

発表No.A1-1

燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業／水素利用等高度化先端技術開発／常温水電解の実用化基盤研究プラットフォームの構築

発表者名 光島 重徳

団体名 国立大学法人横浜国立大学, 国立研究開発法人産業技術総合研究所, 国立大学法人京都大学, 大阪公立大学, 国立大学法人東京大学, 学校法人立命館, デノラ・ペルメレック株式会社, 国立研究開発法人物質材料研究機構, 技術研究組合FC-Cubic
JFEテクノリサーチ株式会社

発表日 2024. 7. 18

連絡先：横浜国立大学

ynugr-cel@ynu.ac.jp

事業概要

1. 期間

開始 : 2023年6月

終了 (予定) : 2025年3月

2. 最終目標

2030年以降の高効率、高耐久、低コストの水電解システムを実現するための協調領域の基盤技術のプラットフォームを開発し水電解技術の競争力を強化することを目的とし、材料及びセル評価技術、電極触媒の高度解析及び材料開発手法、ならびにマルチスケールシミュレーション手法を開発し、これらの協調領域の基盤技術を共有する体制を構築する。

3. 成果・進捗概要

材料及びセル評価技術の開発では、開発済の起動停止模擬の加速劣化試験を応用し、剥離モードの劣化耐性を向上する電極を開発し試験法の有効性を確認するとともに、多孔質隔膜に接する実機と同じ形状の電極で発生気泡の観察しながら電気化学計測する手法を開発し、オーム抵抗、拡散抵抗、電荷移動抵抗を区別して評価する等価回路モデルと測定方法を提案した。また、耐久評価拠点整備や高圧水電解試験装置の開発も進めた。

電極触媒の高度解析及び材料開発手法の開発では、強制対流により発生気泡を除去しながら50 msの時間分解能で加速劣化プロトコルに対応した運転パターンで高輝度X線をプローブとした材料構造・電子構造のオペランド計測を実施し、PDF解析により触媒表面構造を抽出した。オペランド軟X線吸収法により触媒表面上の含酸素中間体の検出に成功した。これらの結果を用いたデータ駆動型材料開発も進行中である。

マルチスケールシミュレーション手法の開発のシステムレベルでは、60 kWの太陽光発電電力の変動特性を明らかにするためにデータ取得間隔を10 msまで短縮し、0.2~1 kW/sの比較的早い変動が半分を占めることを明らかにした。また、水電解槽シミュレーションでは、気泡生成スケールと多孔質電極を透過する気泡輸送モデルを接続することを目的としたPTL構造中のガス飽和度とキャピラリー圧の関係を求めるモデルを開発した。

1. 事業の位置付け・必要性ーカーボンニュートラルに必要な水電解産業

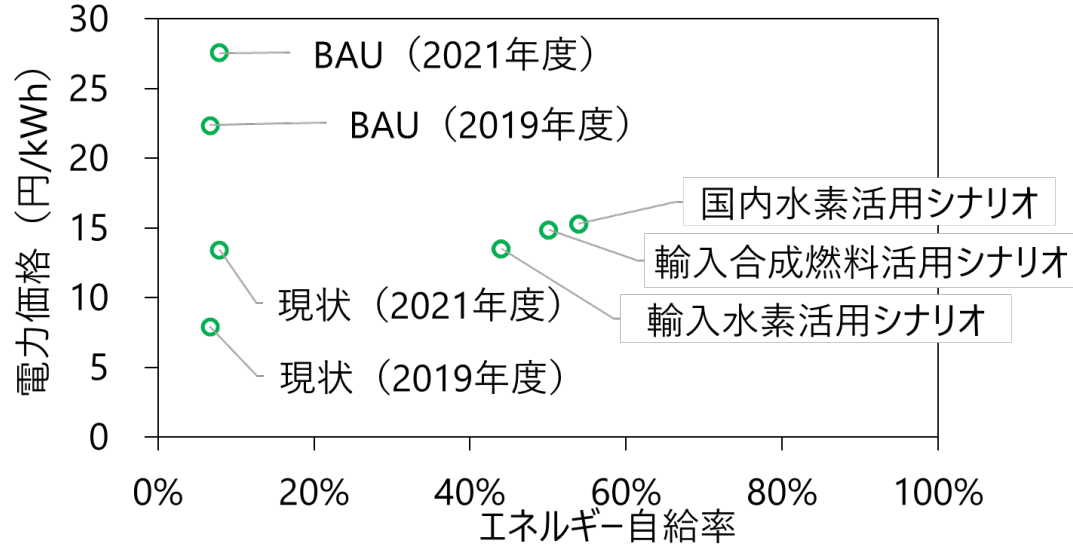
IEAの水電解の規模のシナリオ 2030年までの発表済計画 134 GW NZEシナリオ 2030年 850GW
 2045年 3,000GW

水素基本戦略：2030年までに日本関連企業(部素材メーカーを含む)の水電解装置の導入目標：15GW程度

2050年以降、日本がカーボンニュートラルを達成したときの状況^{*)}

- 国内再エネ導入で40～55%のエネルギー自給
- 残りの輸入水素には水電解装置が必須

日本は国内外に600 GW → 10年寿命だと60 GW/年製造の水電解槽が必要



		輸入水素活用シナリオ	合成燃料活用シナリオ	国内水素活用シナリオ
海外	再エネ	1783.2 GW	1874.6 GW	1522.5 GW
	水電解槽	594.4 GW	624.9 GW	507.5 GW
	合成反応装置	6.0 GW	249.5 GW	6.8 GW
	海上輸送等	226.5 兆円	48.8 兆円	325.2 兆円
国内	再エネ	410.9 GW	482.0 GW	554.7 GW
	水電解槽	0.4 GW	13.1 GW	56.0 GW
	電力系統	現状比1.9倍	同2.2倍	同2.3倍
	民生用燃料電池	25.0 GW	11.5 GW	20.8 GW
	燃料電池自動車	317.2 万台	223.2 万台	226.4 万台

水電解分野に必要なこと

- 再エネ電力の変動耐性
- 低コスト化
- 量産



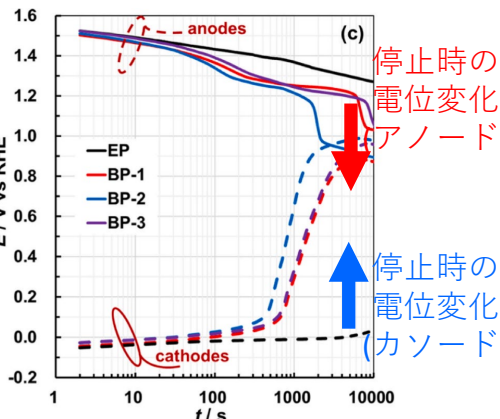
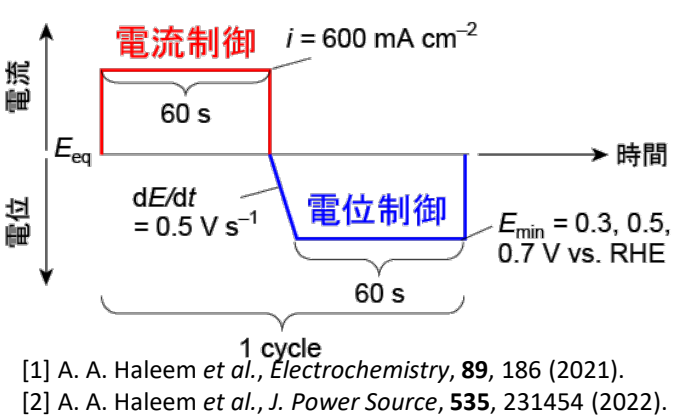
工業電解の基盤技術
 +
 (燃料電池の)量産化技術

- 基盤技術の確立
- 業界の共通認識の共有
- 新規参入障壁の低減

^{*)} 光島, 黒田, 大久保, 大屋, 辻上, 石本, 松岡, 白崎, 河野, 越智, 濱崎, 里川, 水素エネルギーシステム, 49(2), 68 (2024)

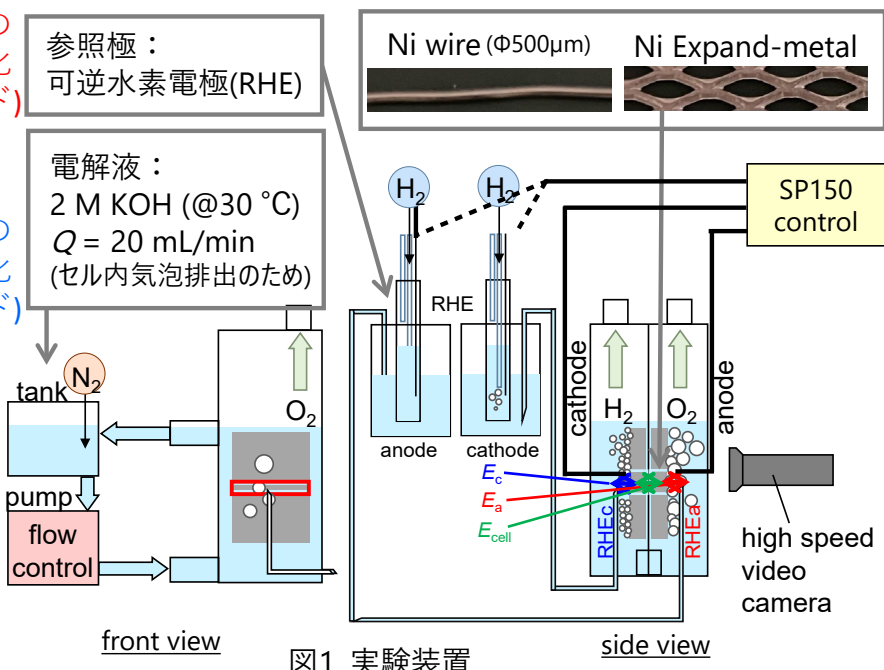
3-2. 研究開発成果について - 材料及びセル評価技術①

起動停止模擬耐久試験法と耐久性向上

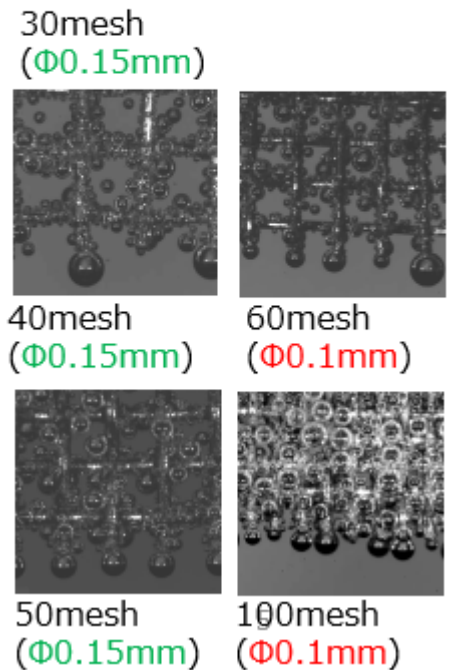
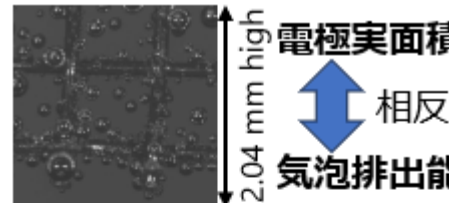


セル構造での気泡による抵抗成分の評価

電極周りの流動と電極形状の影響評価

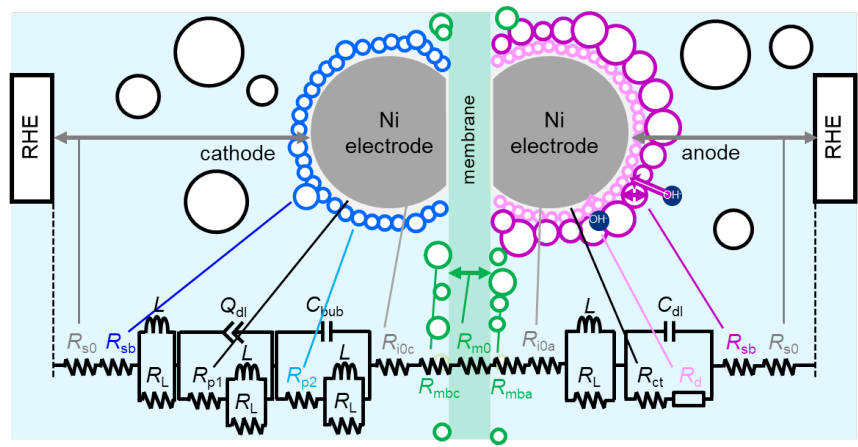
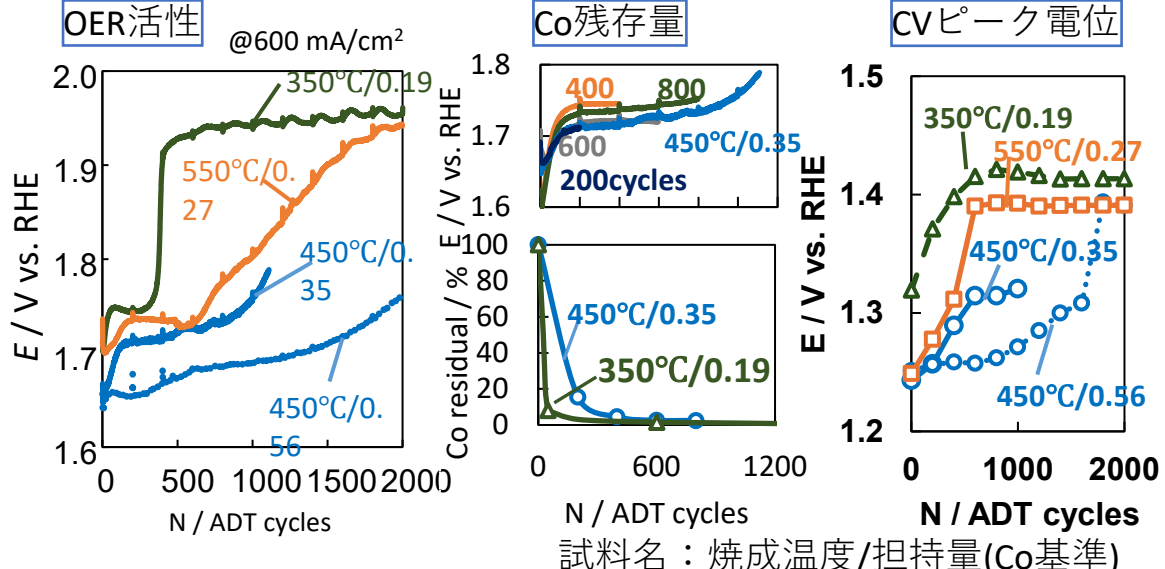


メッシュ数 [#/inch]	線径 [mm]	間隙率 [%]
30	0.15	67.7
40	0.15	58.3
50	0.15	49.7
60	0.10	58.3
100	0.10	36.8



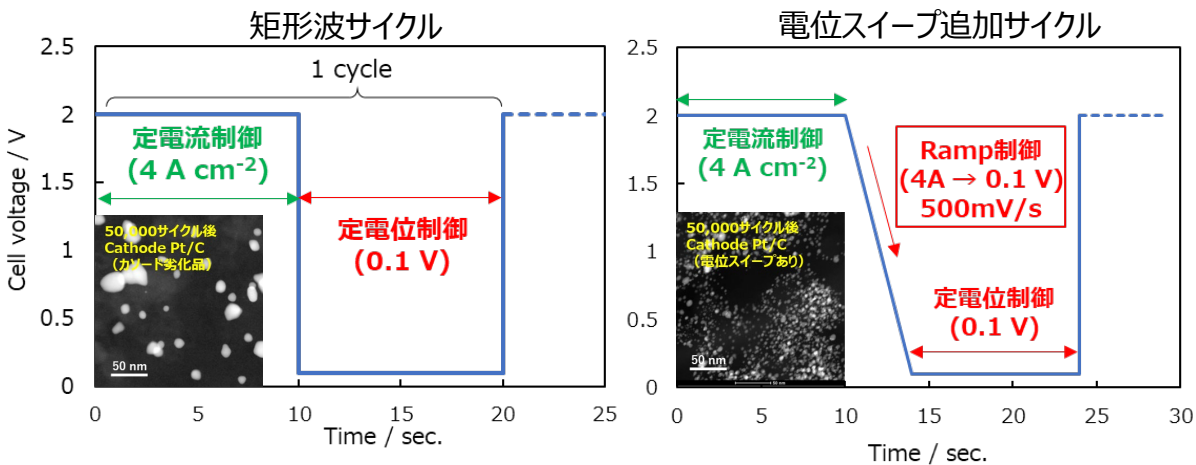
(例) NiCo酸化物被覆電極の耐久性向上と解析

- Coの溶出が先行し、結晶構造変化、触媒剥離と劣化が進行
- 焼成温度は450°Cが最適 → 触媒層の密着性と結晶化の最適化

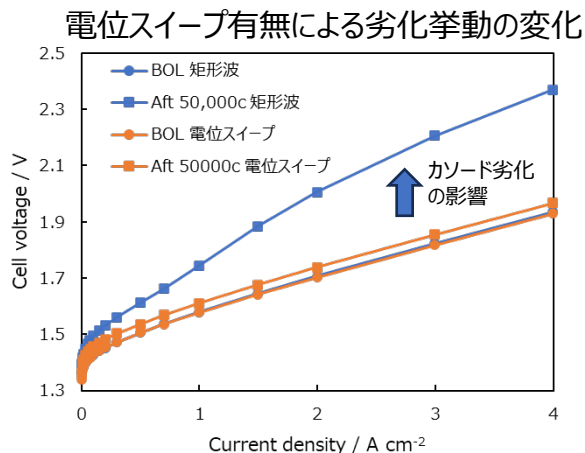
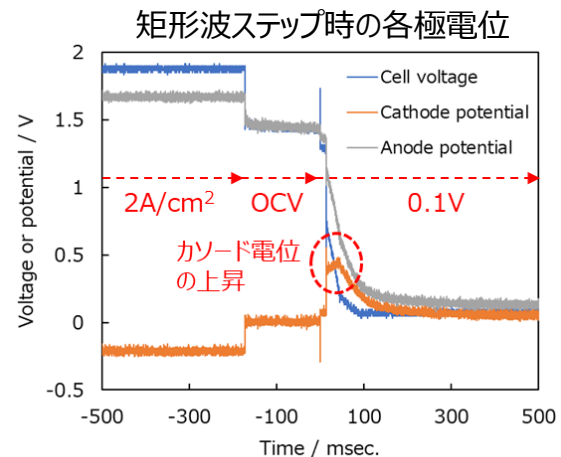


3-3. 研究開発成果について - 材料及びセル評価技術②

起動停止模擬サイクルの改良(カソード劣化防止)

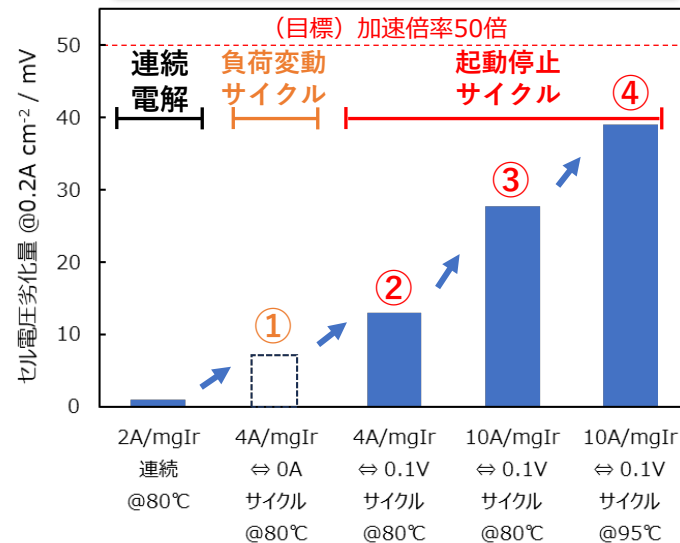


- 矩形波サイクルではカソードPt/Cの予期せぬ劣化が進行する
場合がある (逆電流によるカソード電位上昇起因)
- Pt/C劣化によりカソード過電圧が上昇 ⇔ 実機と乖離した劣化
- 電位スイープを追加することでPt/Cの劣化を抑制し、アノードのみの劣化加速が可能



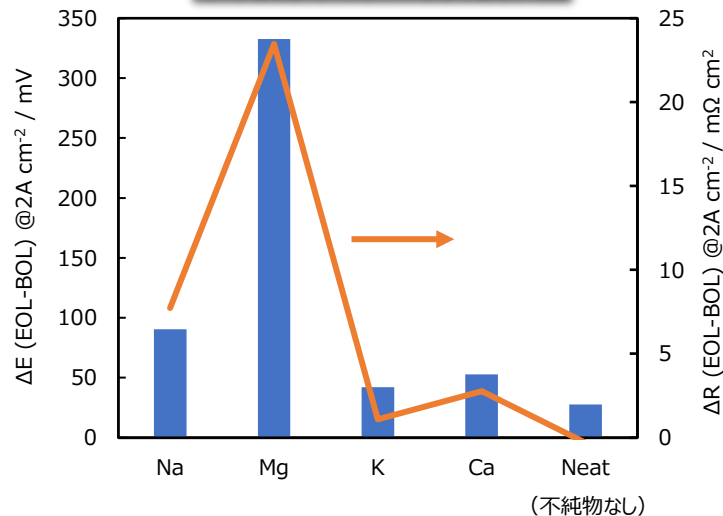
アノード劣化の加速と不純物の影響 (PEMWE)

同一試験時間における劣化度の比較



- 負荷変動サイクル①に起動停止時の低電位状態を追加した起動停止サイクル②で劣化加速
- 電流密度を上げることにより③さらに劣化を加速可能
- 95°Cに高温化④することでさらに劣化を加速

不純物イオンの劣化影響



- 実電解槽運転条件に近い極低濃度 (5ppb) の不純物イオンの影響を検討
- Mg²⁺などセル電圧への影響が特に早いイオンが存在
- 膜抵抗上昇に加え、カソード過電圧の増大が原因

3-4. 研究開発成果について - 電極触媒の高度解析及び材料評価手法①

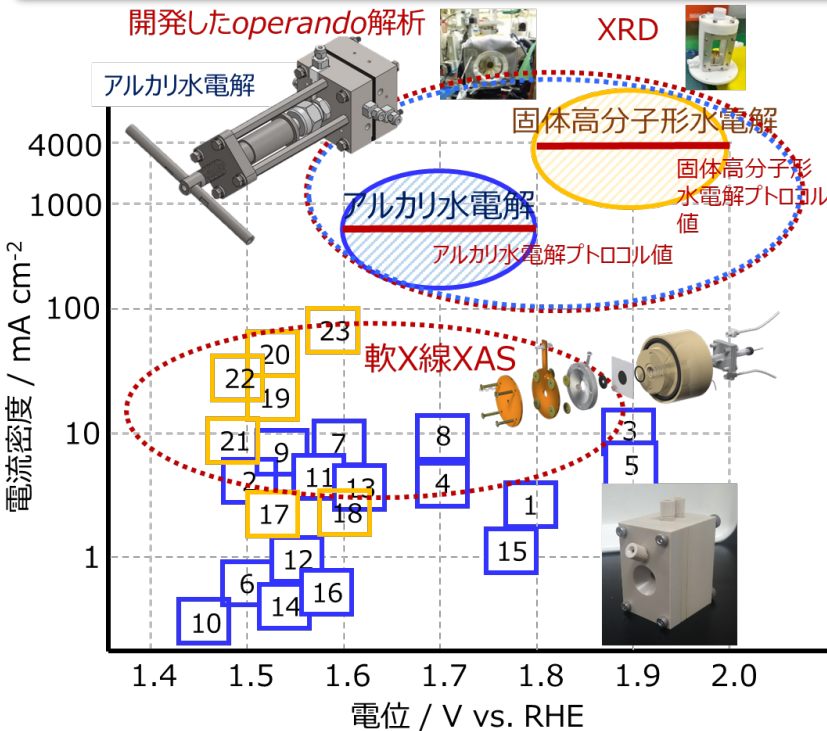
活性支配因子の理解

- 活性支配因子を特定して高活性・高耐久化

高度解析により加速劣化プロトコルのバリデーション

- 再生可能エネルギーを用いた起動停止&変動運転モードでの劣化因子の解析
- 劣化の中での触媒の構造・電子構造変化の解析
- 起動停止、変動、定常運転での劣化と加速劣化プロトコルの劣化の比較評価

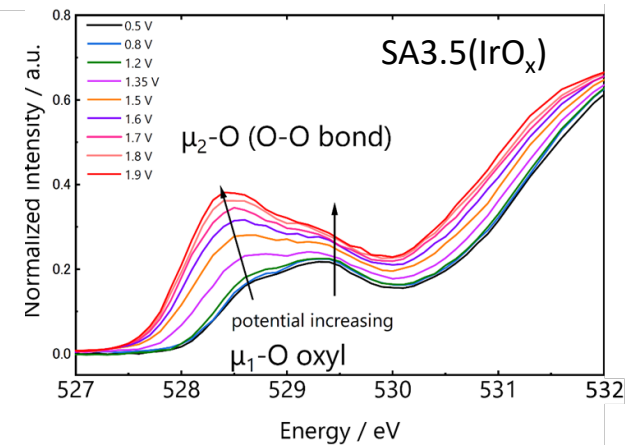
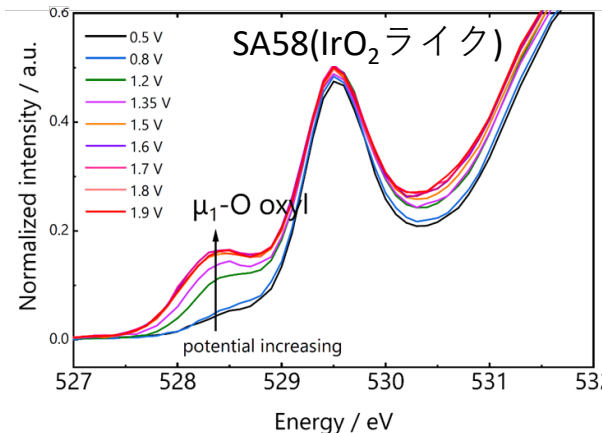
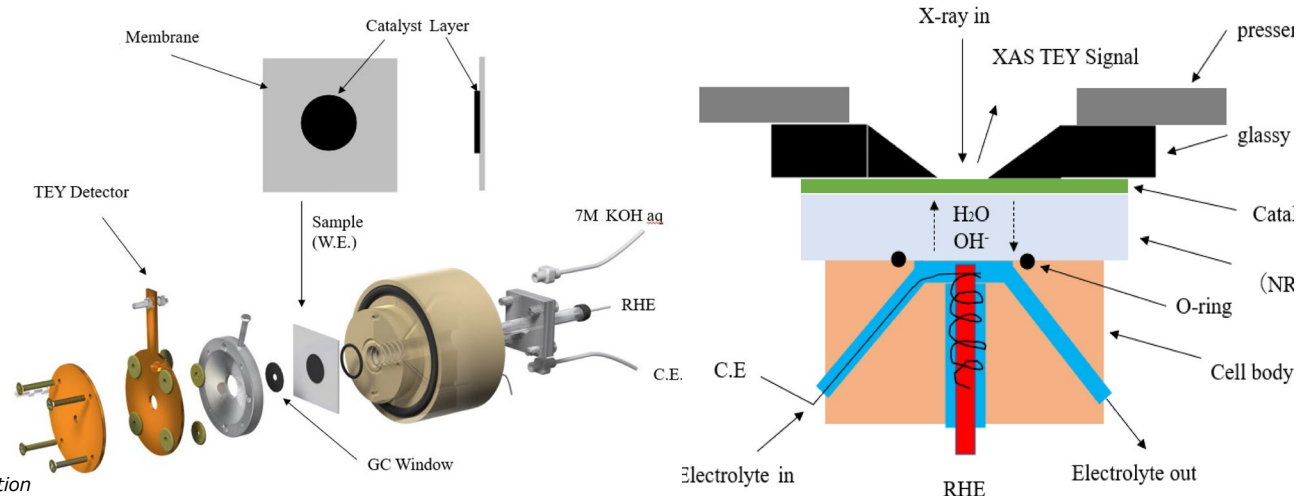
水電解に特化した高度解析のベンチマーク



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.

Operando 軟X線吸光分光法

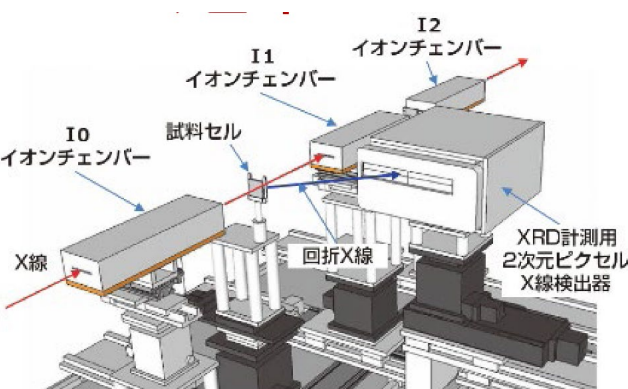
- 水電解の電極/電解質界面の酸素の電子構造変化を明らかにする



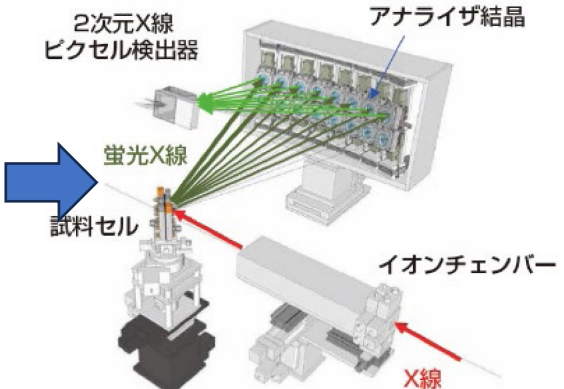
- SA58のOH種の形成は1.6 Vで飽和
- SA3.5はO-O結合を有する表面吸着種が電位とともに出現 = 歪んだ構造でO-O種が形成しやすく高活性

3-5. 研究開発成果について - 電極触媒の高度解析及び材料評価手法②

通常XAS

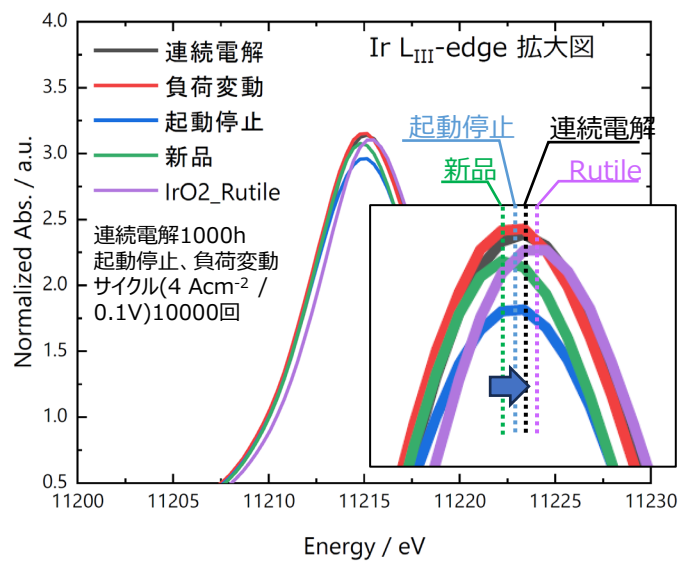


高分解能XAS

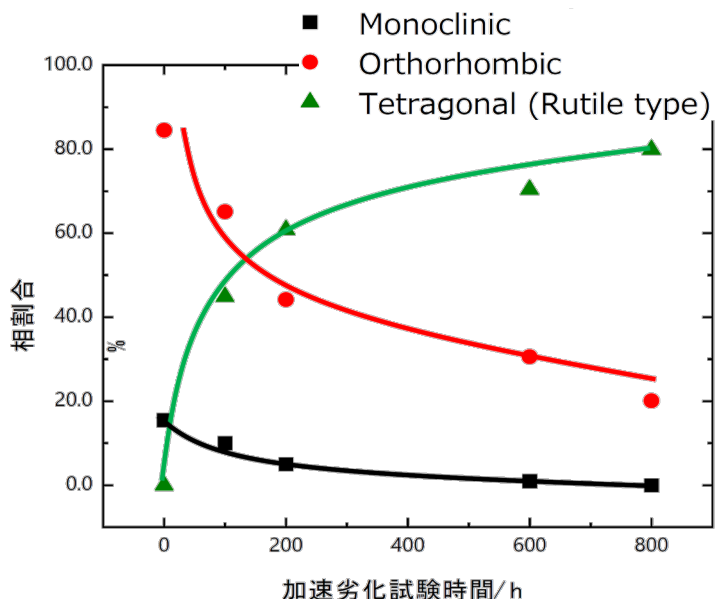
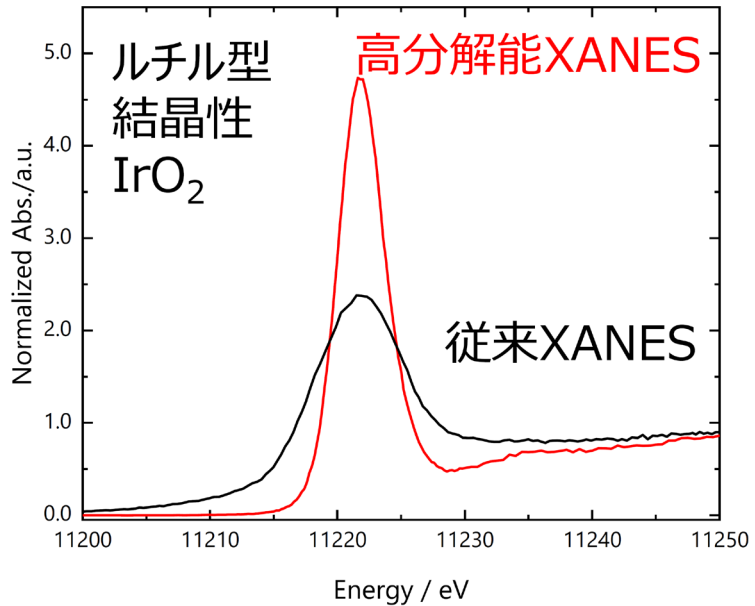


- スペクトルの高エネルギー分解能化により、吸着種を含めた詳細解析可能
- オペランドで高分解能XANESスペクトル収集が可能

連続電解、加速劣化サイクル試験前後のアノード触媒の解析



- Ir L_{III}-edgeのピークが高エネルギー側 = Irの価数が高くて結晶性の高いルチル
- 運転時間とともに単斜晶系 (Monoclinic) や斜方晶系 (Orthorhombic) が減り、正方晶系 (Tetragonal, ルチル型) の電子構造になる。



- 連続電解、加速劣化（起動停止）とも同じ挙動 ⇒ いずれの運転モードでも類似の劣化パス

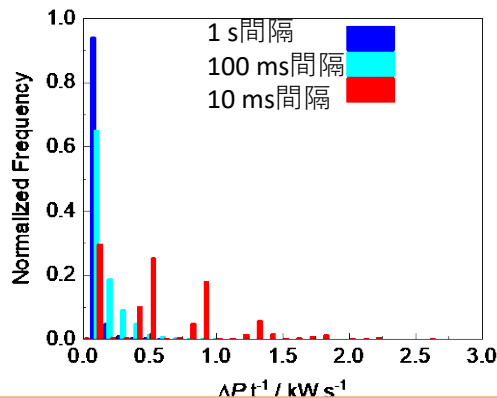
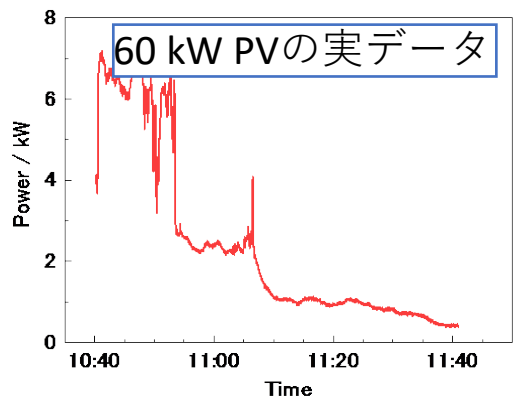
⇒ 起動停止模擬の加速劣化試験の有効性を確認

3-1. 研究開発成果について - マルチスケールシミュレーション手法

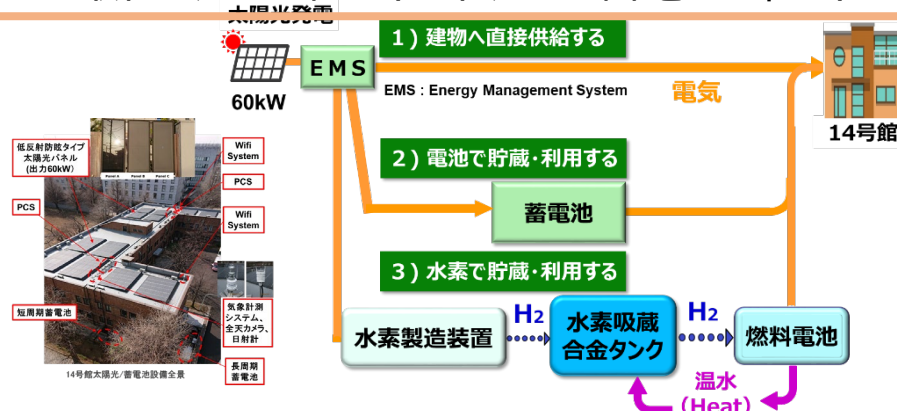
様々なスケールでの現象の関連の理解 ⇒ 電解槽及びシステム設計支援

再エネ利用水電解水素製造システムモデル

- 測定間隔毎の $\Delta P t^{-1} (kW s^{-1})$ と頻度の関係
- 10 ms 間隔測定では約1/3が 1.7 %/s (100 %/min) (比較的早い変動速度)で、約1/2:が3 ~ 16 %/s (速い変動速度)
- 速い変動は1 s未満で1 s間隔ではみえない/継続時間は短い
⇒ 実機設計にフィードバック



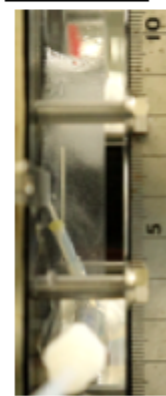
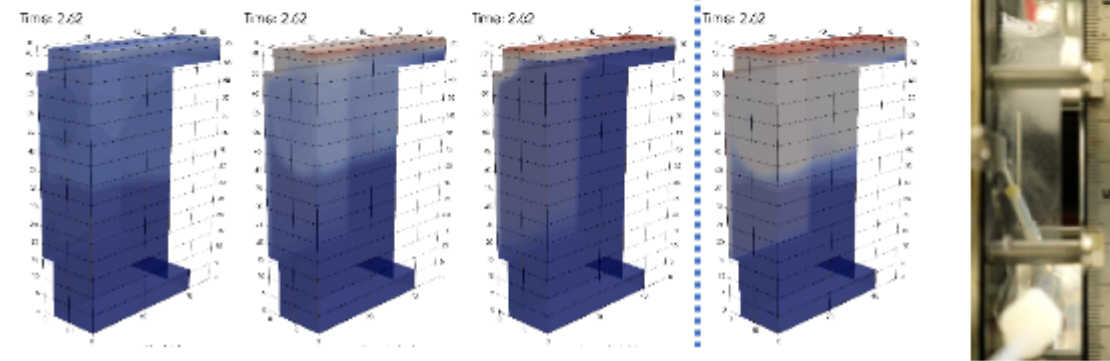
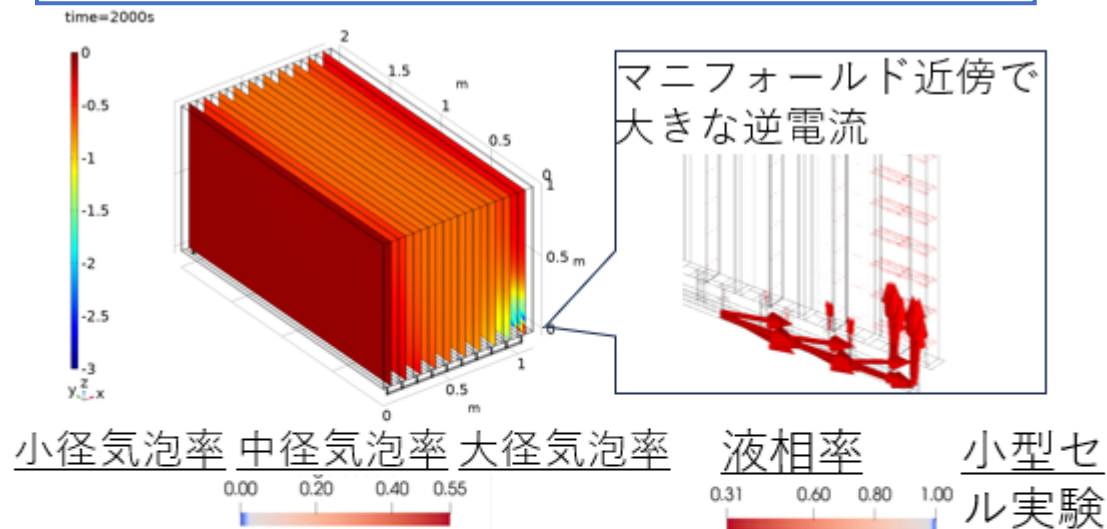
解析データ取得に用いた再エネを利用した蓄電・水素エネルギーシステム



マルチスケール水電解槽シミュレーション

- 本プロジェクトでは気泡生成の μm スケールからバイポーラー型電解槽のmスケールを対象

(例)アルカリ水電解槽の停止時の逆電流挙動(上段)と運転時の気泡の移動挙動(下段)



4. 今後の見通しについて

- 水電解水素製造システムの開発には材料/機器/システムを水平分業で研究開発や社会実装がすすむ
- ベンチマーク試験を中心とした性能発現や劣化機構の理解、試験評価法の共有などの協調領域の基盤技術のプラットフォームが必要である
- 本プロジェクトでプラットフォームに必要な要素開発を行い、来年度以降の本格的なプラットフォーム構築につなげる

