

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 及び 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、大阪公立大学、東北大学 金属材料研究所、立命館大学、テノラ・ヘルメック(株)、物質・材料研究機構

発表日 7月29日

連絡先：<http://www.cel.ynu.ac.jp/>
株式会社 横浜国立大学

事業概要

1. 期間

開始 : 2018年6月

終了(予定): 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、再エネ電力対応の新材料開発のための評価プロトコルの提案
- プラント引渡し価格30円/Nm³に資する電解槽設計指針及び水素製造システムの提案

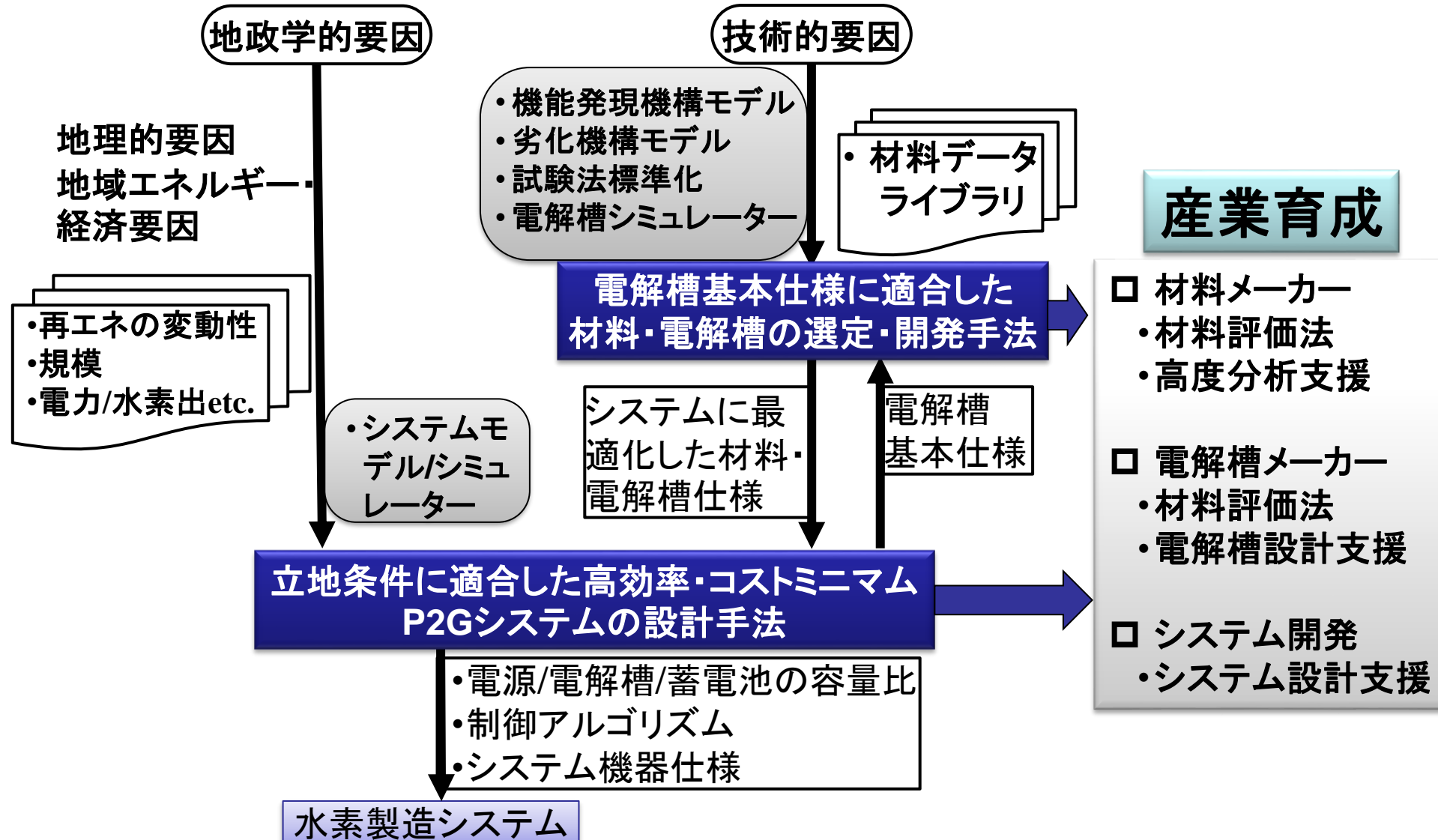
3. 成果・進捗概要

これまでに、以下のような個々の成果が揃ってきており、**最終年度として纏める段階**

- 小型単セル電解槽(アルカリ, 固体高分子)、アルカリラボスケールバイポーラー電解槽、可視光による気泡観察や放射光利用の各種オペランド計測用電解槽(アルカリ, 固体高分子)を開発
- 回転ディスク電極および開発した電解槽での活性評価、初期性能評価、起動停止模擬加速試験法を開発
(以上を、電気化学誌の測定法講座で公開 <https://doi.org/10.5796/denkikagaku.22-TE0003>)
- 起動停止に伴いアルカリ水電解、固体高分子形水電解ともにセル電圧が<0.5 Vとなる挙動を確認し、起動停止加速試験プロトコルを提案
- 標準的なアルカリ水電解用電極の起動停止に伴う劣化は触媒層の酸化/還元に伴う触媒剥離が主要因
- 固体高分子形水電解用アノードのIrOxの活性な構造の同定ならびに構造変化を伴う劣化機構を解明
- 太陽光や風力発電の電力及び電力量変動を解析し、グリーン水素製造可能なプラントの電解槽の追従速度と蓄電池必要量ならびに制御アルゴリズムを作成する手法を開発

1. 事業の位置付け・必要性

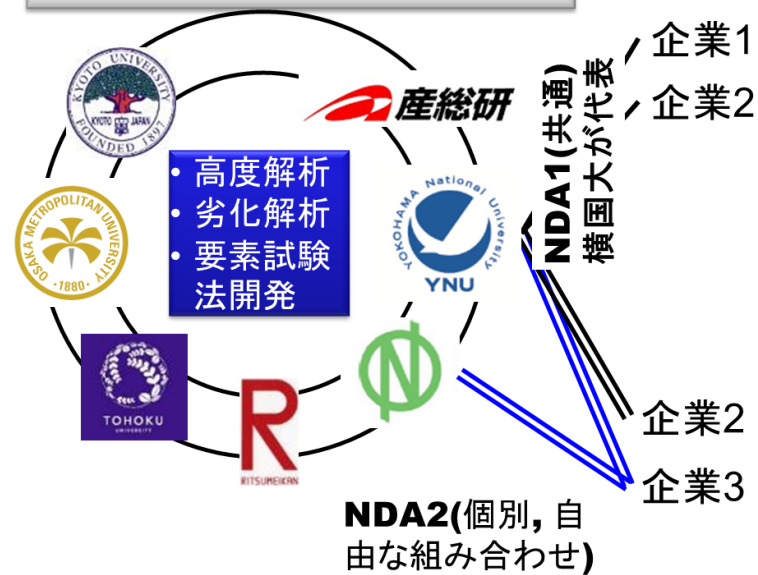
再生可能電力を用いた高効率・コストミニマムのP2Gシステム、その電解槽および使用材料を開発するガイドライン共通評価法や開発手法を提案



2. 研究開発マネジメントについて

- 産業支援・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
- 中間評価までに基本原理を確認し、本年度は個々の研究開発推進に加えて取り纏め作業

知財合意: 協力企業との関係を包括



NDA1のみ

- 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

↓

事業推進

NDA1+2

- 共同実施者
- 双方向の技術情報提供
- 知財の共願

| | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 | 2022 | 2023~2027 |
|----------------------------------------------------------|------|------|-------------|------|------|--------------------------------|
| A. アルカリ水電解及び固体高分子形水電解槽内の物質移動現象の把握と構成材料評価基盤技術の開発 (横浜国立大学) | | | ▲ 劣化機構解明 | | | P2G対応新材料開発手法・電解槽設計手法・システムの設計手法 |
| B. 固体高分子形水電解触媒の活性・加速評価法開発とそのための劣化要因の解明 (産業技術総合研究所) | | | ▲ 評価手法の基礎確立 | | | |
| C. アルカリ水電解及び固体高分子形水電解電極性能・劣化機構/物質移送解明のための高度解析技術開発 (京都大学) | | | | | | |
| D. アルカリ水電解用電極触媒の活性評価法開発 (大阪府立大学) | | | | | | |
| E. 再エネ出力変動に対応可能な水素製造システムモデルの開発 (東北大学金属材料研究所) | | | | | | |
| F. 高度解析による劣化機構解析手法の開発 (立命館) | | | | | | |
| G. 小型電解槽を用いた評価試験法の開発 (デノラ・ペルメック株式会社) | | | | | | |
| | | | | | | 再エネ変動対応 水電解技術開発 |
| | | | | | | 再エネ変動吸収P2G実証研究 |
| | | | | | | グリーン水素製造の実用化 |

新材料開発・開発支援

新電解技術開発・開発支援

P2G実証機設計支援

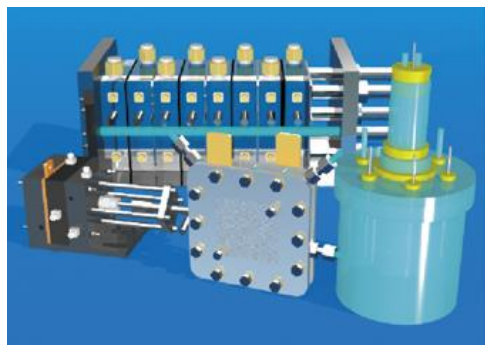
3. 研究開発成果について

【今回の報告内容】

- アルカリ水電解の劣化機構の整理・評価法の概略と劣化機構および機能発現機構解析
- 固体高分子形水電解の劣化機構の整理・評価法の概略と劣化機構および機能発現機構解析
- 太陽光及び風力発電の特性とグリーン水素製造システムの概念設計法

【研究開発成果の公表】

| | 研究発表・講演 | 論文 | 特許 |
|-----|---------|----|----|
| H30 | 5 | 0 | 0 |
| R1 | 21 | 1 | 1 |
| R2 | 25 | 6 | 4 |
| R3 | 52 | 10 | 7 |

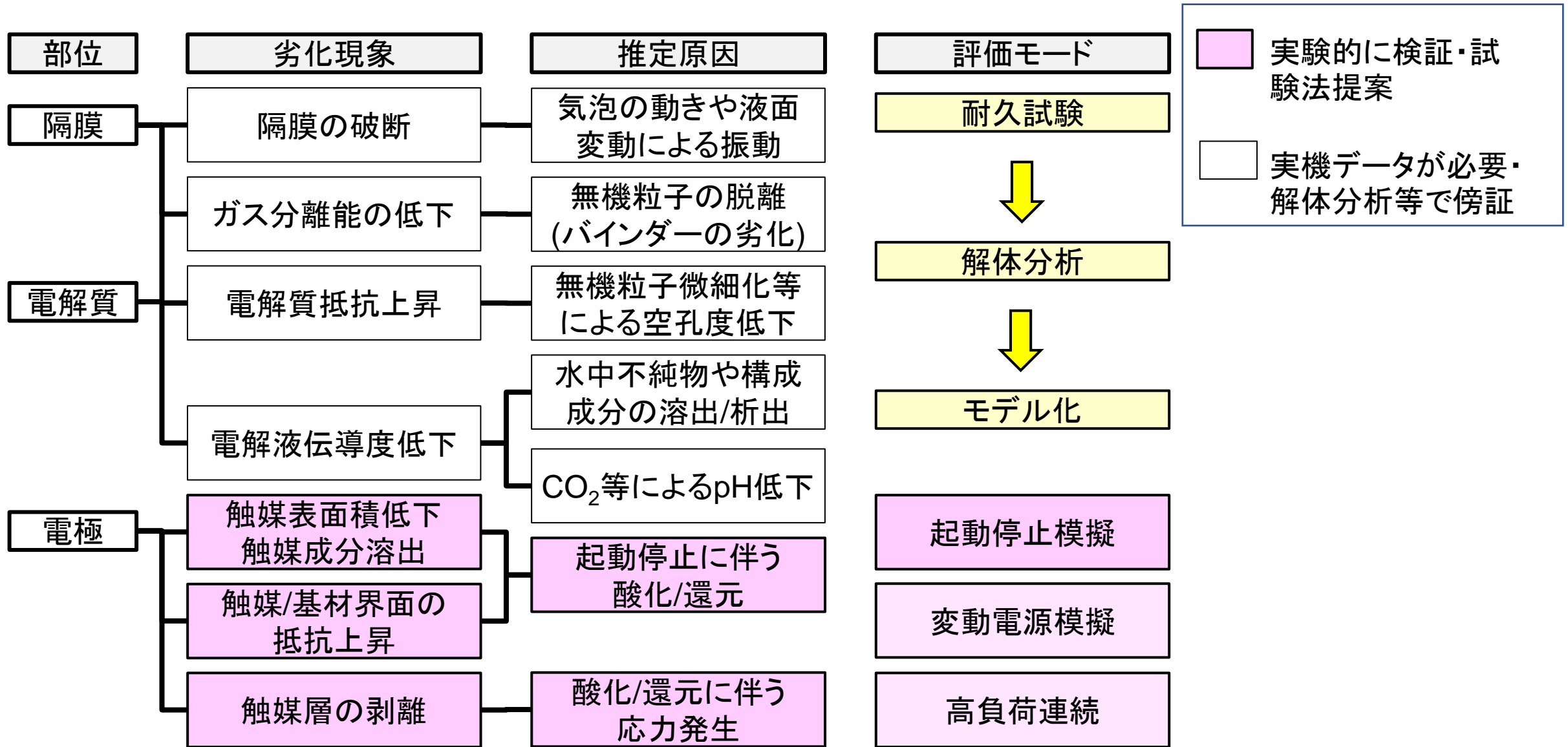


電気化学誌

測定法講座 水電解用電極及び電極触媒に関する測定法

光島 重徳, 五百蔵 勉, 黒田 義之, 長澤 兼作, 内山 智貴, 折笠 有基, 井上 博史, 樋口 栄次, 安東 航太, 中嶋 隆, 三角 隆太, 内本 喜晴, *電気化学*, 90(2), 136-158 (2022)

3-1. アルカリ水電解の劣化機構の整理



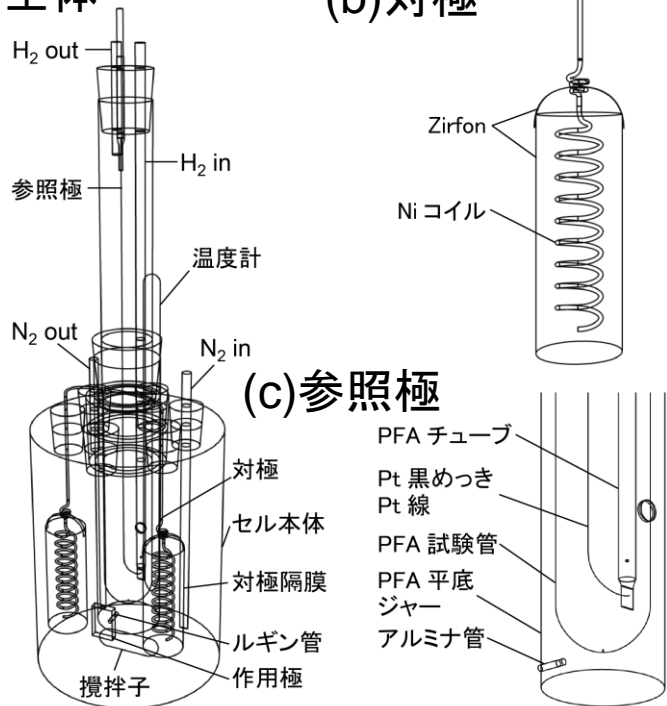
3-2. アルカリ水電解に関する測定法



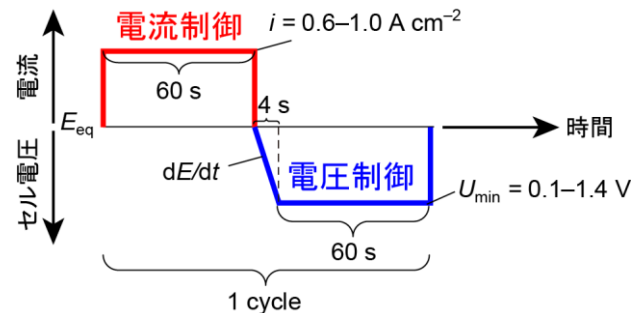
ラボ用バイポーラー型アルカリ電解電解槽

(a) 全体

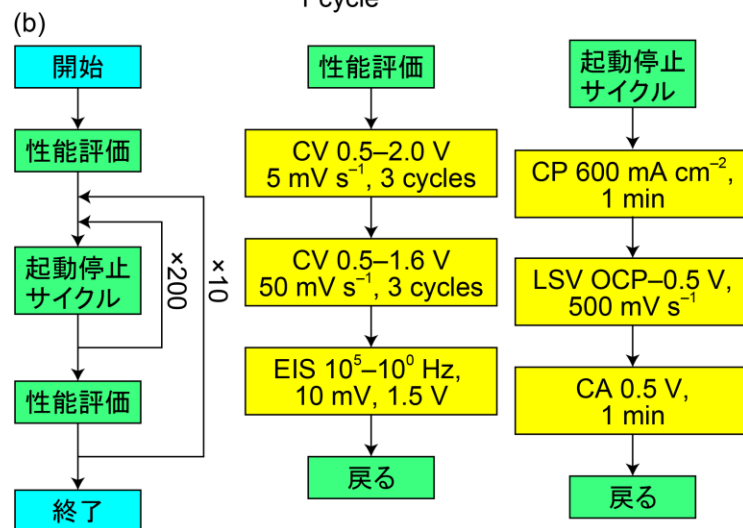
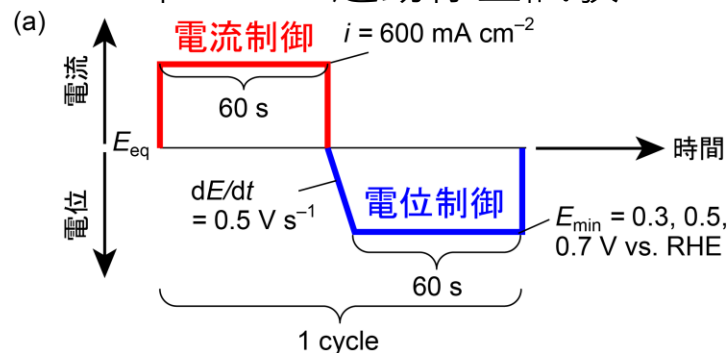
(b) 対極



3電極式電気化学セル

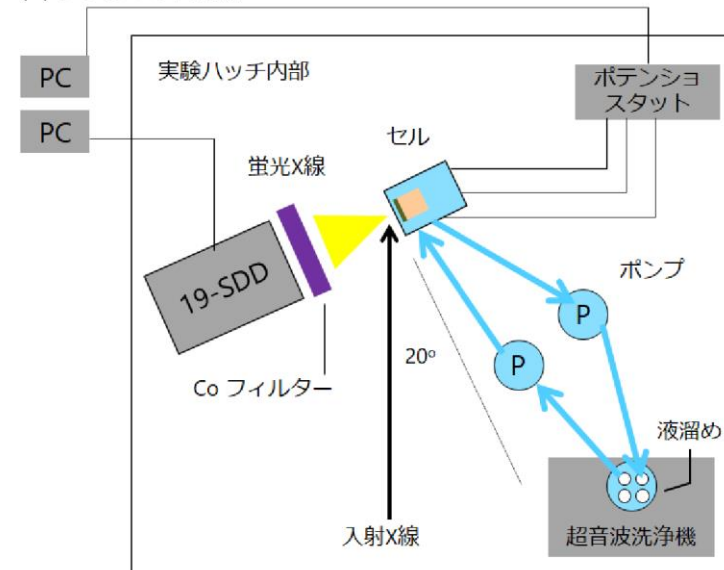


単セルの起動停止試験

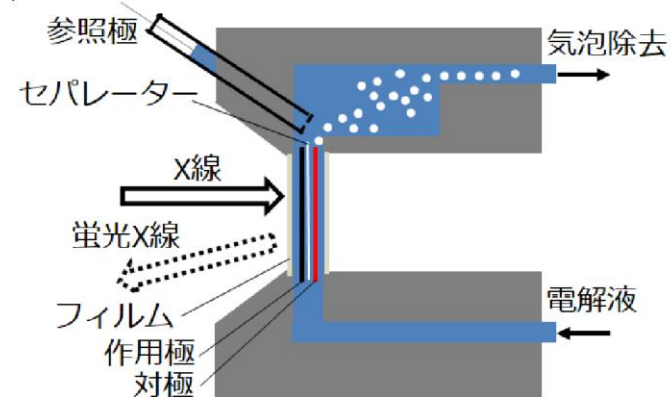


ハーフセルの起動停止模擬試験

(a) システムの構成



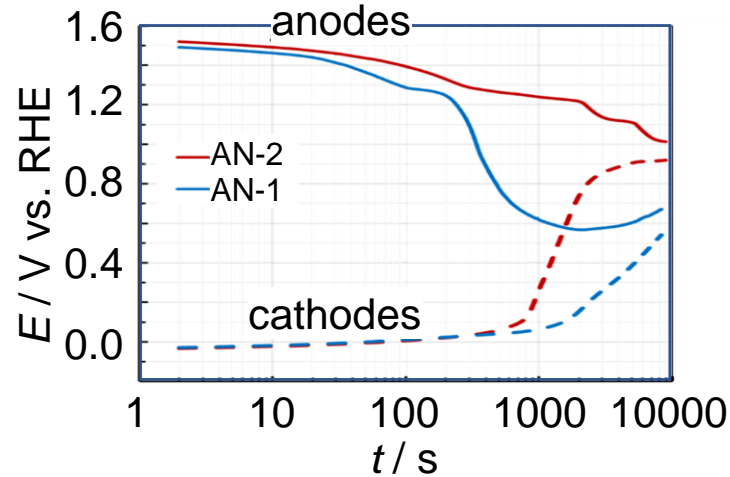
(b) セルの構造



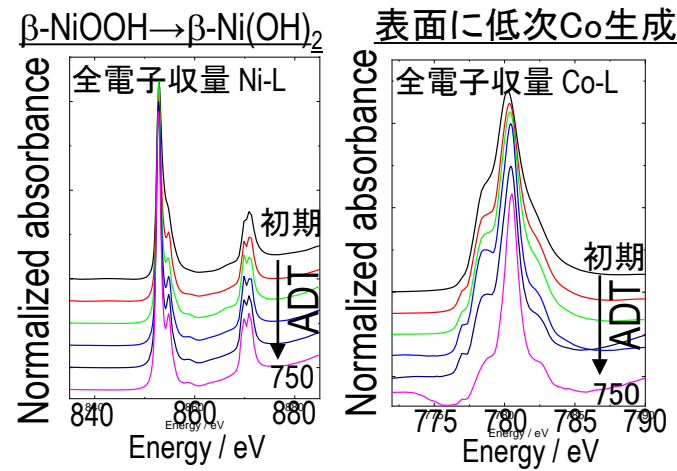
AWE用オペランドXAFS測定用フローセル

3-3. 起動停止に伴うアルカリ水電解用電極の劣化機構と高耐久化

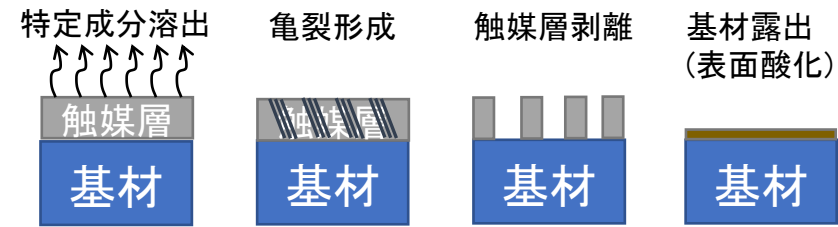
電解槽停止後: アノードとカソードが同じ電位に



起動停止サイクルでCo成分が先に消耗



AN-1



AN-2

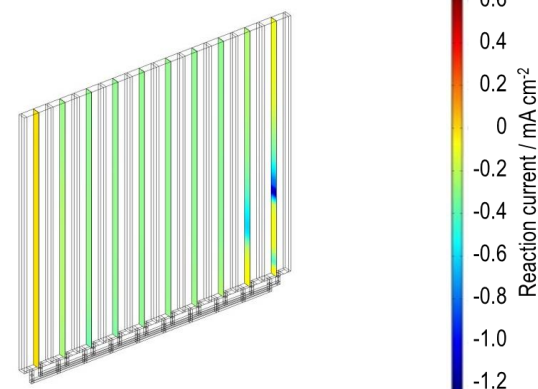
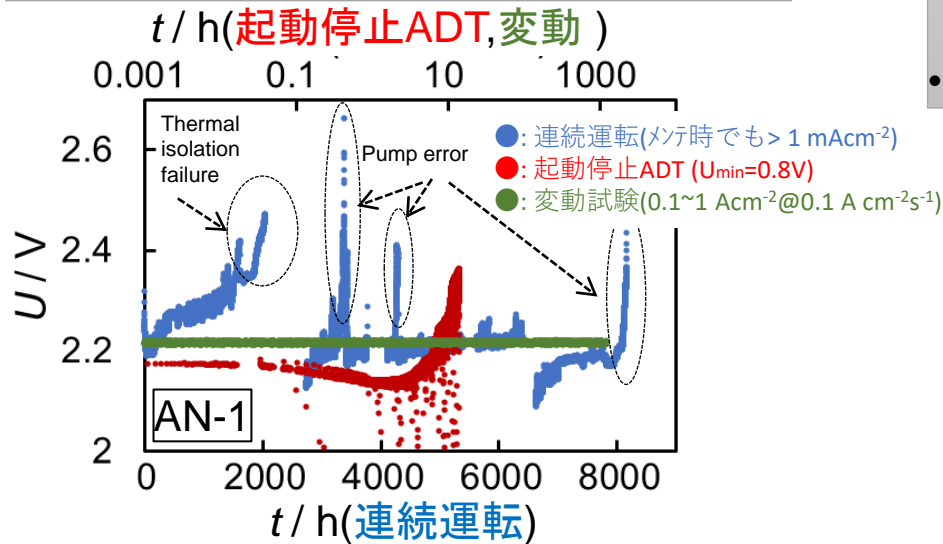


標準アノード: AN-1

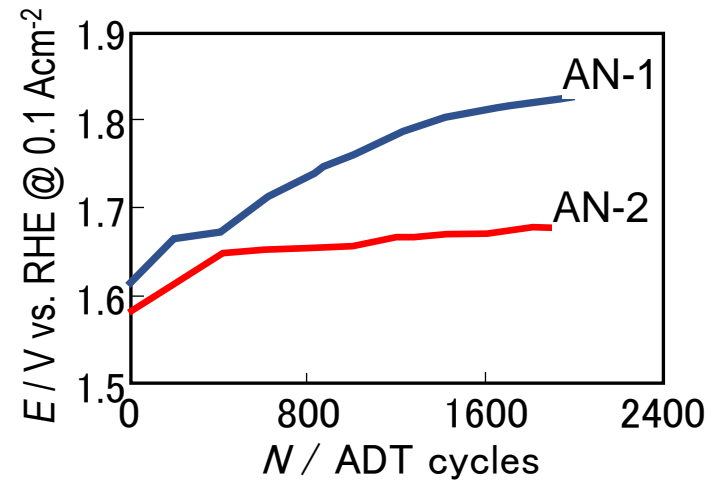
- 起動停止ADT < 約数百サイクル(10h)
- 電源変動 > 1000 h / 連続運転 > 8000 h

逆電流大型スタックシミュレーション

- 高さ1 mスタックの停止後1000 s
- カソード端板側のアノード内的一部分に反応集中
- スタック中央は平均的に反応



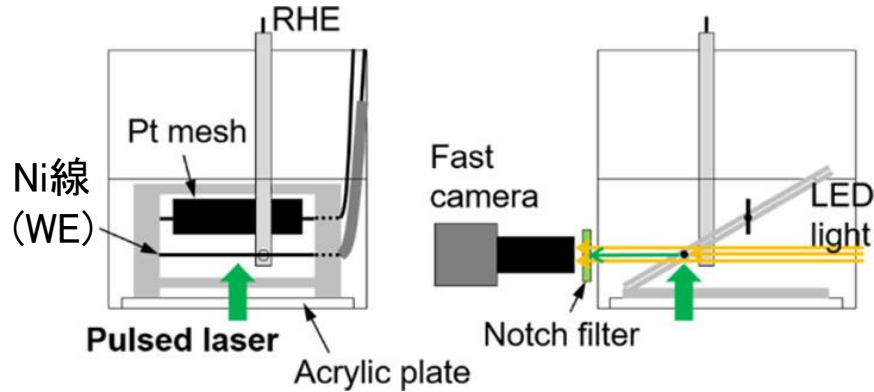
- アノード触媒/基板界面強化で耐起動停止性向上
- 高活性触媒で過電圧削減
- (カソード高耐久化も同じ手法)



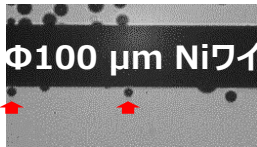
3-4. アルカリ水電解の気泡解析

カソード(水素発生電極)の解析

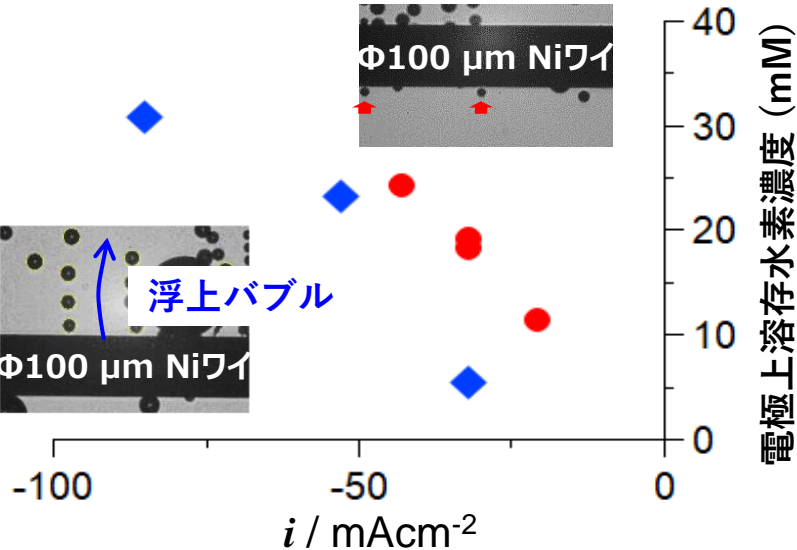
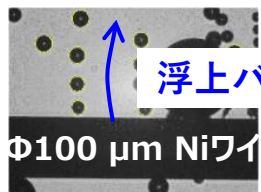
- 生成物は過飽和状態で生成
- 電流密度とともに過飽和度増



レーザ支援バブル

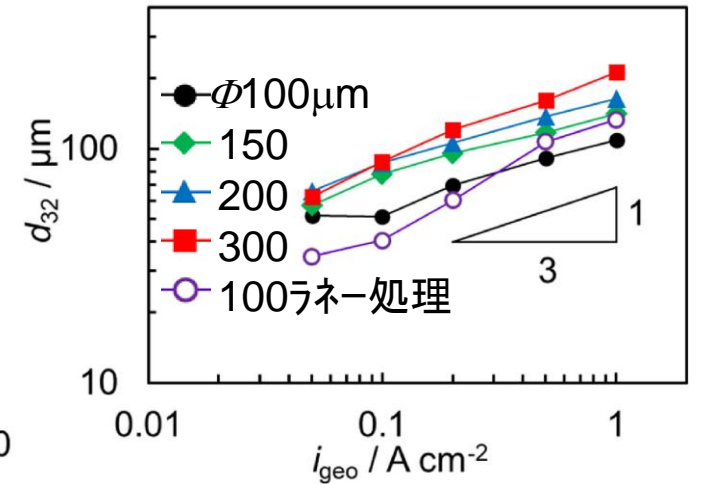
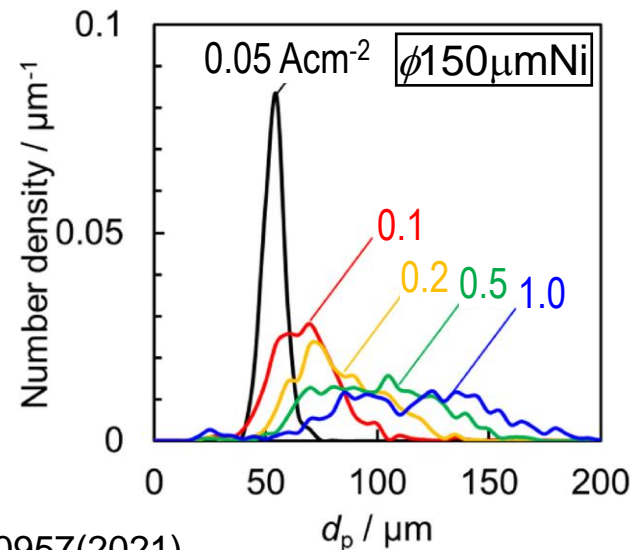
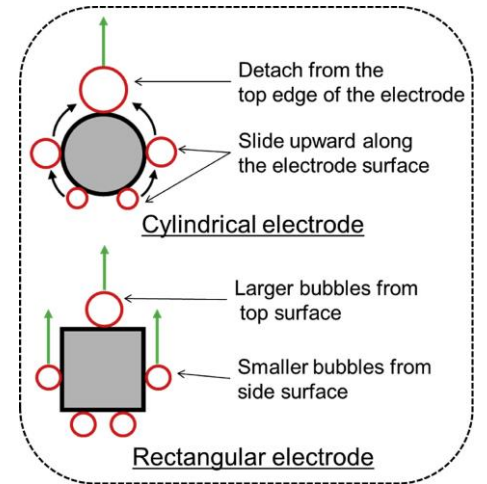
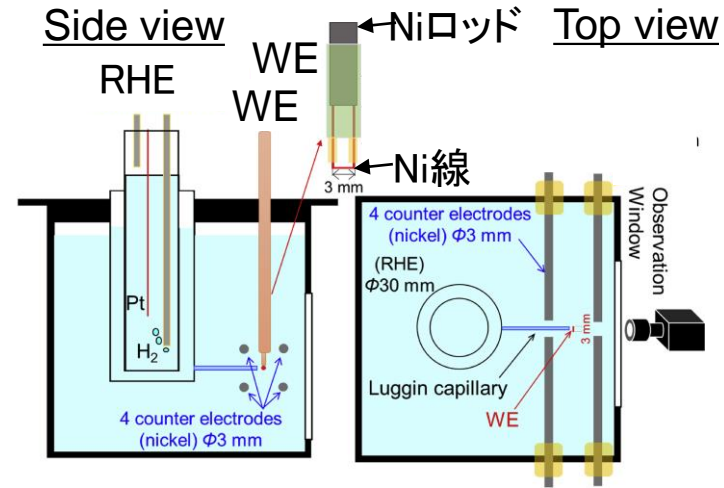


浮上バブル

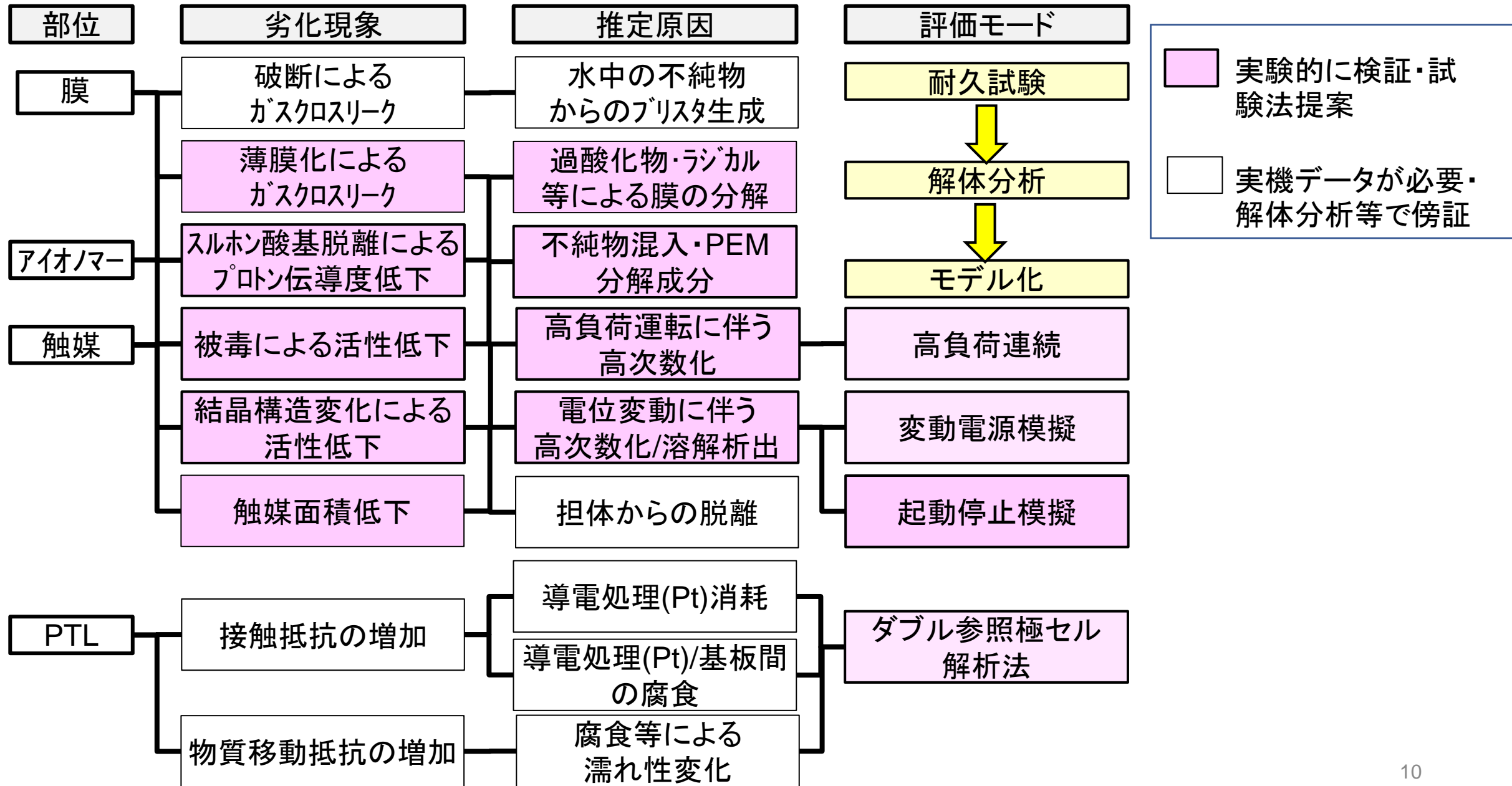


アノード(酸素発生電極)の解析

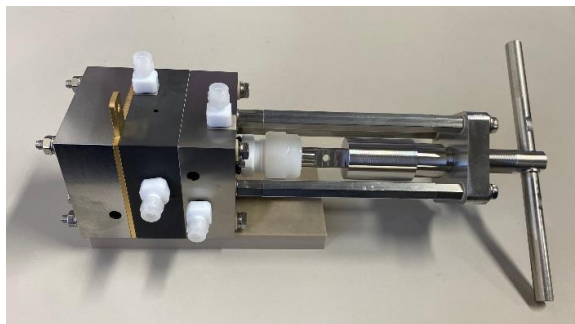
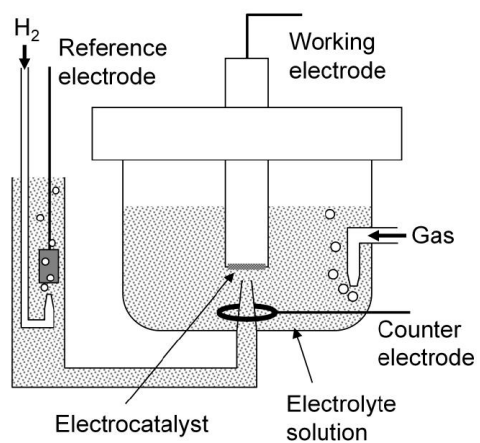
- 電流密度とともに気泡径および径の分散が増加
- 電極の径や形状が気泡径に影響



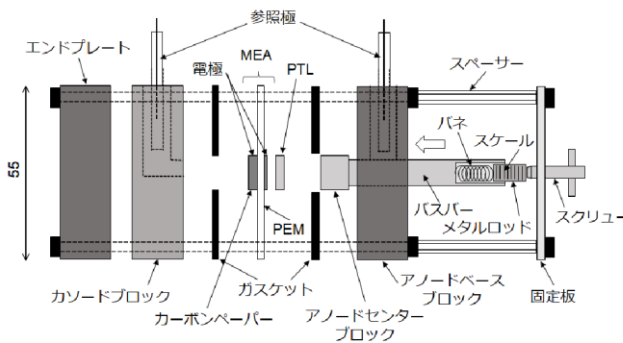
3-5. 固体高分子形水電解の劣化機構の整理



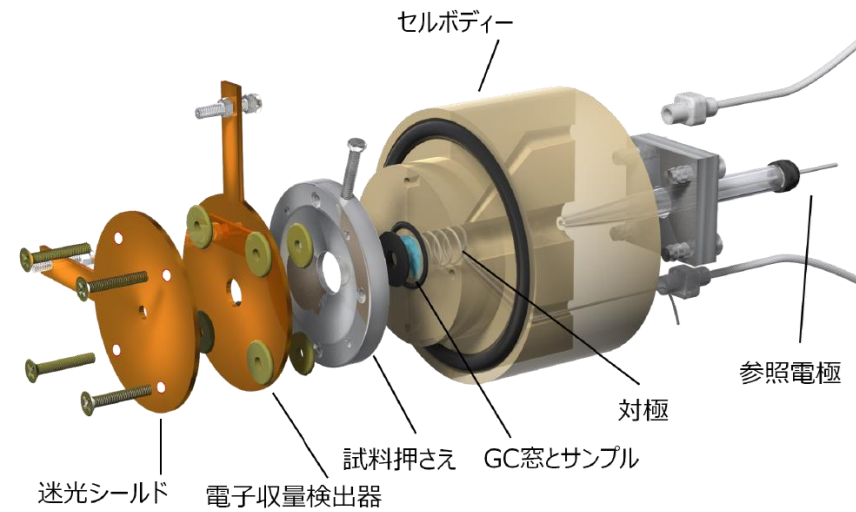
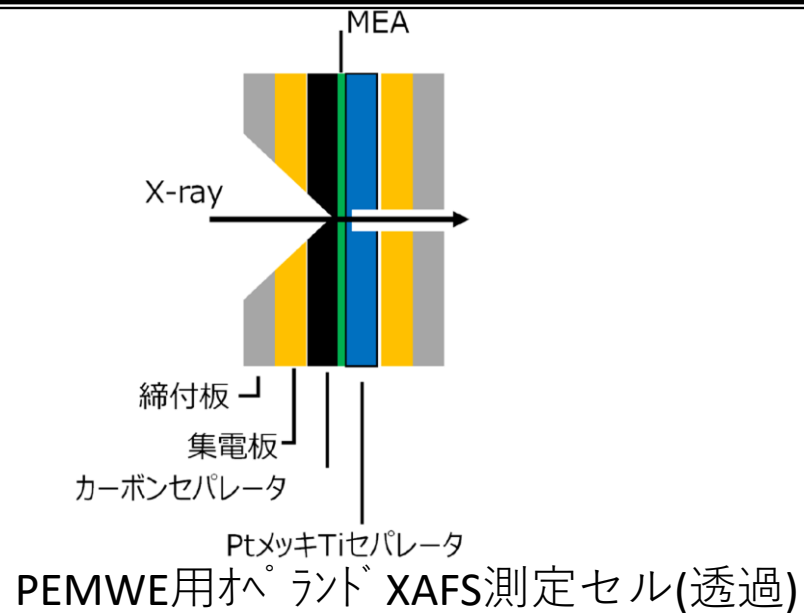
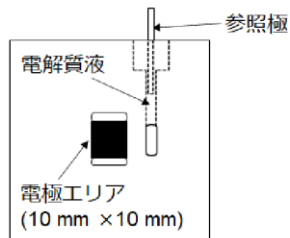
3-6. 固体高分子形水電解の測定法



(a) 正面図

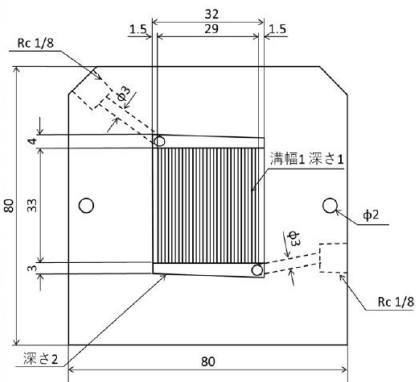
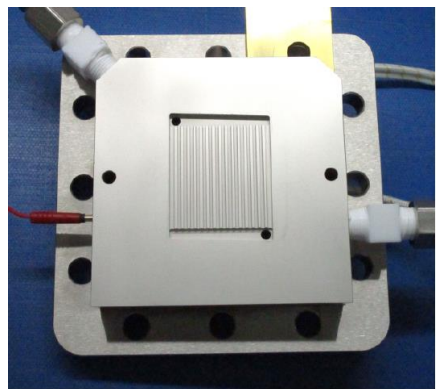


(b) アノード/カソードブロックの側面図



PEMWE用パランド 軟X線XAFS測定セル(散乱)

- 回転ディスク電極による触媒の初期活性評価
- ・電解液: 0.1 M 過塩素酸(アノード吸着の回避)
 - ・アノード/触媒比の最適化
 - ・iRや二重層容量電流補正法



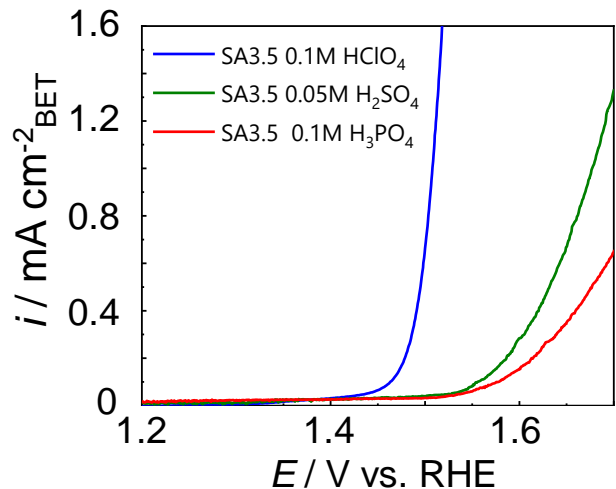
PEFC用のJARIセルベースの小型電解槽

締結圧制御型小型電解槽(YNUセル)

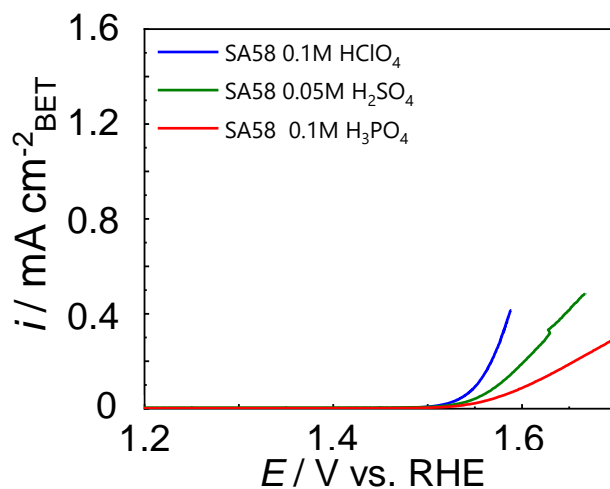
3-7. 固体高分子形水電解のIrO_xアノード触媒の活性支配因子

分極測定

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

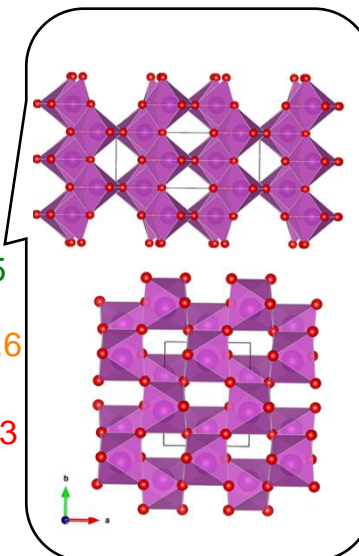
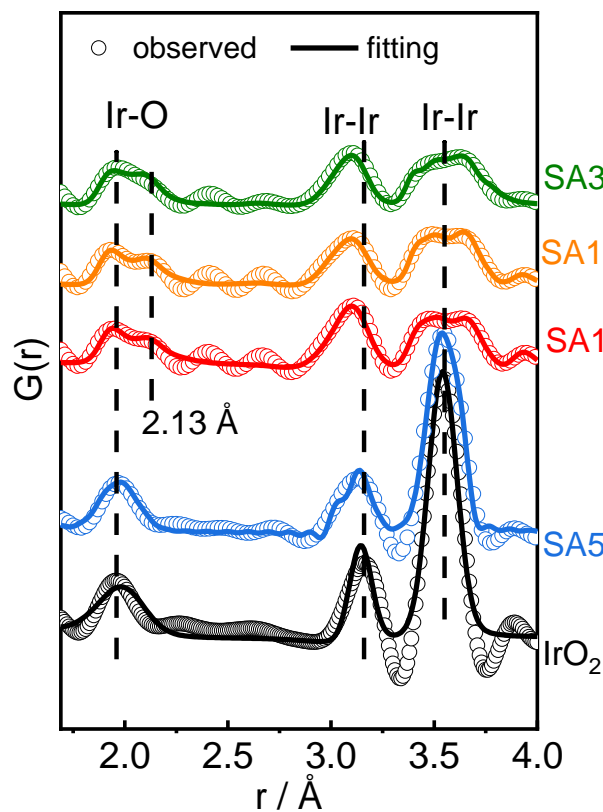


- SA58はHClO₄中で高OER活性
- H₂SO₄やH₃PO₄中では活性低下



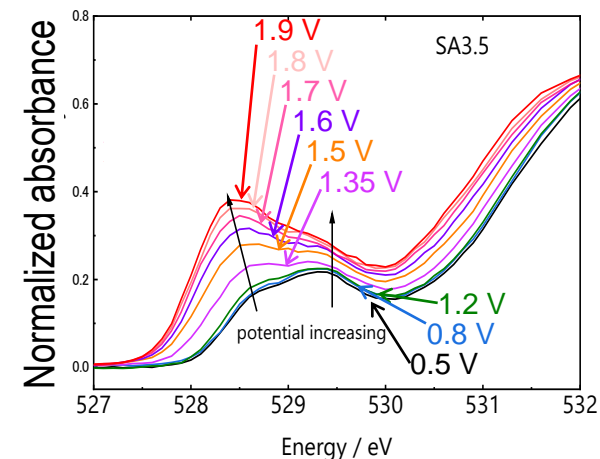
- 高活性なSA3.5は対象性の低いOrthorhombic + Monoclinic
- 活性の低いSA58はIrO₂の安定相であるTetragonal

PDF解析

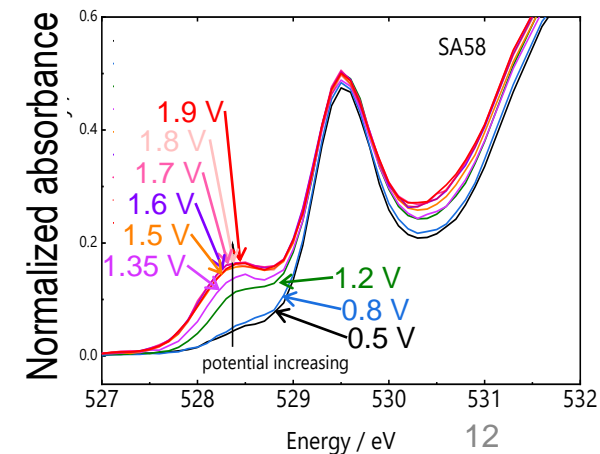


operando O K-edge XAS

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

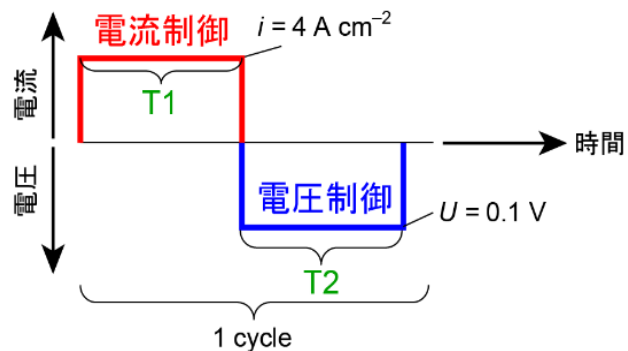


SA58はOERが起こる1.5 V vs. RHE以上でほとんど無変化

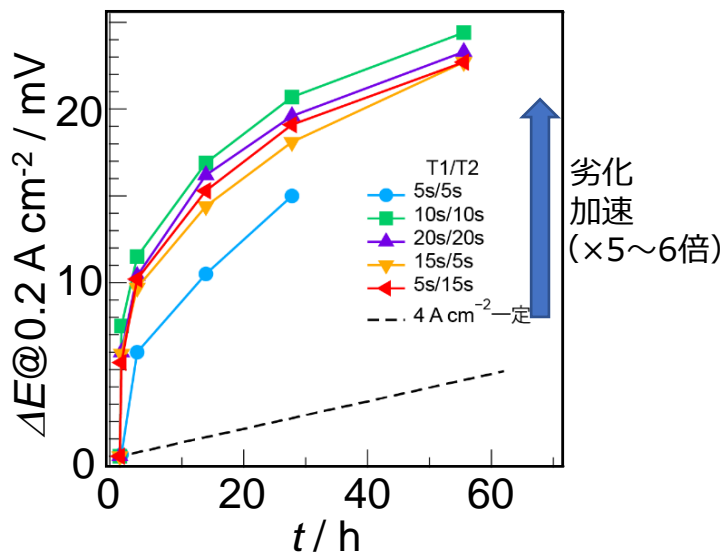


3-8. 固体高分子形水電解の加速劣化試験法及び劣化機構

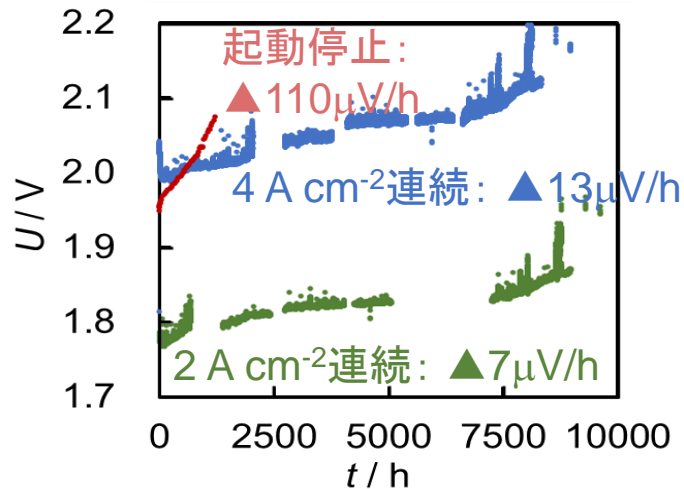
停止時に生成ガスのクロスオーバーでセル電圧が ~ 0.1 Vに低下することをモデル化



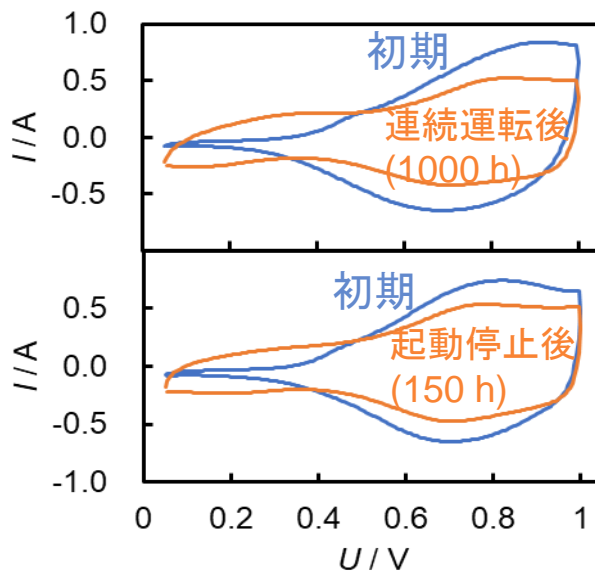
T1/T2 = 10s/10sが最も加速率が高い



起動停止模擬は長時間でも連続運転の5~6倍の劣化

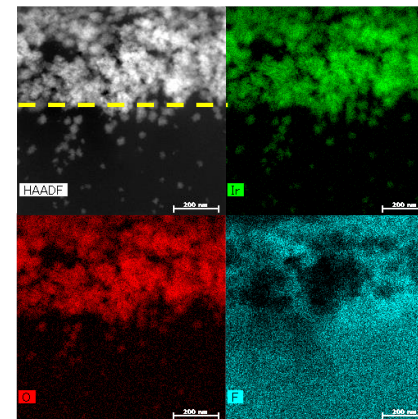


起動停止/連続運転ともCVの形状変化は類似しており、 IrO_x が IrO_2 に向かう傾向

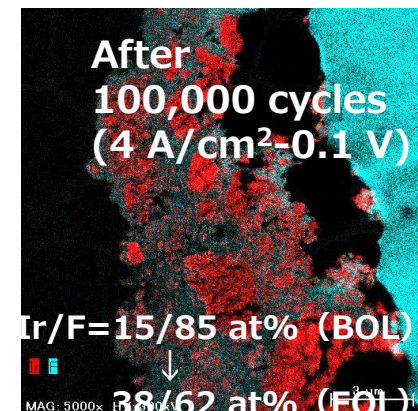


起動停止模擬($4 \text{ A/cm}^2 \leftrightarrow 0.1 \text{ V}$ @ 80°C , 10,000 cycles)後のEDSマッピング

アノード触媒が IrO_2 粒子として膜内に移動

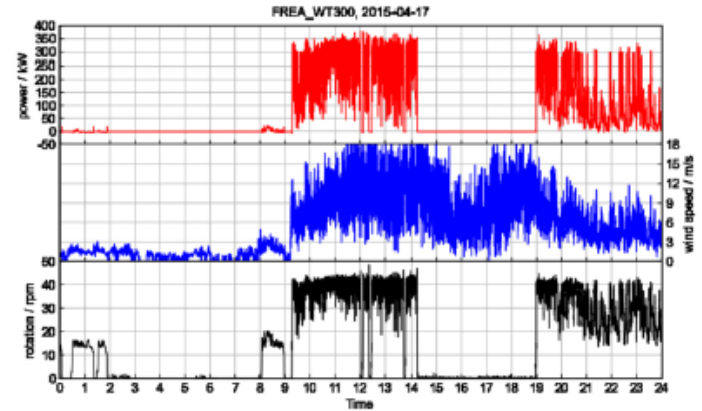
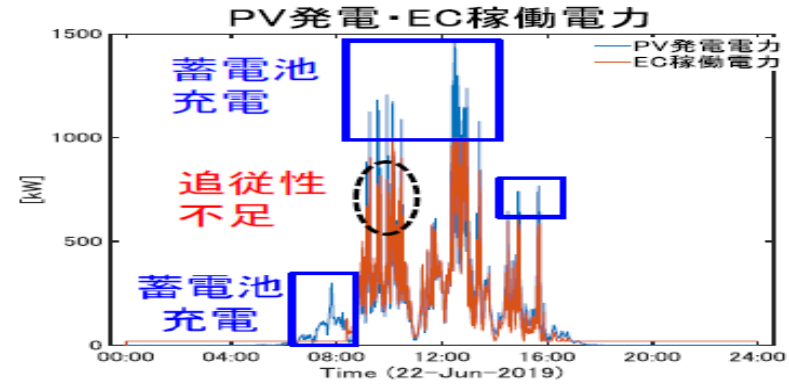
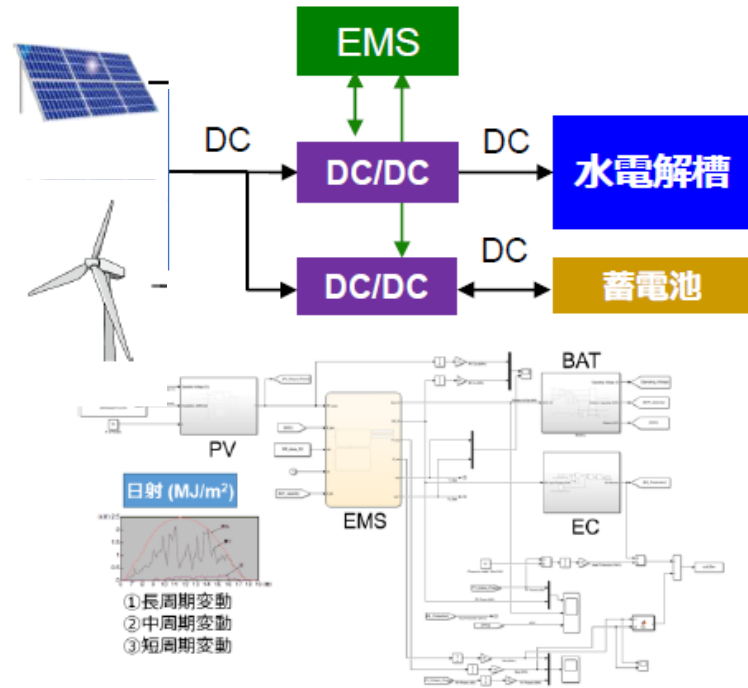


- アノード内のF強度低下 \rightarrow アイオノマの分解
- 排水からはF検出



3-9. 再エネ水素製造モデルの開発

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

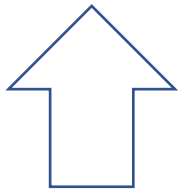
$$\text{低炭素水素係数: } Z = \frac{\text{電解電力再エネ量[kWh]} \times \text{再エネ原単位[kg-CO}_2\text{/kWh]} + \text{電解電力系統量[kWh]} \times \text{系統原単位[kg-CO}_2\text{/kWh]}}{\text{電解電力量[kWh]} \times \text{水電解原単位[Nm}^3\text{-H}_2\text{/kWh]}}$$

- ・再エネ電力を最大限利用 ⇒ 買電量を最小にする

3-10. 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

データ科学、計算科学、理論及び実験を融合させ、物質・材料研究開発のあり方を革新し、
研究開発のスピードを大幅に加速。

- 新規材料開発の高速化
- 新規メカニズムの解明



材料研究
(マテリアルリサーチ)



データ駆動科学、
機械学習

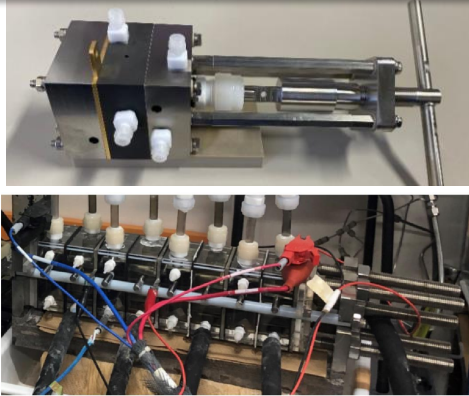


アルカリ水電解及び固体高分子
形水電解の高度化

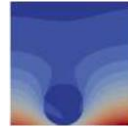
アルカリ系水電解質及び固体高分子系電解質
用酸素発生電極触媒でのマテリアルズインフォ
マティクスによる材料探索に関する調査研究

4. 今後の見通しについて

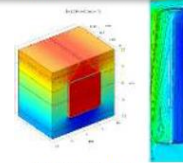
ラボセル・スタックでの現象把握



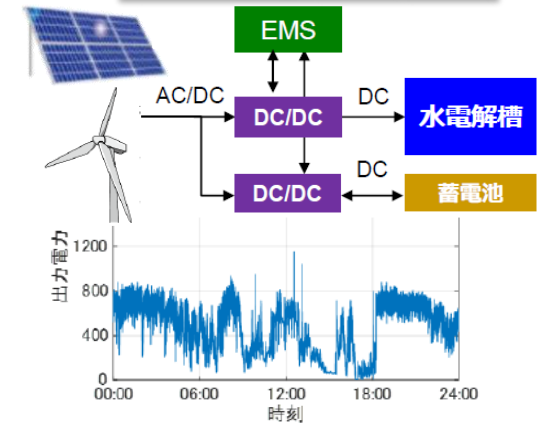
μmスケール解析



セルレベル解析

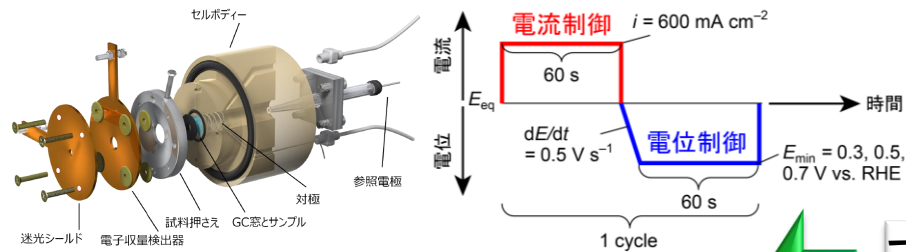


再生電力の把握



現象解析 ⇒オペランド計測

現象モデル⇒加速評価法 (起動停止モデル)



マテリアルインフォ マティクス(MI)

【連携事業】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

新材料開発及び開発支援

大型スタック解析



電解槽設計支援

電解槽性能と システム最適化法

電解槽システム 設計支援