

固体高分子電解質水電解技術の開発

Development of Technology for the Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis

山口 幹 昌*

Mikimasa Yamaguchi

1. はじめに

WE-NETプロジェクト「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術」の中で水素製造技術は海外の水力、風力、太陽光などによる発電電力を用いて水を電気分解し水素を製造する方法が取られる。

このため高効率な大量水素製造技術として期待される固体高分子電解質水電解技術について要素技術開発と大型化の基礎技術の開発を実施した。電解槽の最終目標は、電極面積 $10,000\text{cm}^2$ /セル以上、電流密度 $1\sim 3\text{A}/\text{cm}^2$ 、エネルギー効率90%以上と設定されている。

この目標を達成するには、水電解に必要な電気を高電流密度に高効率に供給でき、大量の発生ガスを速やかに排出できる高電流密度、高効率な電解槽の製作技術を確立する必要がある。このため、電極面積 50cm^2 の規模で、膜電極接合体の構成・製作技術の開発、電解槽構成技術の開発などの要素技術開発を実施した。

また、セル部品の中で優れた特性を示したものを組合せた小型セルを試作し評価を行った。

大型化の基礎技術を確立するために、要素技術に基づいて大型セル部品を製作し、これらを組合せて電極面積が $2,500\text{cm}^2$ のセルをフィルタープレス型に5個重ねた大型積層電解槽を試作し評価を行った。

本稿では、以上の技術開発の成果と試作した電解槽の構造と電解特性について述べる。

2. 固体高分子電解質水電解の原理と特長

図1に示すように、電解質と隔膜を兼ねた電解質膜と、その両側の表面に取り付けた白金族系貴金属触媒より製作した陽陰両電極と、多孔性給電体と、直流電源に配線接続された溝付のフレームとにより構成され

た電解槽に純水を供給し直流電流を印加することにより水を電解する原理である。

薄いフィルム状の電解質膜を用いることができるので電解質の電気抵抗が小さくできる、発生ガスが粘性の低い純水中に排出されるので滞留による通電不良の問題が生じないなどの特長が得られる。

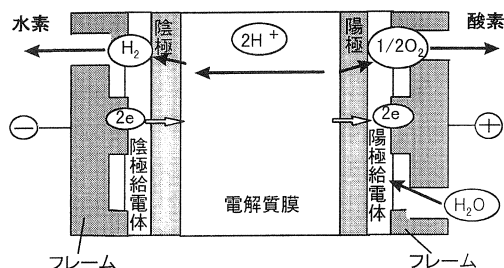


図1 固体高分子電解質水電解の原理図

3. 高電流密度、高効率な電解槽の開発方法

セル電圧の過剰な電圧成分を減少することにより電圧効率を高め、水素発生量と有効電流量をより多くすることにより電流効率を高めることができる。このため、膜電極接合体の構成、製作技術と電解槽の構成技術などの要素技術について開発を実施した。以下に高電流密度下で高効率とする方法について説明する。

(1) 高エネルギー効率化の方法

①式に示すように、エネルギー効率は、電圧効率と電流効率の積として求められる。したがって、高電流密度下で電解を行う際の電圧効率と電流効率を高めることによりエネルギー効率を高くできる。

②式に示すように電圧効率はセル電圧を低くすることにより高くできる。また、③④式に示すように電流効率は、有効に使用される電流量をより多くし、より多くの水素を発生することにより高くできる。

エネルギー効率 = 電圧効率 × 電流効率 ①

* (株)富士電機総合研究所 環境技術研究所燃料電池Gr主任研究員

〒240-0194 神奈川県横須賀市長坂2-2-1

$$\text{電圧効率} = \frac{\text{理論稼働電圧}(=1.48\text{V: 高位熱量基準})}{\text{セル電圧}} \quad \text{②}$$

$$\text{電流効率} = \frac{\text{有効電気量}}{\text{理論電気量}} = \frac{\text{有効電気量}}{\text{電流密度} \times \text{電極面積}} \quad \text{③}$$

$$= \frac{0^\circ\text{C. latmに換算した水素発生量}}{0^\circ\text{C. latmの水素の理論発生量}} \quad \text{④}$$

(2) 高電圧効率化の方法

図2にセル電圧を構成する成分電圧の種類を示すが、セル電圧は、①理論稼働電圧②給電体とフレームなどセル部品の損失電圧③電解質膜の損失電圧④電解質と電極間の損失電圧⑤電極の酸素・水素発生過電圧などを成分とする。これらの電圧は電流密度が高いほど大きい値を示す。したがって、これらの過剰な電圧成分を減少し、セル電圧の切り下げにより電圧効率を高めることができる。

(3) 高電流効率化の方法

電流効率が低い理由として、次の3点があり、これ

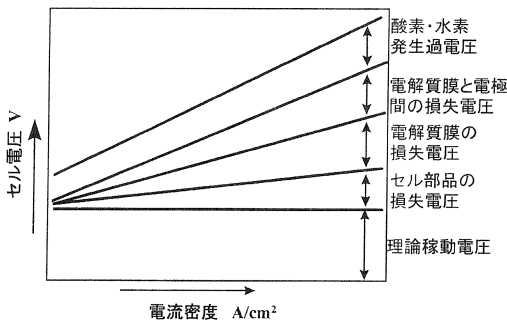


図2 セル電圧の成分構成

らの要因をなくすことにより電流効率を高くできる。

①給電体の圧接により膜電極接合体が損傷し、発生したピンホールよりガスが反対側の発生ガス中に混入する。

②陽陰給電体、あるいは陽陰電極が局部的に接触して短絡電流が発生し電解に使用されない非有効な電流の消費がある。

③電解質膜が薄い場合、電極からのガスの抜けが悪い場合、あるいは給電体のガス透過量が不十分な場合に、発生ガスが電解質膜内部に拡散(逆拡散)し、所定量のガスが得られない。

4. 膜電極接合体の構成・製作技術の開発

4.1 膜電極接合体の製作技術の開発

電解質膜と電極間の損失電圧を小さくするには、両者を接合して一体化することにより接触面の電気抵抗を小さくする必要がある。このため粉末状触媒より電極を製作し、この電極と電解質膜とをホットプレスにより接合する膜電極接合体の製作技術を開発した。

図3は電極の製作方法を示すが、粉末状触媒とバインダーのフッ素樹脂粉末とを純水中に加えて超音波により均一に分散し、この分散液をPTFEシートの表面に広げて蒸発乾燥して触媒層を形成し、次にスプレーにより電解質液を吹付けて層内に浸み込ませ自然乾燥する三つの工程により強度が高くガス抜けが良好な電極が製作できた。

図4に電解質膜と電極を重ねて置き、加熱加圧することにより、両者を強固に接合できるホットプレスに

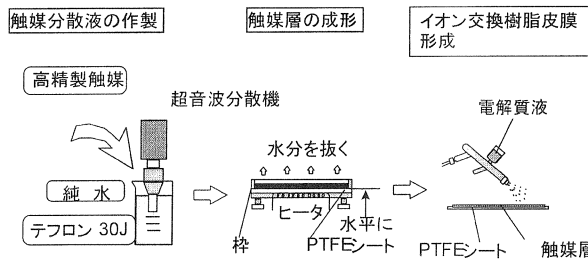


図3 電極の製作方法

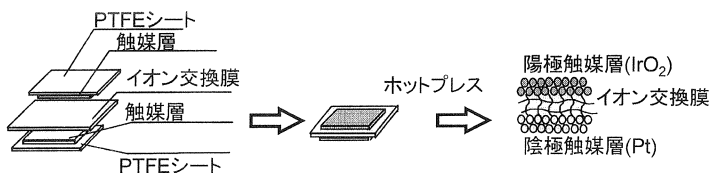


図4 ホットプレスによる電解質膜と電極の接合方法

よる方法を示す。この技術の開発により、水電解での耐久性が高く損失電圧の小さい膜電極接合体が製作できるようになった。

4.2 高性能触媒の研究

電極の酸素・水素過電圧を小さくしてセル電圧を低くするには、電極の材料となる触媒の種類と製法が重要である。このため成分元素が異なる多種の触媒を製法、条件を変えて試作し、これらを電極とする15種の膜電極接合体の電解特性を評価した。この中で電解特性が優れていた触媒については、連続電解実験を行いセル電圧が上昇するまでの時間を調べた。この結果から次に示すように水電解に適した高性能あるいは低コストな触媒が明らかとなった。

①セル電圧が低く高い耐久性が得られたのは、陽極触媒としては二酸化イリジウム(高精製品)、陰極触媒としては白金黒であった。これらを電極とした膜厚 $50\mu\text{m}$ の膜電極接合体は、 80°C 、 $1\text{A}/\text{cm}^2$ の条件下、セル電圧 1.518V の特性が示した。このセルは25,000時間以上の運転が続けられている。

②陽極触媒については次に示す順序でセル電圧が低かった。

RuO_2 (高比表面積品) $>$ IrO_2 (高精製品) $>$ RuO_2 (低比表面積品) $>$ $\text{Ir-Ru} \geq \text{IrO}_2 \geq \text{Ir-Pt} \geq \text{Ir黒} >$ Ir_2O_3 $>$ RuO_2 (高比表面積品) は最もセル電圧が低く 80°C 、 $1\text{A}/\text{cm}^2$ では、 1.469V であった。ただし寿命は100時間で短かった。

③陰極触媒については次に示す順序でセル電圧が低かった。

$\text{Pt黒} >$ $\text{Pt-C} >$ $\text{Rh黒} \geq \text{Pd黒}$

④カーボン担体白金触媒は $2 \sim 3\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度において電解電圧が白金黒よりやや高い点をのぞいて白金黒とほぼ同等の性能といえる。カーボン担体触媒では白金の使用量の低減が期待できる。

⑤ルテニウム黒は電解電圧が高かったが低コストであることが注目された。

4.3 電解質膜の特性の研究

セル電圧の低下には、薄くプロトン導電性が高い電解質膜の適用が重要である。このため水電解における耐久性が高く、実用的に使用できるパーフルオロカーボンスルホン酸膜であって、イオン交換当量(EW; Equivalent Weight)と厚さが異なる6種類の電解質膜に、二酸化イリジウムの陽極と白金黒の陰極を接合した膜電極接合体を試作した。図5は 80°C 、常圧の条件下で電流密度 $1 \sim 4\text{A}/\text{cm}^2$ におけるセル電圧の

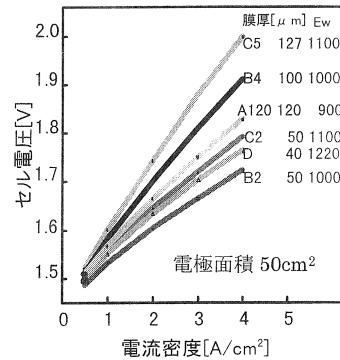


図5 電解質膜の特性の比較

測定結果を示す。膜が薄くEWが小さい電解質膜であるほどセル電圧は低かったが、最も優れた特性を示したのはB2(厚さ $50\mu\text{m}$ 、EW1000)の電解質膜であった。なお、この膜は 50cm^2 から $2,500\text{cm}^2$ の電極面積の膜電極接合体への適用ができています。

5. 電解槽構成技術の開発

5.1 高性能給電体の研究

目開きが約 $200 \sim 300\mu\text{m}$ のエキスパンドメタルを表面板とし、下の2枚は順に目開きが大きい3枚のエキスパンドメタルを重ね合わせた積層板を試作し、これを陽極側と陰極側の給電体として用いた。この場合、膜電極接合体との接触面の加圧力が不均一であり、局部への加圧力と電流の集中により電解質膜にピンホールができる問題が生じた。一方、膜電極接合体に均一な圧力が加えられる給電体材料として、同じ太さの繊維を積層した構造のチタン繊維焼結板とステンレス繊維焼結板があった。

ところが、それらの焼結板の表面には酸化皮膜が形成されていて、膜電極接合体との接触面に大きな損失電圧が発生した。これを低減することを目的にコーティングの種類が異なる給電体を試作し損失電圧を測定した。

表1に結果を示すが、チタン繊維焼結体は白金メッキ、ステンレス繊維焼結体は金メッキを施すことにより損失電圧を小さくできた。一方、白金やイリジウムを焼付ける方法のコーティングは、損失電圧が反って高くなるが多かった。

この2種の給電体は、後述の耐久性試験において、長期の寿命が確認されていて適用性は高い。ただし、チタン繊維焼結板は図6に示すように表面に鋭利な角部が多く、しかも繊維と繊維の間隔が大きいので圧接

表1 給電体の損失電圧の測定結果

単位: mV

	コーティングの種類	基 材	圧着力10kg/cm ²		圧着力20kg/cm ²	
			電流密度 [A/cm ²]		電流密度 [A/cm ²]	
			1	3	1	3
1	未処理	チタン繊維焼結板	5.7	17.2	3.6	10.8
2	白金メッキ	チタン繊維焼結板	1.9	5.7	1.4	4.4
3	白金メッキ-Ir焼付	チタン繊維焼結板	1.4	4.3	1.3	4.0
4	白金メッキPt-Ir-Ta ₂ O ₅ 焼付	チタン繊維焼結板	2.4	7.4	2.2	6.7
5	Pt-Ir焼付	チタン繊維焼結板	8.7	26.8	7.2	22.0
6	Ir-Pt焼付	チタン繊維焼結板	22.4	68.7	12.7	39.5
7	未処理	ステンレス繊維焼結板	5.0	15.6	5.0	15.3
8	Pt焼付	ステンレス繊維焼結板	7.3	22.5	4.6	14.4
9	金メッキ	ステンレス繊維焼結板	2.0	6.2	1.8	5.5

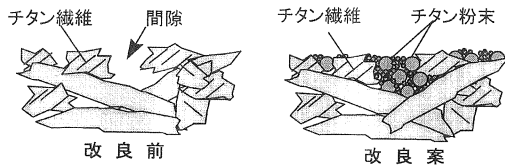


図6 チタン繊維焼結板の表面の断面構造

により膜電極接合体にチタン繊維が食い込みピンホールを作る。この損傷は、電流効率が低下する原因となっているので、繊維と繊維の間にチタンの粉末を充填するなど表面を平滑にする改良が必要である。

5.2 フレームの構造の研究

フレームは、電気と水を効率良く給電体に供給し、電極より給電体に入った発生ガスを速やかに外へ排出する役割を果たす。表面を研磨し、給水及びガス排出用溝を取付けたチタン板は、給電体との密着性、導電性、耐食性が優れているので、フレームとして適する材料である。

このチタン板製フレームの表面の溝の部分は、給電体と直接の接触がないので、給電体への圧力と電流の伝達が不十分となる。一方、フレームの溝が少ないと電極面の水が不足したり、ガスが滞留しセル電圧が上昇する問題が生じる。このため溝の本数の異なるフレームを組込んだ電解用の面積が50cm²のセルを製作し、電解実験を行なった。電流密度を1A/cm²~3A/cm²とした場合、幅1.5mm、深さ1.5mmの溝が3本

以上だと、発生ガスの滞留などによるセル電圧の上昇が起きない結果が得られた。このため表面に、これより少し多い4~6本の溝を付けたフレームを用いている。

6. 開発セルの基本構造

要素技術開発において製作された特性が優れた構成部品を組合せた電解槽(電極面積50cm²)は、優れた電解特性を示した。図7に基本構造を示すが、厚さ50μm、EW1000のパーフルオロカーボンスルホン酸膜に二酸化イリジウムの陽極と白金黒の陰極を接合した膜電極接合体の両表面に、白金メッキしたチタン繊維焼結板製陽極給電体(厚さ1mm)と金メッキしたステンレス繊維焼結板製陰極給電体とを圧接し、更に外側から陽陰一對のチタン製フレームにより挟んだ構造とした。

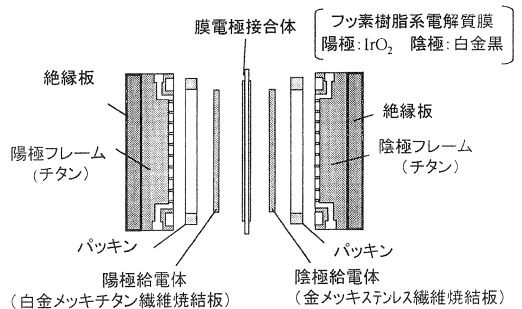


図7 開発セルの構造

表2 開発セルの電解特性

電極面積: 50cm², 膜厚: 50μm 温度: 80℃, 圧力: 常圧

	電流密度			
	1A/cm ²	2A/cm ²	3A/cm ²	4A/cm ²
エネルギー効率%	96.7	93.1	89.9	87.1
電流効率%	99.0	99.0	99.0	99.0
セル電圧V	1.515	1.574	1.630	1.683

表3 大型積層電解槽の電解特性
電極面積：2500cm²×5，膜厚：50μm 温度：80℃，圧力：常圧

	電流密度			
	1A/cm ²	2A/cm ²	3A/cm ²	4A/cm ²
エネルギー効率%	94.4	89.1	84.9	82.1
電流効率%	99.6	99.6	99.8	99.4
セル電圧V	1.563	1.661	1.739	1.793

表2に80℃，常圧下の電解特性を示すが，目標値を上回る高電流密度，高効率な特性が得られた。例えば，電流密度1A/cm²と3A/cm²の場合，エネルギー効率は，それぞれ96.7%と89.9%であった。

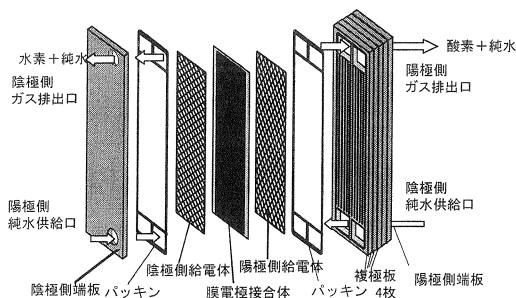


図8 大型積層電解槽の基本構造

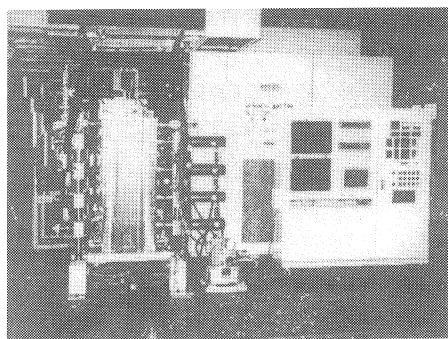


写真1 大型積層電解槽および試験設備

7. 大型化の基礎技術の開発（大型積層電解槽の試作，評価）

図8に基本構造，写真1に外観を示すが，開発した要素技術に基づいて電極面積が2500cm²（幅250mm，長さ1,000mm）のセルをフィルタープレス型に5個重ね合わせた大型積層電解槽を試作した。

運転は80℃，常圧の条件下で行なったが，表3に示すように目標値を上回る高電流密度，高効率な電解特性が得られた。例えば，電流密度1A/cm²の場合，エネルギー効率は94.4%であった。ただし，電極の触媒量，給電体の厚さなどについて，セル面内の均一度の向上が今後の課題として取り上げられた。

8. 耐久性の研究

セル部品の耐久性を明らかにするため，電極面積が50cm²のセルを用いた連続電解実験を実施している。図9に電解質膜の厚さが100μmのセルの場合の80℃，常圧の条件下で電流密度1A/cm²における電解特性を示す。電流効率が徐々に低下し，セル電圧が徐々に上昇したので，開始時に91.1%であったエネルギー効率は，低下し続け25,830時間では84.0%になった。これらの変化の原因として膜電極接合体の給電体による損傷と，電解質膜の汚染が推定される。エネルギー効率は低下する結果になったが，電解は続けられているので，電極，電解質膜，給電体などの寿命は未だ残っていると考えられる。

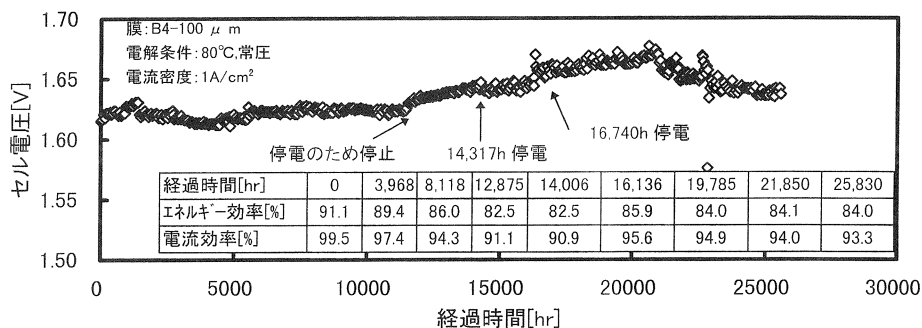


図9 連続電解実験結果

9. おわりに

固体高分子電解質水電解技術について高電流密度化、高効率化を目的として実施した要素技術開発により、特性の優れた構成部品の製作ができ、これを組合せた電解槽において、高電流密度下で高効率の電解が行なえるようになった。また、要素技術に基づいて試作した大型セルの部品を組合せて製作した大型積層電解槽においても、目標値を上回る電解特性が得られた。

今後は、膜電極接合体の損傷が起きないように、給電体を改良するとともに、大型積層技術、コスト低減技術等の大型実用化に必要な技術の開発を進めていきたい。

なお、本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）からの委託により（財）エンジニアリング振興協会が実施している「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET）」に関する研究開発に関連して行ったものである。

参考文献

1) M. Yamaguchi, K. Okisawa, T. Nakanori, ; Develop-

ment of high performance solid polymer electrolyte water electrolyzer in WE-NET, Proceedings of 32nd IECEC, (1997), 1958-1965.

- 2) T. Nakanori, K. Okisawa, M. Yamaguchi ; Development of high performance solid polymer electrolyte water electrolyzer by hot-press method, Proceeding of the 4th Japan-Korea Joint Symposium '97 on Hydrogen Energy, (1997), 126-132.
- 3) NEDO, Annual Summery Report on Result Project of International Clean Energy Network Using Hydrogen Conversion, (1997), 40-42.
- 4) M. Yamaguchi, T. Shinohara, H. Taniguchi, T. Nakanori, K. Okisawa ; Development of 2500cm² solid polymer electrolyte water electrolyzer in WE-NET, Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference, (1998), 747-755.
- 5) T. Nakanori, M. Yamaguchi, K. Okisawa ; Development of solid polymer electrolyte water electrolyzer with 2500 cm²-5cell, Proceedings of 33rd IECEC, (1998), No.IEC EC-98-113.
- 6) 山口幹昌 ; 固体高分子電解質水電解技術の開発（ホットプレス法）, WE-NET水素エネルギーシンポジウム講演予稿集, (1999), 99-108.

共催行事ごあんない

「第3回核融合エネルギー連合講演会 —21世紀が求めるエネルギー—」一般講演等募集

1. 主催 日本原子力学会, プラズマ・核融合学会
2. 共催 電気学会, 日本機械学会 他
3. 開催日 2000年6月12日(月)~13日(火)
4. 会場 中部大学
(〒487-8501 愛知県春日井市松本町1200,
TEL0568-51-1111, FAX0568-51-1141)
5. 一般講演募集分野
核融合工学, 材料, 炉システム・設計, 加熱・電
流駆動, その他
6. 一般講演申込期限 2000年2月10日(木)(必着)
7. 予稿原稿提出期限 2000年3月31日(金)(必着)

8. 一般講演申込方法

Webサイト <http://www.nifs.ac.jp/jspf/> にあるフォームを利用してお申込み下さい。

9. 参加費（予稿集代および懇談会費を含む）

主催学会・共催学協会費9,000円, 学生会員4,000円, 非会員10,500円 等

10. 問合せ先・申込先

東工大原子炉工学研究所 飯尾俊二 気付
第3回核融合連合講演会プログラム委員会宛
〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1
TEL 03-5734-3377, FAX 03-5734-2959
E-mail : fusion-energy3@nr.titech.ac.jp