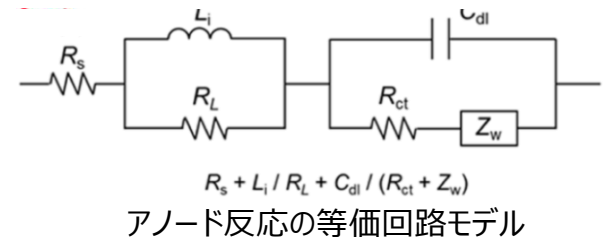
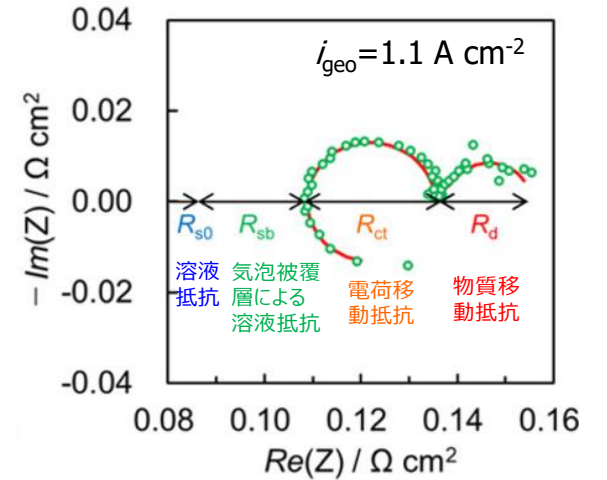
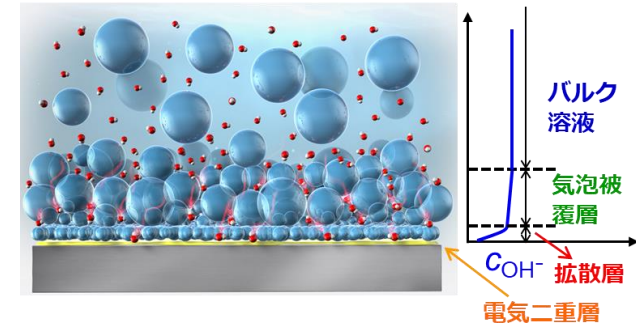


Ni線電極で生成する酸素気泡径



Ni線電極でのアノード分極曲線

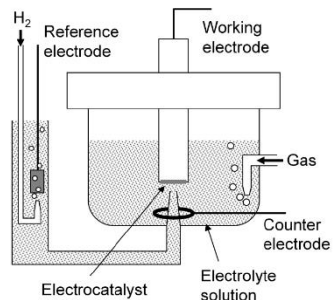
- 高電密の物質移動を等価回路で表現



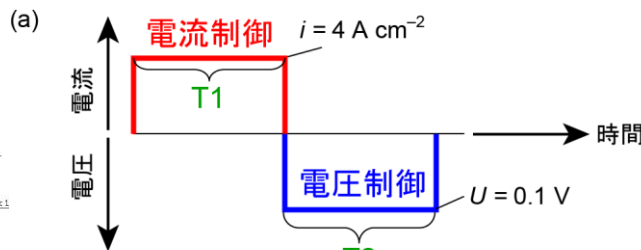
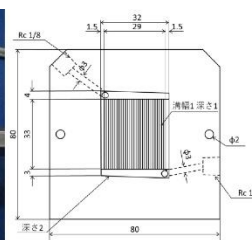
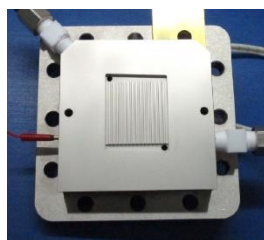
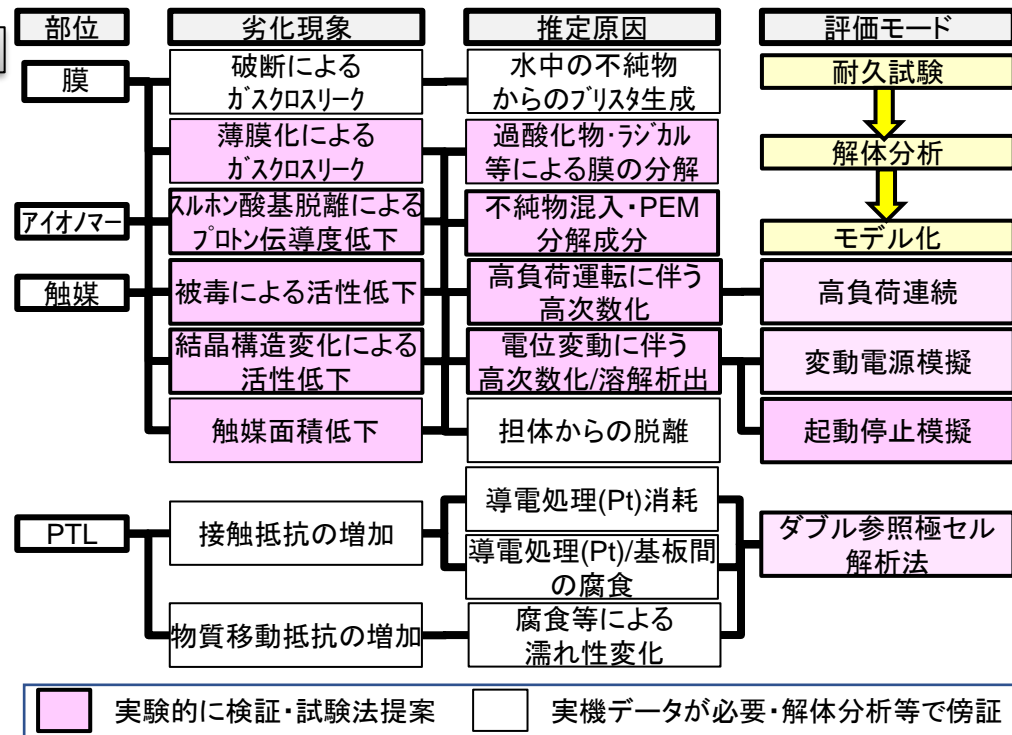
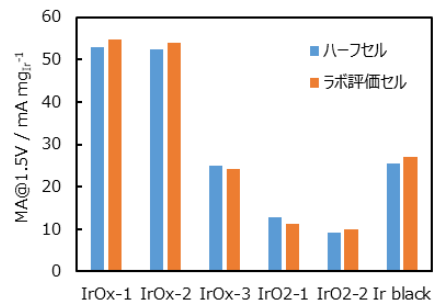
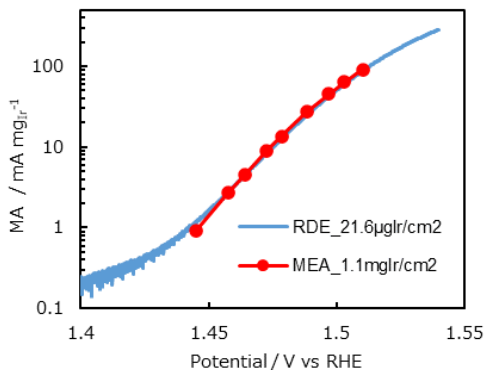
アノード反応の等価回路モデル

3-5. 固体高分子水電解の測定法及び劣化機構

RDE法による触媒の初期活性評価法を確立して開示

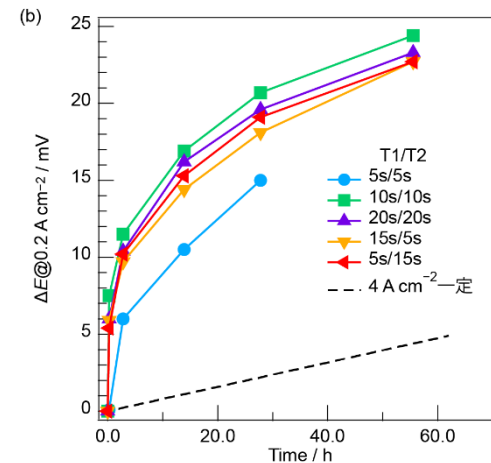


- ・電解液: 0.1 M 過塩素酸(アニオン吸着の回避)
- ・アイオマー/触媒比の最適化
- ・iRや二重層容量電流補正法
- ・適切な触媒担持量
- ・MEAでの質量活性評価結果と一致を確認



PEFCのJARIセルベースの電解槽の開発とADTプロトコル提案・劣化評価

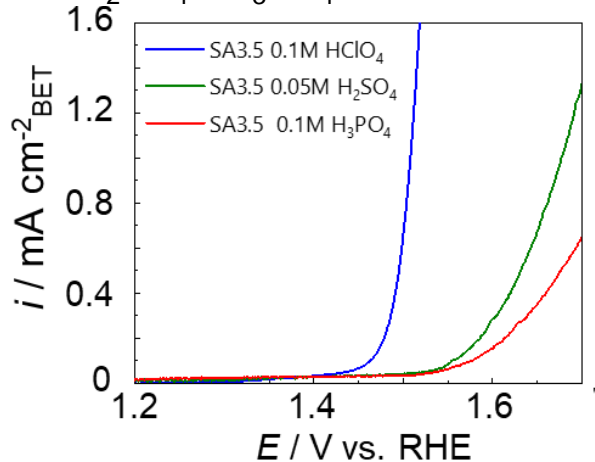
- ・通常の起動停止と劣化機構が変化しない範囲での加速条件の探索
- ・IrOx触媒が膜内に析出したり、アイオノマーが分解する挙動の分析



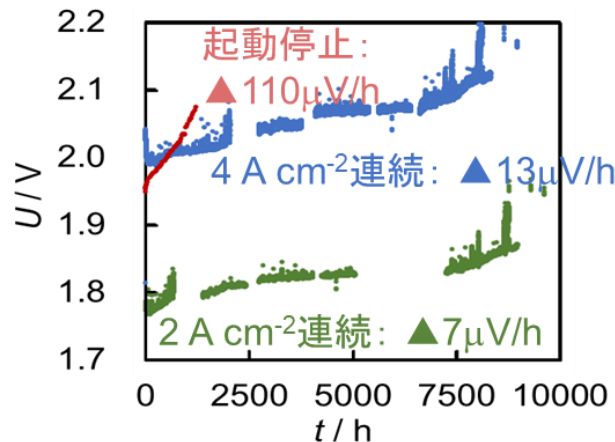
3-6. 固体高分子水電解の触媒活性と劣化

IrO_xには2種類の活性点があること、起動停止試験の加速倍率や劣化現象に関する情報を集積 → 体系化

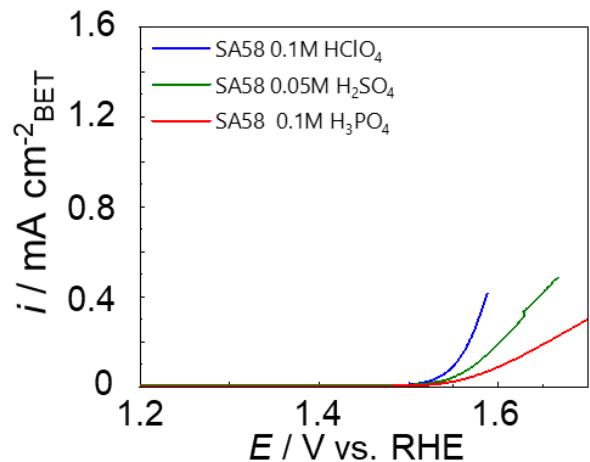
- SA3.5はHClO₄中で高OER活性
- H₂SO₄やH₃PO₄中では活性低下



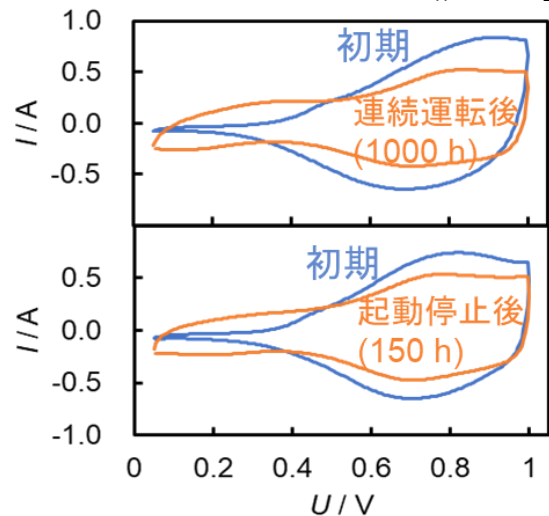
- 起動停止模擬は長時間でも連続運転の6~9倍の劣化



- SA58はHClO₄中で高OER活性
- H₂SO₄やH₃PO₄中では活性低下

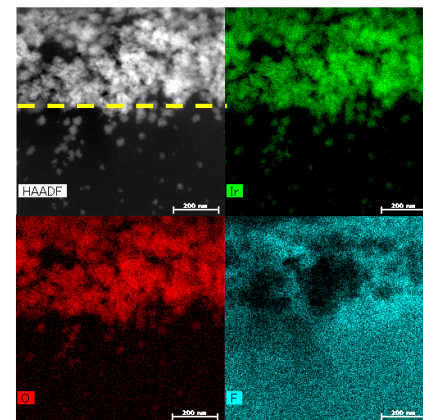


- 起動停止/連続運転ともCVの形状変化は類似: IrO_x → IrO₂

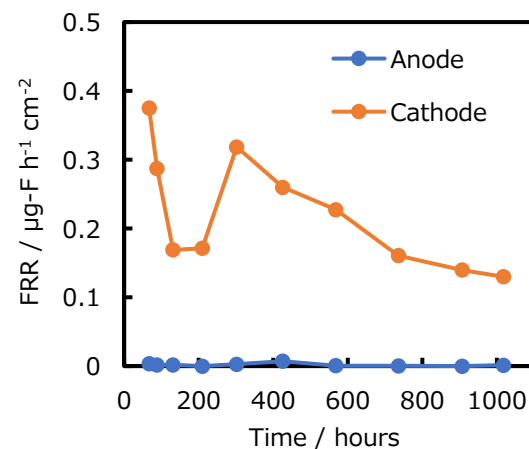


起動停止模擬(4 A/cm² ↔ 0.1 V @ 80°C, 100,000 cycles)後のEDSマッピング

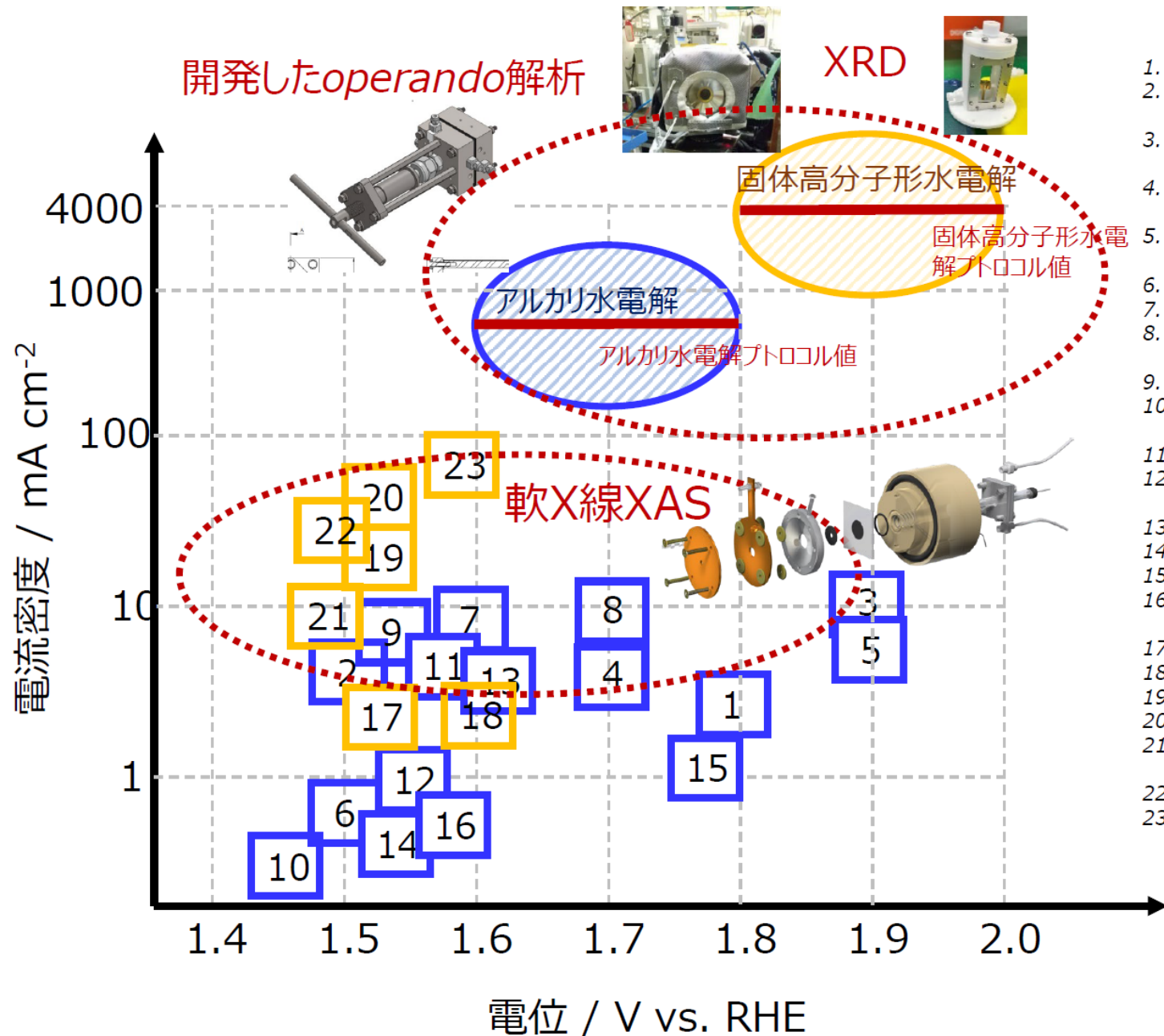
- アノード触媒の一部がIrO₂粒子として膜内に移動



- カソード排水からは比較的多くのF溶出検出 → 膜劣化



3-7. 高度解析を支える計測技術の開発



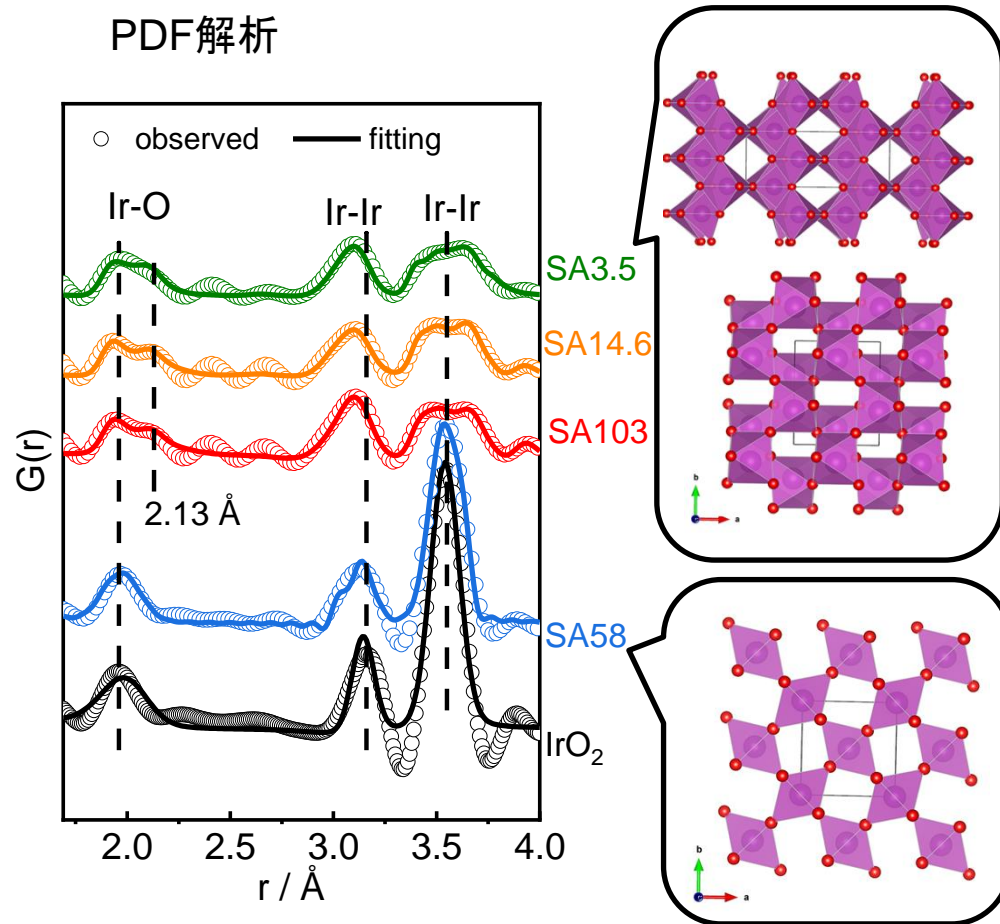
1. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1532.
2. *Angewandte Chemie - International Edition* **2020**, in press
3. *Dalton Transactions*, **2019**, *48*, 21, 7122-7129.
4. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2019**, *55* (6), 818- 821.
5. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1305-1313.
6. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8, 7099-7108.
7. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7389-7397
8. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 28, 12087-12095.
9. *Nat. Comm.*, **2020**, *11*, 1, 3376.
10. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 38, 34787-34795.
11. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 558- 568.
12. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 38595- 38605.
13. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902509.
14. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (9), 925- 931.
15. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 36- 39.
16. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 27, 11901-11914.
17. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 7009-7013.
18. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3591- 3597.
19. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6591- 6604.
20. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5104- 5115.
21. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3681- 3686
22. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2346- 2352.
23. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2474- 2478.

3-8. 高度解析によるIrO_xの活性の起源

電気化学計測で得られた現象を結晶構造や電子状態変化としてとらえて本質に迫る成果

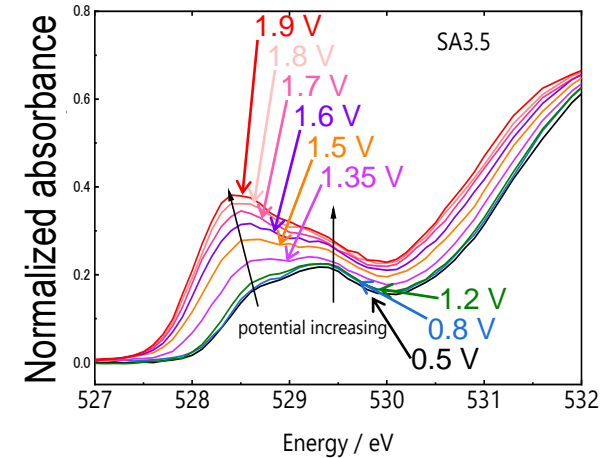
- 高活性なSA3.5は対象性の低いOrthorhombic + Monoclinic
- 活性の低いSA58はIrO₂の安定相であるTetragonal

PDF解析

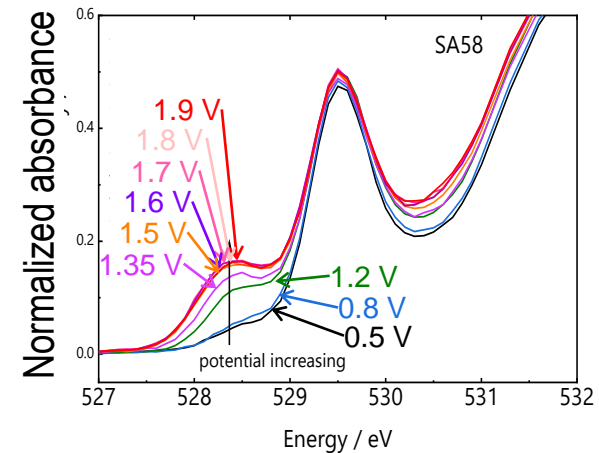


operando O K-edge XAS

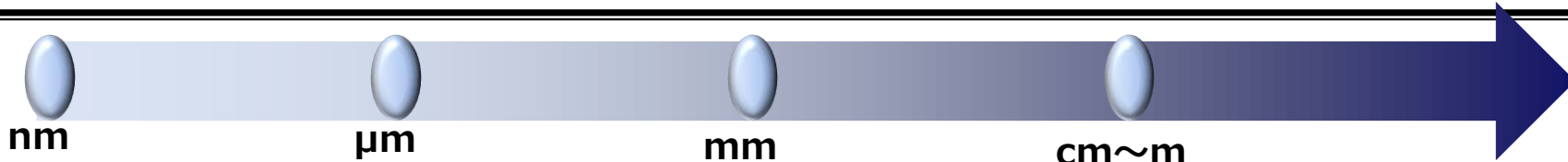
- SA3.5は1.2~1.9 V vs. RHEの領域で電位が高くなるとホールが増加



- SA58はOERが起こる1.5 V vs. RHE以上でほとんど無変化



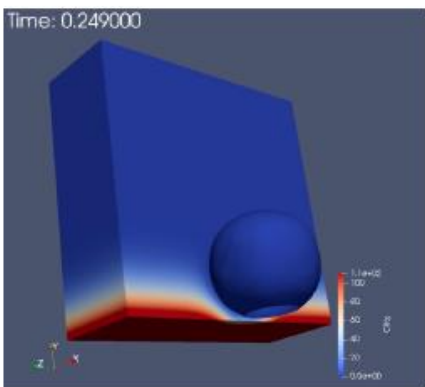
3-9. 電解槽のモデリングに関する成果概要



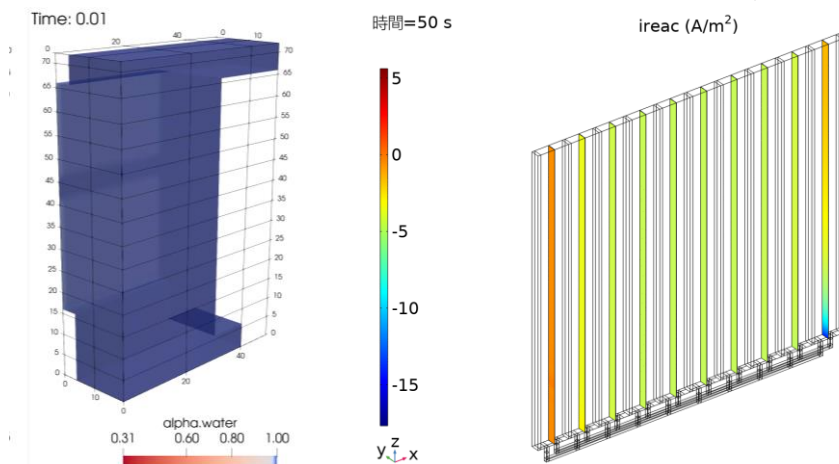
連続の式: 物質収支、電荷収支、組成とポテンシャルの定式化

アルカリ水電解

- 電極近傍の過飽和の分布と気泡の成長の関係の可視化モデル



- ラボ電解槽測定結果をもとにした高さ1mのバイポーラ一型電解槽の逆電流による反応分布経時変化モデル

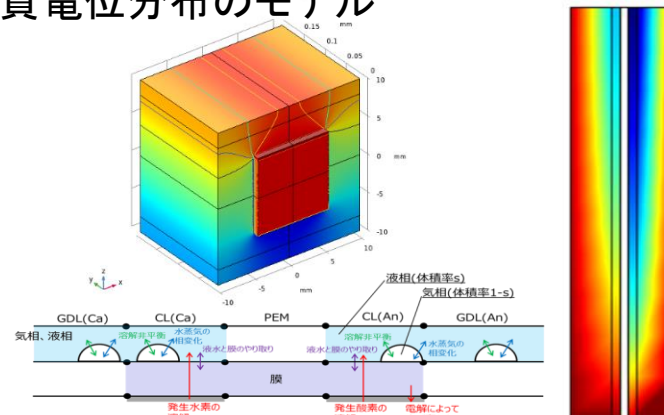


固体高分子形水電解

- 多孔質移動層内の気泡透過の可視化モデル

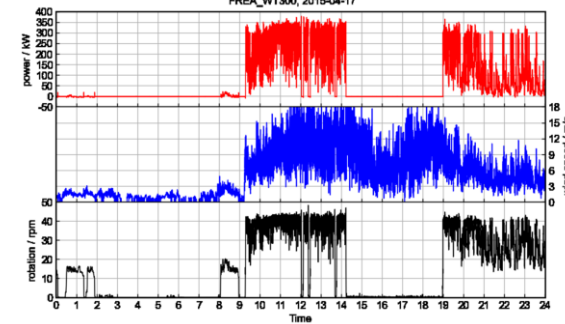
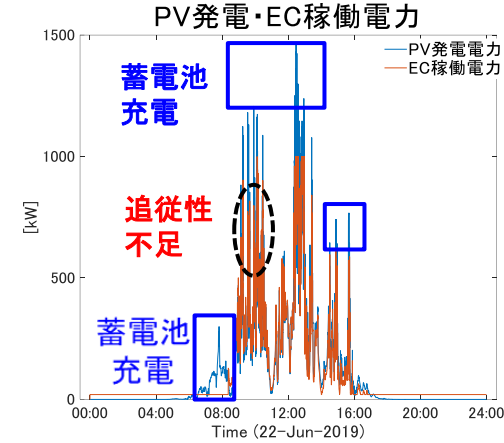
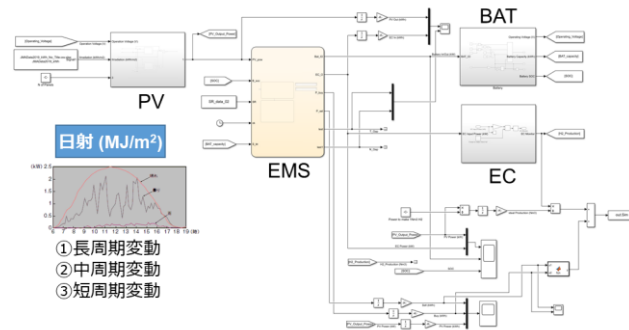
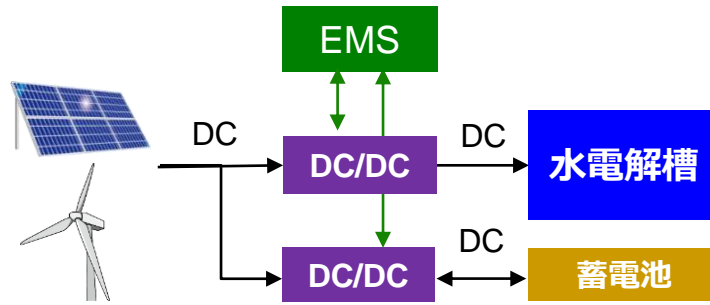


- 固体高分子形水電解槽の参照極配置を決めるための電解質電位分布のモデル



3-10. 再エネ水素システムの設計法

低炭素水素製造のためのアルゴリズム及び蓄電池容量を最小化するアルゴリズムを開発



電解槽に対する要求事項の明確化／設定条件

- ・水素1Nm³製造時におけるCO₂排出量をZ [kg-CO₂/Nm³-H₂]とし、
低炭素水素の定義であるZ ≤ 0.39※となるように再エネ水素製造システムを制御

$$\text{低炭素水素係数: } Z = \frac{\text{電解電力再エネ量 [kWh]} \times \text{再エネ原単位 [kg-CO}_2\text{/kWh]} + \text{電解電力系統量 [kWh]} \times \text{系統原単位 [kg-CO}_2\text{/kWh]}}{\text{電解電力量 [kWh]} \times \text{水電解原単位 [Nm}^3\text{-H}_2\text{/kWh]}}$$

- ・再エネ電力を最大限利用 ⇒ 買電量を最小にする

※ CeritifHyのGreen Hydrogenの閾値

4. 今後の見通しについて

- カーボンニュートラルには現状の製造能力と比較して桁違いの水電解水素製造が必要
 - 量産技術など、現状の工業電解分野が弱い技術の導入や、新規参入が必要
- 再エネ利用システムの低コスト化のためには電解槽自体をよく理解して開発するとともに、システム全体やシステムを構成する機器類との連携が必須

【水電解水素製造システムの高度化の2つの軸を包括したオープンなプラットフォーム構築】

- 電解槽自体の性能向上のための材料開発の高度化の軸(①、②)
- 再エネ変動/整流器でのコンディショニング/電力への付加価値 ~ 水素の精製、貯蔵、輸送のシステム開発の軸(③)

