



【課題共有2022】

「水電解課題共有フォーラム」

～日本のグリーン水素製造技術の最前線と注力すべき課題～

アルカリ形水電解における課題

2022年7月13日

株式会社トクヤマ

電解事業化グループ

田中 康行

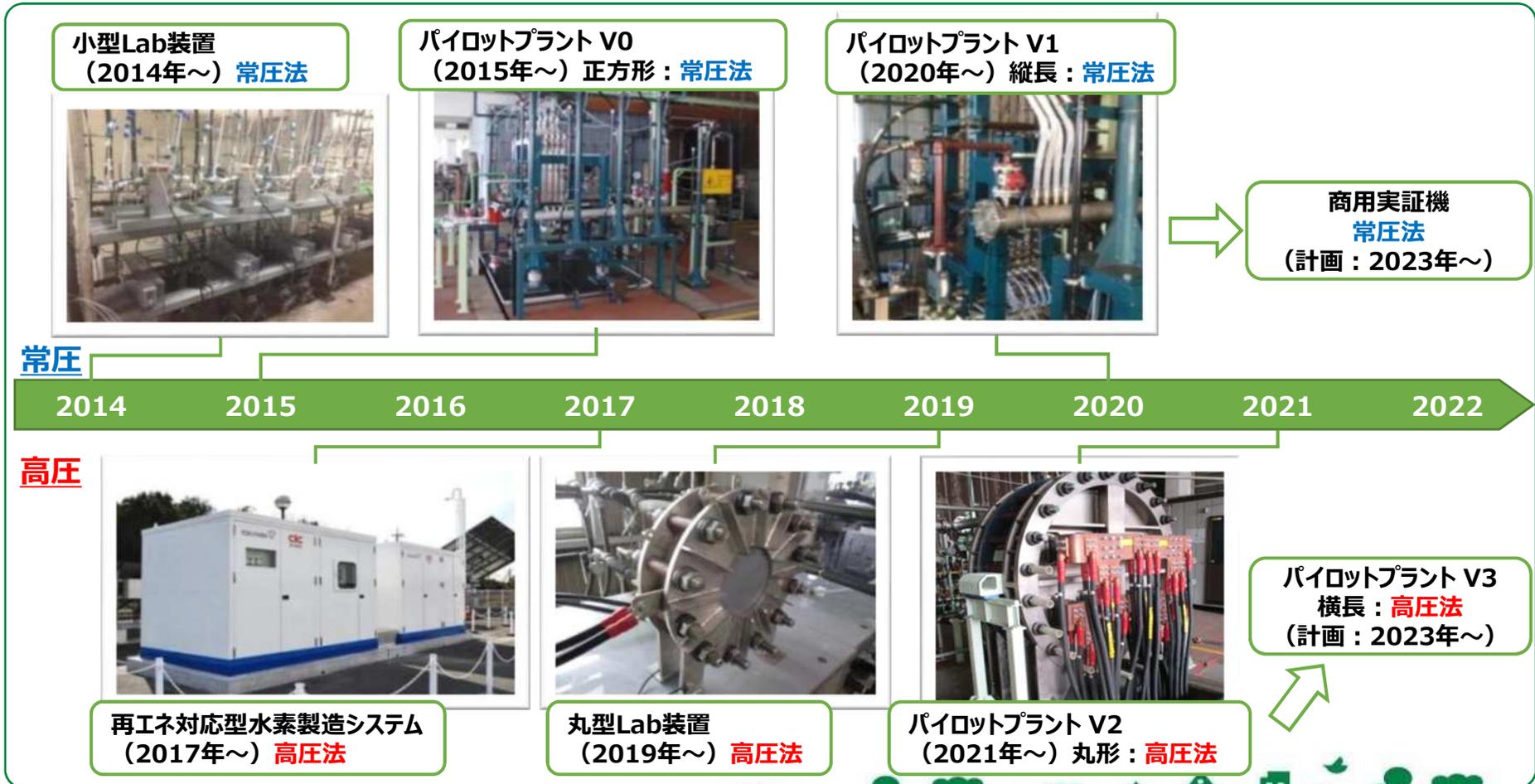


本日の内容

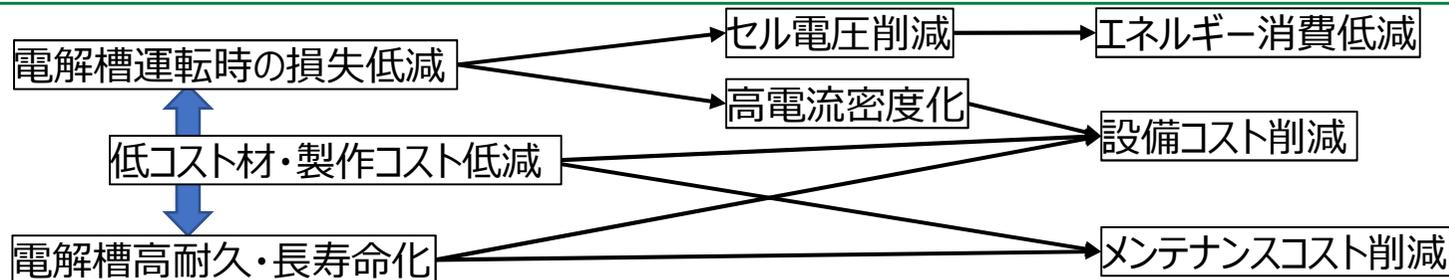
1. トクヤマの水電解開発
2. アルカリ水電解槽の課題の整理
3. 逆電流について
4. まとめ



1. トクヤマの水電解開発



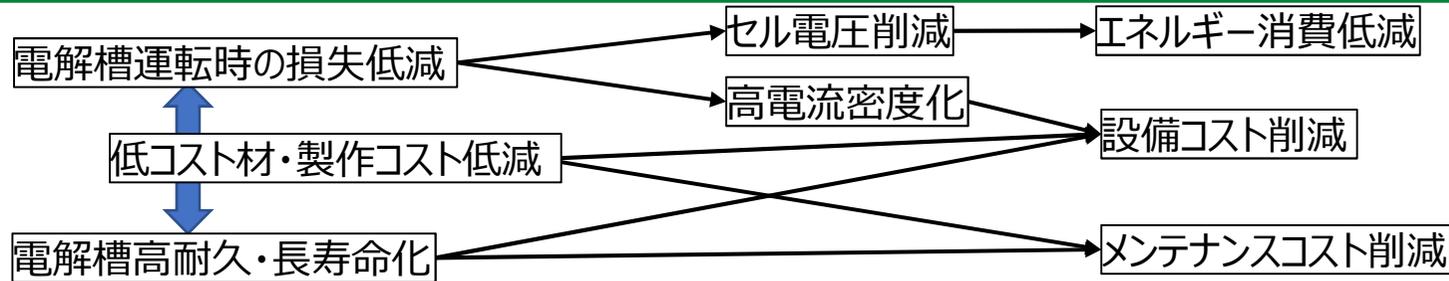
2. アルカリ水電解槽の課題の整理



部材	電解槽運転時の損失低減	電解槽高耐久・長寿命化・低コスト化	基盤技術
電極 (触媒付Niメッシュ)	電極触媒活性: 高活性材料開発 有効面積の拡大: (長期)PEM類似触媒層	電極触媒の消耗/剥離: 高耐久電極開発 起動停止時の逆電流対策 運転制御・酸化還元ストレス高耐性電極	<ul style="list-style-type: none"> ・材料初期性能及び加速劣化評価法の標準化 ・二相流シミュレーション等大型電解槽設計支援技術 ・耐久性シミュレーション
隔膜 (無機/有機複合多孔質膜)	低抵抗化(薄膜化)⇔ガス分離性能(微細孔化) (長期)無孔(アニオン交換膜)隔膜化	耐アルカリ性 耐振動性・耐差圧性	
電解槽 (純Ni主体の構造体)	セル構造抵抗低減 ⇔ 構造の単純化 水の均一供給(ガス排出) (生産性向上)	Ni使用量削減・低コスト材採用(Fe系材料等) 自動量産化	
システム・オペレーション	出力変動の追従性 ⇔ BOP最適化設計 水素・圧力保持停止 マルチスタック設計と最適運転	圧力・差圧制御、温度制御 自動最適運転・予知保全技術 スキッドマウント設計	
付帯設備	整流器効率 動機器点数 (補器動力)	整流器製造コスト 圧縮機製造コスト	



2. アルカリ水電解槽の課題の整理



部材	電解槽運転時の損失低減	電解槽高耐久・長寿命化・低コスト化	基盤技術
電極 (触媒付Niメッシュ)	電極触媒活性: 高活性材料開発 有効面積の拡大: (長期)PEM類似触媒層	電極触媒の消耗/剥離: 高耐久電極開発 起動停止時の逆電流対策 運転制御・酸化還元ストレス高耐性電極	<ul style="list-style-type: none"> ・材料初期性能及び加速劣化評価法の標準化 ・二相流シミュレーション等大型電解槽設計支援技術 ・耐久性シミュレーション
隔膜 (無機/有機複合多孔質膜)	低抵抗化(薄膜化)⇔ガス分離性能(微細孔化) (長期)無孔(アニオン交換膜)隔膜化	耐アルカリ性 耐振動性・耐差圧性	
電解槽 (純Ni主体の構造体)	セル構造抵抗低減 ⇔ 構造の単純化 水の均一供給(ガス排出) (生産性向上)	Ni使用量削減・低コスト材採用(Fe系材料等) 自動量産化	
システム・オペレーション	出力変動の追従性 ⇔ BOP最適化設計 水素・圧力保持停止 マルチスタック設計と最適運転	圧力・差圧制御、温度制御 自動最適運転・予知保全技術 スキッドマウント設計	
付帯設備	整流器効率 動機器点数 (補器動力)	整流器製造コスト 圧縮機製造コスト	



2. アルカリ水電解槽の課題の整理

電極劣化の要因と影響

- ・ 連続運転時の電極触媒の消耗/剥離
- ・ 触媒毒成分による過電圧上昇
- ・ 逆電流による触媒成分の溶出

対策視点

- ⇒ 高耐久性電極開発
- ⇒ 電解槽やプロセス使用材料の選定
- ⇒ 運転制御・酸化還元ストレス高耐性電極（逆電流劣化対策）

「対策視点」へ記載した対策を実施となるが、どう解決するか…

- ・ CAPEX視点：低コストな高性能電極（電極コスト及び対策設備等）
- ・ OPEX視点：低エネルギー消費の長期維持（初期から継続して高性能）
低コストなメンテナンス性（電極更新に必要なコスト）



電極の課題は多いが、特に水電解設備へ求められる変動再エネへの耐性がポイント。その課題は**逆電流**による劣化防止。

■ ロードマップ達成に向けた対応状況

（表1 アルカリ形水電解装置の現状と目標値）

項目	単位	現状値（2019年度末）※1		ロードマップの目標値		海外の現状
		メーカー想定値※2	実証値	2020年	2030年	
エネルギー消費量※3	kWh/Nm ³	4.3 (0.15A/cm ² 時) - 5.0 (1.0A/cm ² 時)	4.3 (0.15A/cm ² 時) - 5.0 (1.0A/cm ² 時)	4.5	4.3	4.6
システム 設備コスト	万円/Nm ³ /h (万円/kW)	60 (12)	72 (14.4)	34.8 (7.8)	22.3 (5.2)	- (5.5-15.4)
メンテナンスコスト	円/(Nm ³ /h)/年	24,000	29,000	7,200	4,500	8,900
劣化率	%/1000時間	評価中	評価中	0.12	0.10	0.13
スタック 電流密度	A/cm ²	0.15 - 1.0	0.15 - 1.0	0.7	0.8	0.5
触媒でのコバルト使用量	mg/W	0.7以下	0.7以下	3.4	0.7	7.3

※1 前提条件：水素純度99.9%、水素圧力0.05MPa ※2 水素製造量100,000 - 200,000 Nm³/hの場合の水電解装置メーカーによる試算値 ※3 劣化前

1. 解決すべき課題

- ① 水電解装置の高効率化・高耐久化に向けた隔膜・電極等の技術開発。② 電解槽部材のメンテナンス最適化によるコスト削減。

出展：水素・燃料電池戦略ロードマップの達成に向けた対応状況 2020年6月8日 経済産業省 資源エネルギー

出展：今後の水素政策の課題と対応の方向性中間整理（案） 2021年3月22日 経済産業省 資源エネルギー庁

電解水素の製造コスト削減に向けた方向性（総論）

- 電解水素の製造コストを低減するためには、電解装置コストや電力コストの低減、電解効率や稼働率、耐久性の向上等を実現する必要がある。

【例：再エネ由来水素の製造コスト削減のための手段とその規模感（イメージ）】



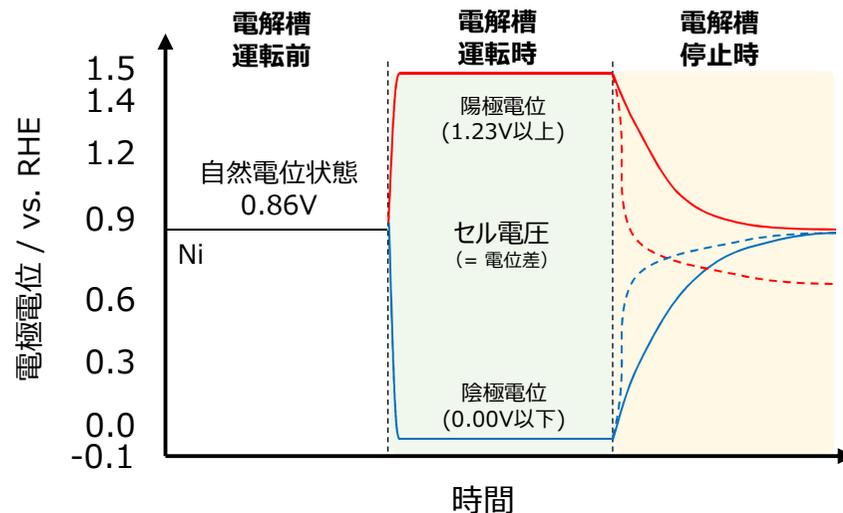
3. 逆電流について

1) 逆電流の発生要因

- 逆電流：定常動作電流の方向から逆に流れる電流

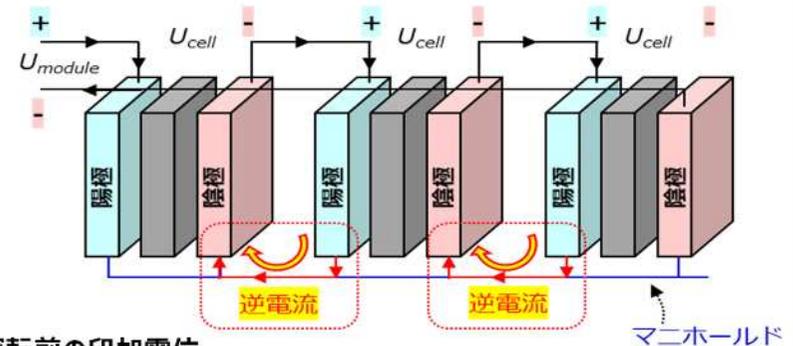
= 運転時の印加電流

発生要因：バイポーラ方式電解槽における停止時に、バイポーラ板の表裏にある両電極間ポテンシャル差マニホールドを介しての回路形成



Ref.: JAPAN SODA INDUSTRY ASSOCIATION, Soda technology handbook (2009), page 22-23

バイポーラ方式（複極式）



電解槽運転前の印加電位

陽極 (Anode) : 0.86V
陰極 (Cathode) : 0.86V
自然電位状態

電解槽運転時の印加電位

陽極 (Anode) : 0.86V → 1.45 V、 Δ : 0.59V
陰極 (Cathode) : 0.86V → -0.05 V、 Δ : -0.91V

電解槽停止時の印加電位

陽極 (Anode) : 1.45V → 0.86 V、 Δ : -0.59V ※逆電流なし
陽極 (Anode) : 1.45V → 0.60 V、 Δ : -0.85V ※逆電流あり
陰極 (Cathode) : -0.05V → 0.86 V、 Δ : 0.91V



3. 逆電流について

2) 逆電流による電極劣化 (Niを例)

起動停止直後、逆電流が起こると、
陰極電位は、より早く電位増加傾向
= より早く表面酸化
陽極電位は、より早く電位低下傾向
= より早く表面還元

Table III.
The proposed electrode processes corresponding to the numerical regions

領域	Ni電極表面状況
(1)	H incorporated in the Ni metal oxidizes and dissolves into solution
(2)	Metallic Ni oxidizes to NiO _x and α-Ni(OH) ₂ H incorporated in the Ni metal oxidizes and dissolves into solution
(3)	H incorporated in the electrode material oxidizes and dissolves The NiO _x /α-Ni(OH) ₂ layer is chemically modified and thickens
(4)	The NiO _x /α-Ni(OH) ₂ layer thickens β-Ni(OH) ₂ forms electrochemically and/or by aging of α-Ni(OH) ₂ H incorporated in the Ni metal oxidizes and dissolves into solution
(5)	α/β-Ni(OH) ₂ oxidize to β-NiOOH The underlying NiO _x layer thickens H ₂ O/OH ⁻ adsorbs and oxidizes to adsorbed oxygen species
(6)	H ₂ O/OH ⁻ is oxidized to O ₂ (OER)
(7)	The Ni(III) oxyhydroxide layer reduces to β-Ni(OH) ₂ Adsorbed oxygen species reduce and desorb
(8)	β-Ni(OH) ₂ , NiO _x and α-Ni(OH) ₂ reduce to Ni H ₂ O is reduced to H ₂ (HER)
(9)	NiO _x and α-Ni(OH) ₂ reduces to Ni

Ref.: J. Electrochem. Soc. 2013, 160(3) F235-F243

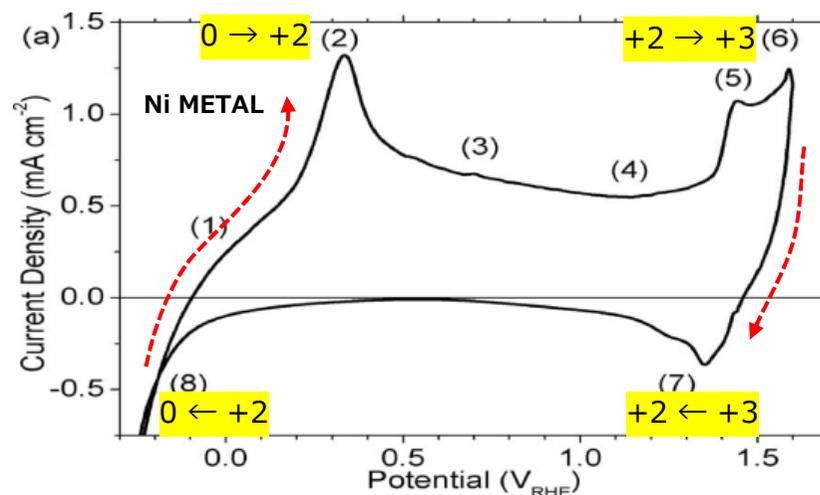
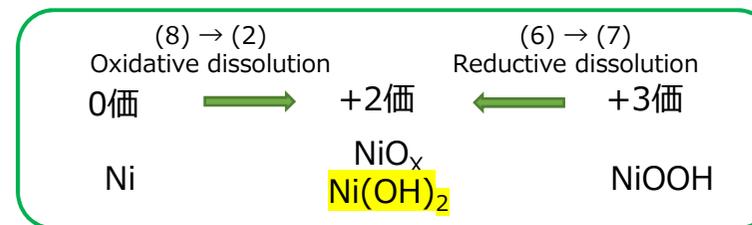


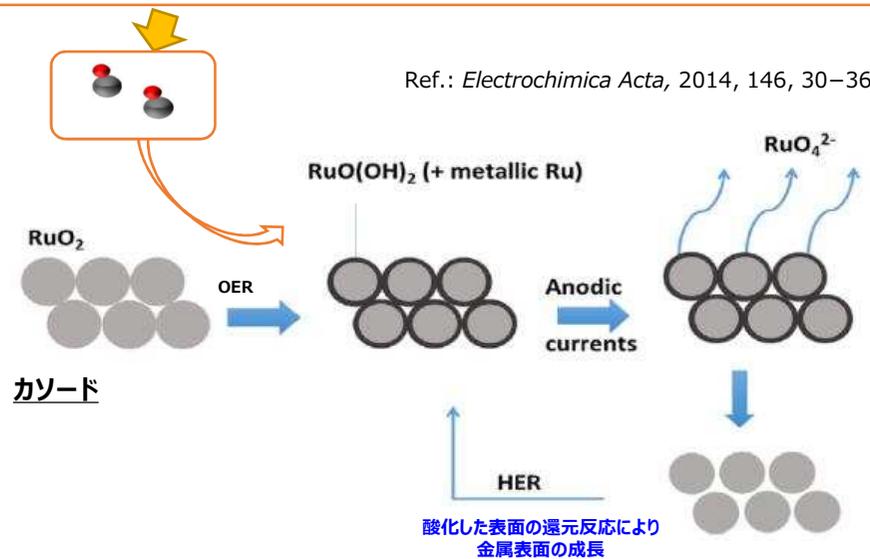
Figure 3. CVs of freshly polished Ni electrodes held at -300 mV RHE for 60s then scanned at 100 mV s⁻¹ in Ar-purged 0.1 M KOH to upper potential limits of 1.6 V_{RHE}



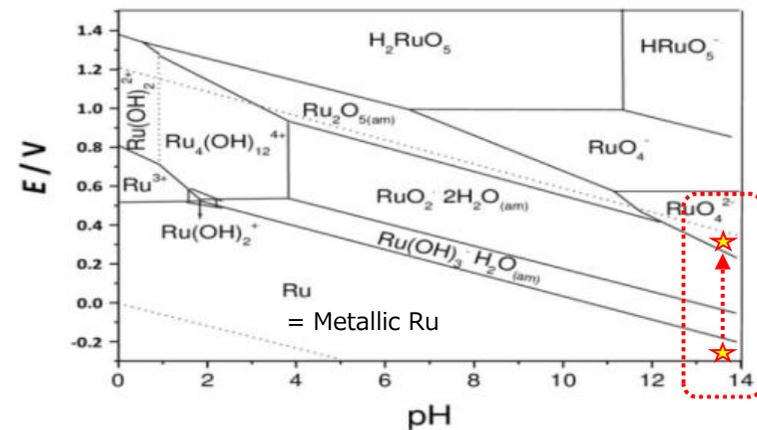
3. 逆電流について

3) 逆電流による陰極劣化 ($\text{RuO}_2 \rightarrow \text{RuO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{RuO}_4^{2-}$)

マニホールドを介して
OH-がアノード(+)からカソード(-)へ移動



Anodic polarization
(金属の陽極分極)



電極のポテンシャルが
プラス電位方向に移動すること
(HERからOERへ)

Fig. 9. Simple illustration of the corrosion of RuO_2 coatings subjected to polarity inversion after HER in alkaline medium. RuO_2 nanoparticles that are exposed to hydrogen evolution develop a shell of $\text{RuO}(\text{OH})_2$ (and metallic Ru). Anodic polarization causes oxidation of $\text{RuO}(\text{OH})_2$ into RuO_4^{2-} that dissolves into the electrolyte. The corrosion process comes to an end when all $\text{RuO}(\text{OH})_2$ is oxidized and the remaining coating consists of RuO_2 with smaller nanoparticle sizes.

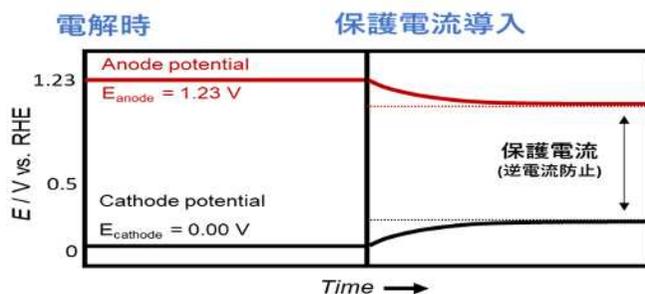


3. 逆電流について

4) 逆電流による電極劣化を抑制する方法

1. Bipolar板の表裏にある両極間にポテンシャル差を付けない

: 微弱な保護電流を流し続けて電極電位を安定的にコントロール、電気回路遮断など



2. 媒体であるOH⁻がアノードからカソードに行かないように対策する

: 流路遮断（機械的遮断、気層空間作成等）、電槽内液拔出など回路形成させない方法等

3. 媒体であるOH⁻が触媒層に与える影響を低減するための具材導入

: 電槽内部に犠牲電極の設置

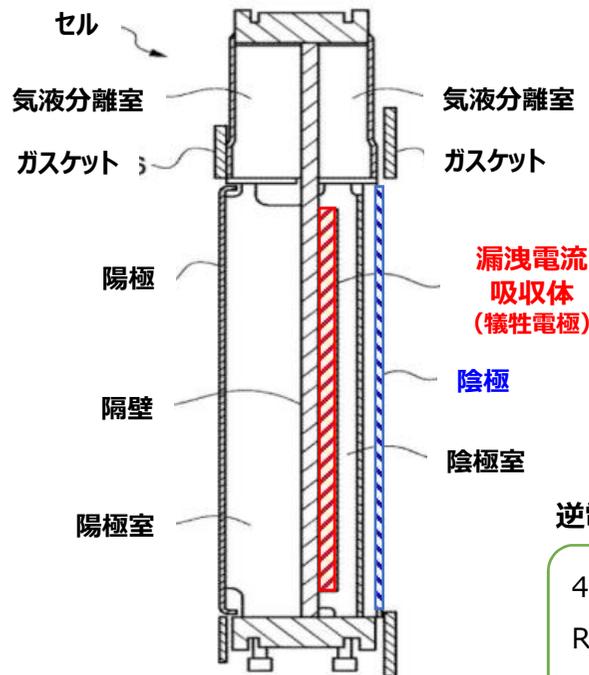
犠牲電極: 例えば貴金属 (Ru) を保護するための遷移金属 (Ni) 使用

➡ 次頁で説明



3. 逆電流について

5) 犠牲電極の導入



陰極室内に逆電流吸収体(犠牲電極)を設置

(陰極触媒より低い酸化還元電位金属)

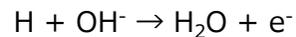
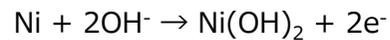
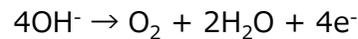
陰極: Ru / 犠牲電極: Ni or NiO

Reduction Half-Reaction	E^0	
$\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{s}) \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ru}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.63	水素より還元しやすい (= 酸化しにくい)
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.40	
$2\text{H}^+(\text{aq.}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0	
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq.}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.26	水素より還元しにくい (= 酸化しやすい)
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq.})$	-0.83	

陰極から水を還元させるため、電位を-0.83 V 以下に保持されている状態

逆電流による電位上昇 (還元状態から次第に酸化)

逆電流による陰極室酸化(= 電子が出る)メカニズム



0.4 V以上



-0.83V 以下

金属酸化物に水酸基を導入した後、酸素形成

犠牲電極Ni金属の酸化後、陰極酸化

表面水素原子酸化後、犠牲電極Ni金属の酸化

金属表面に吸着した水素原子の酸化

Ref.: 特許6438205 水分解セル 旭化成株式会社



4. まとめ

水電解法にて安価な水素製造を行うには、電極は非常に重要

- ・CAPEX ⇒ **電極コスト**（触媒材料・担持方法・基材・施工等）
- ・OPEX ⇒ **性能、寿命、電極コスト**（触媒種、担持方法、メンテナンス法等）

これらを解決するには、開発要素が多岐にわたるため効率的に実施する必要がある

ベースとなる基盤技術を確立することが重要。例えば、

- ・**材料初期性能及び加速劣化評価法の確立と標準化**
- ・**二相流シミュレーション等大型電解槽設計支援技術**
- ・**耐久性シミュレーション**

アカデミアの方々には、課題解決を進めると共に、評価の標準化をお願いしたい。



以上

