

アニオン交換膜水電解における電極構造最適化および基礎特性評価

人間環境学専攻 川口 奈月 (47-166689)

指導教員 宗像 鉄雄 客員教授

Water electrolysis is an essential method for hydrogen production from renewable energy. Recently, alkaline anion exchange membrane (AEM) water electrolyzer has received great attention for its advantages such as the use of non-noble metal components, the high energy density, and the good gas separation characteristics. However, the electrochemical characterization and hydrogen production performance must be further enhanced. From electrochemical experiments, the optimal configuration and production method of the electrodes in AEM electrolyzer were determined. Moreover, the dependence of cell performance on the electrolyte was investigated using different types of dilute alkaline solutions. The best result was gained using K_2CO_3 solution, and the result was better for solutions with higher concentration. Furthermore, we conducted pressurized electrolysis operation, and investigated the pressure dependency on cell performance and hydrogen gas permeability.

Key words: Water electrolysis, Anion exchange membrane, Electrocatalyst layer, Dilute Alkaline solution, Pressurized electrolysis operation, Hydrogen permeability

1 緒言

再生可能エネルギーの出力変動に伴って発生する余剰電力を水素に転換して貯蔵・利用する“Power to Gas”システムの構築が期待される¹⁾。Power to Gasにおいて、水素ガスは産業用、発電用、移動体用などさまざまな用途への利用が考えられており、水電解装置が水素を製造するための重要な構成機器となる。

現在実用化されている主な水電解技術として、「アルカリ水電解」と「プロトン交換膜(PEM)水電解」が挙げられる。前者は大規模な水素製造に利用可能である反面、周辺機器が複雑で変動対応性に劣っており、腐食性の高い濃アルカリ液(pH14以上)を大量に使用する。後者は変動対応性が良く、高電流密度範囲で運転可能である一方で、触媒やセルの部材に耐酸性の貴金属を使用する必要があるため高コストになることが短所である^{2,3)}。そこで、PEM水電解装置が有する広い負荷応答性を維持しながら、セル・スタックの大幅なコスト削減が期待できるアニオン交換膜(AEM)水電解に注目した。

低コストかつ高効率な AEM 水電解を実現する上でまず必要となるのは、高い電解性能を確保できる安定構造を有する電極を作製することである。そのため、本研究ではまず水電解セルに使用する電極触媒層の作製方法に着目して水電解実験を行い、その結果から AEM 水電解に最適な電極構造とその作製方法の確立に取り組んだ。次に、AEM 水電解の主要な課題である高い電解性能を達成するため、アノード側に循環させる電解液に着目した。実験では循環溶液の種類と濃度が電解性能に及ぼす影響を調査し、安定的かつ高性能な AEM 水電解を実現する循環溶液の解明に取り組んだ。なお、電解性能は電流密度-電圧特性(i-V 特性)によって評価した。

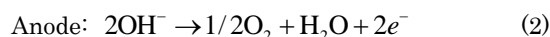
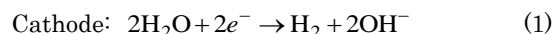
水電解によって製造した水素をさまざまな用途に利用する場合、水素ガスを高圧ガスの形で製造することが求められる。高圧な水素ガスを電解装置から直接得ることができれば、高圧容器へ貯蔵する際に、コンプレッサの動力を削減できる。ただし、水電解装置の加圧化における問題点として、水素が膜中を透過(クロスリーク)してアノードガス(酸素)に混入することと、それに伴うファラデー効率の低下が挙げられる。本研究では、AEM 水電解の加圧試験を実施し、加圧化が水電解性能やガス流量に及ぼす

影響を調べ、水素のクロスリーク量を測定した。

2 実験装置および方法

2.1 AEM 水電解セル

Fig.1 に AEM 水電解セルの構成を示す。セルの基本構造は PEM 水電解セルと同じであり、電解質膜である AEM の両側に、水電解反応を担う電極触媒層、物質の輸送が行われるガス拡散層(GDL)、流路を持つバイポーラプレート、そして外部電源と接続される集電板が配置されている。水電解中、カソード(水素極)とアノード(酸素極)ではそれぞれ以下の反応が起こる。



式(1)にあるように AEM 水電解では、PEM 水電解と異なり、水の消費反応がカソード側で生じるため、循環溶液はカソード側に供給すべきといえる。しかしその場合、生成した水素は循環溶液とともに放出されるため、溶液からの分離、乾燥、そして加圧化に必要な補機システムの複雑化や補機動力の増大が避けられない。よって、本研究では循環溶液のアノード側への供給を試みた。この場合、水はアノードから AEM 中を拡散移動し、カソードでの反応で消費される。

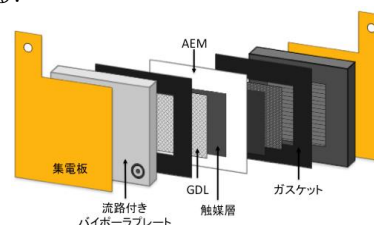


Fig.1 Components of AEM electrolysis cell

2.2 電極触媒層の作製方法

本研究室の AEM 水電解についての先行研究において、水電解中に AEM に塗布した電極触媒が剥離した報告があり、電極の構造安定性に問題があった⁴⁾。そこで、本研究ではまず AEM 水電解に利用する電極触媒層の作製方法に着目して、1)触媒剥離が生じず高い構造安定性を持ち 2)高い電解性能が得られ 3)実験結果の再現性が確保でき

る電極の作製方法の確立に取り組んだ。電極触媒層の作製にあたり、AEM (A201, トクヤマ)に電極触媒を塗布する CCM(Catalyst Coated Membrane)法と GDL に電極触媒を塗布する CCS(Catalyst Coated Substrate)法を採用した。CCM 法では、触媒粉末、溶媒、及びバインダーを超音波攪拌することによって作製した触媒インクを、エアブラシを用いて AEM に均質に塗布し乾燥させた。CCM のバインダーにはアイオノマー(AS-4, トクヤマ)を使用した。これにより、電極触媒層は比較的高いイオン伝導性を有することができる。CCS 法では、バインダーとしてフッ素樹脂(PTFE)を用い、同様に作製した触媒インクを GDL に塗布し、乾燥させた後、高温で焼結することで電極触媒層と GDL の結着性を高めた。こうして作製した CCS は十分な触媒結着性を有する一方で、絶縁性の PTFE を含むため、触媒活性低減とセル抵抗増大の懸念がある。

本研究では、CCM 法と CCS 法で作製した電極構造として、Fig.2(A)のように[カソード:CCM, アノード:CCM]とした場合、Fig.2(B)のように[カソード:CCM, アノード:CCS]とした場合で水電解実験を実施し、電解性能を比較した。

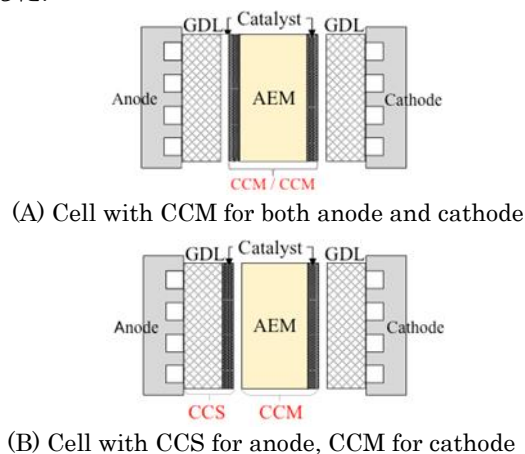


Fig.2 Cell structures applied in experiment

2.3 水電解実験の方法

Fig.3 に実験で用いた AEM 水電解システムの概要を示す。本研究では、まず AEM 水電解に最適な電極の作製方法を確立するため、Fig.2(A)構造で水電解実験を実施した。次に、循環溶液を供給するアノードを高い触媒結着性を有する CCS とした Fig.2(B)構造で水電解実験を実施し、各実験で得た電流密度-電圧特性(i - V 特性)と電流密度-抵抗特性(i - R 特性)を比較した。その際、セル温度は 50°C とし、循環溶液には 0.072mol L^{-1} K_2CO_3 溶液を用いた。セルの基礎的耐久性を確認するため、同様の実験を二日目にも実施した。

次に、アノード循環溶液依存性について調査した。AEM 水電解の長所の一つは、従来のアルカリ水電解と比べて腐食性が低く、ハンドリングが容易な希薄アルカリ循環溶液を使用できることである。しかし、AEM 水電解の実用化に向けた主要課題である高い電解性能を達成する最適な循環溶液は明らかになっていない。そのため、本研究では濃度・種類の異なるアルカリ性水溶液を用いて、水電解性能やガス透過性に与える影響を調査した。電極構造は

Fig.2(B)構造として水電解実験を実施した。循環溶液には 1)純水, 2)KOH 水溶液, 3) K_2CO_3 水溶液を使用し、 K_2CO_3 水溶液については濃度の変更も行った。実験では電気特性やカソードガス露点温度の他に、酸素ガス中水素濃度と水素ガスのクロスリーク量はガスクロマトグラフィーを用いて測定し、カソードガス流量は精密膜流量計を用いて測定した。

2.4 AEM 水電解装置の加圧運転

AEM 水電解の実用化に向けては、セルの加圧運転による高圧水素ガスの製造が重要となる。しかし、ここで特に懸念されるのは、水素のクロスリークである。加圧によってガスのクロスリーク量が増大した場合、装置内部の水素濃度が爆発限界に達し、爆発が発生する危険性がある。また、ファラデー効率の低下も問題となる。そのため、本研究では AEM 水電解装置の高圧運転を実施し、加圧化が、電解性能やガス透過等に及ぼす影響を調査した。初めに循環溶液に 0.72mol L^{-1} K_2CO_3 水溶液、アノード GDL に Ni foam を用いて実験を行った。実験ではカソードラインの背圧弁を調整することで、 0.85MPa , 0.5MPa , 0.1MPa (大気圧) の 3 つの圧力条件で水電解を実施した。 0.85MPa については、 1MPa 以上の圧縮ガスが原則として高圧ガス保安法の規制対象になることを考慮して決定した。加圧実験では、電気特性以外に、酸素ガス中水素濃度と水素ガスのクロスリーク量、カソードガス流量の測定を実施した。

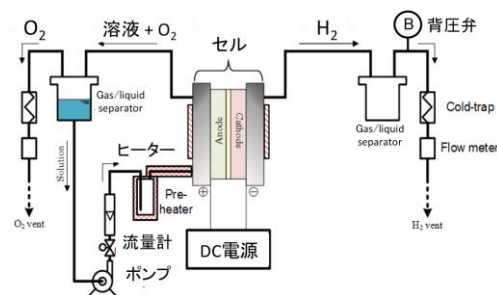


Fig.3 Schematic of AEM electrolysis system

3 実験結果および考察

3.1 AEM 水電解の電極構造最適化

Fig.4 に、Fig.2(A)構造とした場合と Fig.2(B)構造とした場合の i - V 性能を示す。アノードを CCS に変更した後者の電極構造の方が安定的かつ高性能な電解性能が得られることが分かった。Fig.2(A)の場合、実験二日目にセル電圧が増大し電解性能は低下した。さらに、実験終了時には溶液を循環させたアノード側の CCM から触媒剥離が確認され、電極触媒層の構造安定性に問題が見られた。これは、CCM に使用するアイオノマーが化学的・機械的に不安定な物質であることが原因だと考えられる。Fig.2(B)のようにアノードを CCS にした場合、水電解性能は Fig.2(A)の場合と比べ向上した上に、二日目の電解性能劣化がほとんど見られなかった。またアノードの電極触媒の剥離も無いことが確認できた。これらの結果から、循環溶液を供給するアノードに、触媒と GDL の結着性の高い CCS を適用することが適切であると言える。

以上の結果から、アノードに循環溶液を供給する AEM

水電解においては、Fig.2(B)のようにカソードに CCM、アノードに CCS を適用した電極構造を採用することが最適であることが分かった。

3.2 アノード循環溶液依存性

初めに、循環溶液に純水を用いて水電解実験を行った。その結果を Fig.6 の黒記号で示しているが、電流増加に伴い、セル電圧はほぼ線形に増加した。主に膜抵抗から成るセル抵抗は、電流増加とともに一旦下落した後、急激に増加し、不安定な挙動を示した。また、実験では、循環溶液に用いた純水の導電率の変化も測定した。導電率は、装置へ供給前は $0.87\mu\text{S cm}^{-1}$ だったものの、実験後は $18.70\mu\text{S cm}^{-1}$ と大幅に増加していた。このことから、水電解中に AEM からアニオン種が溶出したと推察され、その影響でセル抵抗は増加したと考えられる。以上の結果から、AEM 水電解では純水を循環溶液に用いることは非常に困難であると言える。

次に、循環溶液に KOH と K_2CO_3 の希薄アルカリ溶液を用いた。Fig.5 では、溶液の違いが電解性能に及ぼす影響を調べるため、 0.01 mol L^{-1} KOH 水溶液(pH11.8)と 0.72 mol L^{-1} K_2CO_3 水溶液(pH12.0)を用いた場合の i -V、 i -R 特性を比較した。KOH を用いた場合、セル電圧は高く推移し、セル抵抗が安定するのに時間を要した。一方、 K_2CO_3 溶液を用いた場合は明らかに安定的かつ良好な電解性能が得られることが分かった。

次に、循環溶液に濃度の異なる K_2CO_3 溶液を用いた。Fig.6 は、 0.0072 mol L^{-1} (0.1wt%, pH10.8), 0.072 mol L^{-1} (1wt%, pH11.3), 0.72 mol L^{-1} (10wt%, pH12.0) K_2CO_3 水溶液を用いた水電解の結果に、前述の純水を用いた水電解の結果を加えた i -V 特性(上)と i -R 特性(下)である。純水の結果と比較すると、 K_2CO_3 水溶液を用いた方が圧倒的に良好かつ安定した電解性能が得られることが分かる。さらに、 K_2CO_3 濃度を上げることによってセル抵抗は低下し、電解性能は著しく向上することが分かった。 K_2CO_3 水溶液の濃度は、飽和溶解度である 53wt%まで上げることができる。しかし、強アルカリ溶液を用いると、流路内に K_2CO_3 が沈殿し、溶液や反応物の輸送を阻害する恐れがある。また、配管の腐食やハンドリング面の安全性も考慮すると、pH12 程度で安定した良好な電解性能が確保できる 0.72 mol L^{-1} 程度が循環溶液として用いる K_2CO_3 水溶液濃度の上限と考えている。

水素ガス流量およびその数値から算出したファラデー効率についても循環溶液依存性は見られなかった。ファラデー効率は、いずれの場合も約 98.0%まで落ちていた。ここで、理論水素生成量から全透過水素流束を引くことで算出したファラデー効率を見ると、いずれの場合も約 99.9%であった。これらの結果から、ファラデー効率に対するガスのクロスリークの影響は微小であり、電流が主反応と無関係のイオン(HCO_3^- , CO_3^{2-} など)の反応に消費されている可能性があると考えられる。

0.0072 , 0.072 , 0.72 mol L^{-1} K_2CO_3 水溶液と 0.01 mol L^{-1} KOH 水溶液それぞれを用いた場合の酸素ガス中水素濃度と、カソードからアノードへ透過した水素流束を示す全透過水素流束を比較したところ、どちらも循環溶液依存性は見られなかった。また、いずれの場合でも水素濃度は

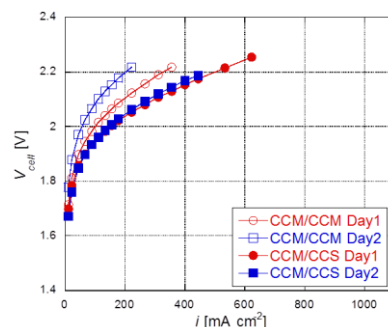


Fig.4 i -V characteristics of CCM/CCM cell (Fig.2(A)) and CCM/CCS cell (Fig.2(B)) for Day 1, 2

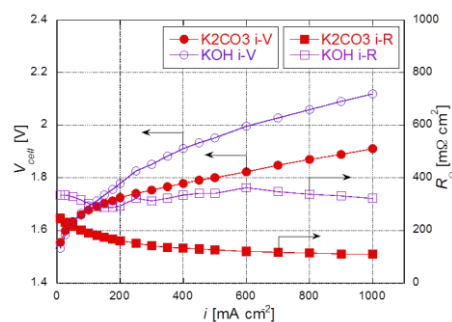


Fig.5 i -V, i -R characteristics for electrolysis using 0.72 mol L^{-1} K_2CO_3 (pH12.0) and 0.01 mol L^{-1} KOH (pH11.8) solutions

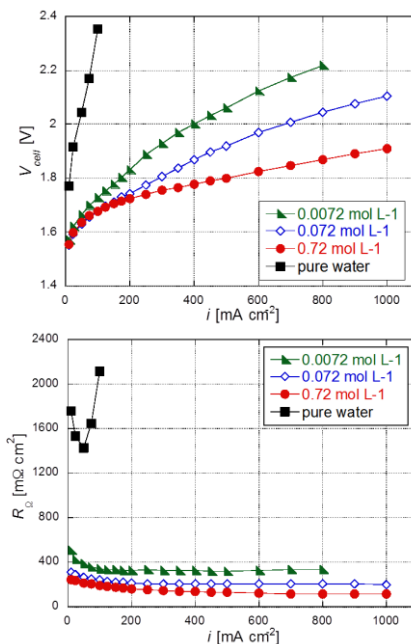


Fig.6 i -V, i -R characteristics for electrolysis using 0.0072 , 0.072 , 0.72 mol L^{-1} K_2CO_3 solutions, and pure water

最高で 0.7%であり、水素の爆発限界である 4%より大幅に小さかったため、安全性の観点では問題はないと言える。

3.3 加圧運転特性

Fig.7 に 0.85MPa , 0.5MPa , 0.1MPa で水電解を実施した時の i -V, i -R 特性を示す。セル電圧や抵抗の違いはほとんど見られず、この圧力範囲では、加圧が i -V 性能に与える影響は限定的であることを確認した。

カソードガスの露点温度については、 0.85MPa の場合と 0.5MPa の場合で露点温度の違いがほとんど見られな

かったが、大気圧の結果と比較すると、加圧した場合に露点温度が約 2℃低下することを確認した。

Fig.8 に、0.85MPa、0.5MPa、0.1MPa で水電解を実施した時に得られた酸素ガス中水素濃度と全透過水素流束 (f_H)の結果を示す。この結果から、加圧によって水素のクロスリーク量は増大することが分かった。全透過水素流束は 0.85MPa の場合に最も高くなり、全電流密度域においてほぼ一定であった。また、0.85MPa での運転の低電流密度域において、水素濃度は爆発限界を超えて 5%弱に到達した。高压運転の安全性を考慮した場合、水素濃度を低減させる手法の開発が望まれる。あるいは例えば本実験装置を 0.85MPa で運転する場合、電流密度を 200 mA cm^{-2} 以上に設定することで、水素濃度を 2.5%程度に抑える (Fig.8 参照) というように、運転条件の制御を行うことも対策として考えられる。

水素ガス流量については、0.85MPa の時に、0.1MPa の時と比べ 1~2 mL/min 低下した。Fig.9 に、水素ガス流量から算出したファラデー効率を示す。ファラデー効率は、加圧した場合に全電流密度域で低下することが分かった。また、加圧の影響は低電流密度域において特に大きく、ファラデー効率の低下は顕著であった。Fig.9 の点線は、理論水素生成量から全透過水素流束を引くことで算出したファラデー効率を示す。これらの結果を比較すると、加圧によるファラデー効率の低減についても、水素のクロスリークだけでは説明できないことが分かる。原因は明らかになっていないが、セルに印加した電流が別のイオンの副反応に消費されている可能性があり、加圧によってその副反応は加速すると考えられる。

4 結言

低コストかつ高性能な AEM 水電解セルの開発に向けて、電極構造の最適化に取り組んだ。実験の結果、カソードに CCM、アノードに CCS を適用し、アノードのみに循環溶液を供給することで安定的かつ高い性能の水電解を行えることが明らかとなった。

アノード循環溶液について、純水を用いた場合は電解が困難である一方で、希薄アルカリ溶液を用いることで十分に電解が行えることを確認した。その希薄アルカリ溶液の種類と濃度については、KOH 溶液に比べ K_2CO_3 溶液においてより良好な結果が得られ、実験を行った範囲では $0.72 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3$ 水溶液が最も高い性能を示した。 K_2CO_3 濃度の上昇とともに水電解性能は向上していくが、濃アルカリ溶液によるセル部材の腐食や流路内での K_2CO_3 沈殿といった問題を防ぐため、 K_2CO_3 濃度は 0.72 mol L^{-1} 程度にすることが適切であると考えられる。

水電解装置の加圧試験を実施した結果、セルの加圧は電解性能には影響を及ぼさないことを確認した。一方、ファラデー効率は加圧によって低下し、特に低電流密度域では大幅な低下が確認された。また、ファラデー効率の低下の要因は、水素のクロスリークだけでは説明できないことが分かった。アノード側の酸素ガス中水素濃度と全透過水素流束については、特に低電流において大幅な増大が確認された。これらの結果から、水電解装置の加圧運転を行うと、水素ガスのクロスリーク量が増大すると考えられる。AEM 水電解装置の高压運転に向けては、安全性確保の観点から、酸素ガスの慎重な取り扱いや運転条件の制御が要求される。

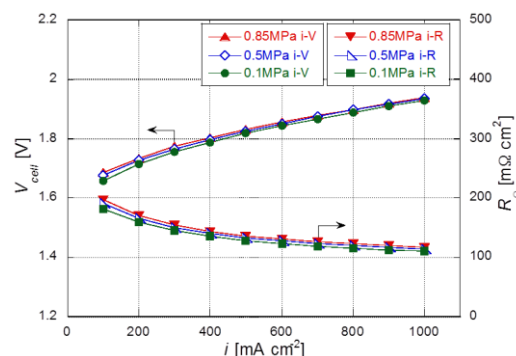


Fig.7 i-V, i-R characteristics for pressurized electrolysis (0.85MPa, 0.5MPa, and 0.1MPa) using Ni foam for anode GDL

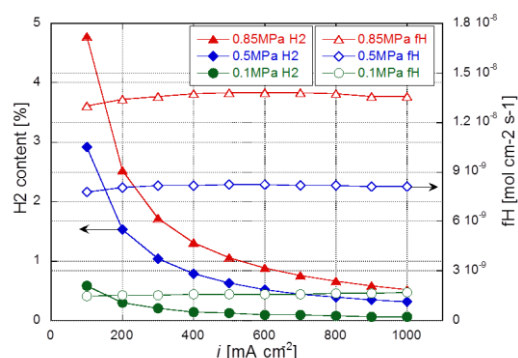


Fig.8 H_2 content and hydrogen permeated flux (f_H) for pressurized electrolysis at 0.85MPa, 0.5MPa, and 0.1MPa using Ni foam for anode GDL

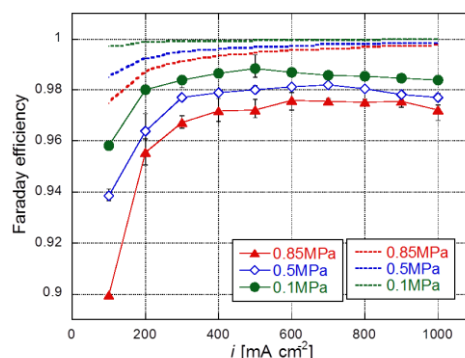


Fig.9 Faraday efficiency for pressurized electrolysis (0.85MPa, 0.5MPa, and 0.1MPa) using Ni foam for anode GDL

文献

- 1) 水素・燃料電池戦略協議会, 「水素・燃料電池戦略ロードマップ〜水素社会の実現に向けた取組の加速〜」, 49-50, (2014).
- 2) C. C. Pavel et.al: "Highly Efficient Platinum Group Metal Free Based Membrane-Electrode Assembly for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis," Angew. Chem. Int. Ed, 53, 1378, (2014).
- 3) Y. Leng et.al: "Solid-State Water Electrolysis with an Alkaline Membrane," J. Am. Chem. Soc, 134, 9054, (2012).
- 4) 中村友香, 「アニオン交換膜 (Anion Exchange Membrane) 水電解装置の基礎特性評価」, 東京工業大学大学院修士論文, (2016).