

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H04665

研究課題名（和文）沸騰重畳による高効率水電解技術 非平衡効果による100 程度の排熱の高利活用

研究課題名（英文）Highly efficient water electrolysis by superimposing boiling

研究代表者

伊藤 衡平（ITO, KOHEI）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：10283491

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 32,600,000円

研究成果の概要（和文）：申請者は水電解に沸騰を重畳させ効率を10%向上する。水電解装置を100℃付近で運転すると、沸騰が電極上で発生する。沸騰気泡により酸素活量（溶存酸素濃度、酸素気泡中の酸素分圧）が局所的に短時間繰り返して下がり、ネルンスト電圧を介して電解電圧が下がるとの非平衡的な効果が期待できる。この仮説を、ヒーター埋込型作用極を有する三極セルや、参照極付き実セルで検証した。室温から温度掃引すると、沸点付近でOER電圧、HER電圧ともに急減した。この実験結果は沸騰重畳の非平衡効果による電解電圧低減を示唆する。電圧降下による効率改善は5%程度であったが、今後の最適化により目標の10%を達成可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の沸騰重畳水電解技術が社会実装されれば、国内CO₂を2.8%削減（2018年度基準）できる。沸騰重畳水電解は、実質電解電圧を下げ、あるいは電解電圧低下分を高電流密度化に転化すれば、水電解装置のOPEX、CAPEXを各段に低下することが可能である。このような沸騰重畳水電解セル（BS-PEMEC）を余剰電力が大きい九州内の工場に設置し、余剰再生電力と工場排熱によりBS-PEMECを運転し、製造した水素で水素ボイラーを運転し、高温熱源を工場に供給する、いわゆる産業用高温熱源の脱炭素化により、2050年のカーボンニュートラルの（国内）実現に対して、本技術は2.8%分寄与できると試算している。

研究成果の概要（英文）：The applicant aims to improve the efficiency of water electrolysis by 10%, by superimposing boiling. When the water electrolysis operates at 100°C, boiling occurs on electrodes. It is expected that the boiling bubbles cause a local, short-term decrease in oxygen activity (dissolved oxygen concentration and oxygen partial pressure in the bubbles), leading to a decrease in electrolysis voltage via the Nernst voltage, resulting in a non-equilibrium effect. This hypothesis was tested using a three-electrode cell with a heater-embedded working electrode and a practical cell with a reference electrode. When the temperature was swept from room temperature to near the boiling point, both the OER voltage and HER voltage decreased sharply. These experimental results suggest that superimposing boiling reduces electrolysis voltage due to the non-equilibrium effect. The efficiency improvement due to the voltage drop was around 5%, but with further optimization, the target of 10% can be achieved.

研究分野：電気化学システム

キーワード：沸騰重畳 非平衡効果 溶存ガス

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギー (RE) の導入には、RE 電力供給と電力需要とのインバランスを解消する電力貯蔵技術が必要となる。本申請の対象の水電解、これを包含する水素システム、すなわち「RE 電力によって水電解水素製造し、水素ガスを貯蔵し、貯蔵した水素ガスにより燃料電池発電する」システムである。システムは 1MW、10MWh などと比較的大規模な電力貯蔵に有効である。他方で水素システムの導入には低コスト化が必須である。水素システムのうち水電解装置は特に高額で、低コスト化、高耐久化、高効率化が進められている。しかし従来の積上型の研究開発では、格段の性能向上が見えてこない。積上型研究から離れ、新概念に基づいた開発戦略が必要である。

このニーズに対して申請者は「水電解に沸騰を重畳し、沸騰気泡初生時の高圧水蒸気の水電解の反応物にして電解電圧を低減し、水電解効率を 10% 向上する」を提案する。

研究開発する「沸騰重畳による高効率水電解水素製造」は、100°C 程度の熱エネルギーの各段の利用促進をはかるものでもある。沸騰重畳水電解は、水電解場に沸騰を起こすために、100°C から 150°C の排熱を必要とする。温度領域を 200°C 程度の中低温域まで広げると、国内のほとんどの排熱温度範囲である。現在、排熱利用は温熱や吸収式冷凍機などに限られ、利用率は約 0.5% にとどまる (エネルギー白書 2020 などから推算)。本申請研究は中低温の熱エネルギー (未利用エネルギー) を沸騰熱源として利用することができる。

このような排熱と、余剰の RE 電力により沸騰重畳水電解を工場に隣接して運転することで、最終的には産業用高温熱源の脱炭素化も狙っている。工場からの排熱と、余剰 RE 電力による沸騰重畳水電解を運転して水素を製造し、製造した水素で水素ボイラーを運転し、水素ボイラーによる高温熱源を工場に供給する。このような産業用高温熱源の脱炭素化により、2050 年のカーボンニュートラルの (国内) 実現に対して、本技術は 2.8% 分の寄与を本申請研究は狙っている。

2. 研究の目的

申請者は「水電解と沸騰を重畳して水電解効率を 10% 向上 (0.2V 低減)」を目標に掲げる。この目標到達のために、

- A: 能動的に沸騰重畳可能な電極を構築し、熱操作、電気化学操作しながら電極を可視化し、電気化学計測を介して重畳による電解電圧の低減を定量化し、
- B: 電圧降下を予測する理論モデルを構築し、モデルに基づいた理論解析によって沸騰重畳効果を最大化 (電圧低減を最大化) する水電解の運転・設計条件を抽出し、効率 10% 向上を達成する。

を目的とする。

3. 研究の方法

A1: 三極セルによる沸騰重畳効果の検証

ヒータ、および熱電対を埋め込んだ作用極を製作する。この方法により、作用極が温調可能となる三極セルの実験系を構築した (図 1)。作用極温度を室温から、沸点を数度超える範囲で温度操作し、電極上で OER (酸素発生反応)、あるいは HER (水素発生反応) を進めながら、かつ、作用極の温度が沸点を超えると、電気化学反応に沸騰重畳できる。作用極へ一定の電解電流を印加し、温度掃引することで、沸点における OER、あるいは HER の過電圧をとらえることができる。すなわち、沸点を超えると OER 電圧、あるいは HER 電圧が急減するか検証する。あるいは、作用極を各温度に設定した上で、電圧掃引して IV 特性を計測し、各温度での実効交換電流密度を評価し、沸点を超えると交換電流密度が増加するか検証する。

A2: 可視化による沸騰気泡の把握

ラボスケールの実セルにおいて OER 側の集電体上の可視化により、沸騰気泡と水電解酸素気泡を識別する。負荷電流を停止し、作用極の温度掃引により沸騰気泡の挙動を把握できる。また、負荷電流を印加しつつ、温度掃引することで沸騰気泡と水電解気泡を同時に把握できる。これらの比較検証によって二種類の気泡を識別する。

B1 沸騰重畳効果の数学モデルの構築

沸騰重畳効果は、OER の場合、酸素活量の低下による、ネルンスト電圧の低減にともなう電解電圧と低下と見込んでいる。図 2 に示すように、沸騰にともなう水蒸気気泡に溶存酸素

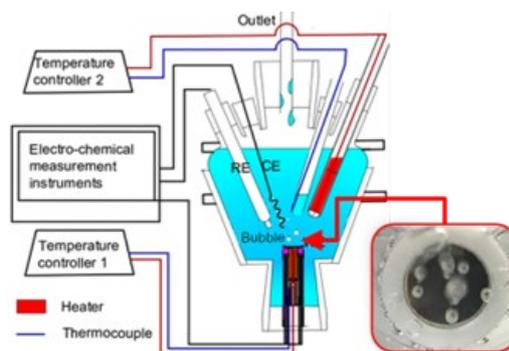


図 1 ヒータ埋込型作用極を使った三極セル

が取り込まれ、溶存酸素濃度が下がり、酸素活量がさがり、あるいは、水蒸気気泡が酸素気泡を取り込むことで酸素分圧がさがり、酸素活量がさがり、このようなメカニズムを数学モデルに落とし込み、沸騰重畳効果の数値計算による再現を試みた。

B2：沸騰重畳効果の最大化

沸騰分野の知見、すなわち撥水性付与による沸騰速度増大の知見を、OER 電極側に組み込み、沸騰速度を上げることで、沸騰重畳効果による電解電圧低減の増大を狙った。具体的には図3に示すように、OER 側の多孔質集電体に島状に撥水部位 (PTFE のコーティング) を付与し、これにより沸騰重畳効果の加速を狙った。

4. 研究成果

A1：三極セルによる沸騰重畳効果の検証

図4はOERに沸騰重畳した場合のOER電圧、あるいはOER過電圧である。左の図からわかるように、電流一定で温度を掃引すると、100℃を超えたところで、急激にOER電圧が低下することがわかる。電流密度がいずれの場合においても、OER電解電圧が低下した。また右の図は、各温度におけるOER過電圧あり、かつTafelプロットしたものである。ここでも、温度を上げてやがて沸点を超えるとOER過電圧が低下した。また、プロファイルを外挿することで、見かけの交換電流密度も温度が高くなるほど大きくなることが読み取れる。以上のことから、沸騰重畳効果はOERに有効に働き、OER電圧を低減することが分かった。HERに対する沸騰重畳効果においても同様な結果、すなわち、沸点を超えると、OERほど急激ではないがHERの電圧が低下した。

A2：可視化による沸騰気泡の把握

ラボスケールの実セルにおいてOER側の集電体上の可視化を可視化した(図5)。図(a)は、一定の電解電圧を与えつつ、90および110℃のときの可視化したときの写真と、発泡点の数である。沸点を超えると、急激に発報頻度が高くなることわかる。図(b)は、温度掃引にともなう、沸騰蒸気流と電解電流の関係である。図からわかるように、沸騰蒸気流と、電解電流が連動して大きくなることわかる。以上のことから、沸騰重畳効果によりOERが促進されることがわかった。

B1：沸騰重畳効果の数値解析

図6は、OERに対する沸騰重畳効果の実験と数値解析の比較である。沸点をこえると、実験、数値解析ともに、OER電圧が低下した。単純に、液相と気相の水の標準生成ギブス自由エネルギーの変化では、2mVの電圧低下であるが、実験、数値解析ともに、25mVの電圧低下である。このことは、数値モデルで示した、沸騰重畳による溶存酸素濃度、および酸素分圧の低下による酸

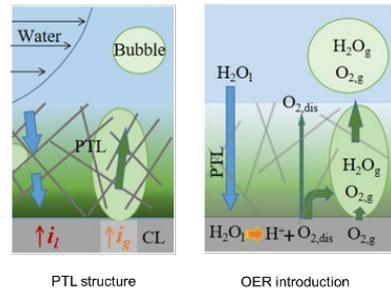


図2 沸騰重畳効果のモデリング

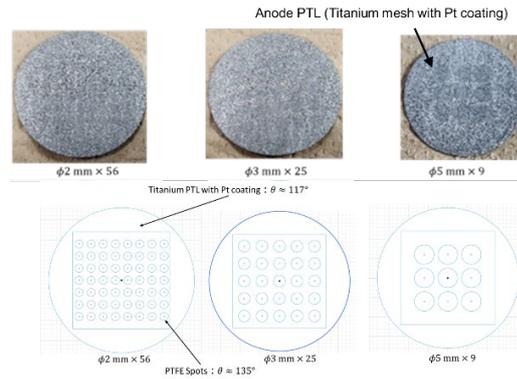


図3 多孔質集電体への撥水部位の付与

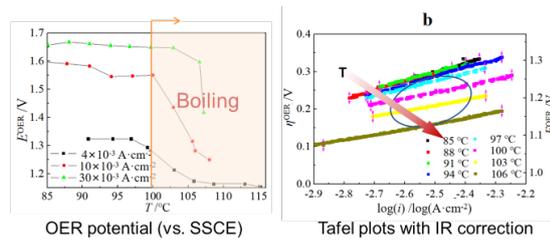
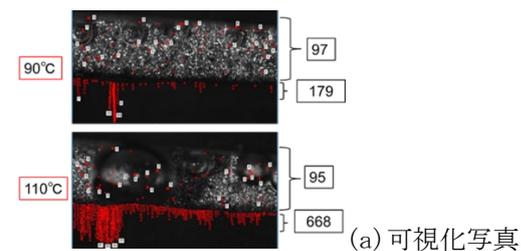
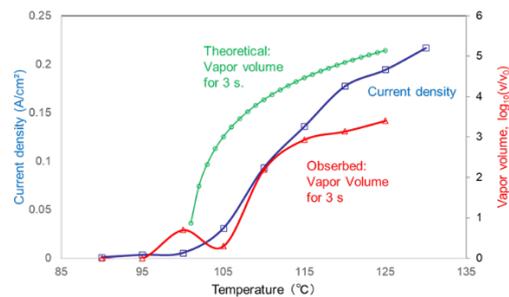


図4 温度掃引によるOERへの沸騰重畳効果



(a) 可視化写真



(b) 沸騰水蒸気流と電解電流

図5 可視化と沸騰蒸気流量と電解電流の関係

素活量低下、ネルンスト電圧の低下、OER 電圧の低下のシナリオに、一定の確からしさがあることがわかった。

B2：沸騰重畳効果の最大化

図 7 は、図 3 の撥水性付与による沸騰重畳効果の検証の結果である。IR フリー電圧である。図からわかるように、撥水性を付与していない場合 (Reference) に比べ、撥水性を付与した場合 (No. 1、No. 3) の、沸騰重畳による電解電圧低減効果は増大した。しかし、No. 2 の撥水性付与の場合には、逆に電解電圧が増大してしまった。理由を検討中であるが、No. 2 の撥水性付与の島状パターンでは、流路から触媒層への水の供給が妨げやすかったとも考えられる。なお、IR フリー電圧で比較したのは、撥水性付与、すなわちテフロンコートによるオーミック抵抗の増大分を取り除くためであった。撥水性付与には、撥水剤が必要で、多くの場合、電子絶縁性を伴うものが多い。したがって、撥水性パターンの最適化や、撥水剤の検討が今後の課題となる。

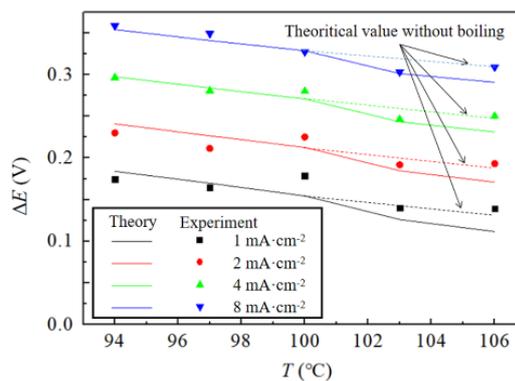


図 6 実験と数値解析の比較。OER の場合

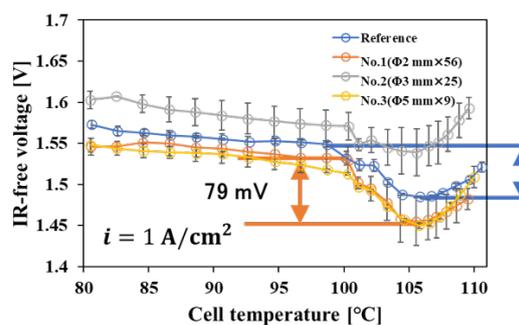


図 7 撥水性を付与した場合の沸騰重畳効果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Linjun Li, Hironori Nakajima, Atsushi Moriyama, Kohei Ito	4. 巻 575
2. 論文標題 Theoretical analysis of the effect of boiling on the electrolysis voltage of a polymer electrolyte membrane water electrolyzer (PEMWE)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2023.233143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li, L., Karimata, T., Hayashi, A., & Ito, K	4. 巻 47
2. 論文標題 Evaluation of the boiling effect on oxygen evolution reaction using a three-electrode cell	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 25499-25510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2022.06.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 村松 謙、中島 裕典、西藤 知子、狩俣 貴大、李 林軍、石川 泰史、伊藤 衡平
2. 発表標題 沸騰重畳による水電解電圧低減メカニズムの探求 - 固体高分子形水電解 (PEMWE) の可視化による 方法 -
3. 学会等名 第42回水素エネルギー協会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石川 泰史、狩俣 貴大、中島 裕典、西藤 知子、伊藤 衡平
2. 発表標題 PEEC の電解電圧の低減 - めれ性調整による沸騰重畳効果を増大させる試み -
3. 学会等名 第 26 回 動力・エネルギー技術シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 東 空汰, 村松 謙, 狩俣 貴大, 西藤 知子, 中島 裕典, 伊藤 衡平
2. 発表標題 沸騰重畳水電解による電解電圧低減-過電圧分離によるメカニズム解明-
3. 学会等名 第 27 回 動力・エネルギー技術シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅井 翔太, 狩俣 貴大, 中島 裕典, 西藤 知子, 伊藤 衡平
2. 発表標題 電極界面と沸騰界面を独立させた系での沸騰重畳水電解
3. 学会等名 第 27 回 動力・エネルギー技術シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 脱気した水の供給による水電解電圧の低減
2. 発表標題 脱気した水の供給による水電解電圧の低減
3. 学会等名 第 27 回 動力・エネルギー技術シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yasufumi ISHIKAWA, Shota SUGAI, Shunsuke KAJIWARA, Linjun LI, Takahiro KARIMATA, Hironori NAKAJIMA, Tomoko SAITOU, Kohei ITO
2. 発表標題 A further improvement of boiling effect on water electrolyzer - Can hydrophobicity enhance it? -
3. 学会等名 International Workshop for Sustainable Energy Conversion Systems 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 水電解装置、水素製造システム及び水電解方法	発明者 伊藤衡平、梶原俊 佑、田中靖国	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2024-019995	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	森 昌司 (Mori Shoji) (10377088)	九州大学・工学研究院・教授 (17102)	
研究 分 担 者	林 灯 (Hayashi Akari) (60443214)	九州大学・水素エネルギー国際研究センター・教授 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------