NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No.D-8

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

> 発表者名 山口猛央 団体名 国立大学法人東京工業大学 再委託先 ノリタケカンパニーリミテド 発表日 2022年7月29日



事業概要

1. 期間

開始

終了

- : 2018年6月
- : 2023年3月
- 2. 最終目標
 - ・プラント引渡し価格30円/Nm³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、材料高度化に 関する指針や、変動電源に対する耐久性評価の手法確立。
 - ・水電解性能として、**固体高分子形水電解では2 A/cm²で電圧1.63 V**、AEM型水電解ではアニオン交換膜を用いた
 水電解セルにおいて0.6 A/cm²で電圧1.65 Vの達成。
- 3.成果·進捗概要
 - ・固体高分子形水電解:電解質膜として細孔フィリング型プロトン伝導性電解質膜、触媒として導電担体フリーかつ 高表面積・高活性のIr系ナノ粒子連結触媒を開発した。Ir系ナノ粒子連結触媒を用いた水電解セルの電解性能を評価し、 低Ir担持量でも高性能であることを示した。
 - ・AEM型(固体アルカリ)水電解:電解質膜として高分子量ポリフェニレン系アニオン交換膜およびアイオノマー、触 媒として卑金属触媒を開発した。大幅なコスト削減が見込めるAEM型水電解において、水電解セルとしての電解性能 評価を行い、性能と耐久性の両立に成功し、純水供給により、80℃で100時間以上にわたり高耐久性を示す電解質 膜・セルの開発に成功した。

1. 事業の位置付け・必要性

再生可能エネルギー由来の電力による水素製造



2.研究開発マネジメントについて



研究開発の最終目標(2022年度)

- ・プラント引渡し価格30円/Nm³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、材料高度化に関する指針や、変動電源に対する耐久性評価の手法確立。
- ・水電解性能として、**固体高分子形水電解では2 A/cm²で電圧1.63 V**、AEM型水電解ではアニオン交換膜を用いた水電解セルにおいて0.6 A/cm²で電圧1.65 Vの達成。

目標設定の考え方

- ・水素・燃料電池戦略ロードマップに記載されている2030年の水電解装置の目標*より設定。 * 固体高分子形水電解
- システムエネルギー消費量4.5 kWh/Nm³ (セル電圧で1.88 V相当)、セル電流密度2.5 A/cm² *アルカリ水電解(液体電解質型)
- システムエネルギー消費量4.3 kWh/Nm3 (セル電圧で1.80 V相当)、セル電流密度0.8 A/cm²
- ・目標達成へ向けて、材料高度化に関する指針や、変動電源に対する耐久性評価の手法確立 を目指す。

開発項目	2018年度	2019年度	2020年度	2021年度	2022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 AEM型用ペロブスカイト 系触媒 					
 ③ 水電解セルの変動 追随・高性能化 ③-1 固体高分子形水電解セル・電解性能 ③-2 AEM型水電解セル・電解 性能 	<u>ج</u>				
 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 AEM型水電解セル・耐久性 					
⑤ セル性能を反映したAEM型電解質ポリマー・膜の高度化		←			
⑥AEM型用卑金属触媒					



②固体高分子形およびAEM型水電解用触媒の研究開発 ②-1 Ir 系ナノ粒子連結触媒研究開発

③変動電源に追随できる高性能水電解セルの設計・開発 ③-1 高性能固体高分子形水電解セルの開発

④水電解セルの変動電源に対する耐久性評価および劣化機構解析 ④-1 固体高分子形水電解セルの耐久性評価・劣化機構解析

3. 研究開発成果について (1)研究開発目標の達成度及び成果の意義



Reproduced from Y. Sugita, T. Tamaki, H. Kuroki, T. Yamaguchi, Nanoscale Adv., 2(1), 171–175 (2020) with permission from the Royal Society of Chemistry.

②-1 ファイバー状Irナノ粒子連結触媒



③-1. 固体高分子形水電解セル: 市販触媒との比較



3. 研究開発成果について __ 研究開発の成果と意義

① 固体高分子形およびAEM型水電解用電解質膜の研究開発 ①-2 AEM型水電解用電解質膜の研究開発

③変動電源に追随できる高性能水電解セルの設計・開発 3-2 高性能AEM型水電解セルの開発

④水電解セルの変動電源に対する耐久性評価および劣化機 構解析

④-2 AEM型水電解セルの耐久性評価・劣化機構解析

⑤ 実セルにおける電解性能・耐久性評価結果を反映した AEM型水電解用の電解質ポリマー・膜の高度化

3. 研究開発成果について (1)研究開発目標の達成度及び成果の意義



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

3. 研究開発成果について (1)研究開発目標の達成度及び成果の意義



Reproduced from S. Miyanishi, T. Yamaguchi, Phys. Chem. Chem. Phys., 18(17), 12009-12023 (2016) with permission from the PCCP Owner Societies.

Reproduced from S. Miyanishi, T. Yamaguchi, New J. Chem., 41(16), 8036-8044 (2017) with permission from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Royal Society of Chemistry.



・捻じれ構造の導入による電解質膜の機械強度・機械的柔軟性の改善





3. 研究開発成果について (1)研究開発目標の達成度及び成果の意義



Adapted with permission from R. Soni, S. Miyanishi, H. Kuroki, T. Yamaguchi. ACS Appl. Energy Mater., 4, 1053 (2021). Copyright © 2020 American Chemical Society

0.1~2.0 Vの起動停止サイクル耐久試験

 IM KOH水溶液 @ 80 °C

 Anode catalyst
 IrO2 (1.2 mg/cm²)

 Cathode catalyst
 PtRu/C (0.3 mg_{Pt}/cm²)



3. 研究開発成果について (1)研究開発目標の達成度及び成果の意義



Adapted with permission from R. Soni, S. Miyanishi, H. Kuroki, T. Yamaguchi. ACS Appl. Energy Mater., 4, 1053 (2021). Copyright © 2020 American Chemical Society

② 固体高分子形およびAEM型水電解用触媒の研究開発 ②-2 ペロブスカイト・スピネル触媒の研究開発

⑥ 固体アルカリ水電解用の卑金属触媒の開発

③変動電源に追随できる高性能水電解セルの設計・開発 ③-2 高性能固体アルカリ水電解セルの開発



S. Yagi et al. Nat. Commun., **2015**, 6, 8249



▶ 組成が完全に同一のため、 純粋に構造の効果のみを解析可能

From Y. Sugawara, K. Kamata, E. Hayashi, M. Itoh, Y. Hamasaki, T. Yamaguchi, Comprehensive Structural Descriptor for Electrocatalytic Oxygen Evolution Activities of Iron Oxides, Copyright © 2021 by John Wiley & Sons, Inc. Adapted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

②-2 ペロブスカイト・スピネル触媒の研究開発



From Y. Sugawara, K. Kamata, E. Hayashi, M. Itoh, Y. Hamasaki, T. Yamaguchi, Comprehensive Structural Descriptor for Electrocatalytic Oxygen Evolution Activities of Iron Oxides, Copyright © 2021 by John Wiley & Sons, Inc. Adapted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

複数の金属元素を含む鉄系複合酸化物にも適用可能か? <u>Fe₂O₃だけでなく、</u> 文献から11種類の鉄系複合酸化物の構造と活性を抽出して検証...計15種類 <u>Others</u> Corner-shared perovskites <u>Fe₂O₃ polymorphs</u> (5) YFeO₃ \bigcirc GdFeO₃ \bigcirc PrFeO₃ 13 BaFe₂O₄ \otimes LaFeO₃ 9 SrFeO₃ $\bigcirc \beta$ -Fe₂O₃ \bigcirc 1 α -Fe₂O₃ 10 CaFeO₃ **Brownmillerite** <u>Spinel</u> (14) Sr₄Fe₆O₁₃ $③ \gamma$ -Fe₂O₃ $(4) \varepsilon$ -Fe₂O₃ (1) ZnFe₂O₄ 12 Ca₂Fe₂O₅ 15 BaFeO_{3-δ}



0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10

distortion index /

Adapted with permission from Y. Sugawara, K. Kamata, A. Ishikawa, Y. Tateyama, T. Yamaguchi *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, 4, 4, 3057–3066 Copyright © 2018 American Chemical Society.

fraction of edge/face-shared connectivity / %

60

80

100

40

20

0

	●Bir	netal oxides: A	A _x Fe _y O _z	•Trimetal oxides: $A_wA'_xFe_yO_z$		
M-type Hexaf	errite	Ruddlesden–Popper		Brownmillerite		
	Ğ			CaSrFe ₂ O ₅		
BaFe ₁₂ O ₁₉ SrFe ₁₂ O ₁₉ Ba _{0.65} Ca _{0.3} Ca _{0.35} Sr _{0.6}	₃₅ Fe ₁₂ O ₁₉ ₅₅ Fe ₁₂ O ₁₉	BalareO ₄	SILAFEO ₄	Stuffed Tridymite		
 化合物	 Fe_O 結合長	(Å)	- <u></u> 化合物	i'		
Ba _{0 65} Ca _{0 35} Fe ₁₂ O ₁₉	1.552	(* ')	CaSrFe ₂ O ₅	1.780		
SrFe ₁₂ O ₁₉	1.858		BaSrFe ₄ O ₈	1.853		
Ca _{0.35} Sr _{0.65} Fe ₁₂ O ₁₉	1.859		$Sr_3Fe_2O_7$	1.922		
BaFe ₁₂ O ₁₉	1.881		SrLaFeO ₄	1.936		
			BaLaFeO₄	1.961		

活性未報告の鉄系触媒の評価結果



From Y. Sugawara, S. Ueno, K. Kamata, T. Yamaguchi, Crystal Structures of Iron-Based Oxides and Their Catalytic Efficiencies for the Oxygen Evolution Reaction: A Trend in Alkaline Media, Copyright © 2022 by John Wiley & Sons, Inc. Adapted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

Adapted with permission from I. Yamada, A. Takamatsu, K. Asai, T. Shirakawa, H. Ohzuku, A. Seno, T. Uchimura, H. Fujii, S. Kawaguchi, K. Wada, H. Ikeno, S. Yagi *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 49, 27885–27892 Copyright © 2018 American Chemical Society.

Adapted with permission from H. Li, Y. Chen, S. Xi, J. Wang, S. Sun, Y. Sun, Y. Du,and Z. J. Xu *Chem. Mater.* 2018, 30, 13, 4313–4320 Copyright © 2018 American Chemical Society.



文献

Corner-shared Peovskite (ref. 1, 2, 3)	
Brownmillerite (ref. 3)	
▼ Spinel (ref. 2	
★ Stuffed Tridymite (ref. 3)	
F e_2O_3 Polymorphs (ref. 4)	
▲ Others (ref. 3)	
[1] I. Yamada <i>et al. J Phys. Chem. C</i> , 2018 , 122, 27	885
[2] H. Li et al. Chem. Mater., 2018 , <i>30</i> , 4313	
[3] Y. Sugawara et al. ACS Appl. Energy Mater., 202	21, <i>4</i> ,
[4] Y. Sugawara et al. ChemElectroChem, 2021, 8, 4	4466

Adapted with permission from Y. Sugawara, K. Kamata, A. Ishikawa, Y. Tateyama, T. Yamaguchi ACS Appl. Energy Mater. 2021, 4, 4, 3057–3066 Copyright © 2018 American Chemical Society.

3057

From Y. Sugawara, K. Kamata, E. Hayashi, M. Itoh, Y. Hamasaki, T. Yamaguchi, Comprehensive Structural Descriptor for Electrocatalytic Oxygen Evolution Activities of Iron Oxides, Copyright © 2021 by John Wiley & Sons, Inc. Adapted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

酸素発生(OER)触媒反応性サイト



Adapted with permission from I. Yamada, A. Takamatsu, K. Asai, T. Shirakawa, H. Ohzuku, A. Seno, T. Uchimura, H. Fujii, S. Kawaguchi, K. Wada, H. Ikeno, S. Yagi *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 49, 27885–27892 Copyright © 2018 American Chemical Society.

Adapted with permission from H. Li, Y. Chen, S. Xi, J. Wang, S. Sun, Y. Sun, Y. Du, and Z. J. Xu *Chem. Mater.* 2018, 30, 13, 4313–4320 Copyright © 2018 American Chemical Society.

Adapted with permission from Y. Sugawara, K. Kamata, A. Ishikawa, Y. Tateyama, T. Yamaguchi ACS Appl. Energy Mater. 2021, 4, 4, 3057–3066 Copyright © 2018 American Chemical Society.

Descriptor for Electrocatalytic Oxygen Evolution Activities of Iron Oxides, Copyright © 2021 by John Wiley & Sons,

Inc. Adapted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

メカニズムの切り替えによる高活性化

➤ OERの記述子(Fe-O)を発見

◆異なる反応メカニズムでは、



鉄原子配置の制御で反応メカニズム を切り替え、高活性化が可能と予想



③-2 高性能固体アルカリ水電解セルの開発

<u>卑金属触媒とポリフェニレン系AEMを利用したAEM型水電解性能</u>



固体高分子形水電解

• Ir連結触媒を開発し、高い表面積と質量活性を示すこと、固体高分子形水電解として高い性能を示すことを実証した。

AEM型水電解

- 大幅なコスト削減が見込めるAEM型水電解において、性能と耐久性の両立に成功し、純水供給により、80℃で100時間以上に わたり高耐久性を示す電解質膜・セルの開発に成功した。また、各過電圧の分離を行いそれぞれの寄与を明確にし、起動停止耐 久性の評価も実施した。
- ・ 卑金属触媒において、バルク構造のパラメータに基づく有望材料の合理的設計指針を提案した。
- ・ 当設計指針とインフォマティクス技術を活用することで安価な高活性触媒の迅速な開発に成功した。
- ・ **両極とも卑金属触媒と組み合わせた低コストAEM型水電解の実証**にも成功した。
 - 本事業では、固体高分子形水電解、AEM型水電解について、変動電源に適した特性を有 する触媒・電解質膜の材料開発に成功し、以下に示す材料設計指針の原案を策定した。
 - 固体高分子形水電解では、電解質膜として細孔フィリング型プロトン伝導性電解質膜、触媒は導電担体フリーかつ高表面積・高活性のIr触媒が有効であると策定した。
 - AEM型水電解では、電解質膜として高分子量ポリフェニレン系アニオン交換膜およびアイオノマー、 触媒としては卑金属系高活性触媒が有効であると策定した。

3. 研究開発成果について__論文、学会発表、広報等

	2018年度	2019年度	2020年度	2021年度	2022年度	計
論文(査読付き)	0	2	3	2	0	7件
研究発表·講演	1	20 (うち招待 講演: 6)	19 (うち招待 講演: 2)	17 (うち招待講 演: 11)	11 (うち招待講 演:4、予定: 5)	68件 (うち予定: 5)

AEM型水電解用卑金属触媒

1.	日刊工業新聞電-	子版 2021年3月5日	
2.	日刊工業新聞	2021年3月5日	
3.	日本経済新聞電	子版 2021年3月8日	I
4.	日本経済新聞	2021年3月8日	
5.	産経ニュース	2021年3月13日	
6.	日経産業新聞	2021年3月22日	
7.	化学工業日報	2021年4月7日	

高耐久高性能低コストAEM型水電解

8. 日経産業新聞	2021年5月14日
9. 化学工業日報	2021年6月18日
10. 日経クロステック	2021年12月6日

電解質膜・触媒・MEAについて以下の知財マネジメント計画をもとに進めている

	2018 年度	2019 年度	2020 年度	2021 年度	2022 年度	計
特許出願	0	1	2	5	3	12件

【固体高分子形水電解】

 本事業では導電担体フリーな高活性・高表面積なIrナノ粒子連結触媒によりIr使用量を1/10へ低減とともに、変動 電源に対する劣化機構の解明を実施している。

【AEM型水電解】

●本事業で開発を行っている、コスト・性能面で優位性を有する材料・システムについて、実用化を検討する。変動電源に対するさらなる効率と耐久性の向上を目指し、改善を実施する。