

平成30年度「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」

水電解水素先導プロジェクトにおける取り組み

横浜国立大学 光島 重徳



2 水電解に必要なエネルギー

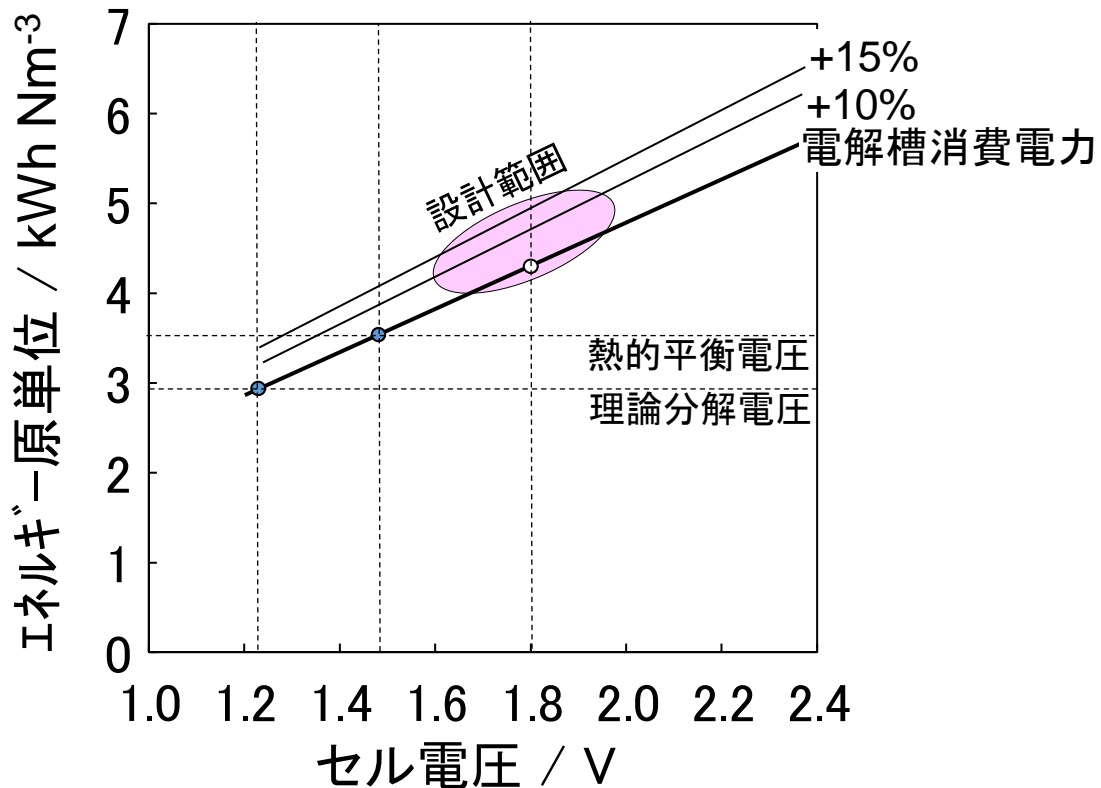
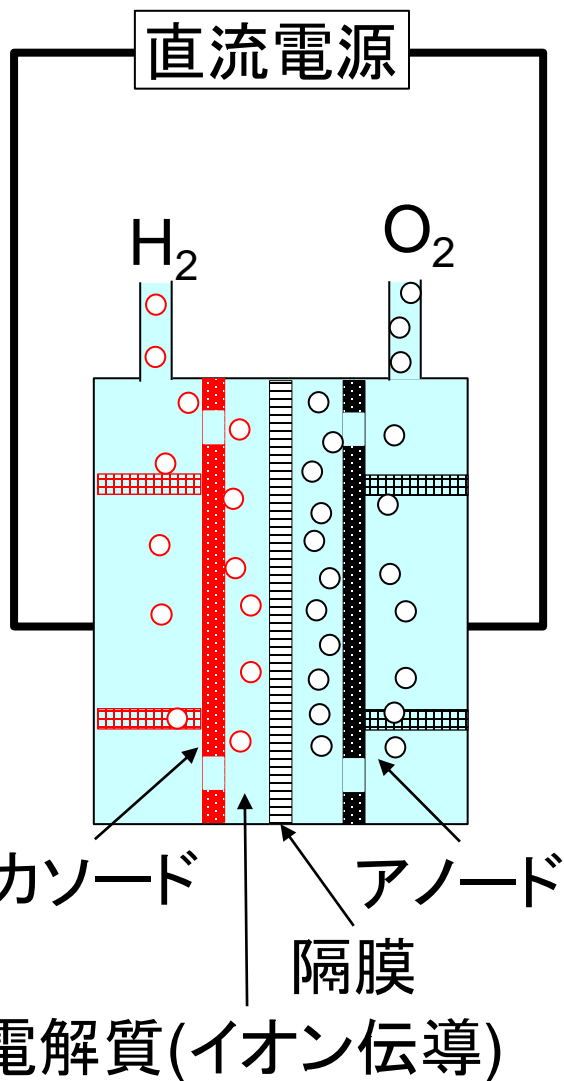
電力



ファラデーの法則: 2.39 kWh Nm^{-3}

理論分解電圧: $1.229 \text{ V} \rightarrow 2.937 \text{ kWh Nm}^{-3}$

熱的平衡電圧: $1.481 \text{ V} \rightarrow 3.540 \text{ kWh Nm}^{-3}$





3 水電解水素製造のコスト構造

前提: ベースをセル電圧 1.8 V, 電流密度 0.6 A/cm², 電流効率 98%
システムコスト 26万円/(Nm³/h)

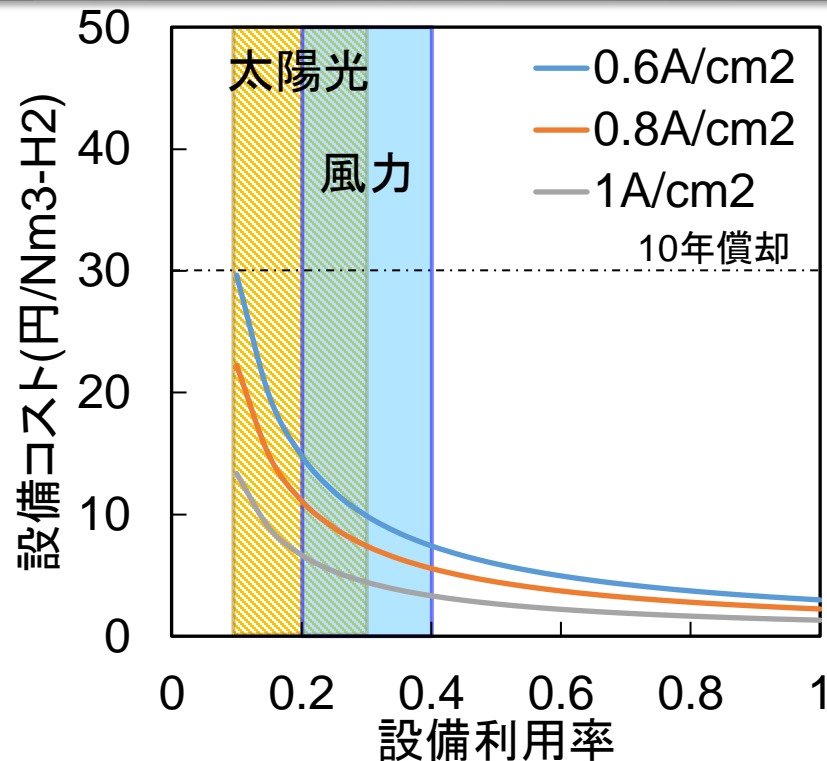
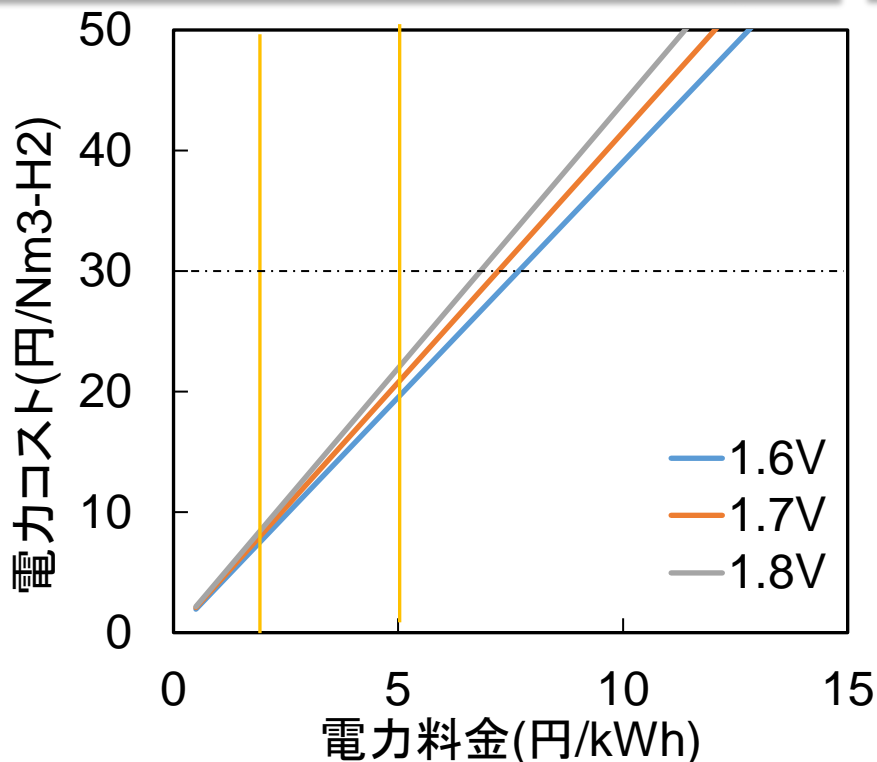
⇒ 2.44 kWh/Nm³, 4.40 kWh/Nm³, 5900万円/MW設備

※ 高電流密度化およびセル電圧削減効果についても検討

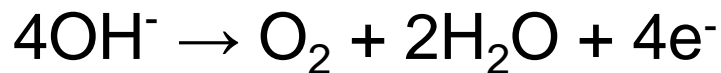
基本計画の
数値ベース

- 電力料金の感度は非常に大きく、5円/kWhでも約20円/Nm³-H₂に相当
- セル電圧削減の感度は相対的に小

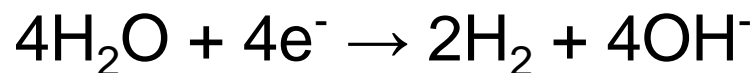
- 設備利用率の感度は非常に大きく、約60%以上の利用率が望ましい ↔ グリーン電力
- 装置側では高電流密度化が重要



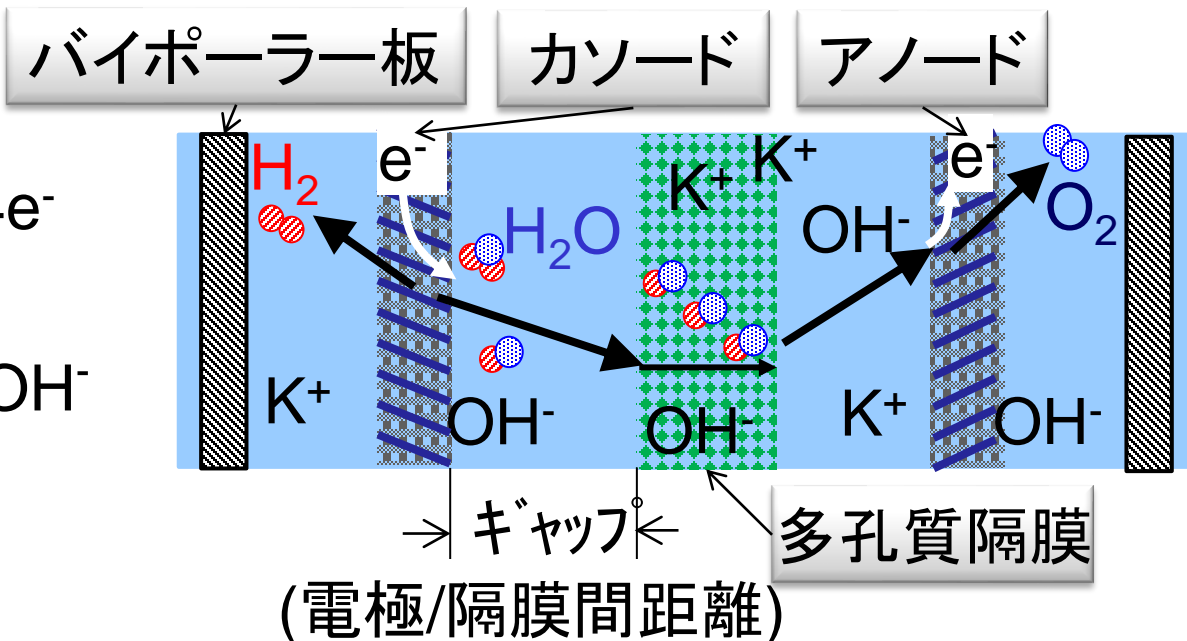
アノード



カソード



運転温度 $\sim 80^\circ\text{C}$

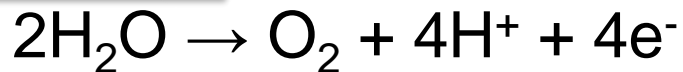


特徴・課題

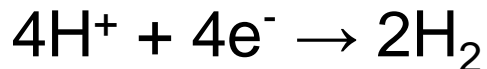
- ✓ 水力発電-アンモニア合成プラント等で古くから大規模商用機
- ✓ 電解質: 20-30 wt.% KOH/Polyorefin-ZrO₂複合多孔質隔膜など
- ✓ アノード: Ni, NiCo₂O₄, LaNiO₃など
- ✓ カソード: Ni, Raney Ni, NiFe, NiCoなど
- ✓ 構成材料: Ni, Fe系材料など
- ✓ 性能: 0.2~0.6 Acm⁻²@1.8 V
- ✓ 課題: 再エネ対応の高耐久化(とくにシャットダウン耐性)、低コスト化

廉価な材料

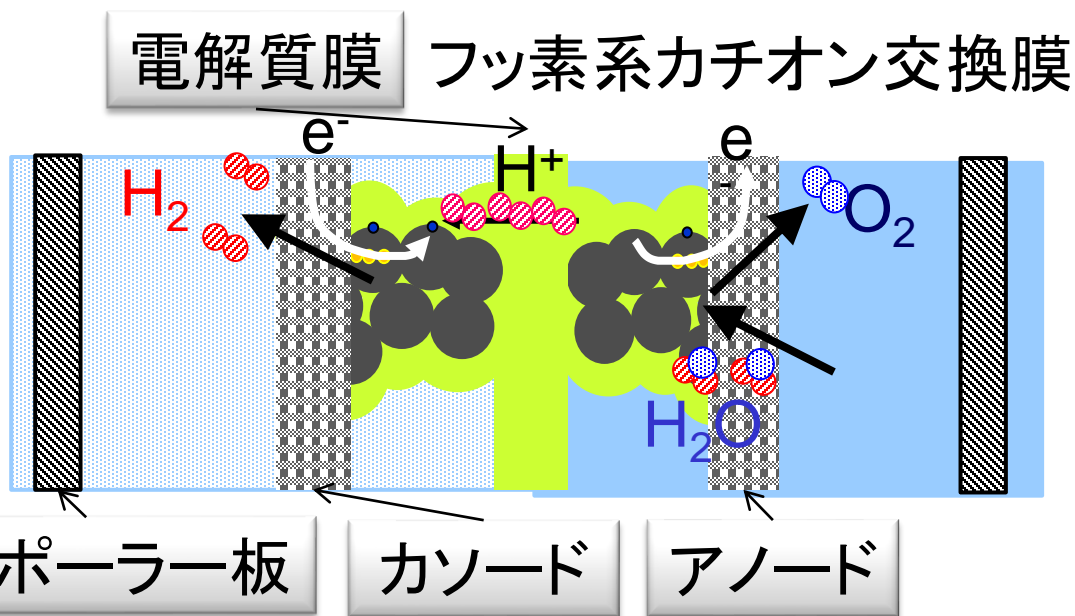
アノード



カソード



運転温度 $\sim 80^\circ\text{C}$

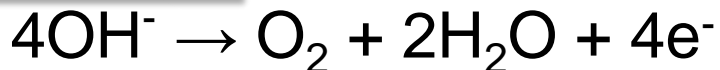


特徴・課題

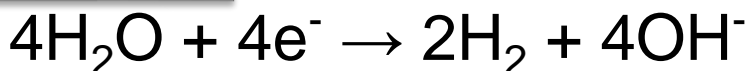
- ✓ 小型水素製造装置では以前から商用、P2G分野で大型化推進
- ✓ 電解質/隔膜: フッ素系カチオン交換膜(純水供給)
- ✓ アノード: IrO₂系触媒(IrO₂、IrO₂-RuO₂など)
- ✓ カソード: Pt/C触媒
- ✓ 構成材料: Ti系材料など(電極触媒との接触部にPtメッキなど)
- ✓ 性能: $1 \sim 2 \text{ Acm}^{-2}$ @ 1.8 V
- ✓ 課題: 再エネ対応の高耐久化、低コスト化(高電密化、長寿命化)

希少・高価な材料

アノード:

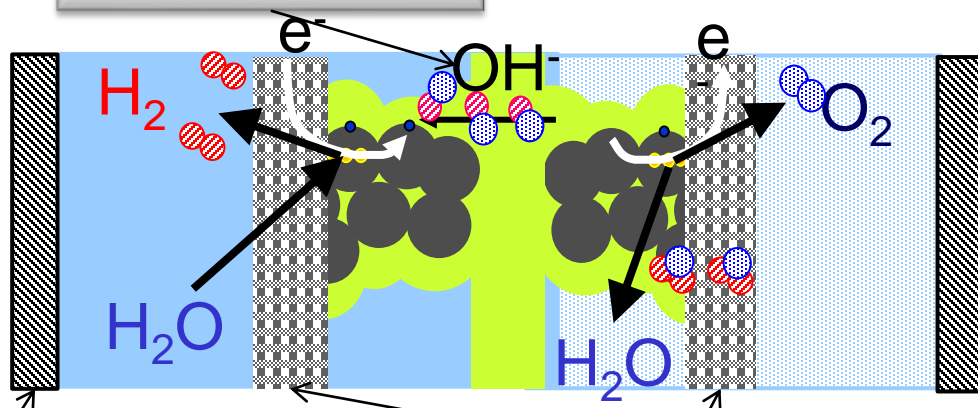


カソード:



運転温度 $\sim 60^\circ\text{C}$?

電解質交換膜 アニオン交換膜



バイポーラー板

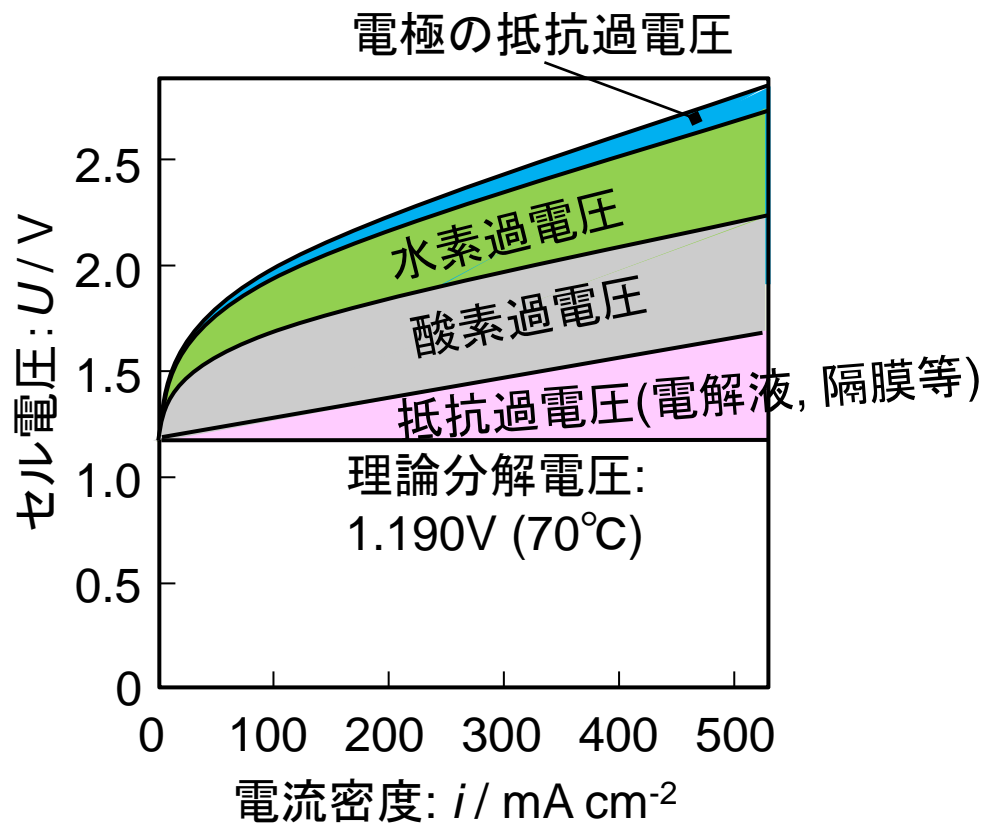
カソード

アノード

特徴・課題

- ✓ 研究開発段階
- ✓ 電解質/隔膜:炭化水素系アニオン交換膜(純水/弱アルカリ電解質)
- ✓ アノード: Ni複合酸化物、貴金属系触媒
- ✓ カソード: Ni系、貴金属系触媒
- ✓ 構成材料: Ni系材料など
- ✓ 性能: $0.2 \sim 1 \text{ Acm}^{-2} @ 1.8 \text{ V}$
- ✓ 課題: 電解質膜のイオン伝導度や耐久性

アニオン交換膜のイオン伝導度と耐久性に課題



- 電流密度 \propto 面積当たりの生産量
 \Rightarrow 高電密化 = 低コスト化
 (面積あたりの材料コストも指標)
 - セル電圧 \propto エネルギー消費量
 \Rightarrow 過電圧や抵抗の削減が高効率化
 (電極や電解質材料で決まる)
- \Rightarrow 抵抗が小さいと高電密化可能
 電源が変動しても効率は一定

図2 水電解の槽電圧の電流密度依存性と
 その過電圧の内訳. (R. L. LeRoy, J.
 Electrochem. Soc., 126, 1676 (1979).)



8 大規模、低コスト、高耐久性の再エネ電力対応の水電解

第8回FC-Cubicオープンシンポジウム 2020.7.13@東京国際交流館

工業電解一般

- 低コスト化
- 長寿命化
- 高効率化

再エネ電力対応の特徴 ⇒ 変動電源/起動停止対応

- 電解槽の耐久性(材料・システム両面での対応)
- 高圧対応: 製造量変動に対応したシステム構築
水分含有量低減、圧縮コスト削減 など

	塩基性電解質	酸性電解質
固体高分子膜電解 (イオン交換膜)	~1 A cm ⁻² @1.8 V 貴金属 → 非貴金属系触媒 ✓ アニオン交換膜の安定性やイオン伝導性に課題 ⇒ リーク電流・逆電流 (電解液使用の場合) AEMWE	2 - 4 A cm ⁻² @1.8 V 貴金属系電極触媒 チタン系構成材料 ✓ 高材料コスト ✓ 純水供給 SPEWE
ダイヤフラム(多孔質隔膜)	0.2 - 0.6 A cm ⁻² @1.8 V 非貴金属系電極触媒 ステンレス/ニッケル系材料 ✓ 低電流密度 ✓ KOH溶液供給 ⇒ リーク電流・逆電流 AWE	



9 電解槽の高効率/低コスト化

第8回FC-Cubicオープンシンポジウム 2020.7.13@東京国際交流館

➤ 低コスト水素製造には、電解槽の

□ 高電流密度化

- 電解質膜/隔膜の抵抗低減: 薄膜化 ⇔ 純度/過酸化物
- 物質移動抵抗低減(気泡)

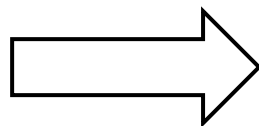
□ 貴金属/高コスト材料使用量低減

- 非貴金属系電極触媒材料の高活性化
- 貴金属系触媒材料使用量削減→高活性構造/高面積化
- 構造材: 低コスト材の適用性

□ 長寿命化(⇔ 高電流密度化や低コスト化とトレードオフ)

PEFCでは、劣化機構や評価法を共有して個々の開発を推進

NEDO成果
文献データ
etc.



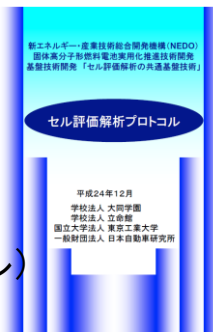
自動車用燃料電池におけるMEA劣化マップ (推定)

部位	劣化現象	推定要因	評価モード (評価項目)	知りたい事 / ほしい技術
膜	膜破断によるガスリーク	膨張・収縮による機械的応力	乾燥サイクル (ガスリーク量)	ゲル生成メカニズム
	薄層化によるガス透過率上昇	H ₂ O ₂ , OHラジカルによる電解質の分解 (不純物、Pt/Cに付着)	閉回路/保持 (水素ガス透過率)	ラジカル発生メカニズムと高分子分解プロセスの解明と抑制
イノナー	スルホン基脱離によるプロトン伝導性低下	局所温度上昇による熱分解	高温低湿運転 (水素ガス透過率)	化学・熱的に安定な高分子基本構造
	触媒	触媒粒成長による有効表面積低下	電気化学的溶解・再析出	電位サイクル (0.60-0.9V) (ECA)
触媒減損による有効表面積低下		電気化学的溶解	電位サイクル (0.61-1.3V) (ECA)	PI合金設計指針
触媒層層による有効表面積低下		電位上昇による担体カボン腐食	高燃料利用率運転 (ECA)	耐高電位腐食担体 (カボンに代わる)
触媒の接着による活性低下	空気、燃料中微量成分の侵入	ガス不純物添加 (H ₂ O ₂ 分解触媒)		FCVで実施可能な性能回復手段
	合金成分の溶解による活性低下	電気化学的溶解	電位サイクル (0.60-0.9V) (Pt, Pt, Co 腐蝕)	PI合金設計指針

劣化機構と評価方法の提案

セルや評価装置と実験法の提案

- 各提案項目の狙いと留意点
- I 自動車用燃料電池の目標・研究開発課題
- II 自動車用燃料電池の劣化要因
- III 電解質膜・触媒の評価方法
 - 1 電解質膜材料物性・耐久性評価方法
 - 2 触媒活性・耐久性評価方法 (ハーフセル)
 3. MEA評価方法 (電解質膜・触媒)



セル評価解析試験一覧
標準材料とMEA仕様
標準セルの仕様と使い分け
少量試料評価用1cmx1cmセルと発電評価装置
電解質膜評価用3cmx5cmセルと発電評価装置
スケールアップ用試作材料評価JARI標準セル
標準材料によるMEA作製法および性能値の例
セル評価解析プロトコル

'2011.1改訂版 FCCJ

'2012.12 NEDO成果

→ 固体高分子水電解 --- PEFCの技術を資産として相違点を明確化
アルカリ水電解 --- 食塩電解の技術を資産として相違点を明確化

性能・劣化の高度解析・評価法

- 劣化機構解析 --- 電源変動・起動停止を含めた電解槽劣化機構解析
 - 標準材料を定めて詳細解析
- 性能発現機構解析 --- 電極触媒の電子構造などのオペラント計測
気泡などの物質移動の可視化
- 材料評価法の開発 --- 劣化要因解析に基づく性能及び耐久性評価法
- 電解槽をモデル化 --- 要素技術の連関をマルチフィジックス解析
- P2Gを俯瞰して課題設定 --- 再エネ/電力系統間のマネジメント

上に基づいた次世代材料等の検討

- 受託機関以外の機関からのサンプル提供を受け、提案評価法を適用して波及効果の大きい材料開発体制を構築 --- 知財のマネジメント



12 電解槽の性能評価法・高度解析法の開発

第8回FC-Cubicオープンシンポジウム 2020.7.13@東京国際交流館

再エネ対応
システムモデル



東北大:システム
設計指針の提案

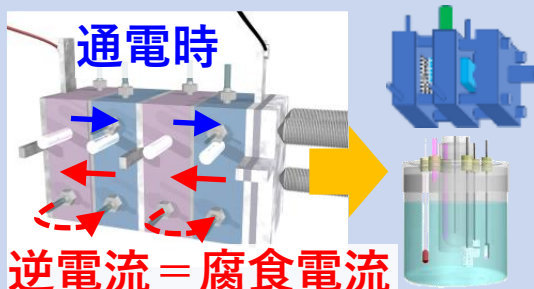
横国大
構成材料評価
基盤技術の開発



産総研
SPEWE触媒の
活性評価法開発・
劣化要因解析

大阪府大:AWE触媒
の活性評価法の開発

ラボスケール電解槽による基礎解析



- 劣化条件模擬法
 - 触媒評価法
 - 膜評価法
- 材料開発加速

試験法提案

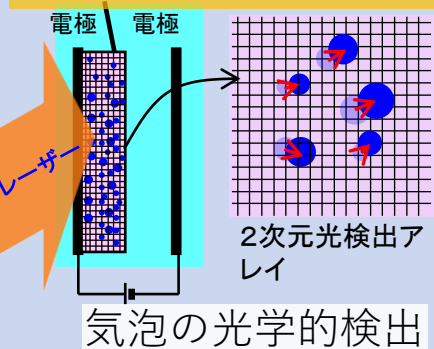


デノラ:基準電解槽を
用いた長期劣化試験



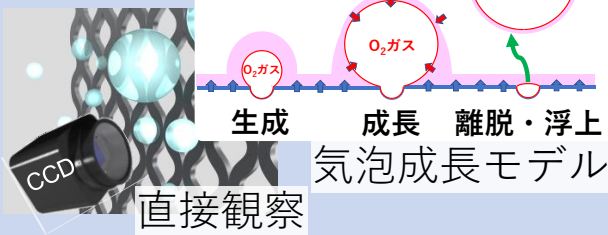
横国大:電解槽内
物質輸送現象の解析

光学的手法・直接観察による気泡の分析



気泡の光学的検出

気泡排出を最大化
する電解槽構造



直接観察

気泡成長モデル

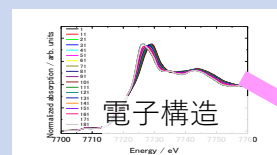


京大:レーザー光に
よるファインバブル解析



横国大:気泡の直接
観察とモデル化

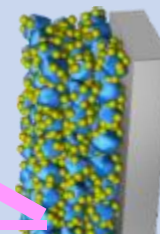
動作状態での触媒能解析



放射光

SPring-8

その場
解析



電極触媒



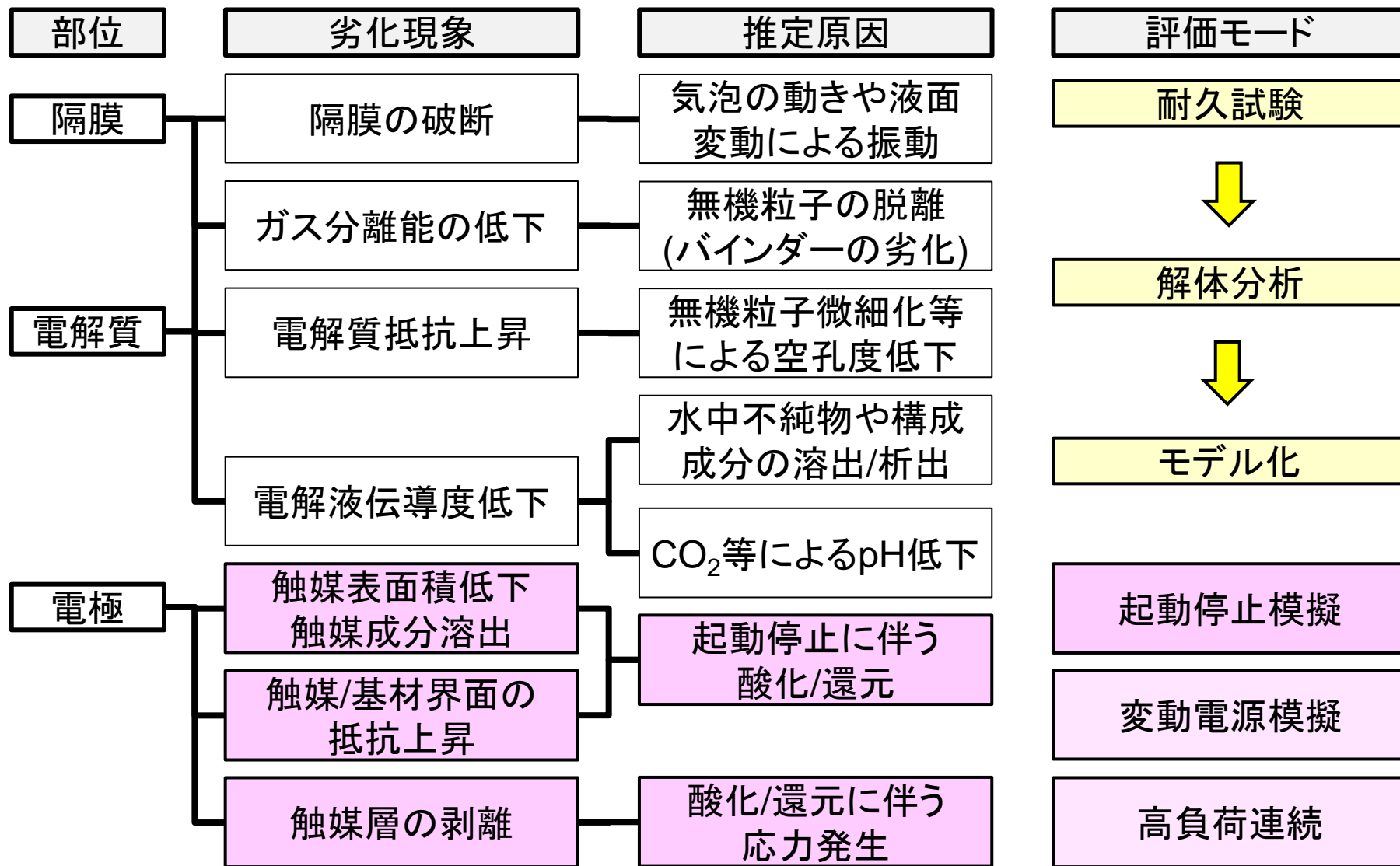
京大:放射光に
よる性能発現・
劣化機構解析



立命館:放射光に
よる劣化機構解析

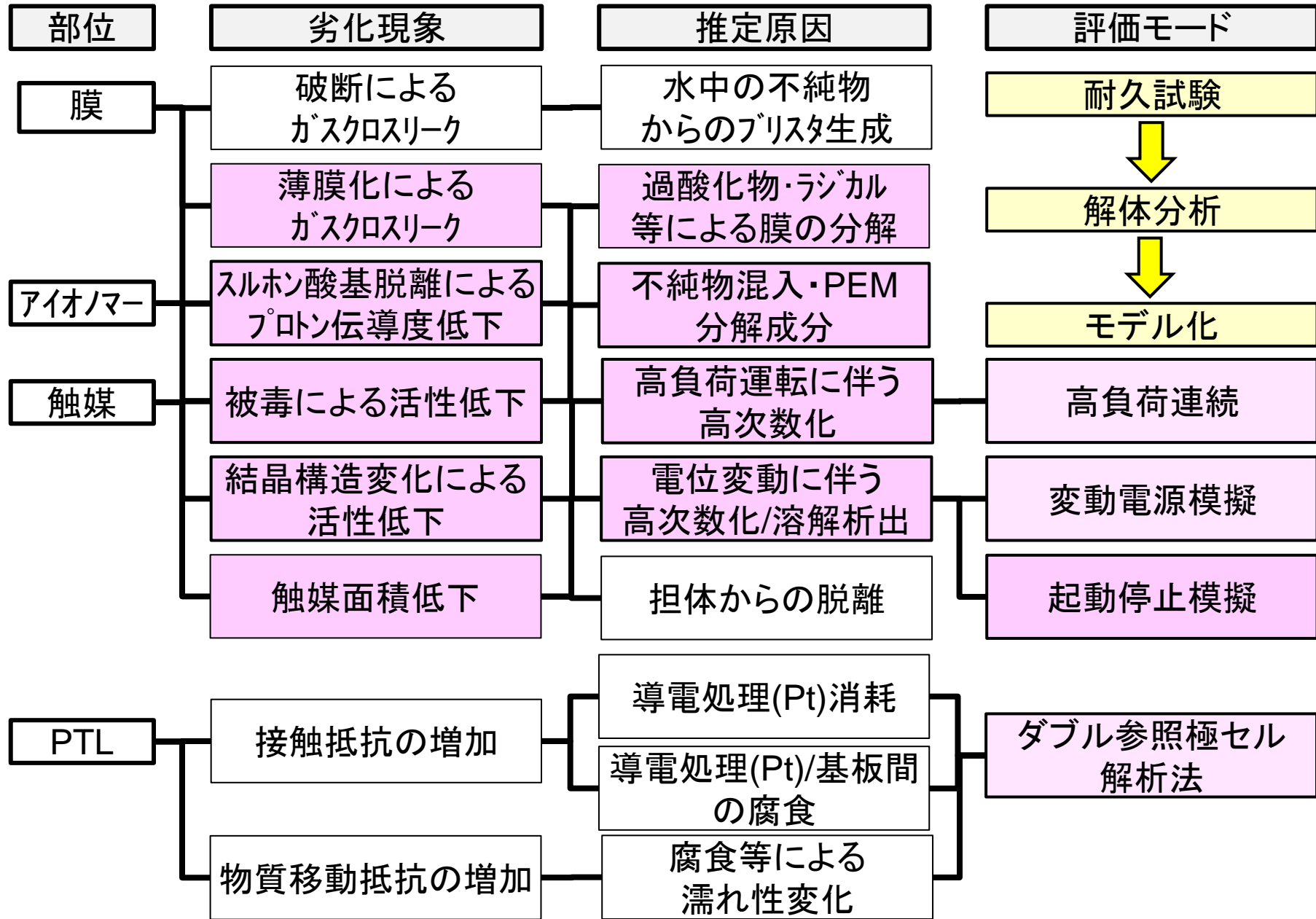


13 AWEの劣化機構整理



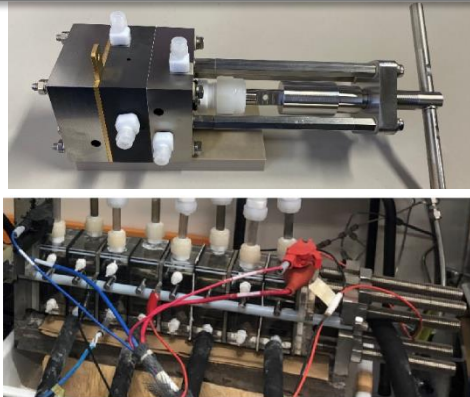


14 PEMWEの劣化機構整理

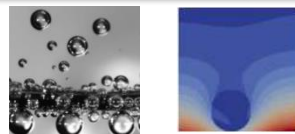


15 先導プロジェクトでの成果と今後の方向性

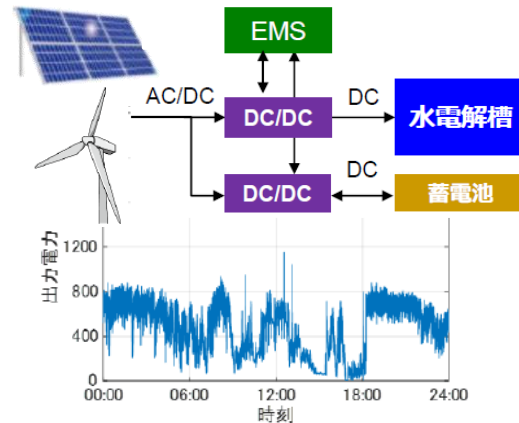
ラボセル・スタックでの現象把握



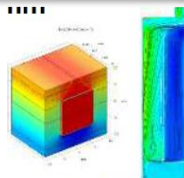
μm スケール観察 & 解析



再エネ電力の把握



セルレベル解析
(mmスケール)

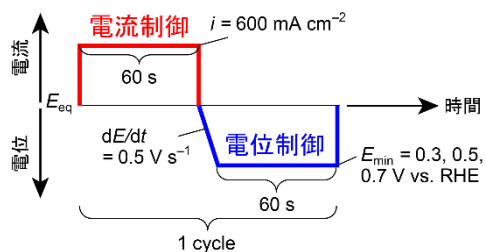
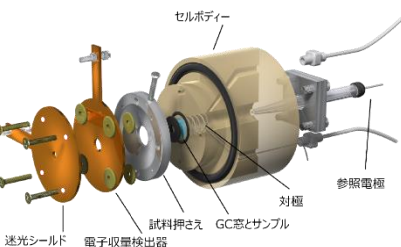


電解槽性能と
システム最適化法

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)

大型スタック解析
(mスケール)



新材料開発及び開発支援

電解槽設計支援

電解槽システム
設計支援



本講演の一部は(国)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)／「水素利用等先導研究開発事業(JPNP14021)／水電解水素製造技術高度化のための基盤技術研究開発／アルカリ水電解および固体高分子形水電解の高度化」の委託業務の成果である。関係各位に感謝する。