

PEM水電解用省貴金属電極の大型化技術

Technologies for Realization of Large MEA with Reduced Amounts of Precious Metals for PEM Water Electrolysis Systems

吉永 典裕 YOSHINAGA Norihiro 菅野 義経 SUGANO Yoshitsune 霜鳥 宗一郎 SHIMOTORI Soichiro

出力が変動し、かつ設置場所が偏在する再生可能エネルギー発電の電力を、水電解で水素(H₂)に変換し、輸送・貯蔵して利用するPower to Gas (P2G)が注目されている。H₂への変換技術であるPEM (Polymer Electrolyte Membrane) 水電解は、変動する電力への追従性に優れているが、高効率及び長期耐久性を確保するために、高コストの貴金属触媒を大量に用いなければならない。

東芝グループは、スパッタリング法を使った独自のナノ構造制御技術及びH₂リーク抑制技術を開発し、効率と耐久性を維持したまま、貴金属触媒の使用量を一般的なPEM水電解装置に比べて1/10に低減した。また、電解質膜に発生するしわを抑制した大型の膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)の製造技術も確立した。

As the power generated by renewable energy systems tends to vary according to the weather conditions and the installation sites of such systems tend to be unevenly distributed, power-to-gas (P2G), a system in which surplus electric power is converted into hydrogen gas through water electrolysis to serve as a gaseous energy carrier for the storage and transport of energy, has been attracting attention in recent years. Polymer electrolyte membrane (PEM) water electrolysis systems are capable of rapidly responding to the output power fluctuations of renewable energy systems. However, a disadvantage of these systems is that they require large amounts of costly precious-metal catalysts in order to achieve high efficiency and long-term durability.

To reduce the amount of precious-metal catalysts required, the Toshiba Group has developed the following two technologies: a proprietary nanostructure control technology using a sputtering method, and a hydrogen leakage suppression technology for membrane electrode assemblies (MEAs). From the results of experiments on a PEM water electrolysis system using these technologies, we have confirmed that it achieves a 90% reduction in required precious-metal catalysts compared with conventional systems while maintaining efficiency and durability. We have also succeeded in increasing the size of the MEA by suppressing the formation of wrinkles in the electrolyte membranes, making it possible to manufacture large-scale PEM water electrolysis systems.

1. まえがき

2050年にカーボンニュートラルを実現するためには、エネルギー・産業分野での大胆な構造転換が求められる。特に、再生可能エネルギー(以下、再エネと略記)による発電の普及が不可欠である。国内・海外ともに再エネ発電施設は地域偏在しており、安定かつ安価に供給するためには、電力輸送手段が必要である。発電した電力は、送電してそのまま電力として利用すれば最も効率的であるが、送電網の整備にはコストや整備期間が掛かるだけでなく、海外を経由する場合はエネルギーセキュリティ面にも課題がある。一方で、充電した蓄電池を輸送することは、エネルギー密度の観点から効率的とは言えない。そこで、再エネによる電力を水電解でH₂に変換し、船やパイプラインなどで輸送するP2Gが注目されている。更に、H₂をアンモニアやメタンなどのエネルギーキャリアーに変換することも可能である。

P2Gにおいて、水電解は、水(H₂O)と電力から二酸化炭素を排出しないでH₂を製造するキー技術であり、世界中で大型化及び低コスト化に向けた研究が進められている。従来は、大規模水素製造はアルカリ水電解、小規模はPEM水電解と捉えられてきたが、近年10 MW級の大型PEM水電解が計画され⁽¹⁾、変動する再生可能エネルギーへの追従性も良いことから、PEM水電解の活用範囲が見直されている。一方で、PEM水電解は、高効率及び高耐久性を確保するために、触媒及びコーティング材として大量の貴金属を使うことに問題がある。特にアノード触媒として使う貴金属のイリジウム(Ir)は、年間7~10 tの世界生産量であり白金(Pt)の200 tと比べても圧倒的に少ない。更には地金価格も約21,000円/g(2022年5月現在)とPtの約4,500円/g(2022年5月現在)よりも高いことから、Ir使用量の大幅な低減が求められている。国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)は、2030年にPEM水電解の貴金属使用量を現状の1/10以下に低

減する目標を掲げている。

東芝グループは、2015年からIrの使用量を減らすPEM水電解用電極の研究開発を行い、一般的なPEM水電解装置に使われている1～2 mg/cm²に比べて1/10程度の約0.1 mg/cm²でも、同等の性能が得られることを報告した⁽²⁾。しかし、この手法では、アノードへのH₂リーク量が増えることが問題であった。ここでは、H₂リークを抑制する技術について述べる。また、この技術を適用したMEAの、大型化技術についても述べる。

2. PEM水電解セルの動作原理とスパッタリング触媒の特長

2.1 PEM水電解セルの構造

H₂Oの電気分解によるH₂製造に用いるPEM水電解MEAの基本構造を、図1に示す。

MEAは、アノード電極である多孔質チタン基材、アノードの触媒である酸化Ir (IrO₂) + Pt層、電解質膜、カソードの触媒であるPt層、及びカソード電極であるカーボンペーパーから構成される。一般に、両触媒層は、粉末触媒とプロトン(H⁺)導電性のバインダーから成り、電解質膜に塗布することで形成される。MEAの両端には、反応に必要なH₂O、及び発生するH₂若しくは酸素(O₂)の流路が設置される。

外部の電力をアノード-カソード間に印加すると、カソードのPt触媒上でH₂が発生し、アノードのIrO₂粉末上でO₂が発生する。また、アノードのPt触媒上では、電解質膜を

介してカソードからリークしたH₂がO₂と結合してH₂Oが生成する。粉末触媒は触媒量を減らすと塗布均一性が低下し、電流集中によりアノードの反応効率が急激に低下する。そのため通常、アノードには1～2 mg/cm²のIrO₂粉末触媒^{(3), (4)}と、0.2～0.5 mg/cm²のPt粉末触媒が用いられる。

2.2 スパッタリング触媒の特長

東芝グループは、スパッタリング法を用いて、IrO₂ナノシートと空隙層が交互に配置された独自の積層触媒構造を開発している(図2)。スパッタリング法は、真空下で金属ターゲットにイオンを衝突させ、はじき出された金属粒子を基材に堆積させる手法である。この手法は、ナノメートルオーダーでの膜厚制御が可能で、更に組成・酸化状態制御も容易であるため、触媒層の設計自由度が高いメリッ

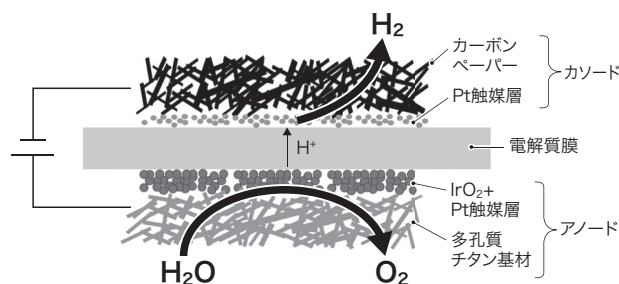


図1. PEM水電解MEAの基本構成

アノードに供給されたH₂Oは、IrO₂触媒上で酸化反応によりO₂、H⁺、電子(e⁻)に分離され、H⁺は電解質膜を、e⁻は外部回路を通過してカソードへ移動し、Pt触媒上でH₂に変換される。

Basic structure of MEA for PEM electrolyzer

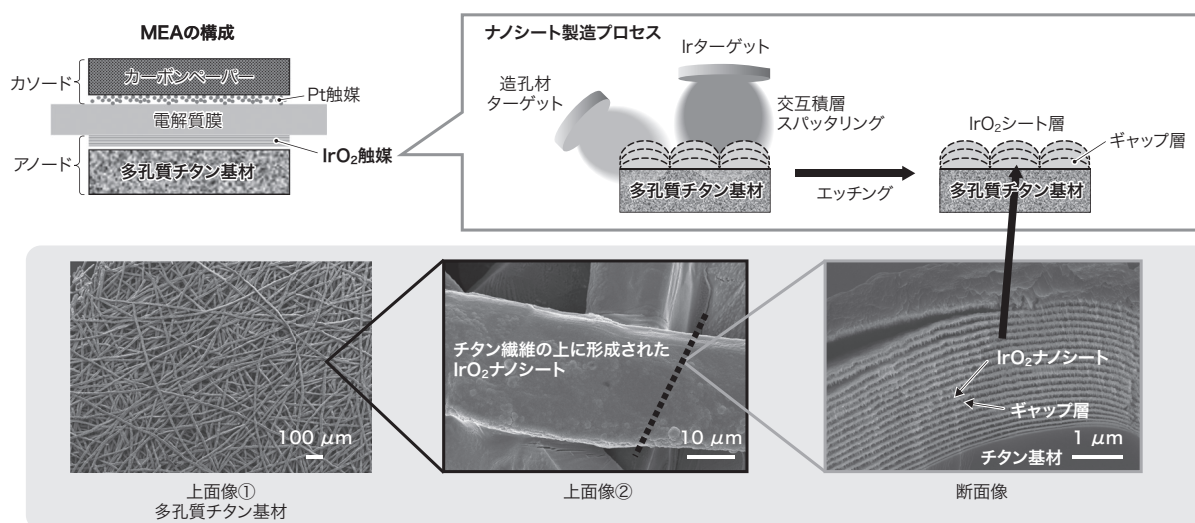


図2. スパッタリングによる電極形成

チタン繊維から成るチタン多孔体上に、ナノシートIrO₂と造孔材シートを、スパッタリングで交互に積層し、その後エッチングして触媒層を形成する。

Electrode forming method employing sputtering

トがある。これらの特徴を生かし、従来の約1/10である0.1 mg/cm²のIr量でも、同等の電圧効率が得られることを確認した⁽¹⁾。

3. H₂リーク抑制技術

3.1 H₂リークの概要

スパッタリング法は基材へのダメージがあるため、比較的にもろい電解質膜上へ成膜することは難しく、東芝グループではアノードの多孔質チタン基材上に成膜する形体をとっている。しかし、H₂リーク抑制用のPtもスパッタリングで成膜すると、電解質膜の上にPtが存在しない部分ができるため、カソード側からアノード側にH₂がリークしてチタン多孔体の空孔部分を通過することが分かった(図3)。O₂がほとんどを占めるガスに含まれるH₂の濃度(以下、O₂ガス中のH₂濃度と略記)が高いと、安全性の懸念がある。

3.2 H₂リーク抑制技術

H₂リークを抑制するため、電解質膜にPtを含浸し、スパッタリングで作成したアノードとの組み合わせを検討した。Pt含浸膜の外観写真とH₂リークの抑制の様子を図4に示す。

アノード側の電解質膜にPtを含浸することで、カソードからリークしたH₂とアノードで発生したO₂が、Pt上で燃焼してH₂Oになり、多孔質チタン基材の空隙の影響を受けずにH₂リークを抑制できることを確認した。Pt含浸量とO₂ガス中のH₂濃度の関係を図5に示す。0.1 mg/cm²の極少量のPt量で、十分なH₂リーク抑制効果があることが分かった。

また、耐久性と安全性についても評価した。Ir量0.15 mg/cm²のアノードと0.1 mg/cm²のPt含浸膜の組み合わせで、

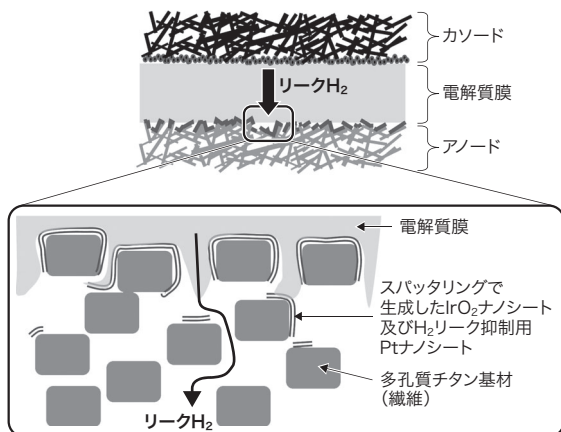


図3. H₂リークのメカニズム

カソードで発生したH₂が、膜を通過してアノードに到達する。このときチタン多孔体の空隙部分をH₂が通り、そのまま外に出ていくため、O₂ガスにH₂が混入する問題がある。

Mechanism of hydrogen leakage

2 A/cm²、80℃で連続運転したところ、2,000 hの運転でO₂ガス中のH₂濃度及びセル電圧の上昇は認められず、高い耐久性を示した(図6)。O₂ガス中のH₂濃度が4%を超

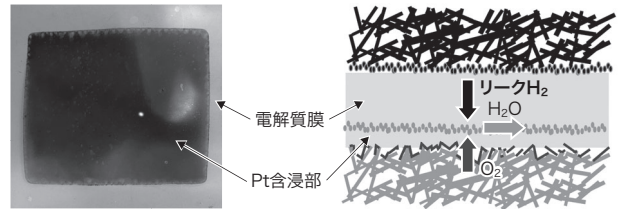


図4. Pt含浸膜によるH₂リークの抑制

Pt含浸部によって、膜を透過するH₂とアノードで生成したO₂に燃焼反応が起こり、H₂Oが生成する。

Platinum (Pt)-impregnated membrane for suppression of hydrogen leakage in MEA

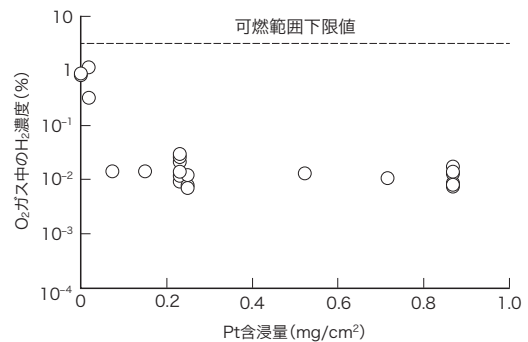


図5. 電解質膜へのPt含浸量とO₂ガス中のH₂濃度

O₂ガス中のH₂濃度が高いほど、H₂リークが多いことを示している。Pt含浸量0.1 mg/cm²で、O₂ガス中へのH₂リークを十分に抑制できる。

Relationship between amount of Pt in electrolyte membrane and hydrogen concentration in oxygen

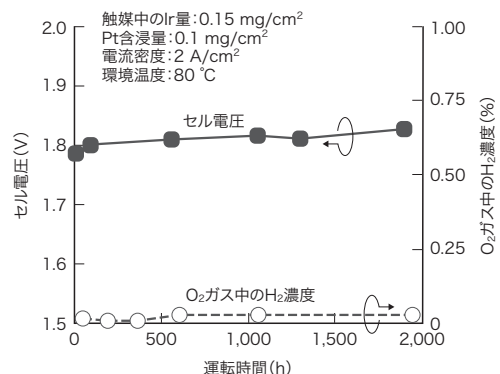


図6. セル電圧とO₂ガス中のH₂濃度の経時変化

電解質膜へのPt含浸量0.1 mg/cm²で、2,000 hの運転後にO₂ガス中のH₂濃度上昇も、セル電圧上昇もなく、優れた耐久性と安全性があることが分かった。

Changes in cell voltage and hydrogen concentration in oxygen over time

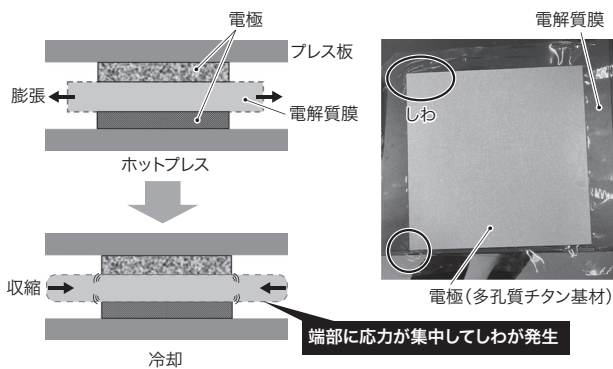


図7. 大型MEAの電解質膜へのしわ発生メカニズム

ホットプレス後の冷却時に電解質膜が収縮し、特に電極端部の電解質膜に応力が集中して、しわが発生することが分かった。

Mechanism of wrinkle formation in electrolyte membrane for large MEA



図8. 大型MEA

プレス条件を制御することで、しわのない大型MEA (2,000 cm²) を製造できる。

Newly developed large MEA

えると可燃範囲の下限値を超えるが、2,000 hまで低く抑えられており、安全性も確認できた。

4. 電極大型化技術

4.1 大型化の課題

PEM水電解では電解質膜と触媒が直接接触した界面でしか電解反応が進行しない。そのため、触媒がチタン基材上にスパッタリングされている場合、図3に示すように、電極を電解質膜にある程度食い込ませることが重要であることが分かっている。しかし、ホットプレスを使って電極と電解質膜を接合した場合、電解質膜の熱変形により、しわが発生する課題が発生した(図7)。特に大型化したときにはしわの発生が顕著になる。一般的に、PEM水電解は電解質膜の上下面にシール材を設置し、MEA内部に圧力をかけて運転するため、しわがあるとガスリークの原因となる。

4.2 電解質膜のしわ抑制技術

しわの発生はホットプレス後の冷却時、電解質膜の収縮に伴う電極端部への応力集中であることを突き止めた。そこで、対策として電極端部への応力集中を抑制する新たなホットプレス手法を確立し、その結果、電解質膜のしわを抑制したMEAを製造できるようになった。

5. あとがき

独自のスパッタリング法を用いた触媒層形成技術及び電解質膜へのPt含浸技術を組み合わせることで、Ir量を1/10以下に低減しながら、長期的な耐久性と安全性が高いMEAを開発した。また、大型MEAの製造技術も確立した(図8)。

今後、PEM水電解の標準MEAとして、産業界へ積極的に提案していく。

文献

- (1) ITM POWER. "10MW Refinery Hydrogen Project with Shell". News. <<https://itm-power.com/news/10mw-refinery-hydrogen-project-with-shell>>, (accessed 2022-03-24).
- (2) 吉永典裕, ほか. PEM水電解用省貴金属電極. 東芝レビュー. 2018, **73**, 3, p.9-12. <https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/techReviewAssets/tech/review/2018/03/73_03pdf/a03.pdf>, (参照 2022-03-24).
- (3) Rozain, C. et al. Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells : Part I -Pure IrO₂-based anodes. Applied Catalysis B Environmental. 2016, **182**, p.153-160.
- (4) Carmo, M. et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy. 2013, **38**, 12, p.4901-4934.



吉永 典裕 YOSHINAGA Norihiro
研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所
トランスデュース技術ラボラトリー
電気化学会・触媒学会会員
Transducer Technology Lab.



菅野 義経 SUGANO Yoshitsune, Ph.D.
研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所
トランスデュース技術ラボラトリー
博士(工学) 電気化学会会員
Transducer Technology Lab.



霜鳥 宗一郎 SHIMOTORI Soichiro, Ph.D.
東芝エネルギーシステムズ(株)
エネルギーアグリゲーション事業部 燃料電池設計部
博士(工学) 日本機械学会会員
Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.