

NEDO水素・燃料電池成果報告会2024

発表No.A1-3

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 /出力変動対応、高電流密度域利用、高圧水素製造を 可能とする高性能アニオン交換膜型水電解の研究開発

発表者名 山口 猛央
団体名 国立大学法人 東京工業大学
発表日 2024年7月18日

連絡先：
東京工業大学 山口猛央
yamag@res.titech.ac.jp

事業概要

1. 期間

開始 : 2023年6月

終了 : 2025年3月

2. 最終目標

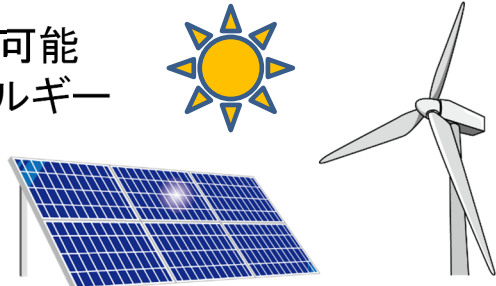
- ・貴金属をできる限り利用せず、出力変動する再生可能エネルギーから高効率に水素製造が可能であり、高電流密度域まで利用でき、**30気圧までの高圧水素製造**を可能とするアニオン交換膜型水電解(AEMWE)の材料及び膜電極接合体(MEA)を開発。
- ・**卑金属アノード・カソード触媒 + AEMを用いた水電解セルにおいて、3.0 A/cm²で電圧2.2 V以下の達成。**

3. 成果・進捗概要

- ① AEM: **高耐久な官能基構造**を提案し、**8 M KOH水溶液中 80°C、240時間分解率1%以内を達成。ポリフェニレン主鎖骨格を変更し、膜ガス透過阻止性の向上に成功。**
- ② 卑金属アノード触媒: 結晶系卑金属リン酸化物触媒を開発し、**OER過電圧0.28 V**を達成。
- ③ 卑金属カソード触媒: 卑金属酸化物触媒において**HER過電圧0.096 V**を達成。
PEM型のアノード + カソード過電圧0.39 V以下を目標 → **卑金属で総合的に達成。**
- ④ MEA: AEM/触媒層界面制御を実施し、セル抵抗の低減に成功。**卑金属アノード触媒を用いたMEA性能2.06 V at 3.0 A/cm²を達成。** MEA高圧水素試験のためのセルを設計。

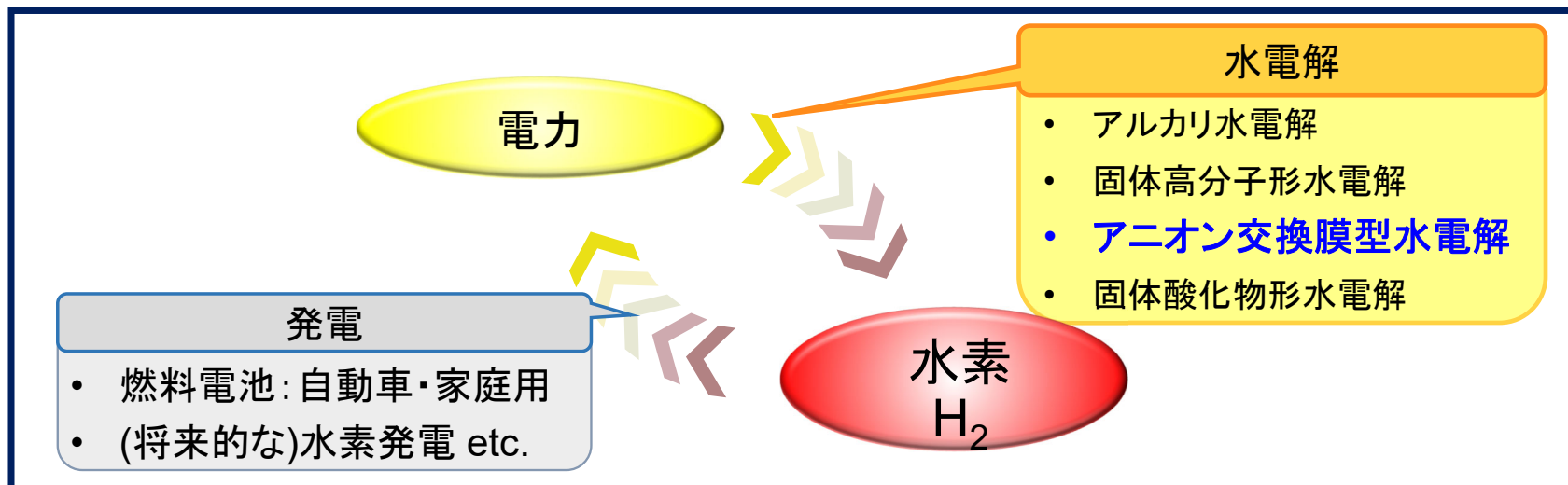
1. 事業の位置付け・必要性 再生可能エネルギー電力による水素製造

再生可能エネルギー

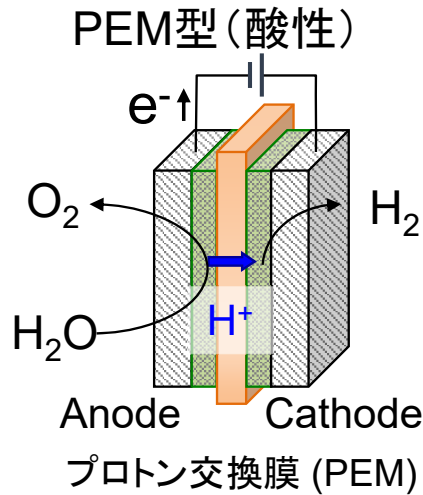


・海外の再生可能エネルギー
急激に価格低下
太陽電池, 風力発電 2 cent/kWh~

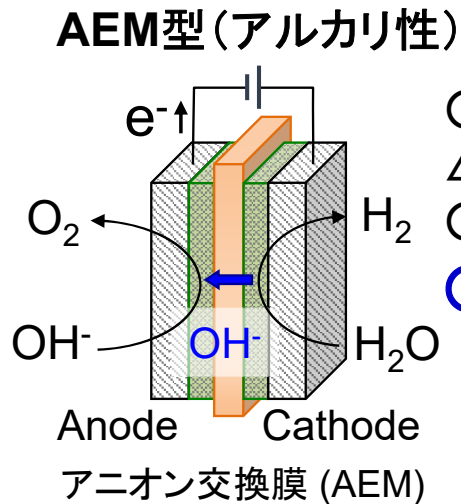
低コスト・高耐久・高効率化と大きな負荷変動への追従が今後の課題



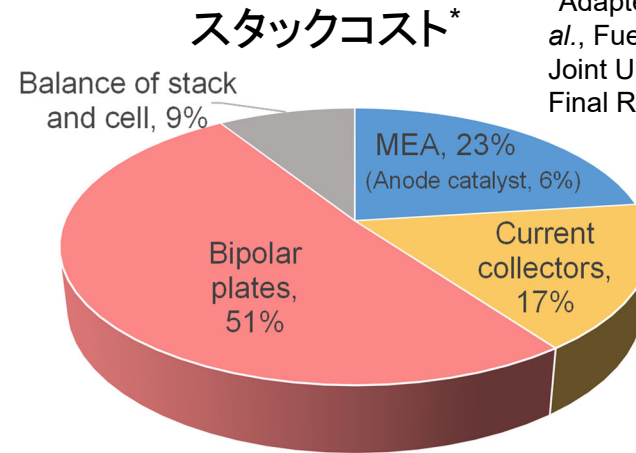
1. 事業の位置付け・必要性 AEM水電解への期待と課題



- 高純度
- 高圧水素製造
- 高効率
- × **コスト**



- 高純度
- △ 高圧水素製造
- 高効率
- **コスト**



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

セパレータ、集電体などアノードでスタックコストの75%

高腐食: カーボン ×
酸: 多くの金属 ×

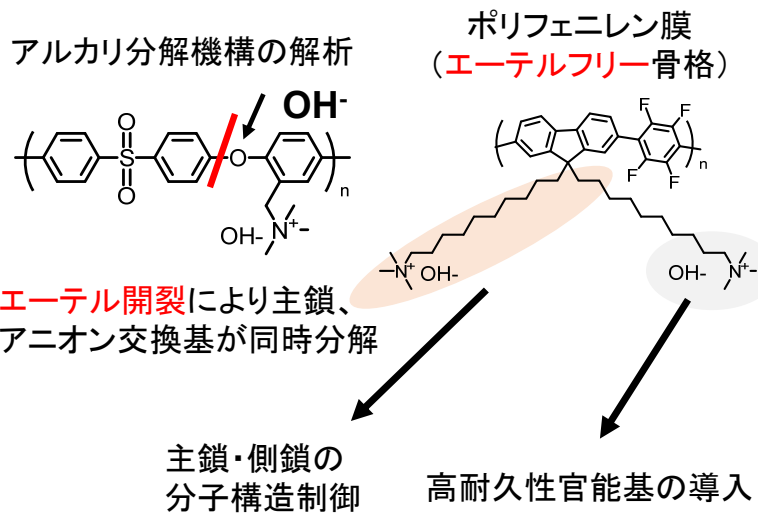
AEM水電解セルの課題

- アルカリ環境・高電位運転でのAEM、及び触媒の高耐久化
- 卑金属触媒の高活性化
- 電解効率向上、変動電源に対する高耐久化
- 高圧水素製造への対応

2. 研究開発マネジメント

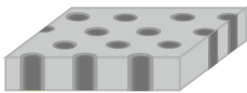
① AEM開発

高耐久低ガスクロスオーバー電解質ポリマーの開発



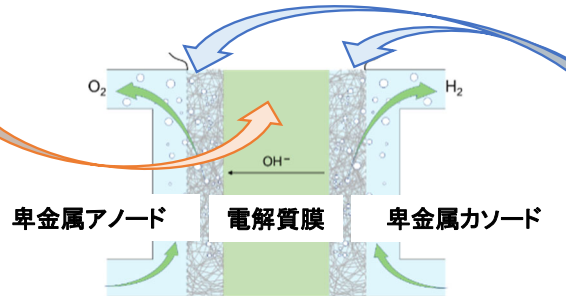
膜構造の設計開発

細孔フィリング膜など



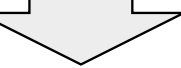
低ガスクロスオーバー、
高化学耐久性、膨潤抑制

④ MEA開発

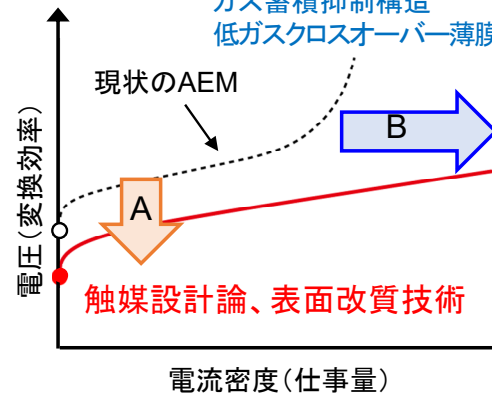


高圧対応
高性能MEA

低電圧・高電流密度

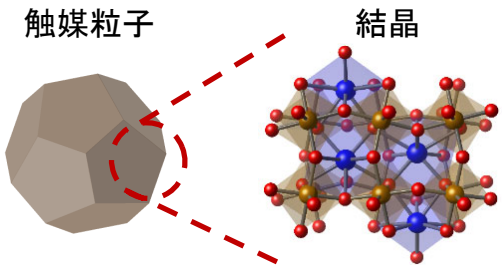


ガス蓄積抑制構造
低ガスクロスオーバー薄膜



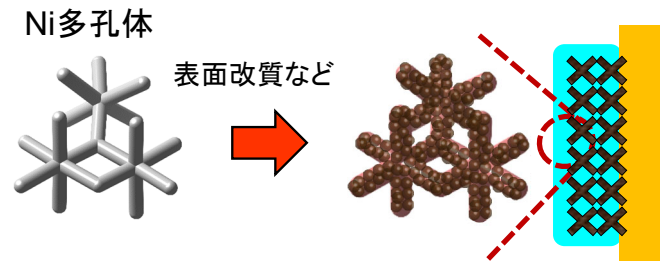
② アノード触媒、③ カソード触媒開発

結晶系粒子での基礎検討



触媒活性指標の提案と設計指針の確立
→ 単金属
→ 計算化学・データ科学を活用

実用的Ni多孔体触媒



基礎検討により高電流密度に対応可能な
実用触媒を設計
→ 表面積拡大・高活性・高耐久化

2. 研究開発マネジメント 研究開発の目標と目標設定の考え方

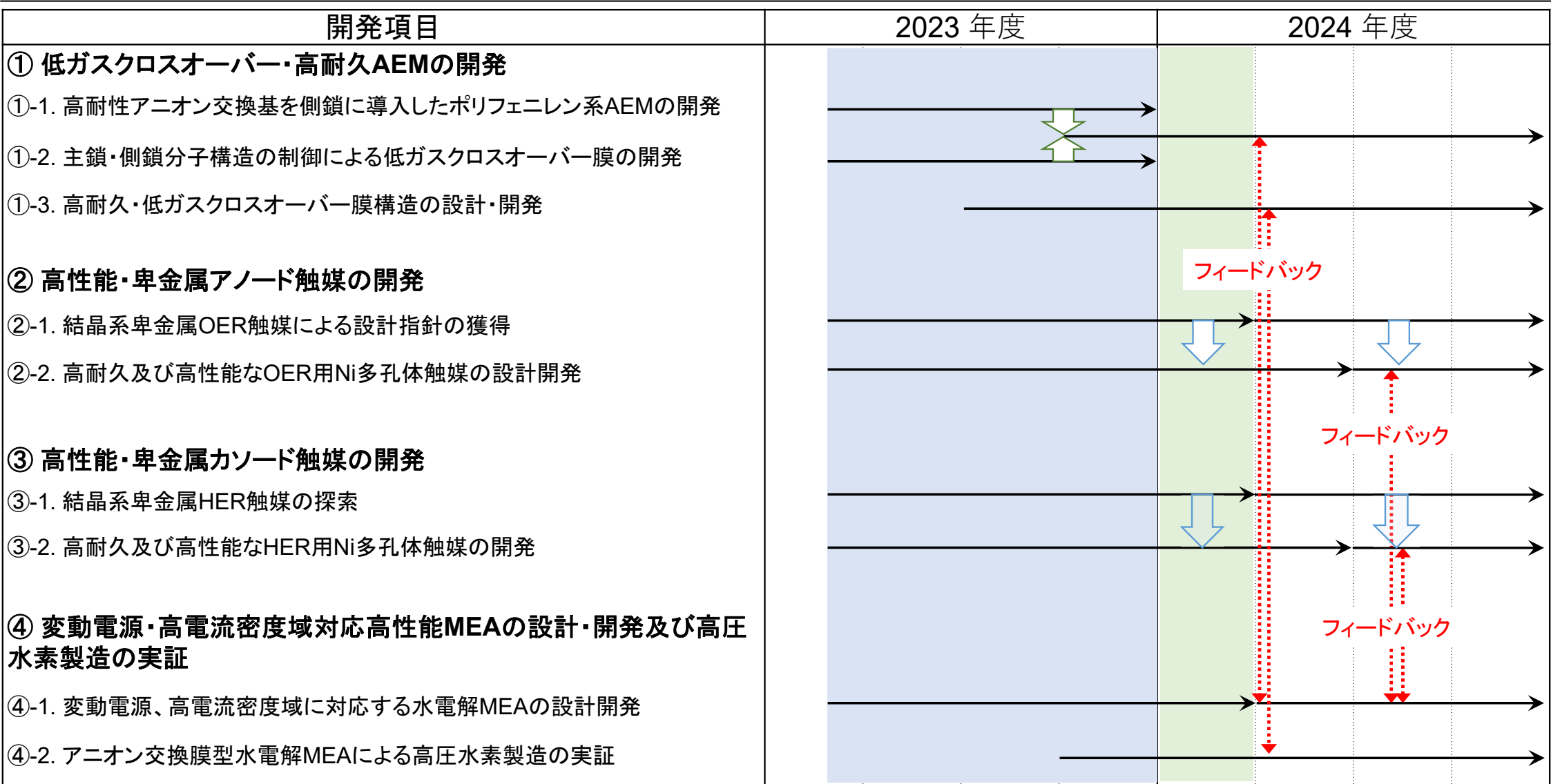
研究開発の最終目標 (2024年度)

- ・貴金属をできる限り利用せず、出力変動する再生可能エネルギーから高効率に水素製造が可能であり、高電流密度域まで利用でき、**30気圧までの高圧水素製造**を可能とするAEMWEの材料及びMEAを開発。
- ・**卑金属アノード・カソード触媒+AEMを用いた水電解セルで3.0 A/cm²で電圧2.2 V以下の達成。**

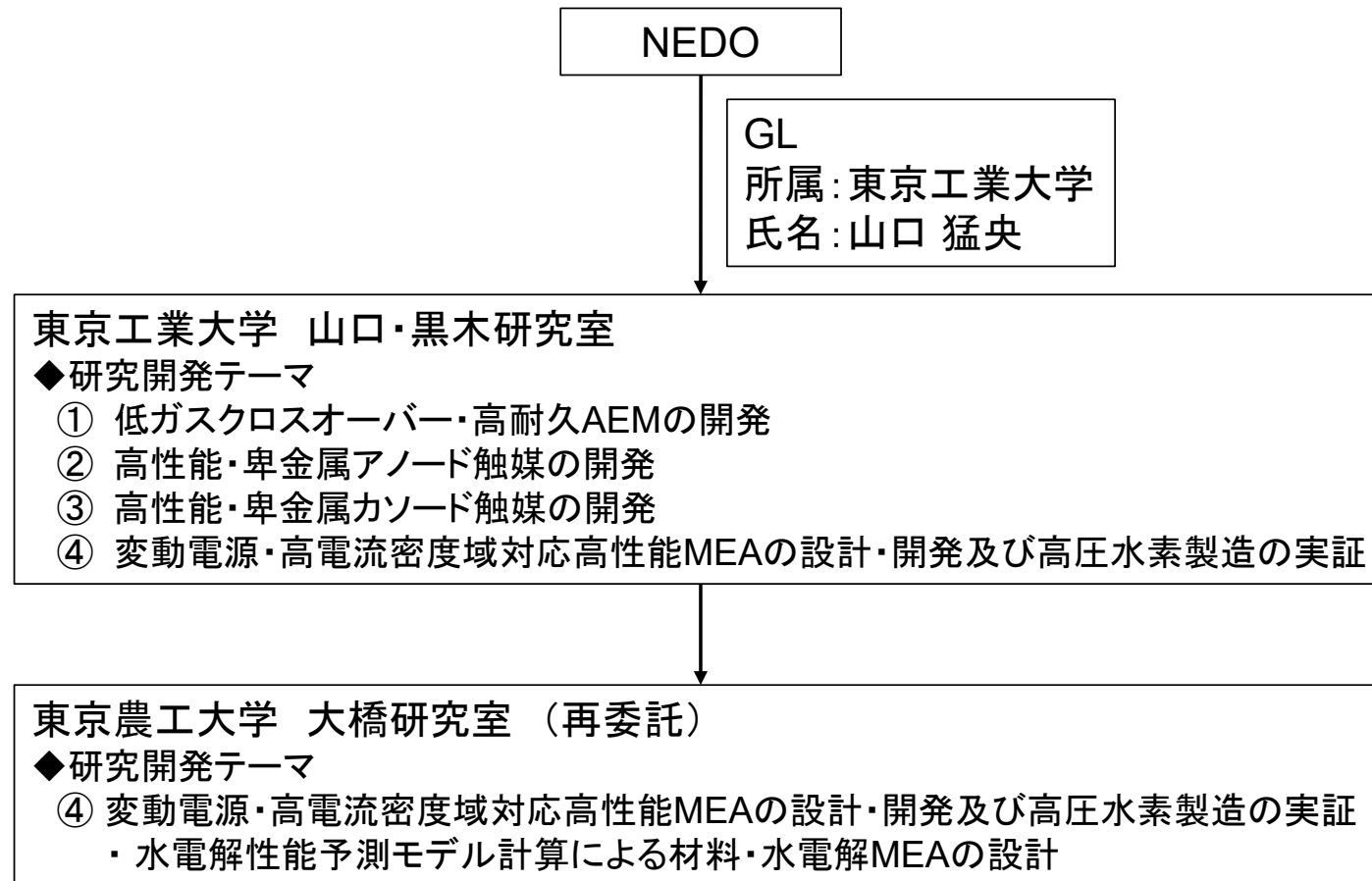
目標設定の考え方

- ・AEM水電解において**従来のPEM型水電解の性能、仕様に匹敵**するレベルを実現する目標を設定。一般的なPEM型水電解の性能を基に、3 A/cm²の高電流密度において2.2 Vを設定。
 - ・**海外で発表されている多くのPEM型水電解は30気圧の水素製造**であるため、AEM型水電解においても30気圧の水素製造を目標に設定。
- ・目標達成へ向けて、AEM・触媒材料の高度化や、MEAシステムの設計・最適化に取り組む。さらに、高圧水素製造試験のセルおよび評価系の確立を目指す。

2. 研究開発マネジメント 研究開発のスケジュール



2. 研究開発マネジメント 研究開発の実施体制



3. 研究開発成果

① 低ガスクロスオーバー・高耐久AEMの開発

- ①-1. 高耐久性アニオン交換基を側鎖に導入したポリフェニレン系AEMの開発
- ①-2. 主鎖・側鎖分子構造の制御による低ガスクロスオーバー膜の開発
- ①-3. 高耐久・低ガスクロスオーバー膜構造の設計・開発

② 高性能・卑金属アノード触媒の開発

- ②-1. 結晶系卑金属OER触媒による設計指針の獲得
- ②-2. 高耐久及び高性能なOER用Ni多孔体触媒の設計開発

③ 高性能・卑金属カソード触媒の開発

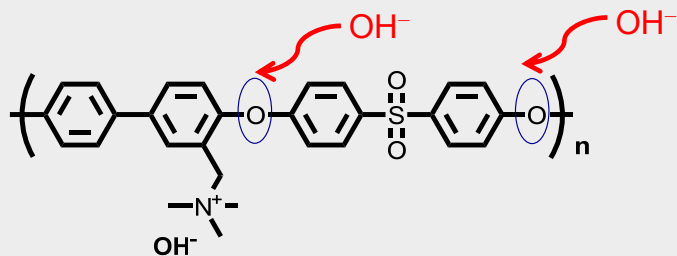
- ③-1. 結晶系卑金属HER触媒の探索
- ③-2. 高耐久及び高性能なHER用Ni多孔体触媒の開発

④ 変動電源・高電流密度域対応高性能MEAの設計・開発及び高圧水素製造の実証

- ④-1. 変動電源、高電流密度域に対応する水電解MEAの設計開発
- ④-2. アニオン交換膜型水電解MEAによる高圧水素製造の実証

3. 研究開発成果 ①低ガスクロスオーバー・高耐久AEMの開発

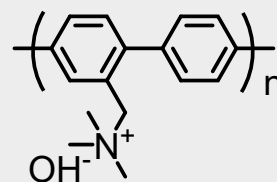
一般的なAEMの分解機構の解明



主鎖のエーテル基の開裂を介して骨格・アニオン交換基が両方分解する事を世界に先駆けて解明

T. Yamaguchi, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 12009-12023 (2016)
T. Yamaguchi, et al., *New J. Chem.*, 41(16), 8036-8044 (2017)

ポリフェニレン系AEM

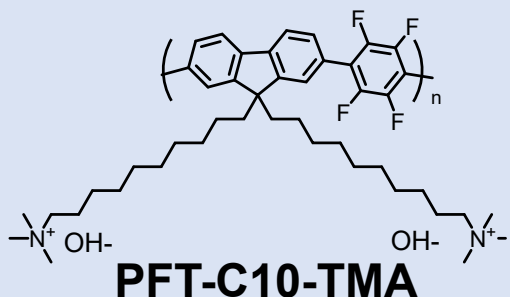


エーテルフリーな骨格
高アルカリ耐性

- ・低分子量
- ・低い溶解性
- ・低い機械強度
- ・合成が複雑

T. Yamaguchi et al., *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 2219-2224
宮西将史、山口猛央、特開2018-135487

AEM型水電解用 実用的な電解質膜



- ・ エーテルフリー骨格
- ・ 高分子量 ($M_w = ca. 20万$)
- ・ 高IEC (IEC = ca. 3 meq/g)
- ・ 簡易な合成手法 (3ステップ)
- ・ 高溶解性・高機械強度

T. Yamaguchi, et al., *Polym. Chem.*, 11, 3812-3820, (2020)
宮西将史、山口猛央、特開 2021-042351

物性値

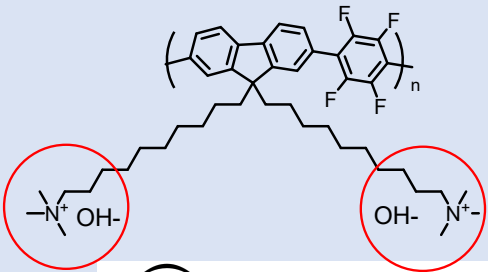
- ・ OH⁻伝導性: 100 mS/cm以上 (70°C、水中)
- ・ 水素透過性: Nafion 211の1/2~1/8
- ・ アルカリ耐久性 (8 M NaOH aq., 80°C, 168 h):
イオン伝導度残存割合 88%
- ・ ラジカル耐性 (フェントン試験, 80°C, 7 h):
重量残存率 60%

課題

- ・ アニオン交換基の高耐久化、耐久性の強化
- ・ ガスバリア性の向上

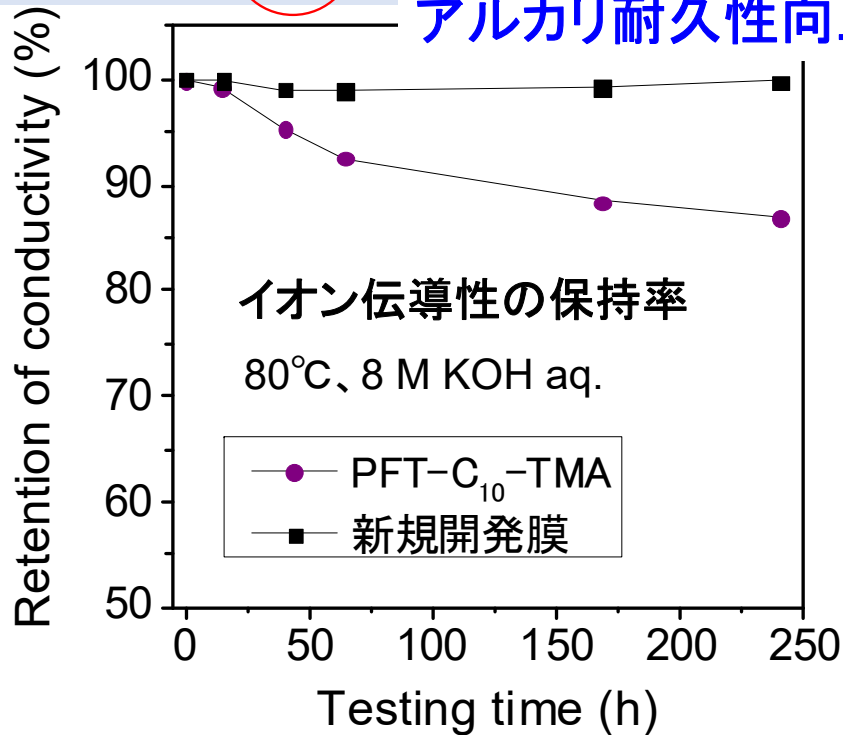
3. 研究開発成果 ①低ガスクロスオーバー・高耐久AEMの開発

①-1. 高耐性アニオン交換基を側鎖に導入したポリフェニレン系AEMの開発

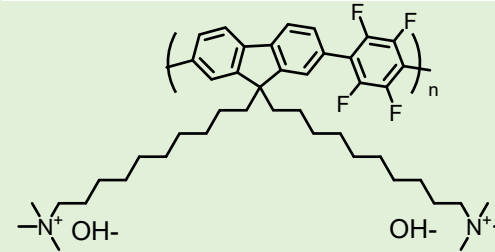


量子化学計算と実験を用いて高耐久な官能基を提案・実証

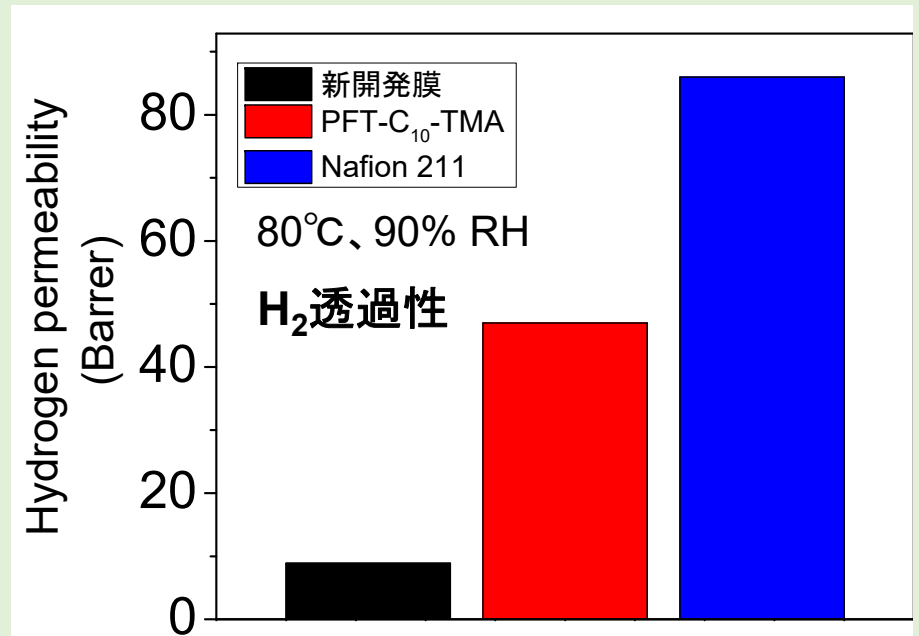
アルカリ耐久性向上



①-2. 主鎖・側鎖分子構造の制御による低ガスクロスオーバー膜の開発



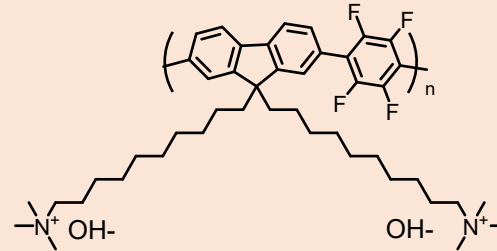
主鎖・側鎖を制御した新開発膜



ガスクロスオーバーを大幅に低減

3. 研究開発成果 ①低ガスクロスオーバー・高耐久AEMの開発

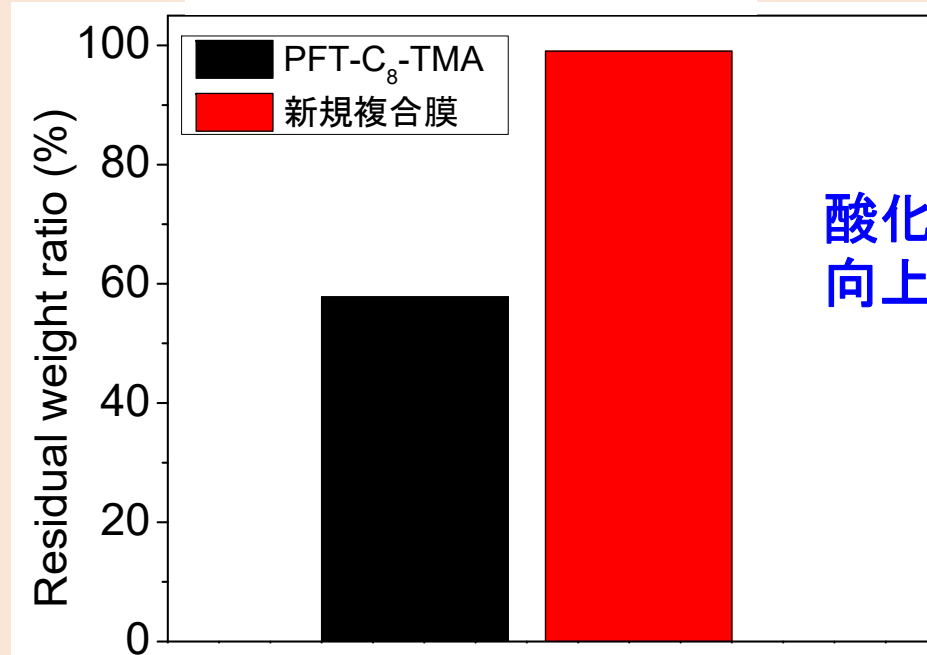
①-3. 高耐久・低ガスクロスオーバー膜構造の設計・開発



複合膜化

80°C、7時間、フェントン溶液
(3 wt% H₂O₂, 2 ppm FeSO₄)

電解質膜の重量残存率

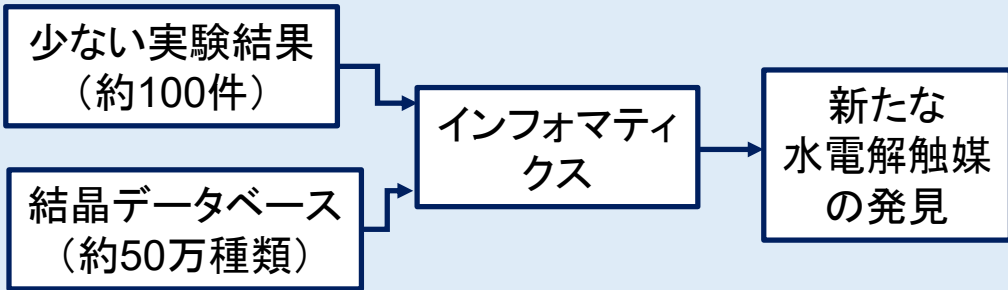


酸化ラジカル耐性
向上

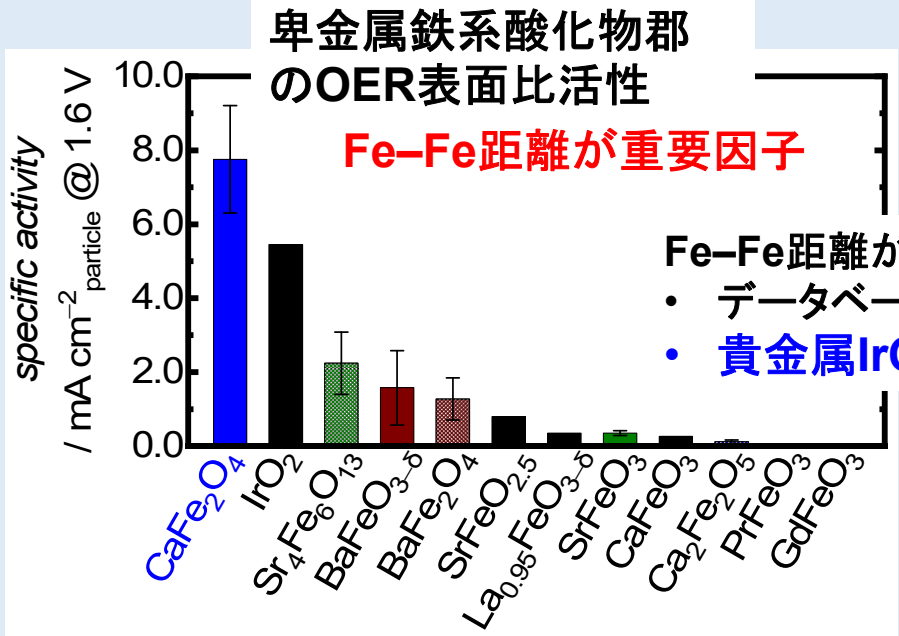
3. 研究開発成果 ②高性能・卑金属アノード触媒の開発

②-1. 結晶系卑金属OER(酸素発生反応)触媒による設計指針の獲得

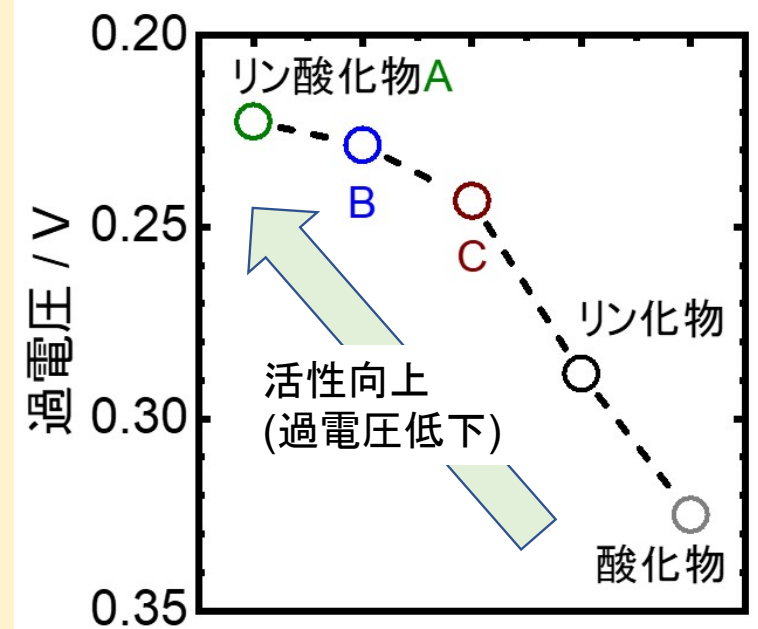
本グループの独自の開発アプローチ



探索範囲を
拡張



アルカリ電解液中でのOER 過電圧



OER活性:
卑金属リン酸化物 > リン化物 > 酸化物

3. 研究開発成果 ③高性能・卑金属カソード触媒の開発

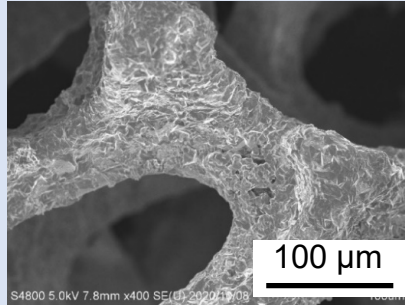
③-2. 高耐久及び高性能なHER(水素発生反応)用Ni多孔体触媒の開発

Ni多孔体の表面改質

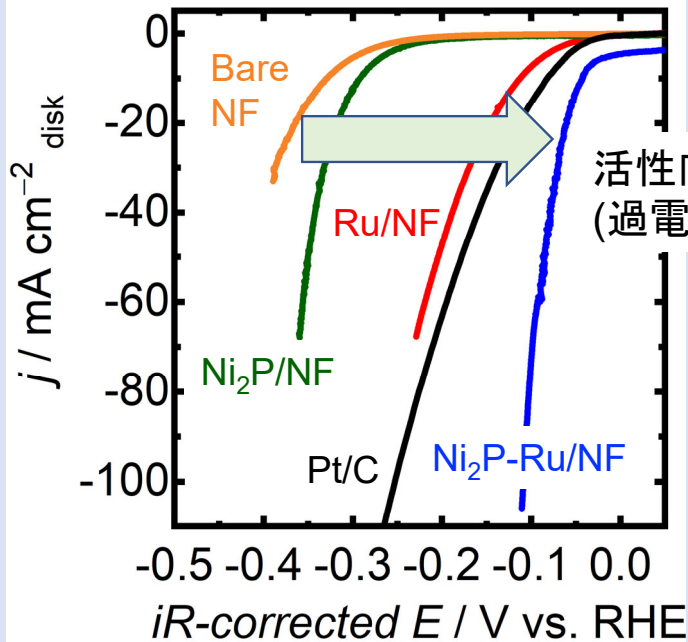
低Ru系で探索

改質Niフォーム
(Ni₂P-Ru/NF)

低Ru 4 wt%



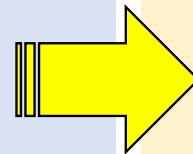
アルカリ電解液中でのHERカーブ



活性向上
(過電圧低下)

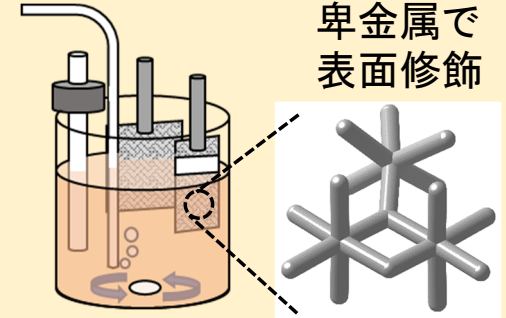
T. Yamaguchi et al.,
*Sustainable Energy
Fuels*, 7(12), 2830-
2840 (2023)

Ruフリー化
& 電着法

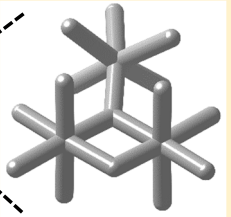


電気化学的表面改質

均一&スケール
アップ容易

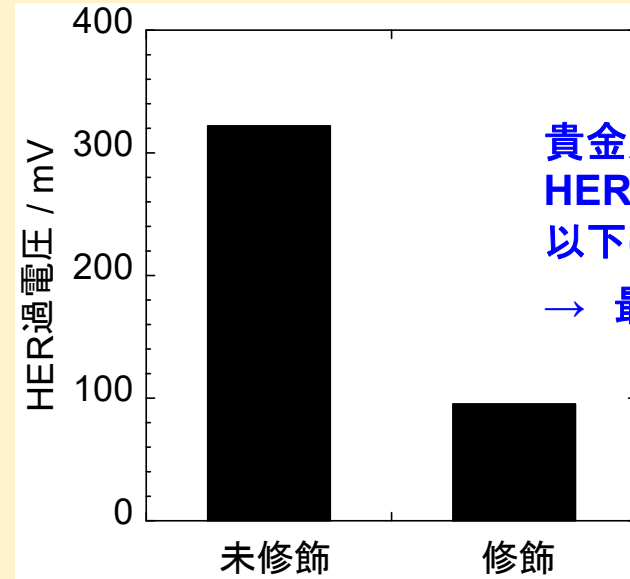


卑金属で
表面修飾



Ni多孔体

アルカリ電解液中でのHER 過電圧



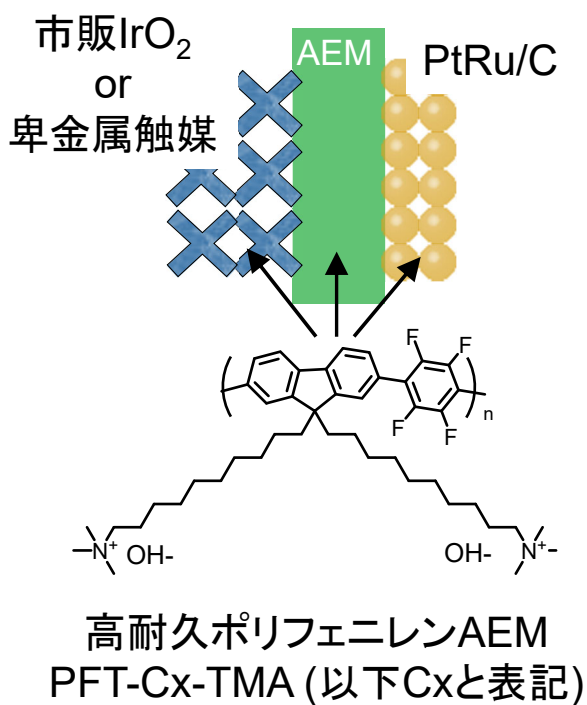
貴金属を使用せず、
HER過電圧100 mV
以下(@10 mA/cm²)
→ 最終目標を達成

卑金属触媒

3. 研究開発成果 ④変動電源・高電流密度域対応高性能MEAの設計・開発及び高圧水素製造の実証

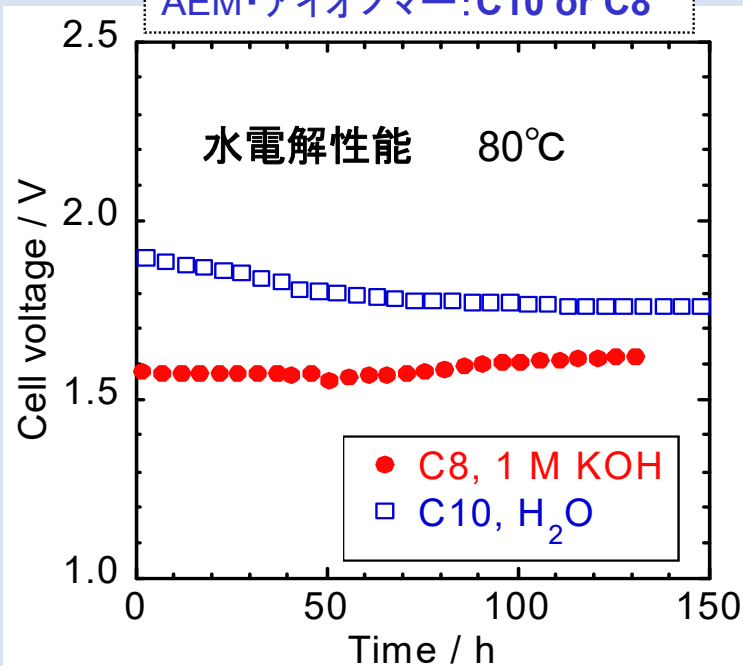
④-1. 変動電源、高電流密度域に対応する水電解MEAの設計開発

独自開発材料をMEAに応用



高耐久ポリフェニレンAEM

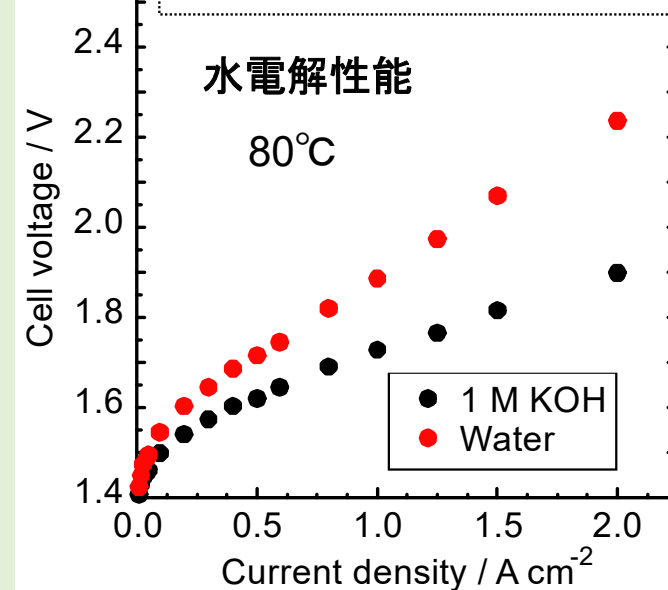
アノード: IrO₂粉体
カソード: PtRu/C粉体
AEM・アイオノマー: C10 or C8



80°C、純水供給で高耐久

卑金属アノード
改質Niフォーム

アノード: Ni₂P-Fe/Niフォーム
カソード: PtRu/C粉体
AEM: C6コート複合膜
アイオノマー: C6

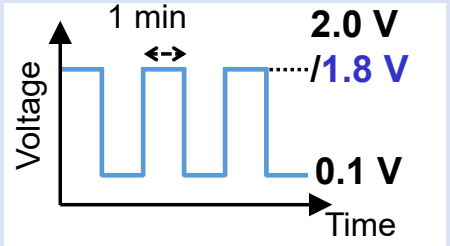


ポリフェニレンAEM＋卑金属アノード

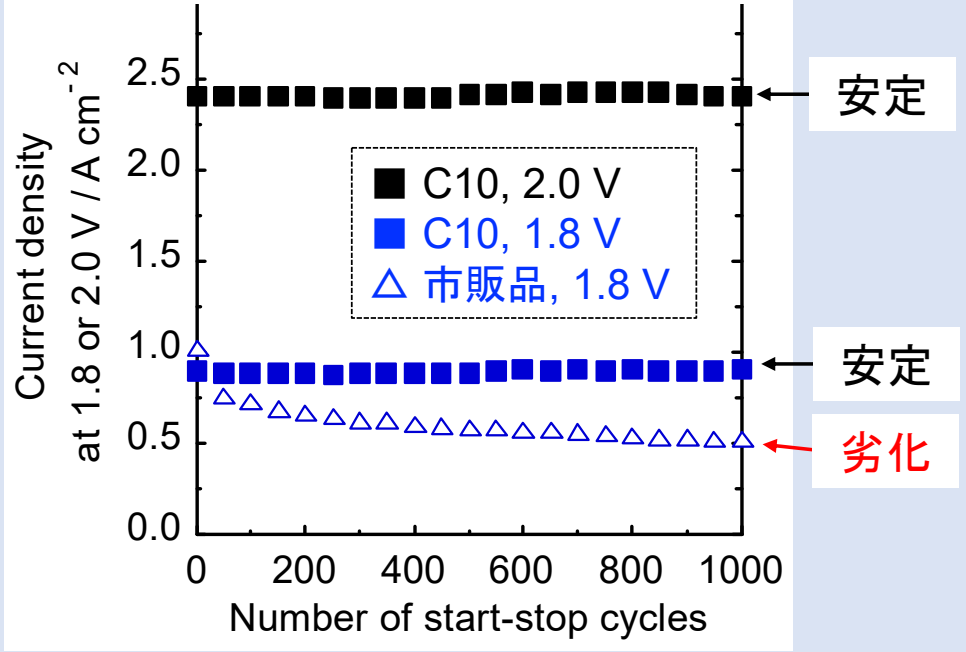
3. 研究開発成果 ④変動電源・高電流密度域対応高性能MEAの設計・開発及び高圧水素製造の実証

④-1. 変動電源、高電流密度域に対応する水電解MEAの設計開発

起動停止耐久性
80°C, 1 M KOH

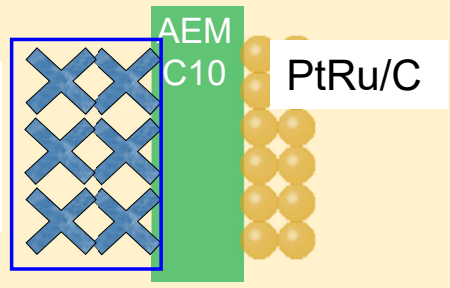


起動停止サイクル時の電流密度の変化



T. Yamaguchi, et al., ACS Sustainable Chem. Eng., 11(25), 9295–9302 (2023)

卑金属修飾
Ni多孔体触媒
の構造制御



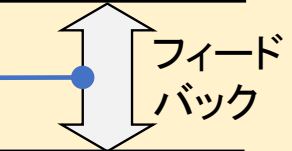
- ✓ 膜/触媒層界面の構造制御 → セル抵抗低減
- ✓ 卑金属アノード+触媒層の構造制御 → 2.06 V at 3.0 A/cm²を達成

水電解性能予測モデルの構築

本グループ独自の物性・構造・反応
を独立したMEAモデリング



MEA実験



材料開発

3. 研究開発成果 2023年度成果・進捗のまとめ

① 低ガスクロスオーバー・高耐久AEMの開発

- ・高耐久な官能基構造を提案し、8 M KOH水溶液中 80°C、240時間分解率1%以内を達成。
- ・ポリフェニレン主鎖側鎖分子構造を制御し、膜ガス透過阻止性の向上に成功。
- ・ポリフェニレン系ポリマー膜を用いた複合膜を作製し、酸化ラジカル(フェントン)耐性の向上に成功。

② 高性能・卑金属アノード触媒の開発

- ・結晶系リン酸化物触媒を開発し、OER過電圧0.28 Vを達成。
- ・開発した卑金属触媒において、OER比活性の序列:リン酸化物 > リン化物 > 酸化物を確認。

③ 高性能・卑金属カソード触媒の開発

- ・電着法を用いて、Ni多孔体表面を卑金属酸化物で修飾したHER触媒を開発。
- ・開発した卑金属触媒において、最終目標を超えるHER過電圧0.096 Vを達成。

④ 変動電源・高電流密度域対応高性能MEAの設計・開発及び高圧水素製造の実証

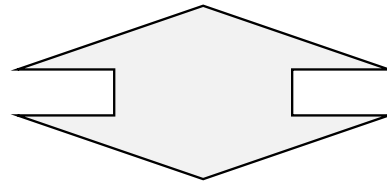
- ・膜/触媒層界面制御を実施し、セル抵抗の低減に成功。
- ・卑金属アノード触媒を用いたMEAにおいて、2.06 V at 3.0 A/cm²を達成。
- ・MEA高圧水素試験のためのセルを設計。

- | | | |
|-------------|-----|-------------|
| (1) 研究発表・講演 | 12件 | (内、招待講演 9件) |
| (2) 特許出願 | 1件 | |
| (3) 受賞実績 | 1件 | |

4. 今後の見通しについて 実用化・事業化に向けた具体的な取り組み

本グループの既開発品(第0世代)の実用化・事業化に向けて

- 膜および触媒をサンプルワークする体制を整備
- スケールアップにおける課題を理解・整理し、一般化して対策中



本事業: 新規AEM・触媒材料、及びMEAシステムの開発(第1世代)

東京工業大学
研究開発
知財出願

サンプルワーク
情報交換
アドバイス

関心表明企業等