

SPE水電解法による水素の製造

Hydrogen Preparation by Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis

鳥 養 栄 一*
Eiichi Torikai

1. はじめに

電解法による水素の製造は古くから行われて来た技術であるが、現在、水素エネルギーシステムの中で指向されている高性能水電解法は、いずれもエネルギー効率（ ΔH 基準）で90%以上を目標にしている。

新しい水電解法の一つである固体高分子電解質(Solid Polymer Electrolyte)水電解法は、イオン交換膜燃料電池の分野から発達した方法で、未だ大型プラントの運転実績はないが、テストプラントによる性能は図-1に示すように100A/dm²の電流密度で1.7V以下の槽電圧が得られ、今後の開発に期待されている方式である。

現段階では基礎研究から次第に実用研究に移りつつあるが、SPE電解法は性能が高い一面、モジュールに使われる材料が高価なために経済面での問題が残されている。

諸外国では米国のGE社、スイスのBBC社が進めており、とくにGE社は200kW規模のテストセルで意欲的に試験を重ねている。

わが国では大阪工業技術試験所が、サンシャイン計画の一環として6kWのテストプラントの運転を行っている。

以下に、主として大工試の開発現状を中心にこの電解法を解説する。

2. SPE水電解法の原理と構成材料

2.1 セルの構造と作動原理

図-2に示すようにSPEセルは電解質として作動するイオン交換膜、それに接合した触媒電極、給電体と主電極からなる。

純水を陽極室に送り電圧をかけると陽極で酸素が発生し、 $H^+ \times H_2O$ は膜中のスルホン酸基を介して陰極に

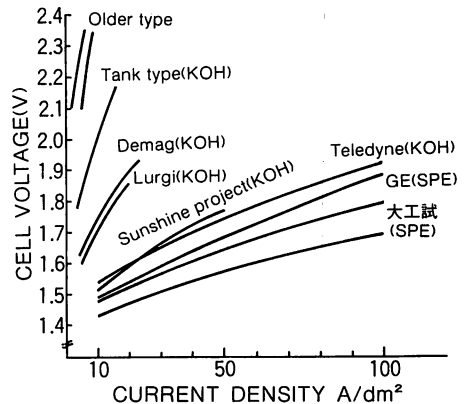


図-1 改良型水電解槽の性能

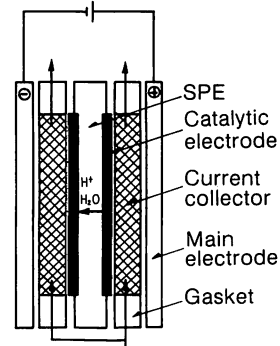


図-2 SPE水電解槽の構成

移動し、陰極上で放電してH₂を生成する。

この構造から分かるように、SPE法は電解質が固定されているので、純水を陽極室に補給するだけでよい。また、電極と電解質膜が密接されているので生成ガスは直ちに電極の背後に抜け、ガス泡によるIR損が小さい。このため高電流密度運転が可能になるのである。

2.2 膜

固体電解質として作動するカチオン交換膜は、パーフロスルホン酸膜（現在はDupont社のNafion膜、将来は国産膜も使用できると思われる）が用いられる。このNafion膜の性質はDupont社の技術資料に詳しく

* 工技院 大阪工業技術試験所 合成無機化学研究室 室長
〒563 池田市緑ヶ丘1丁目

く記述されている。

水電解の場合には、内部抵抗を低く保つために交換基容量が大きく、薄い膜が望ましいが、槽に組込むに当っては、膜の寸法安定性やガスリーク等も考慮する必要がある。このため現在はNafion117(膜厚7 mil)か125(膜厚5 mil)が使用される。

膜は寸法安定化処理としてあらかじめ沸水処理を施し、117膜の場合ならば約30%の含水状態で使用される。

膜のガス透過性は膜厚、温度、含水率、ガス差圧に支配され、実動槽で起るガスリークは電力損失につながる。SPE法では膜と電極が密接しているため、この電力損失を小さくするために接合体の触媒電極層の構造に工夫が必要である。

2.3 触媒電極

金属を変えた接合体を作って測定した電圧収支を図-3に示す。これから、槽電圧は陽極過電圧の依存性が高いことが分る。

白金族金属の活性順位は $\text{Ir} > \text{Rh} > \text{Rh-Pt} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Pd}$ となるが、Ru, Pdは電解中に溶解を伴うので実際には使用できない。このため、大工試の接合体ではPt-Ir またはPt-Rh系のものが使用されている。一方、GE社の接合方法はバインダー法なので初期のころはPt-Irのmixed Oxide 現在ではWE-3と称されているIr-Ru-Taの三元系混合還元酸化物が使用されているようである。

いずれの方法にせよ、接合電極は作動中に経時変化がなく、高電流密度条件で十分な耐久性と高性能を持つことが必要である。

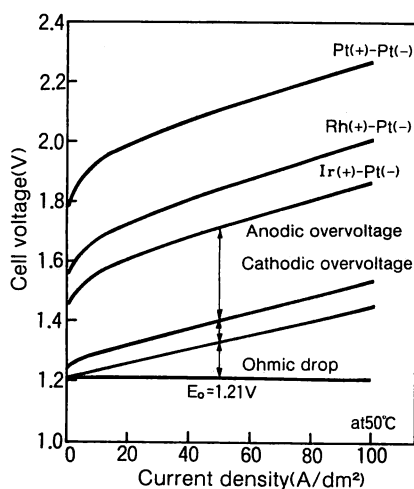


図-3 陽極金属を変えた場合のSPEセルの電流密度—槽電圧変化及び電圧収支

つことが必要である。

2.4 給電材料

主電極と接合体の間において、接合体の保持、気体の分配及び均一な電流の供給を行うための材料である。

開発初期は、タンタル、ニオブ等の有孔板に白金メッキしたものが使用されたが、現在では、陽極側は白金メッキしたエキスパンドチタン、有孔チタン板等、陰極側は炭素系の材料が使用される。

3. 接合体の作成

膜と触媒電極を接合する方法には乾式法と湿式法がある。前者はGE社で行われている方法で、図-4の左側に示すように触媒粉末単独あるいは黒鉛、 TiO_2 、 TaO_2 等の希釈剤と共にPTFEをバインダーにして、あらかじめ電極のフィルムを作成しておき、これを膜の両側にホットプレスで埋め込んで作る。このほか、膜に直接スクリーン印刷する方法、アルミニウムシートにプリントした後、そのまま膜にプレスし、後にアルミニウムを溶去する方法等が発表されている。

後者の湿式法は、大工試で開発している方法で、図-4の右側のような装置で浸透法または吸着・還元・成長法等によって目的金属を接合する。

浸透法は膜を隔てて金属塩溶液と還元剤溶液をそれぞれ循環させると、還元剤溶液が膜中を選択的に浸透して金属塩側に達し、金属塩側に目的金属または合金が析出する反応を利用する。

吸着・還元・成長法では、まず膜に金属イオンをカチオニック吸着させた後、還元して金属の第一層を作り、ついで化学メッキ液をセルに循環して成長させ、目的金属または合金層を得る。

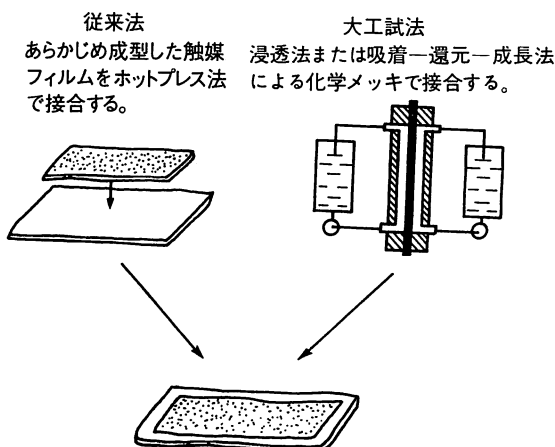


図-4 イオン交換膜と触媒電極の接合方法

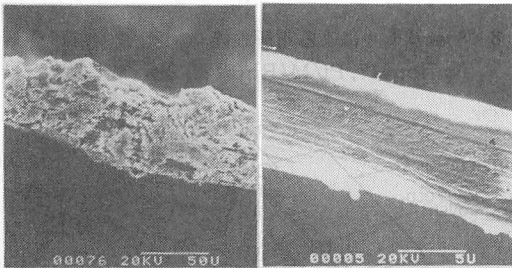
現在は吸着還元成長法が主流になっており、触媒層の活性、安定性を高めるための改良が加えられている。

バインダー法と化学メッキ法には一長一短がある。GE社の方法では金属酸化物の接合が可能であり、また触媒量の節減のために希釈剤が使用できる。実際に陽極側には2.3章で述べた Ir-Ru-Taの三元酸化物、陰極側にはグラファイトに白金をスパッタして使用している。

しかし、バインダー法の電極層は図-5に見られるように層厚が50 μm程度となり接触抵抗が大きく、また接合強度が多少弱い等の欠点がある。

化学メッキ法は金属に限られるため触媒量の節減が困難な欠点はあるが、接触抵抗が低く、また膜との接合強度が大きい、さらに製法が簡単で量産に適している等の利点がある。白金族金属の使用量は図-5に見られるように3~5 μm厚で1~3 mg/cm²である。

GE社は陽極0.8mg/cm²、陰極0.2mg/cm²を目標値としているが、実用セルのライフを保つには困難な値のように思われる。



ホットプレス法による電極層 化学メッキ法による電極層

図-5 乾式法及び湿式法で膜に接合された触媒電極層(断面写真)

4. 接合体の性能

膜に接合された電極層は図-6に略示したように細孔構造をもつものが望ましい。

接合界面で起る主反応はH₂及びO₂の生成であるが、生成したH₂またはO₂の一部は膜中を拡散し、対極において再結合反応で消費されるか、あるいは再結合反応に対して触媒活性が低い金属の接合層の場合には対極室にリークして来る。

ガスの膜中拡散は2.2で述べたように膜の性質、界面におけるガス圧に支配される。100A/dm²以上のように高電流密度で運転する場合には、内部に向けてのガス圧を低くするようなポーラスな接合層が好ましいことになる。

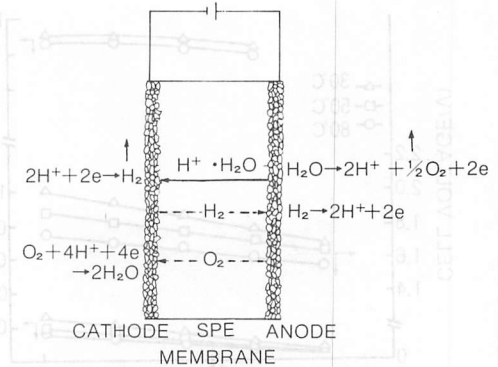


図-6 膜—電極接合体による水電解

膜内拡散で失われるH₂、O₂は水素製造の電流効率を低下させることになる。従って、触媒電極層は、電極としての十分な接合強度、電気伝導性、触媒活性の考慮と同時に最適構造を保つように製造時に調節される。

図-7、8にPt/M/Ir及びPt/M/Rh接合体の電解性能を示した。

100A/dm²、80°Cでは槽電圧は1.70V及び1.80V、IR損はいずれも150mVであり、電流効率は97及び96% (H₂)であった。ガス純度は、H₂中のO₂はPt陰極の場合10—30ppmであるが、O₂中のH₂はIr極で600ppm、Rh極で250ppmと再結合反応に対する触媒活性の相異が見られる。

最近の接合体はかなり改良が進んでおり、100°C、80°Cで槽電圧1.68V、電流効率97%、O₂/H₂は10PPm、H₂/O₂ 100ppmが得られている。

接合体のライフテストは80mm φセルで室温—90°C、100—200A/dm²、0~2 kg/cm²等の条件下に連続運転を行って評価するが、現在大工試のテストでは10,000—20,000時間を経過している。Pt/M/Pt、Pt/M/Rh、Pt/M/Ir接合体では室温—90°C、100A/dm²の下に安定に作動している。

5. SPE水電解システム

5.1 モジュールの構成

モジュールの規模が大きくなると、接合体と給電体の接触を良好に保つことが技術的に難しくなってくる。このため、電極間にクッション性をもつ材料を入れたり、ガス圧を利用する方法が行われる。

GE社の公表しているセル構成法と2.5ft²の接合体を用いたモジュールを図-9、10に示す。

コレクター電極はリブ付きのモールドグラファイトで、この陽極側はチタン箔で被覆してある。

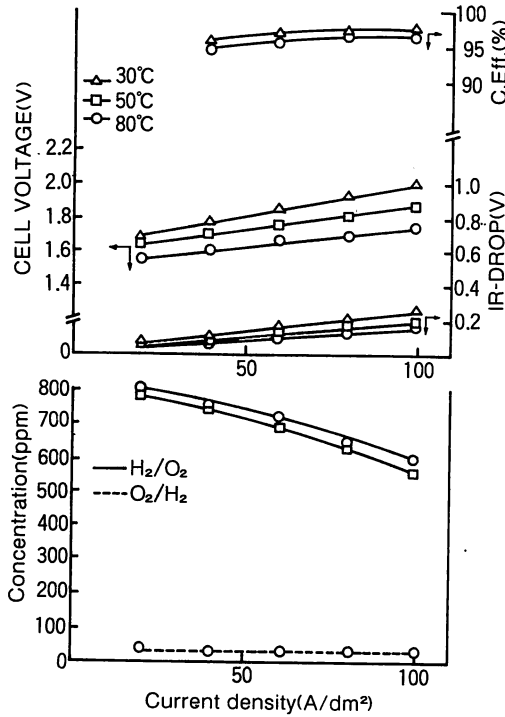


図-7 80mm φセルによる電解性能
Nafion 117, Pt/M/Ir(浸透法)

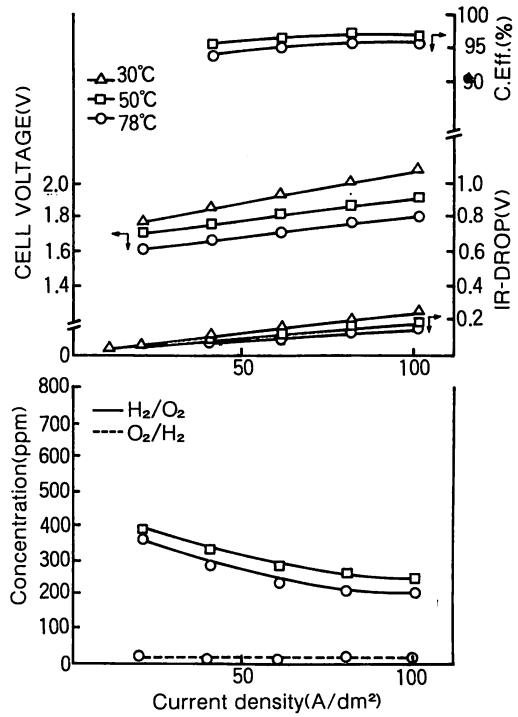


図-8 80mm φセルによる電解性能
Nafion 117, Pt/M/Rh(吸着, 還元, 成長法)

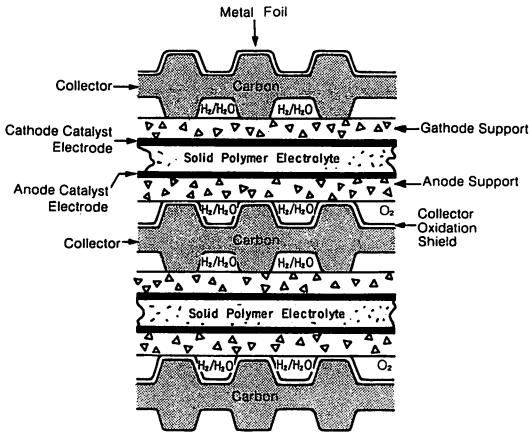


図-9 SPEセルの構成(GE社)

陽極サポートは0.025mmの有孔チタン板に白金メッキをしたもの、陰極サポートは炭素ペーパーが用いられている。

モジュールは、センタープレートが負極になり、50 kWモジュールの場合は12セル、200kWモジュールの場合は60セルで構成される。両端板が正極となり、この内側は約50kg/cm²の空気圧で作動する銅製の薄板が備えられている。

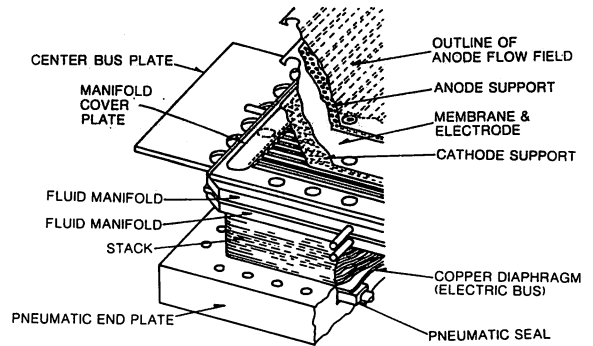


図-10 SPEモジュール(GE社)

大工試のモジュールは、200mm φの円形及び400×400 mmの角型接合体を組み込んだものが試作されている。

図-11 は200mm φ接合体10枚を用いた10セルモジュールを、また、図-12, 13 は400×400mmの接合体(化学メッキ法によるPt/M/Ir)とこれを2セルに組込んだモジュールを示す。

セルの構成は、白金メッキしたリブ付チタン板の複極板と、白金メッキした有孔チタン板が給電体を使用されている。また陰極側の給電材にはポラスカーボンが試験的に使用されている。

5.2 システム

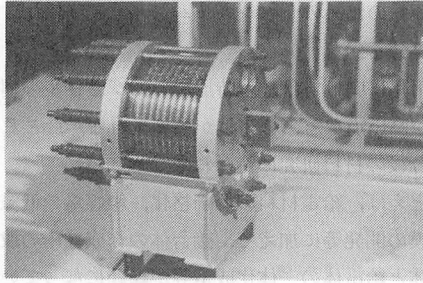


図-11 200mm φ 接合体10枚を組込んだモジュール



図-12 400×400mmの接合体(Pt/M/Ir)

大工試で運転されているテストプラントのシステムを図-14 に、また、その装置の一部を図-15 に示す。この装置では常温-150°C、常圧-9 kg/cm²、<100A/dm²で運転でき、水素発生量は約1.3m³/hのテストができるようになっている。

純水は、市水をイオン交換、膜濾過、紫外線照射を行って10MΩ以上のものとし、チタン製のポンプで熱交

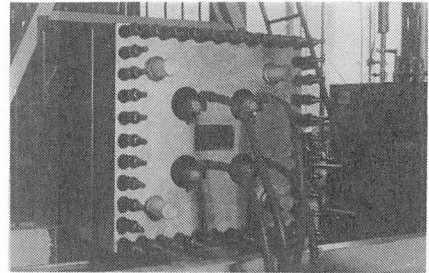


図-13 400×400mm接合体2枚を組込んだモジュール

換器を通して所定温度に加熱したものをモジュールに送り込む。

気液分離器はテフロンコーティングしたSUS304製の円筒容器で、これにレベル計をつけて液面制御を行っている。

運転は温度、圧力、差圧、液面、ガス純度を管理しながら行う。

5.3 SPE水電解槽の性能

セルの形状及びセル数が大きくなると、各部の接触抵抗が増えるので、小型のテストセルの性能に比べて幾分低下する。

200mm φセル及び400×400mmセルの性能を図-16及び図-17 に示す。

100h運転後の200mm φセルでは、100A/dm²、100°Cで1.75V、130°Cで1.70Vが平均槽電圧として得られ、400×400mmセルでは、500h運転後の槽電圧は100A/dm²、97°Cで1.78V、120°Cで1.70Vであった。

GE社の2.5ft²セルの性能は、7 mil膜、100A/dm²、

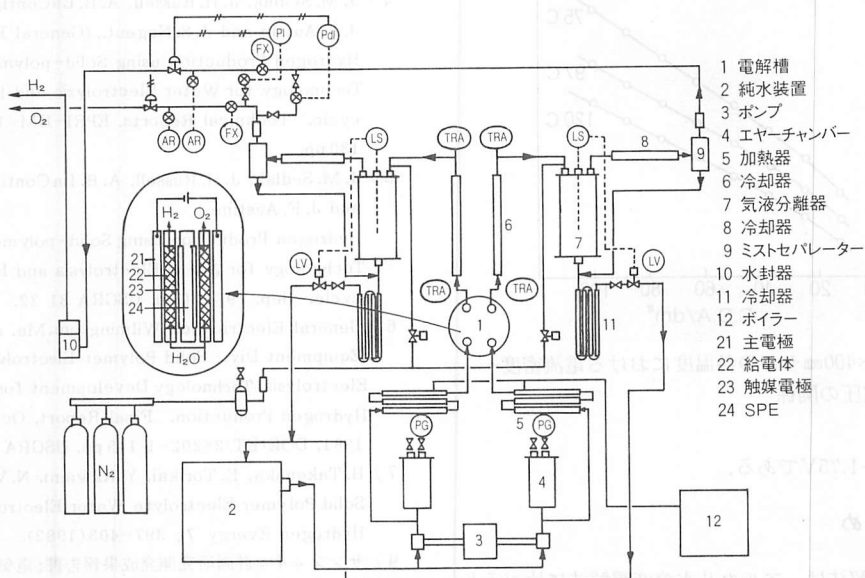


図-14 SPE電解フロースト及びセル構造

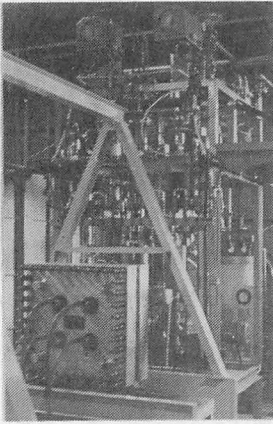


図-15 SPE水電解槽試験装置

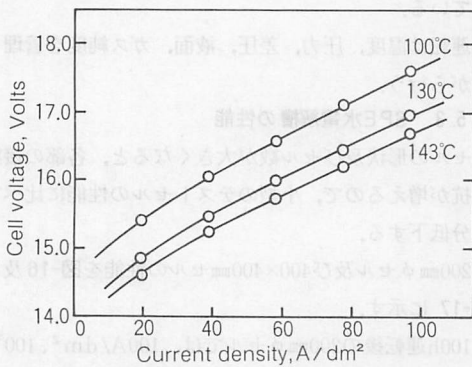


図-16 200mmφテストセルの電流密度—槽電圧
(10セル)

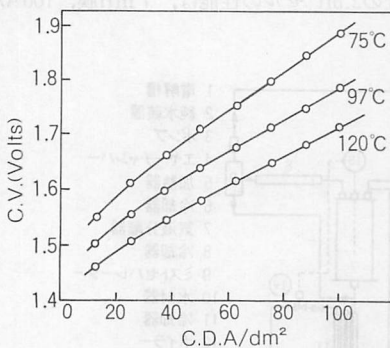


図-17 400×400mmセルの各温度における電流密度—
槽電圧の関係

80°Cで1.83-1.75Vである。

6. まとめ

SPE水電解法は、アルカリ水溶液電解法に比べると90°C, 100A/dm²の条件でも1.7Vの槽電圧が可能であ

り、運転のためのサブシステムも著しく簡略化できることが分る。

実用化に向けては、現時点でのモジュールの製作コストが高い点など、経済性が指摘されるが、これは引き続き今後の材料研究に待たねばならない。

たとえば、給電材料の低価格化、触媒量の低減、安価な膜の開発等に加えて、接合体の作成技術の改良、接合体と給電体の一体化成型等が課題になっている。

実用化の過程は、(1)小型オンサイト水素供給装置(H₂,数十m³/h),(2)中規模水素供給装置(H₂,数百m³/h),(3)発電プラント対応規模水素製造装置(H₂,数千m³/h)の順に進むと思われる。

現在、(1)のものはガスクロ用発生装置として商品化されている。(2)のものは、米国の例にも見られるように、宇宙、海洋開発用あるいは軍用として、保守の容易さ、耐久性等に注目されて試作が始まっている。

このような開発過程で蓄積される技術を基に、大型装置の実用化が進められる一方で、水電解以外の分野においても派生技術の応用が広がられてゆくと思われる。

参考文献

- 1) J. O'M. Bockris, Ed.; Comprehensive Treatise of Electrochemistry, 2, p. 1-104, Plenum Press(1981).
- 2) A. J. Bard, Ed.; Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, 1X, p. 574-597, Marcel Dekker(1982).
- 3) P. W. T. Lu and S. Srinivasan; J. Applied Electrochem, 9, 269(1979)
- 4) J. M. Sedlak, J. H. Russell, A. B. LaConti, D. K. Gupta, J. F. Austin and J. S. Nugent., (General Electric Co.); Hydrogen Production using Solid-polymer-electrolyte Technology for Water Electrolysis and Hybrid Sulfur cycle. Technical Reports. EPRI-EM-1185(1979). 130 pp.
- 5) J. M. Sedlak, J. H. Russell, A. B. LaConti, D. K. Gupta and J. F. Austine.; Hydrogen Production using Solid-polymer-electrolyte Technology for Water Electrolysis and Hybrid Sulfur cycle. Sep. 79, 130pp. USGRA 81 22.
- 6) General Electric Co., Wilmington, Ma. Aircraft Equipment Div.; Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis Technology Development for Large-scale Hydrogen Production. Final Report, Oct. 1977-Nov. 1981, DOE/ET/26202-1 145 pp. USGRA 82 21(1981).
- 7) H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami, N. Wakabayashi; Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis., Int. J. Hydrogen Energy 7. 397-403(1982).
- 9) サンシャイン計画研究開発成果報告書;電気分解法による水素製造技術の研究(昭49-55第1期)(昭56)大阪工業技術試験所