

再生可能エネルギー導入拡大に資する 水素製造と蓄電池技術

国立大学法人 弘前大学



大学院理工学研究科 教授 阿布里提

地域戦略研究所 教授 官国清

2025年3月6日

従来技術とその問題点（水素製造）

- 水電解は電解質によって大きく4種類に分類、現在実用化されているのはAE型とPEM型の2種類。
- アルカリ型は高効率で低コスト・大型化が容易; PEM型は小型化しやすく、負荷追従性が高い。
- **商業化の鍵**: 高効率化、低コスト化、大型化、変動負荷対応性の向上……

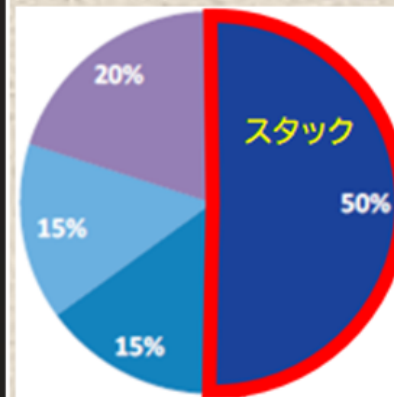
水電解の方式

特 徴

主な触媒 (HER/OER)	メリット	デメリット
Ni / Ni, Co	長寿命、低コスト、大規模化が容易	電圧変動応答が遅い
PtC / IrO ₂	電圧変動応答が速い	酸性電解質を用いるため触媒劣化が早い
NiMo / NiCrMo	電圧変動応答が速く、触媒劣化も抑えやすい	アニオン移動が遅く、膜の劣化も比較的早い
Ni-YSZ / LaSrMnO ₃	高温動作するため、水電解速度が大きい	劣化が早い、研究開発段階

AEの課題

- セルスタックのコスト比重が大きい。
- スタック技術は電極（触媒）・電解質が鍵。
- 低コスト化・高効率化には電極触媒の高性能化が必須である。



出所: 経産省資料に加筆
⇒ 低コスト化・高効率化には電極（触媒）の高性能化が必須である。

研究開発目標

高性能化

低コスト化

長寿命化

方法

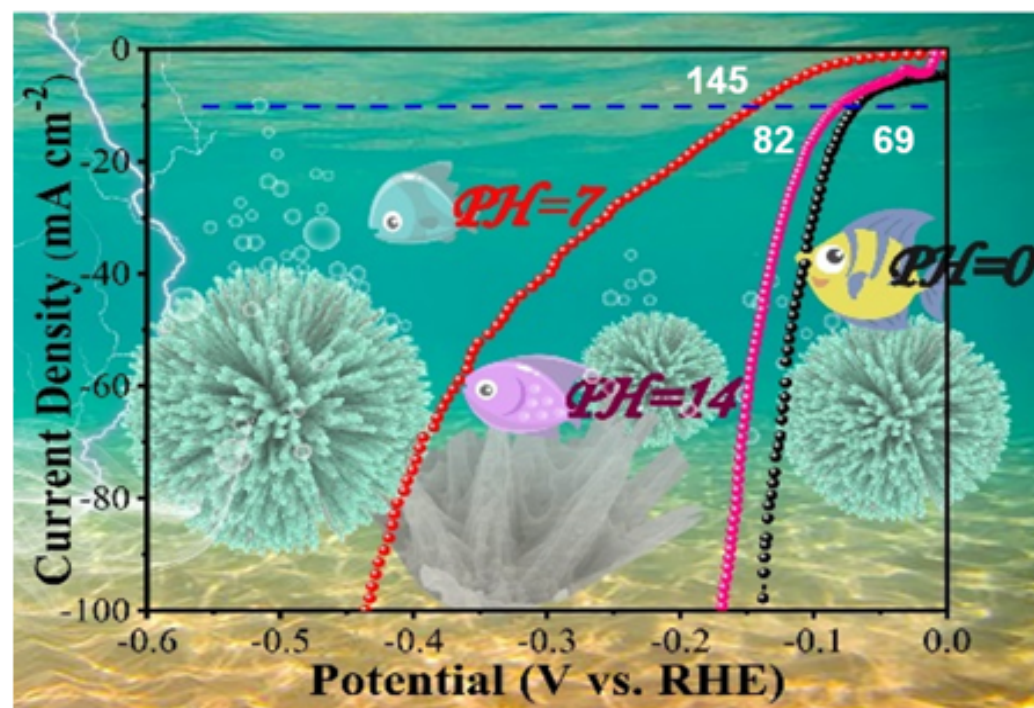
高活性高耐久性
非貴金属系触媒
と高性能化技術
の開発

新技術(水素製造)の特徴・従来技術との比較(事例1)

■概要:幅広いpH領域で高効率かつ耐久性にも優れた水素発生電極触媒の開発

本発明では、カーボンペーパー(CP)上に硫化モリブデン(MoS_2)を硫化コバルト(CoS_2)ナノワイヤ表面上で成長させ、特異な三次元立体コアシェル構造を持つ $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2/\text{CP}$ 電極触媒合成に成功した。この新規触媒電極を水素発生電極(HER)として、0~14の幅広いpH領域において性能評価を行った結果、優れた特性と耐久性を示すことを明らかにした。また、この触媒電極は製造工程が比較的簡単で低コスト化も期待できる。

■特許情報:電極触媒及びその製造方法(特許第7162300号)



0~14の幅広いpH領域で測定した結果(電流値10mA/cm²):

👉 約69mV (0.5 M H_2SO_4 (pH=0));

👉 約82 mV (1 M KOH (pH=14))

👉 約145 mV (1M PBS (pH=7)) の電圧値が得られ、
電気から水素へ高い変換効率を実現した上、連続運転48時間を超えても電圧変化がほとんど観察されず高い耐久性を持つことが示された。

Catalyst	Overpotential (mV)/ $\eta=10\text{mA cm}^{-2}$		
	0.5M H_2SO_4 (PH=0)	1.0M PBS (PH=7)	1.0M (KOH) PH=14
$\text{CoS}_2/\text{MoS}_2/\text{CP}$	69	145	82
MoP_2 NPs/Mo	273	211	194
$\text{MoN}@\text{NPCNCs}$	72	84.85	80.18
MnMoO_4 NSA/NF	89	161	105
$\text{Mo-Ni}_2\text{P}$ nanowire/NF	67	84	78
V-CoP/CC	47	123	71
$\text{Mo}_2\text{C}@\text{NC}$	124	156	60
Co-NRCNTs	260	540	370
Mn-Co-P/Ti	49	86	76
$\text{Zn}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{S}_4$	80	85	90
WP NAs/CC	130	200	150
CoP/CC	67	106	209
CoP/NiCoP/NC	60	123	75
FePSe_3/NC	70	140.1	118.5
$(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NF}$	81	90	103
Co-Fe-P	86	138	66

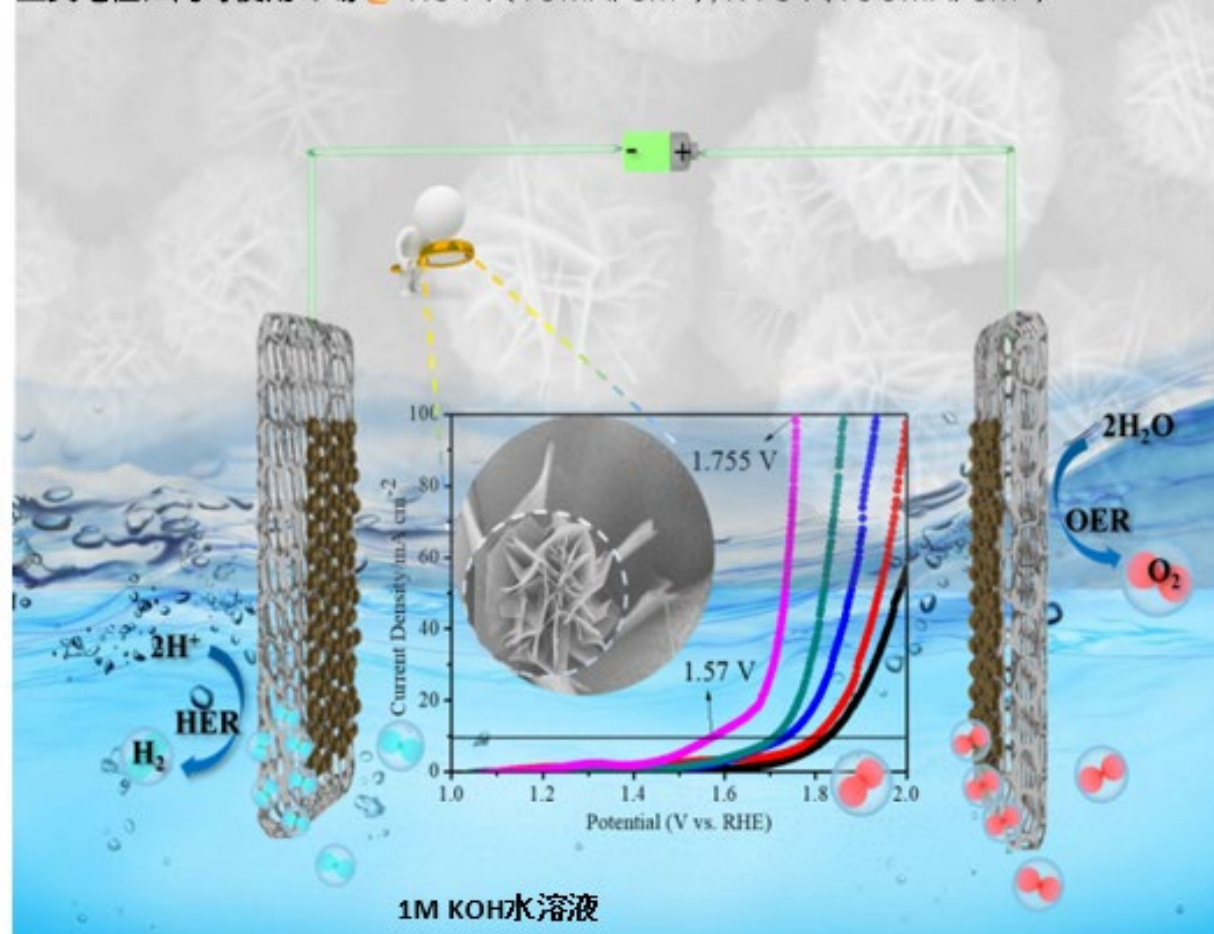
新技術(水素製造)の特徴・従来技術との比較(事例2)

■概要: 正負電極ともに使用可能な高活性・高耐久性水電解用触媒の開発。

水熱合成法とパルス電析法を組み合わせたユニークな合成法を用い、Niフォーム(NF)上に複合金属酸化物電極材 $\text{CoNi}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を修飾することによって新規電極触媒材料の開発に成功した。この電極は花状 CoFe_2O_4 粒子と CoNi ナノシートのハイブリット構造を持ち、アルカリ水電解における正負両極で優れた性能及び長期安定性を有することを明らかにした。また、製造工程が比較的簡単で低コスト化が期待できる。

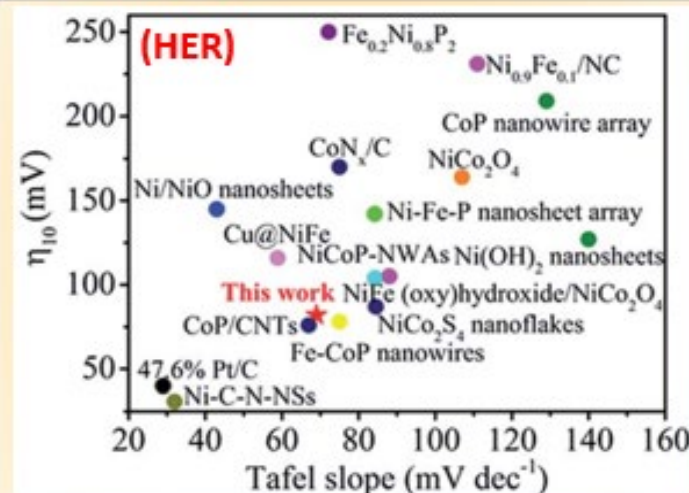
■特許情報: 電極の製造方法、電極及び水素の製造方法(特開2020-12170号)

正負電極に同時使用の場合 1.57V ($10\text{mA}/\text{cm}^2$); 1.75V ($100\text{mA}/\text{cm}^2$)

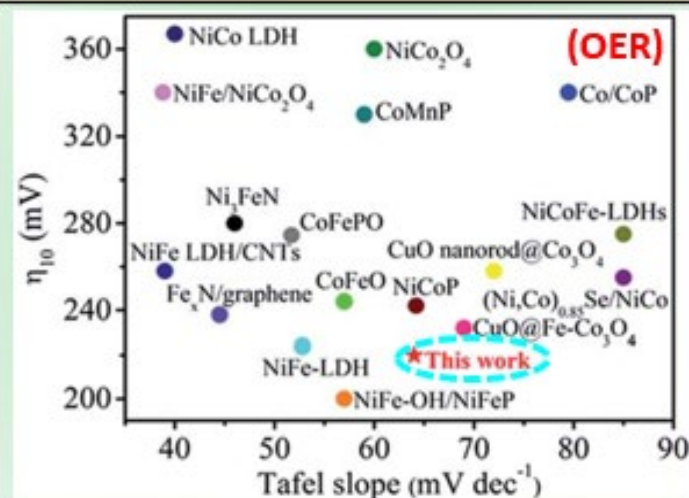


電極触媒の性能比較

水素発生電極



酸素発生電極

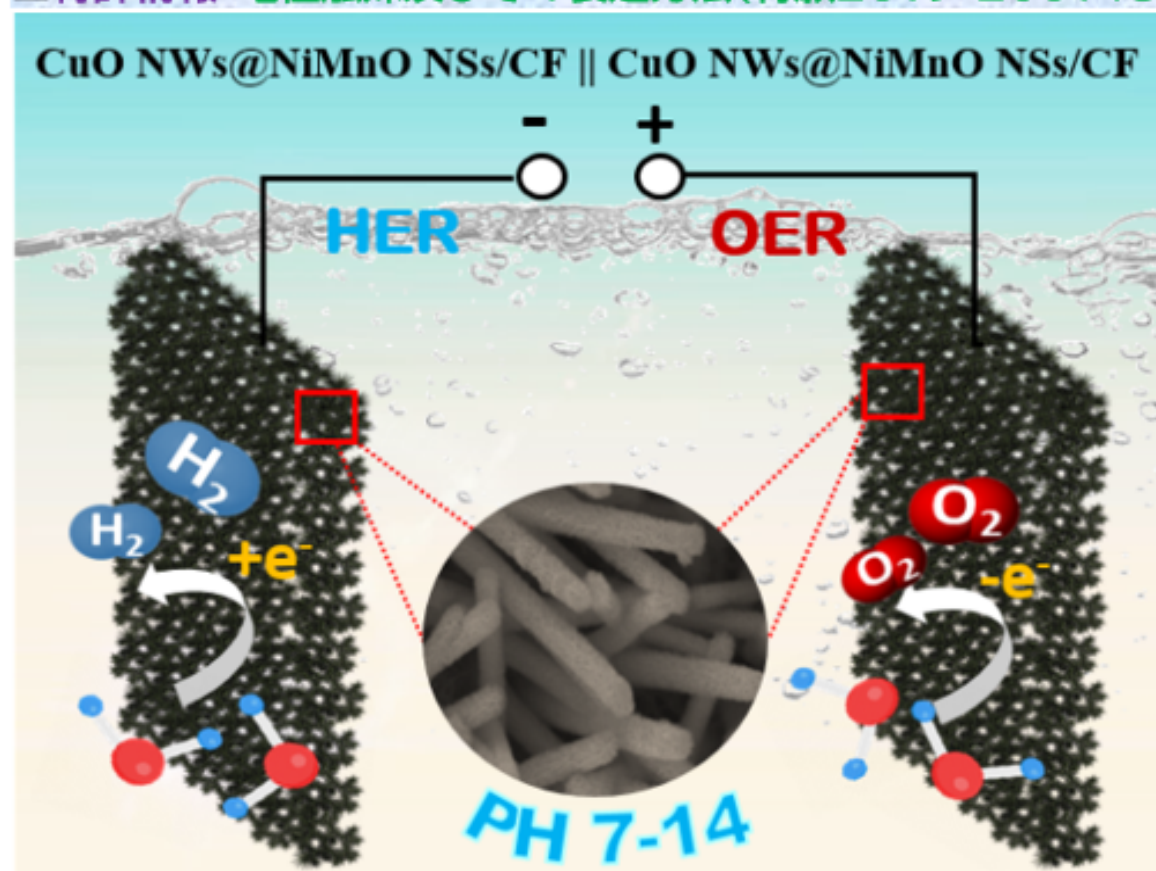


新技術(水素製造)の特徴・従来技術との比較(事例3)

■概要:幅広いpH領域で正負電極ともに使用可能な高耐久性・高性能水電解用電極触媒の開発

水熱合成と焼成プロセスとコーティング技術の組み合わせによって、CuOx NWs @ NiMnOx NSs二官能性電極触媒を開発し、この新規触媒電極を正負電極として、7~14の幅広いpH領域において性能評価を行った結果、優れた性能と耐久性を示すことを明らかにした。また、この製造工程が比較的簡単で低コスト化が期待できる。

■特許情報:電極触媒及びその製造方法(特願2019-200148号)



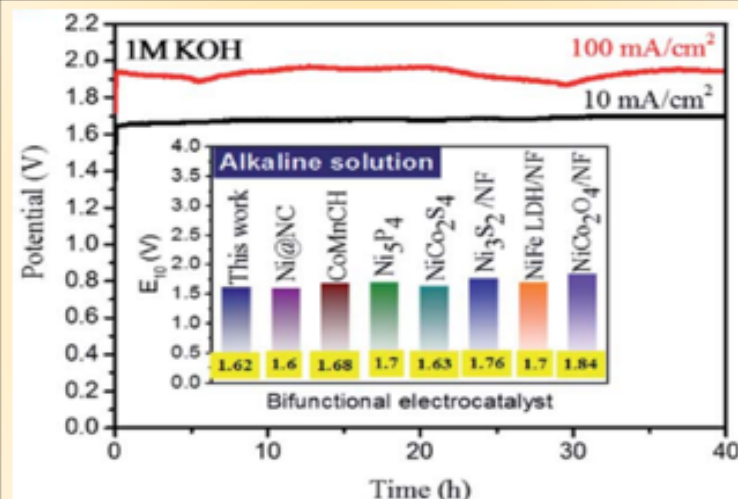
7~14の幅広いpH領域で測定した結果(電流値10mA/cm²):

☞ 過電圧(HER、OER): 約80.7mV、約390mV;

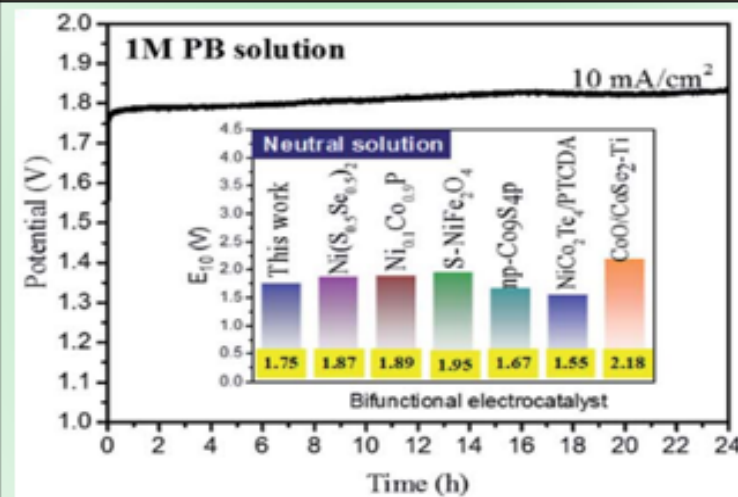
☞ 正負電極に同時使用の場合(HER、OER): 1.62V(1M KOH); 1.75V (1M PB)
高い変換効率を実現した上、長時間連続運転でも電圧の低下は観察されなかった。

正負電極に同時使用する場合の性能比較

1M KOH電解液使用の場合

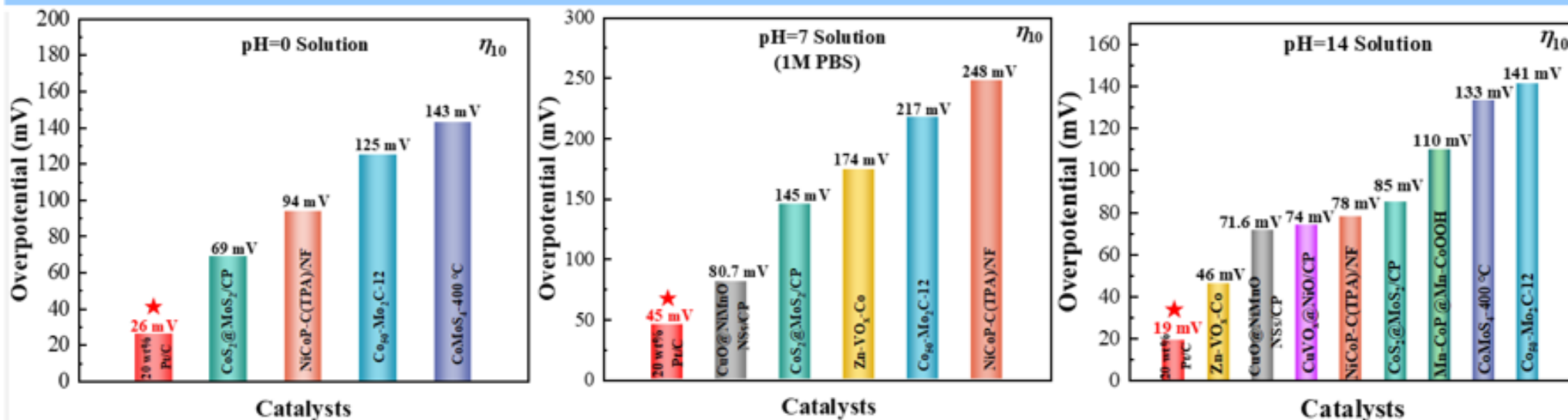


1Mの標準電解液使用の場合

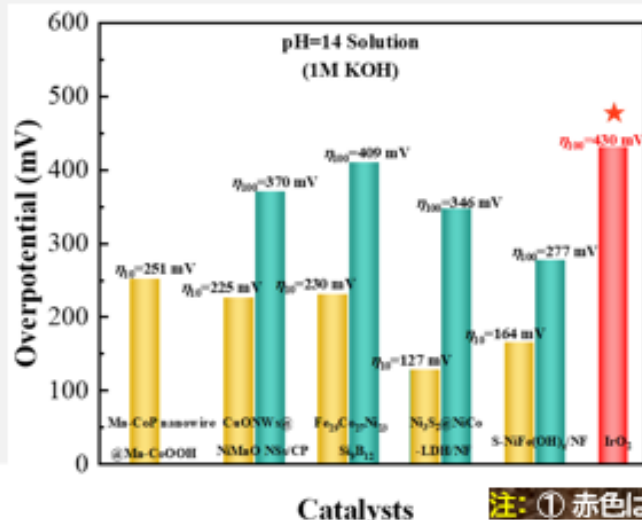


新技術(水素製造)の特徴・従来技術との比較

水素発生電極(HER)



酸素発生電極(OER)



まとめ

- ① 安価な元素を使用しつつも水素発生反応(HER)と酸素発生反応(OER)の両反応に対して高活性と高耐久性を示す触媒の開発に成功した。
- ② 簡易な製造プロセスと幅広いpH領域で正負電極ともに使用可能な電極の開発に成功した。
- ③ 海水から水素を製造する高耐久性卑金属合金電極の開発に成功した。

注: ① 赤色は最高レベルの性能を持つ貴金属触媒(Pt)電極。② 他の全ては新規開発した触媒材料で、同一触媒材料を同じ色で示す。

従来技術とその問題点(蓄電池)

- 蓄電池の用途拡大に伴って電池に要求される要望も多様化・高度化し、現行のリチウムイオン電池(LIB)では対応が難しいものも多いため、次の世代を担うポストリチウムイオン電池(次世代蓄電池)の実現が求められている。
- 次世代蓄電池として、最有望とされる全固体リチウムイオン電池(AS-LIB)をはじめ、ナトリウムイオン電池(NIB)、リチウム硫黄電池などが注目されている。



新技術(AS-LIB)の特徴・従来技術との比較(事例1)

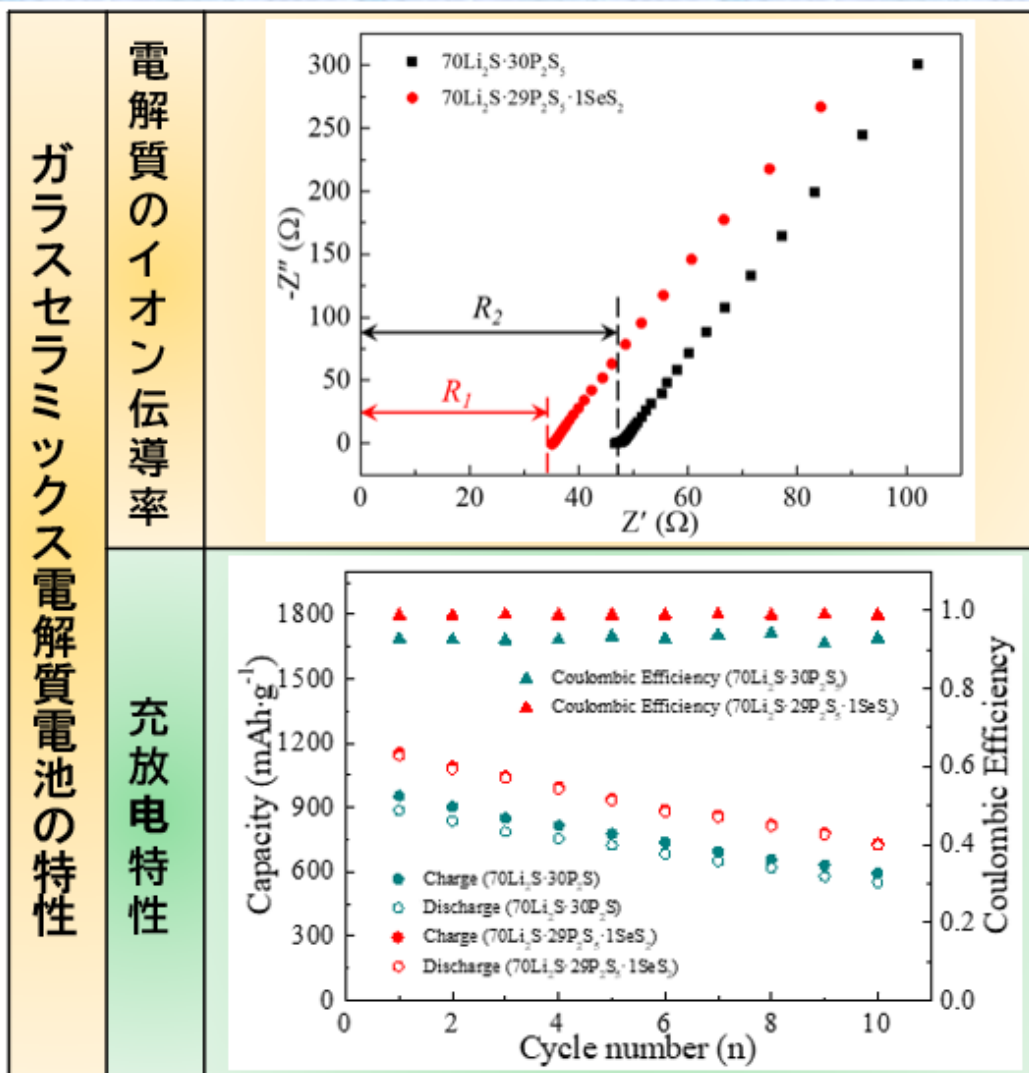
■概要:全固体LIB電池用硫化物系ガラスセラミックス電解質の開発

Li₂S-P₂S₅系ガラスセラミック電解質に二硫化セレン(SeS₂)を添加することによって電解質導電率の大幅な向上を実現した上、最適なSeS₂添加量のLi₂S-P₂S₅系ガラスセラミック電解質を用いた高容量及び安定性を持つ全固体電池の開発に成功した。

■特許情報:ガラスセラミックからなる全個体リチウム硫黄電池(特許第7093078号)



- 👉 高いイオン伝導率(5.3×10^{-3} S/cm)を実現し、電解質と電極界面の抵抗を大幅に改善した;
- 👉 高い放電容量と100%に近いクーロン効率を示し、優れた安定性を実現した;

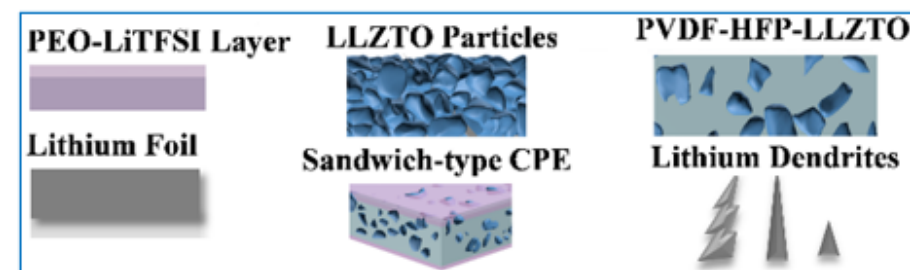
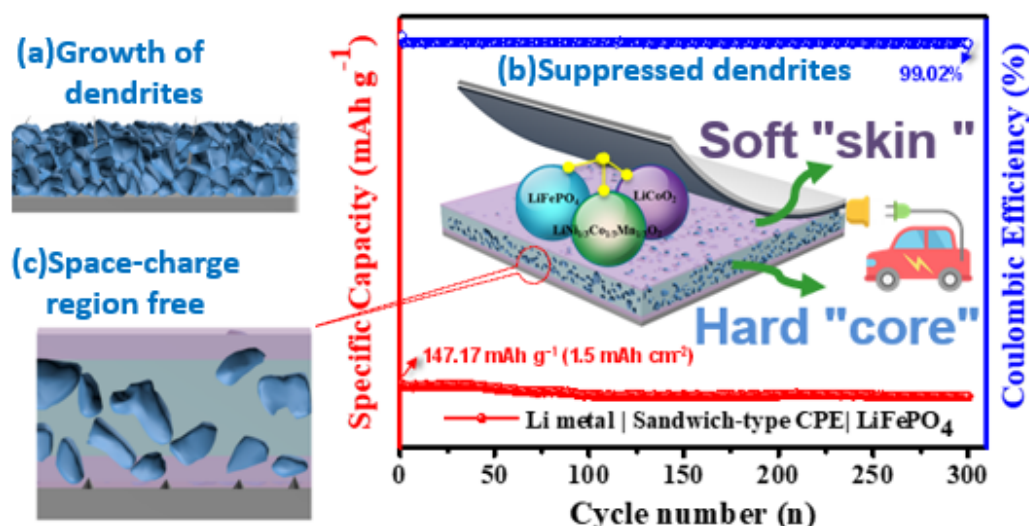


新技術(AS-LIB)の特徴・従来技術との比較(事例2)

■概要: 低コスト化に期待できる新型高性能全固体ポリマー蓄電池の開発

イオン伝導性高分子及び無機電解質を含有する電解質層をアノード側に被覆層形成し、また、イオン伝導性高分子及びアルカリ金属塩を含有する電解質層をカソード側に被覆層形成することによって、低温でもイオン伝導率が高く、高い電気化学的安定性を有し、全固体二次電池を製造した際に放電容量、サイクル特性及びレート特性に優れた全固体ポリマー電池を開発した。

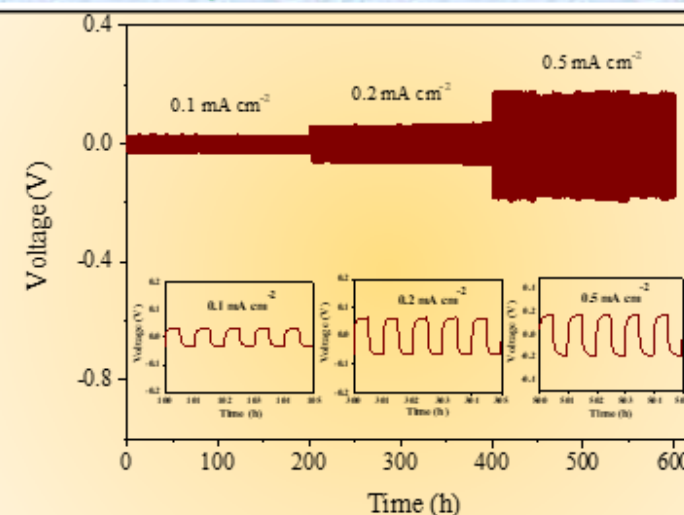
■特許情報: ポリマーセラミックス複合電解質膜(特願2019-029487)



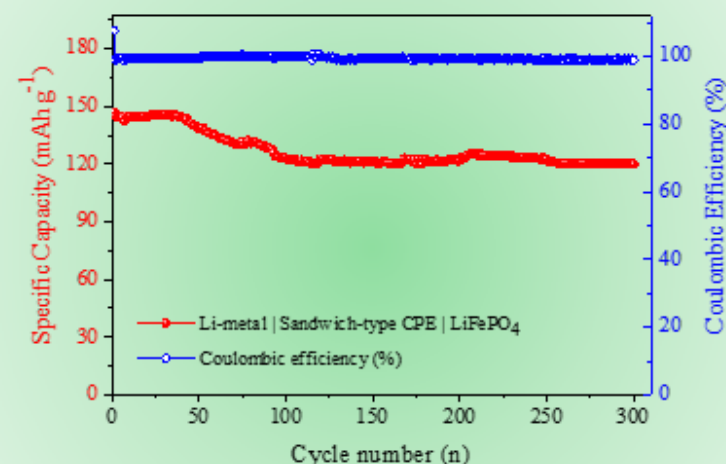
- 高いイオン伝導率($9.39 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (50°C)), 100%に近いクーロン効率を実現した;
- 優れた安定性とサイクル寿命を示し、材料の組み合わせ次第で多様なカソード材料の選択肢が可能である。

ポリマーセラミックス複合電解質膜電池の特性

耐久性



容量パフォーマンス

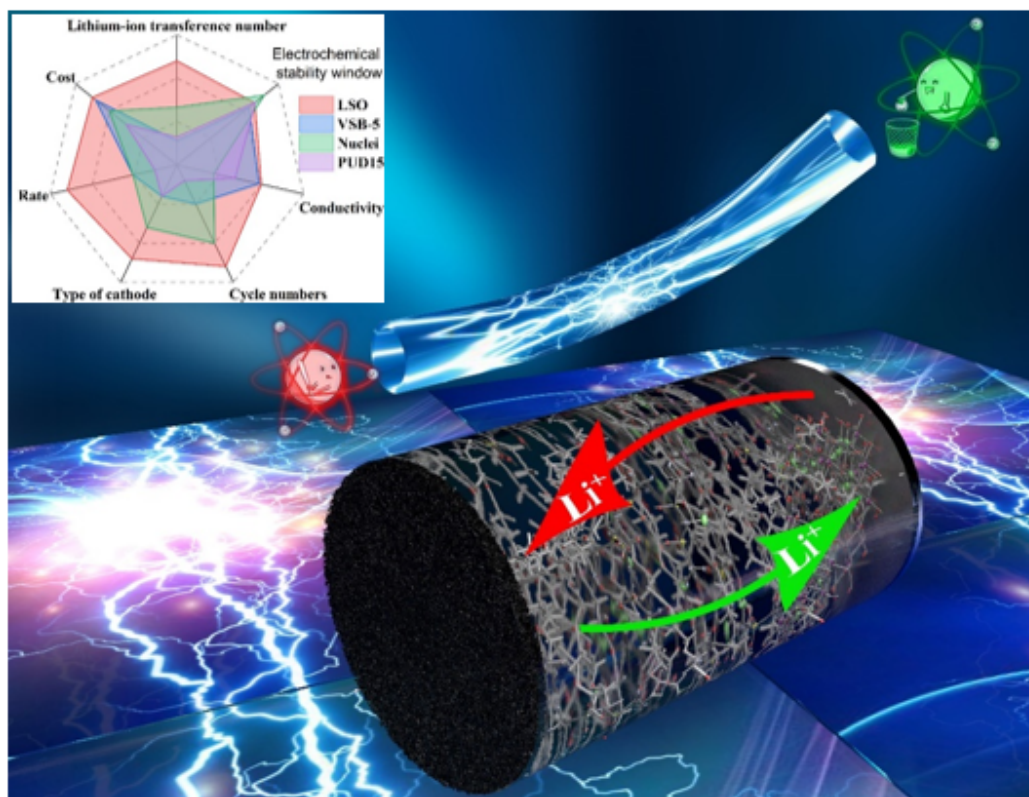


新技術(AS-LIB)の特徴・従来技術との比較(事例3)

■概要: 熱及び化学安定性に優れた高性能全固体ポリマー系複合電解質の開発

層状リチウム塩(LiTFSI)添加剤を創製し、高分子系電解質(PEO)へ添加することによって複合ポリマー固体電解質(PEO-LiTFSI)の開発に成功した。この簡易な製造プロセスで開発した複合電解質は既存の固体ポリマー電解質(SPE)の欠点を効果的に解決し、イオン伝導性向上の他、高い熱的及び電気化学的安定性を有することも明らかにした。

■特許情報: 全固体リチウムイオン電池用電解質添加剤、固体電解質(特願2021-145771)

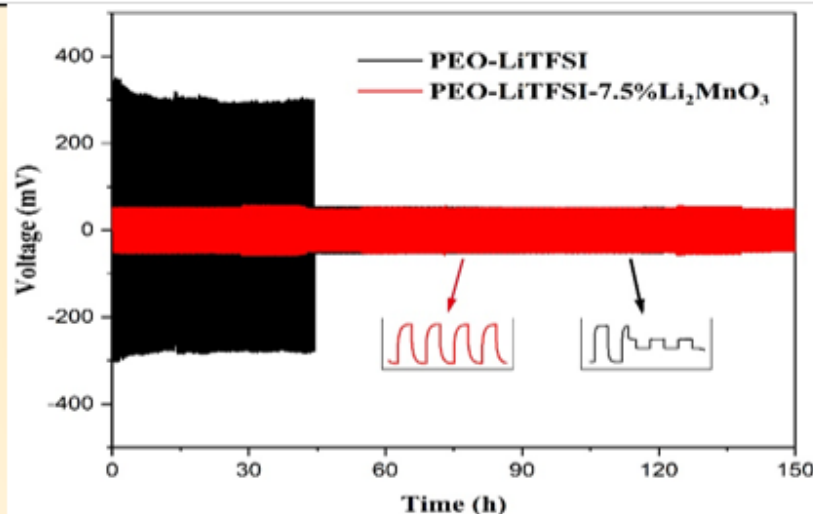


👉 高いイオン伝導率($5.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)を実現し、耐熱性を向上させた(最高温度 300°C)。

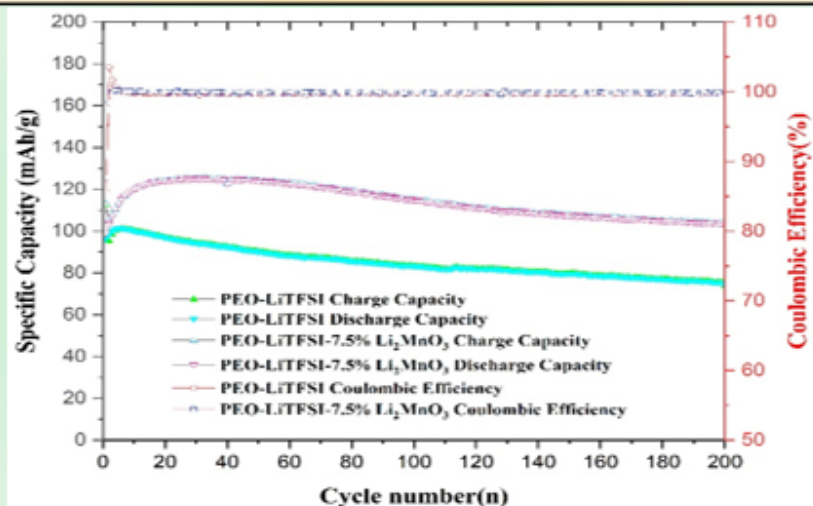
👉 優れた安定性とサイクル寿命を示し、材料の組み合わせ次第で多様なカソード材料の選択肢が可能である。

全固体ポリマー系複合電解質電池の特性

耐久性

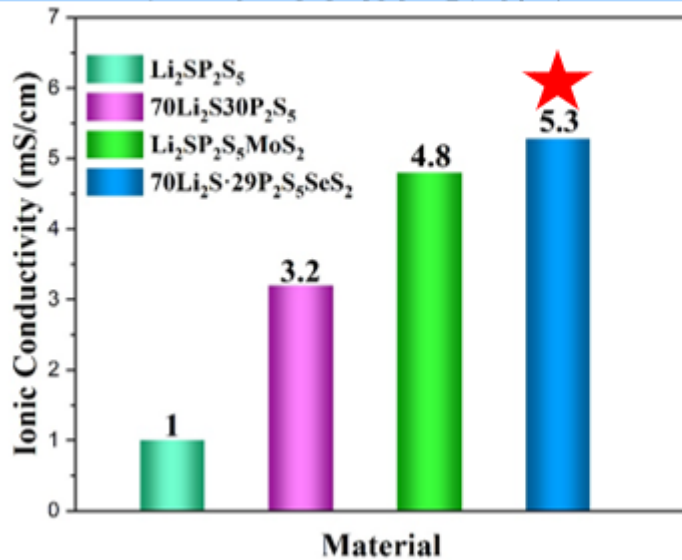


容量パフォーマンス

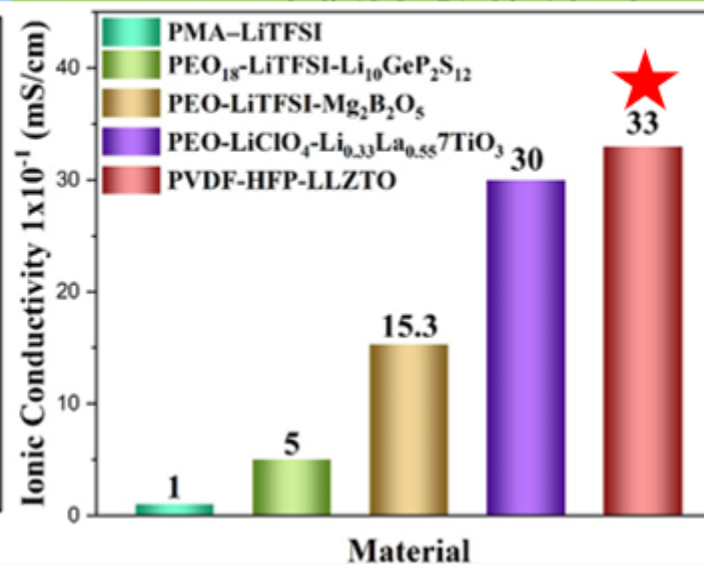


新技術(AS-LIB)の特徴・従来技術との比較

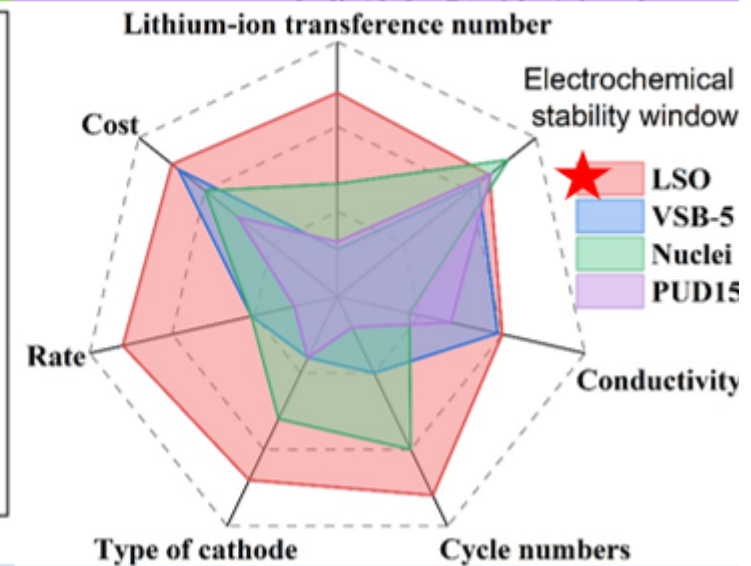
硫化物系固体電解質



ポリマー系複合電解質(Ⅰ)



ポリマー系複合電解質(Ⅱ)



★本研究によって開発した電解質

まとめ

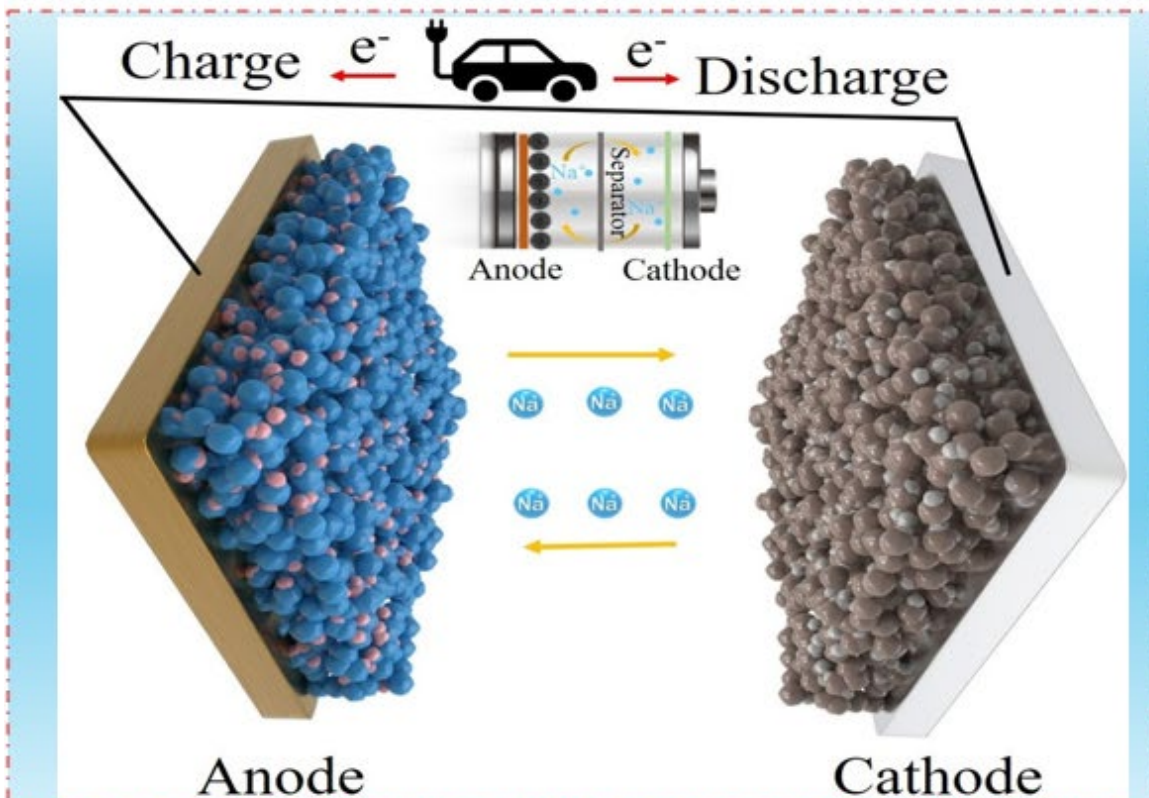
- ①高いイオン伝導度、優れた電気化学安定性と熱安定性及び高い充放電性性能を有する硫化物系固体電解質の開発に成功した。
- ②新規電解質添加剤及び固体電解質材料の開発により、リチウム金属電池(LMB)の電極/電解質層の副反応による充放電効率の低下を改善する他、デンドライト析出も大幅に抑制しLMBの高性能化に成功した。
- ③高分子量ポリエーテル系とリチウム塩からなる高耐熱全固体LIB用複合電解質を創製した上で高性能化に成功し、全固体LIBを安全かつ高効率・長寿命で使うための熱管理システムモデルを開発した。

新技術(NIB)の特徴・従来技術との比較(事例)

■概要:新規ナトリウムイオン電池用負極材料の開発

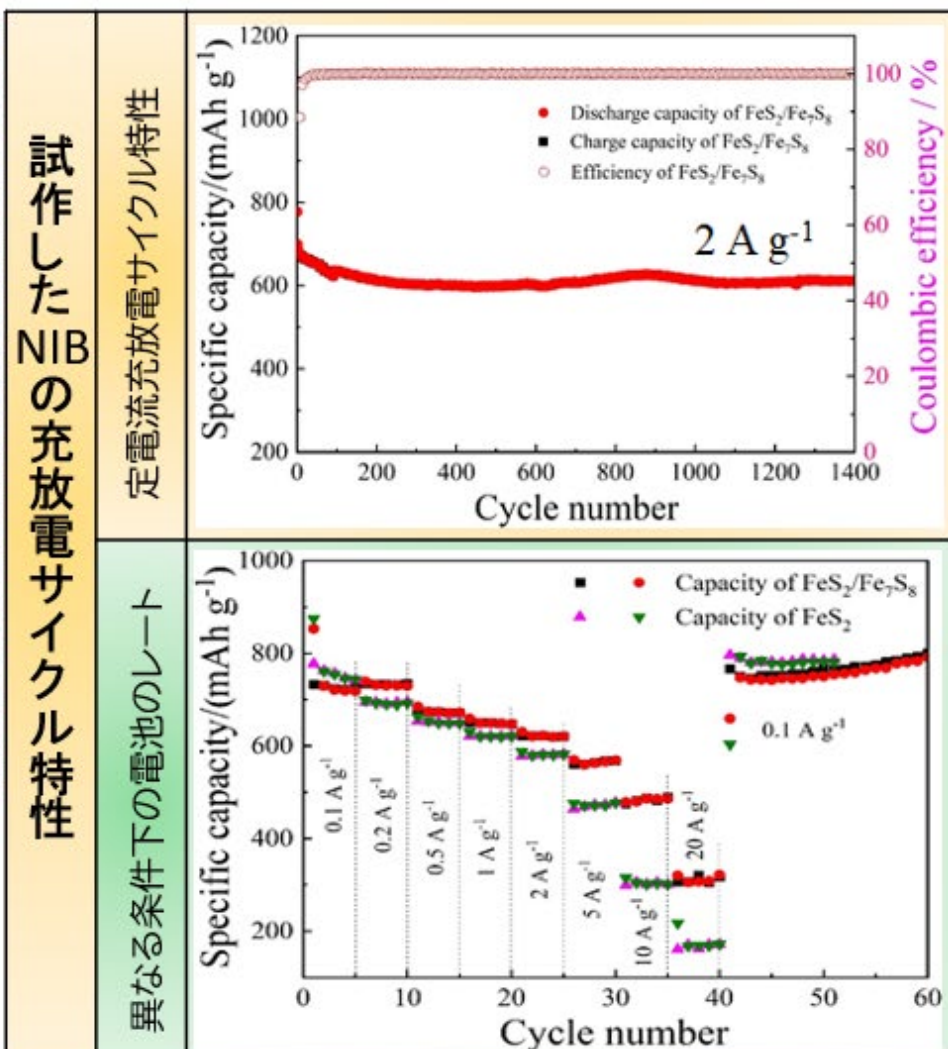
簡易な熱水合成法と焼成法の組み合わせによって、新規ナトリウムイオン電池用負極材料($\text{FeS}_2/\text{Fe}_7\text{S}_8$)を創製し、より安価で高性能な全固体ナトリウム電池負極材料の開発に成功した。

■特許情報:ナトリウムイオン電池用負極活物質及びその製造方法、負極材料並びにナトリウムイオン電池(特願2023-132891号)



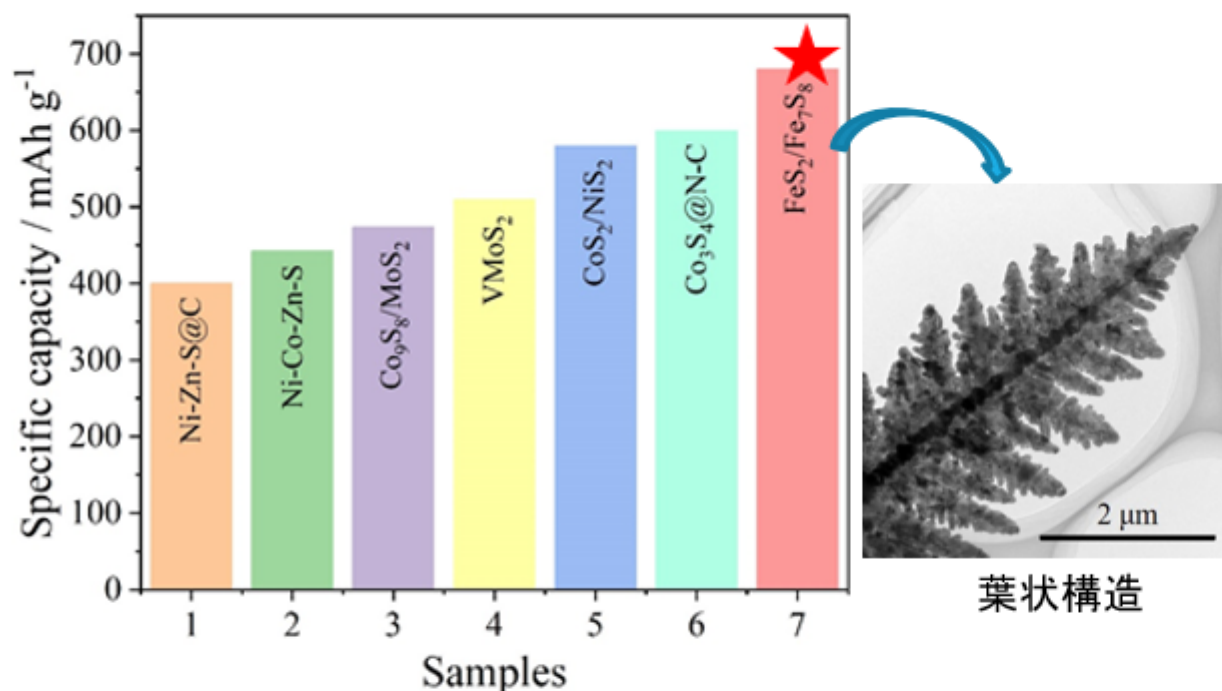
$\text{FeS}_2/\text{Fe}_7\text{S}_8$ 負極セルでの実験結果:

- 🔥 1,400サイクル充放電を行った後も、2サイクル目以降の容量保持率約83%を示し、非常に優れたサイクル特性を有している。
- 🔥 優れた充放電レート特性を有し、充放電を繰り返した場合、40回を超えるサイクルの間で307mAh/g(20A/g対応)の容量が得られ、容量維持率は85%でした。

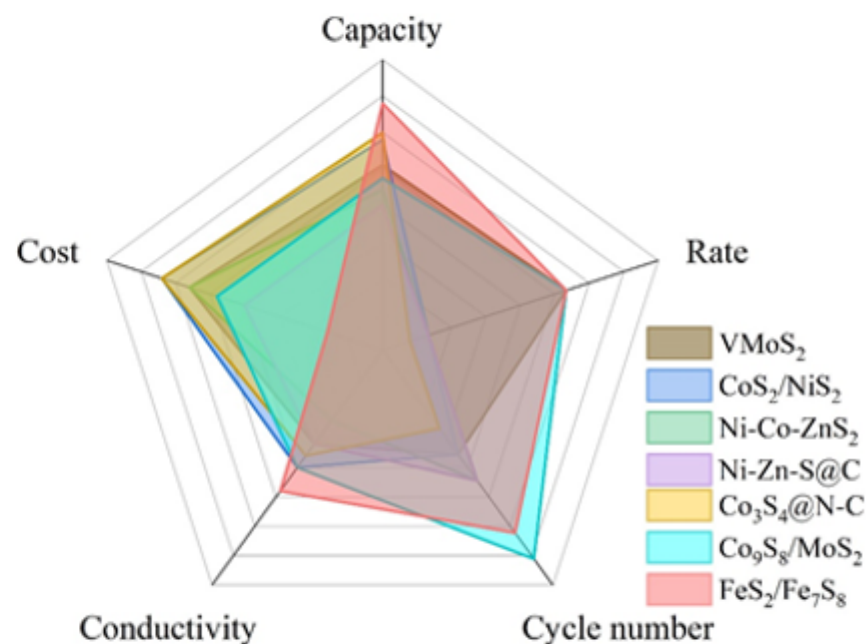


新技術(NIB)の特徴・従来技術との比較

開発した金属硫化物を含む
ナトリウムイオン電池用負極のイオン導電率比較



それぞれの特徴



まとめ

- ①ナノレベルの視点からの遷移金属複合硫化物構造の最適化・複合化を実験と理論の両側面から検討し、新規アノード材料の創製とNIBの高性能化に成功した。
- ②FeS₂/Fe₇S₈は、従来技術(アノード材料)の中で最も優れた特性を示した他、安価な原材料使用と簡易なプロセスコストで製造できるため、早期実用化が期待できる。

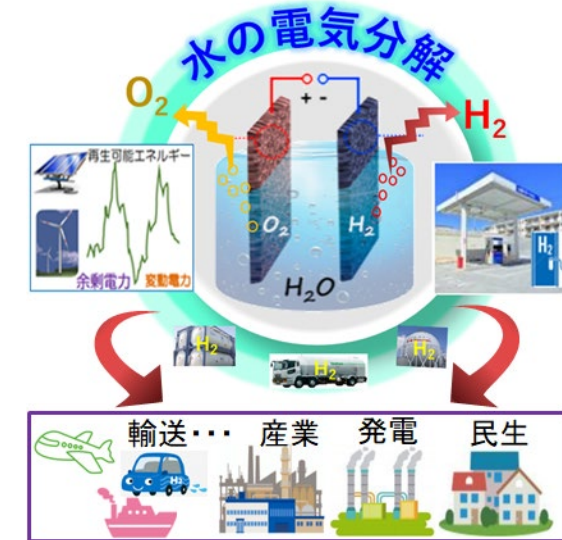
想定される用途

水素 製造 技術

■本技術の特徴、

- ① 極めて安価で、幅広いpH領域において高効率かつ耐久性にも優れた電極触媒
- ② 従来より簡便な製造プロセス
- ③ 海水電解においても毒性・腐食性の塩素ガスを発生しない非貴金属触媒……など

を生かすことによって、既存の水電解技術よりも大幅なコストダウンの実現と、再エネ導入促進費用の削減が期待できる。



蓄電池 技術

■新技術によって開発された安価な原材料と簡易な製造プロセスの適用により、次世代蓄電池の大幅なコストダウンに期待できる。

■低界面抵抗、高安全性、高安定性、高出力化、高電池容量などを実現した新技術は、次世代蓄電池の早期実用化に期待できる。

■新技術はさまざまな用途に向けた次世代電池の技術の普及拡大を通じて、カーボンニュートラル社会の早期実現に貢献できる。



実用化に向けた課題

- **水素製造について**、研究室レベル(サイズ:5cm×5cm内)で非貴金属系触媒を用いた水電解セルの初期性能と、数百時間に渡りその耐久性が優れているところまで開発済みである。しかし、更なる長期耐久性の向上と、セル性能を維持しつつ、コスト低減に資する大型化を進めるための技術開発・データ取得等が必要である。
- **蓄電池について**、これまで開発した簡易な製造プロセス及び廉価な元素によって、様々な新材料・新構造を用いた電極・電解質・セルを創製し、既存技術より優れた特性を明らかにした。しかし、実験室レベルのサンプルを工業生産規模にスケールを大きくする技術の確立と共に開発した新材料性能の維持と低コスト化、電池モデル試作・評価・高度化等が必要である。

企業への期待

- 水素製造と蓄電池の高性能化及び低コストについては、本技術により克服できると考えている。
- 水電解式水素発生装置製造及び蓄電池製造の技術を持つ企業との共同研究を希望する。
- また、再生可能エネルギーを開発中の企業、カーボンニュートラル(CN)分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術は水素及び蓄電池関連企業に対しては、製品の**低コスト化と高性能化**に直接寄与するものと期待される。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験(大型化技術等)を行うことで、実用化に向けた科学的な裏付けを行うことが可能である。
- 本格導入にあたっては、触媒の最適化や製造プロセスの設計に関する技術指導を通じて、スムーズな技術移転をサポートする。

本技術(水素製造)に関する知的財産権

No	文献番号	発明の名称	出願人
1	特願2024-18832	水電解の酸素発生電極用触媒及び水の電気分解方法	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
2	特願2023-050075	水電解の酸素発生電極用触媒及びその製造方法並びに水の電気分解方法	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
3	特願2023-033554	水電解の水素発生電極用触媒、水電解の酸素発生電極用触媒及び水電解用触媒の製造方法並びに水の電気分解方法	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
4	特願2022-198094	水分解用触媒及びその製造方法、水分解用電極、並びに水の電気分解方法	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
5	特願2022-062000	酸素発生電極、水の電気分解方法及び酸素発生電極の製造方法	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
6	特願2022-022392	酸素発生電極及びその製造方法、並びに酸素発生電極及び水の電気分解方法	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
7	特願2021-125200	電極触媒、酸素発生電極及び水の電気分解方法	弘前大学, 時空化学(株)
8	特願2021-123675	新規酸素発生電極	弘前大学, 時空化学(株)
9	特願2021-093897	電極触媒及びその製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
10	特許第7525096号	電極触媒及びその製造方法、並びに水素の製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
11	特願2019-200148	電極触媒及びその製造方法、並びに水素の製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
12	特願2018-248275	新規水電解触媒	弘前大学, 時空化学(株)
13	特許第7162300号	電極触媒及びその製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
14	特許第7142862号	電極の製造方法、電極及び水素の製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
15	特許第7125707号	電極の製造方法、電極及び水素の製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
16	特許第6315532号	電極触媒の製造方法及び水素の製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
17	特許第6406682号	電極の製造方法及び水素の製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
18	特許第6443901号	水の電気分解用電極の製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
19	特許第6384887号	二酸化鉛電極の製造方法	弘前大学, 時空化学(株)

本技術(蓄電池)に関する知的財産権

No	文献番号	発明の名称	出願人
1	特願2023-215900	全固体リチウムイオン電池用正極材料、正極及びその製造方法並びに全固体リチウムイオン電池	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
2	特願2023-060417	ナトリウムイオン電池用負極活物質及びその製造方法、負極材料並びにナトリウムイオン電池	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
3	特願2022-095279	ナトリウムイオン電池用負極活物質及びその製造方法、負極材料並びにナトリウムイオン電池	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
4	特願2022-062001	全固体リチウムイオン電池用固体電解質及びその製造方法並びに全固体リチウムイオン電池	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
5	特願2022-018888	アルカリイオン電池用負極活物質、負極材料及び該負極材料を備えるアルカリイオン電池、並びに、アルカリイオン電池用負極活物質の製造方法	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
6	特願2021-202012	負極活物質、負極材料及び該負極材料を備えるアルカリイオン電池、並びに、負極活物質の製造方法	弘前大学, 時空化学(株), (株)関兵
7	特願2021-145771	全固体リチウムイオン電池用電解質添加剤、固体電解質及び全固体リチウムイオン電池	弘前大学, 時空化学(株)
8	特願2021-132891	負極活物質、負極材料及び該負極材料を備えるアルカリイオン電池、並びに負極活物質の製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
9	特許第7618135号	負極活物質、負極材料及び該負極材料を備えるアルカリイオン電池、並びに負極活物質の製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
10	特願2021-014643	正極活物質、正極材料及び該正極材料を備える二次電池、並びに、正極活物質の製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
11	特許第7539646号	リチウム金属電池用電解質添加剤、ゲル状高分子電解質及びその製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
12	特許第7570614号	アルカリ金属－硫黄電池用正極材料及びこれを備えたアルカリ金属－硫黄電池	弘前大学, 時空化学(株)
13	特許第7493180号	電池用電解液及びリチウム電池	弘前大学, 時空化学(株)
14	特許第7474985号	リチウムイオン電池用固体電解質及びその製造方法、リチウムイオン電池	弘前大学, 時空化学(株)
15	特許第7483222号	二次電池用正極活物質前駆体、二次電池用正極活物質、二次電池用陰極液、二次電池用正極及び二次電池	弘前大学, 時空化学(株)
16	特許第7458588号	パウチ型スーパーキャパシタ、正極材料及び負極材料	弘前大学, 時空化学(株)
17	特許第7436969号	生物材料由来のハードカーボン、負極材料、負極、及びアルカリイオン電池	弘前大学, 時空化学(株)
18	特願第7399407号	パウチ型スーパーキャパシタ、正極材料及び負極材料	弘前大学, 時空化学(株)
19	特願第7394336号	二次電池用負極活物質	弘前大学, 時空化学(株)
20	特許第7438488号	セパレータ用前処理剤、二次電池用セパレータ及び二次電池	弘前大学, 時空化学(株)
21	特許第7333557号	電解質用添加剤、リチウム二次電池用電解質及びリチウム二次電池	弘前大学, 時空化学(株)
22	特許第7349644号	電解質用添加剤、固体電解質及びリチウムイオン二次電池	弘前大学, 時空化学(株)
23	特許第7427175号	電解質用添加剤、リチウム二次電池用電解質及びリチウム二次電池	弘前大学, 時空化学(株)
24	特願2019-105399	電解質用添加剤、リチウムイオン二次電池用電解質及びリチウムイオン二次電池	弘前大学, 時空化学(株)
25	特許第7250272号	電解質用添加剤及びその製造方法	弘前大学, 時空化学(株)
26	特許第7250273号	電池用電解質及びその製造方法並びに二次電池	弘前大学, 時空化学(株)
27	特許第7286072号	ポリマーセラミックス複合電解質膜	弘前大学, 時空化学(株)
28	特許第7223367号	全固体二次電池用電解質	弘前大学, 時空化学(株)
29	特許第7141635号	リチウムイオン伝導性ポリマー電解質	弘前大学, 時空化学(株)
30	特許第7093078号	Li ₂ S－P ₂ S ₅ －SeS ₂ 系ガラスセラミックからなる全固体リチウム硫黄電池用固体電解質、前記固体電解質に適した正極材料及びこれらの製造方法、並びにこれらを含む全固体リチウム硫黄電池	弘前大学, 時空化学(株)

産学連携の経歴

- 2014年-現在 時空化学(株)と共同研究実施
- 2014年-2017年 ENEOSグローブ(株)と共同研究実施
- 2011年-2012年 丸喜(株)齋藤組と共同研究実施
- 2011年-2012年 (財)むつ小川原地域・産業振興財団事業に採択
- 2011年-2012年 JST先端的低炭素化技術開発(ALCA) 事業に採択
- 2011年-2012年 (財)21あおもり産業総合支援センター助成事業に採択
- 2010年-2011年 弘前大学GOGOファンド事業に採択
- 2007年-2008年 JST A-STEP FSステージ 探索タイプ事業に採択
- 2006年-2007年 出光興産(株)と共同研究実施
- 2005年-2007年 エナックス(株)と共同研究実施
-

お問い合わせ先

国立大学法人弘前大学
研究・イノベーション推進機構
産学官連携相談窓口

TEL: 0172-39-3176

FAX: 0172-39-3921

e-mail: ura@hirosaki-u.ac.jp