

PEM水電解用省貴金属電極

Technology for Reduction of Precious Metals Used in Anode Catalyst of PEM Electrolyzers

吉永 典裕 YOSHINAGA Norihiro 中野 義彦 NAKANO Yoshihiko 梅 武 MEI Wu

太陽光や風力など、天候の影響を受けて変動する再生可能エネルギーの電力を、水素やメタンの形で長期間貯蔵して利用するシステム（Power to Gas）が注目されている。Power to Gasにおいて、水電解は電力を水素に変換する際のキー技術である。PEM（Polymer Electrolyte Membrane：固体高分子膜）水電解は、優れた応答性、広い運転電流密度範囲、容易な高圧・高純度水素の製造、起動停止に対する高い耐久性といった利点がある一方で、高効率及び長期耐久性を確保するためには、高コストの貴金属触媒を大量に用いなければならないという課題がある。このため、従来の装置では、アノードに粉末触媒とコーティング材として数mg/cm²の貴金属を使用する必要があった。

東芝は、スパッタリング法を使った独自のナノ構造制御技術を用いることで、貴金属量を0.1 mg/cm²まで低減でき、長時間にわたって安定なPEM水電解用電極技術を開発した。

As the power generated by renewable energy sources such as wind and photovoltaic systems tends to vary according to the weather conditions, attention has become increasingly focused in recent years on power-to-gas, a system in which surplus electric power is converted into gaseous energy carriers including hydrogen and methane gases using an electrolyzer. Water electrolysis is a key power-to-gas technology, utilized for the conversion of electric power to hydrogen gas. The use of a polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzer has several advantages in such a system, including excellent response characteristics, a wide range of operating current densities, easy production of high-pressure hydrogen gas with high purity, and high durability in repeated start and stop operations. However, a large amount of precious metals is essential to achieve high efficiency and high durability in a PEM electrolyzer, leading to high costs. In conventional PEM electrolyzers, several mg/cm² of precious metals are used for the powder catalyst and coating layer of the anode electrode.

To reduce the amount of these precious metals, Toshiba Corporation has developed an alternating catalyst layer structure (ACLS) for the anode of PEM electrolyzers based on its proprietary nanostructure control technology using a sputtering method. Experiments on a PEM electrolyzer cell using the ACLS anode catalyst have confirmed that it reduces the amount of precious metal to 0.1 mg/cm², while achieving high efficiency and long-term durability despite the small amount of precious metal used.

1. まえがき

2015年12月のパリ協定の採択を受け、脱二酸化炭素の流れは更に加速しており、先進国だけでなくインドや中国などの新興国においても再生可能エネルギー（以下、再エネと略記）の導入に拍車が掛かっている。現在では、国によっては3～5円/kWhと極めて低い発電コストを実現している例もあるが、天候や気候による変動や地域偏在が著しい再エネの普及に伴い、電力の安定供給が困難になるデメリットが顕在化し始めている。

そこで、変動する再エネの電力を、水素、若しくは水素と二酸化炭素から合成したメタンの形で貯蔵し、必要に応じてタービンや燃料電池で電力に再変換するPower to Gasが注

目されている（図1）。特にヨーロッパでは、再エネの導入量増大による余剰電力の増加が問題となっている一方、ガスのパイプラインが発達しているため、新規の設備投資を最小限に抑えたガス製造や輸送ができるなど、Power to Gas拡大の土壌が醸成されつつある。Power to Gasにおいて、水電解は電力を水素に変換するキー技術であり、世界中で研究開発が行われている。

PEM（Polymer Electrolyte Membrane：固体高分子膜）水電解は、優れた応答性、広い運転電流密度範囲、容易な高圧・高純度水素製造能力、高い起動停止耐久性が利点である。近年、欧米の大手メーカーが参入してメガワット規模の開発・実証が行われているが、その一方で、装置のコスト低減が課題となっている。触媒及び耐腐食用のコーティン

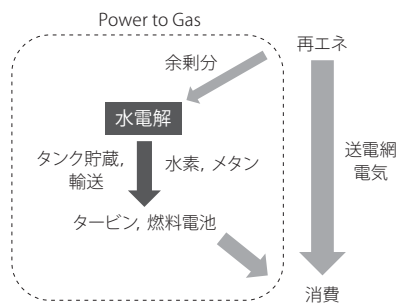


図1. Power to Gasにおける電力の流れ

Power to Gasは、再エネで発電した電力のうち、電力系統に送出できない余剰電力をガス燃料に変換して貯蔵し、必要に応じて再利用する技術である。

Flow of electric power generated by renewable energy source in power-to-gas system

グ材として使用する貴金属は、例えばメガワット級のPEM水電解装置で約1 kg使うことになり、装置コストの大きな部分を占めるとともに、枯渇リスクもあることから、大幅な低減が必須である。

ここでは、東芝が開発した、貴金属の使用量を低減でき、長時間にわたって安定な、PEM水電解用電極について述べる。

2. PEM水電解セルの動作原理と課題

PEM水電解セルの基本構造となる膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)と流路を用いた、水の電気分解による水素製造の仕組みを図2に示す。

MEAは、電極部であるアノードガス拡散層、アノード触媒層、カソード触媒層、カソードガス拡散層、更にこれらに挟持された電解質膜から構成されている。各触媒層は、粉末の貴金属触媒とプロトン(H⁺)導電性のバインダーから成る。MEAの両端には、反応に必要な水や、発生する水素若しくは酸素が流れる流路が設置される。

外部の電力をアノード-カソード間に印加すると、それぞれの触媒上(通常、カソードは白金(Pt)粉末、アノードは酸化イリジウム(IrO₂)粉末)で電気分解反応が起こる。アノードでは $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ の酸化反応(OER: Oxygen Evolution Reaction)によって、H⁺と酸素(O₂)と電子(e⁻)に分離される。この後、H⁺は電解質膜内を、e⁻は外部回路を通過してカソードへと移動し、カソードでは $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ の還元反応(HER: Hydrogen Evolution Reaction)によって水素(H₂)が生成される。したがって、全体では水(H₂O)からH₂とO₂が生成される反応になっている。

HERに比べ、OERの反応速度は数万分の一であり、アノ-

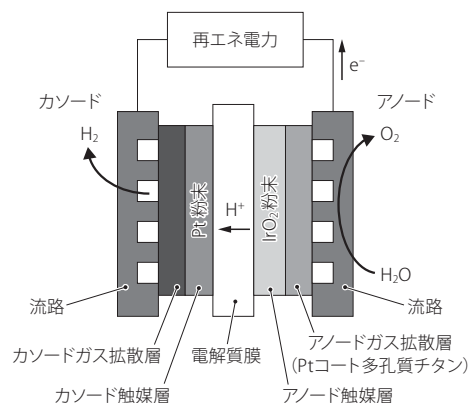


図2. PEM水電解セルの基本構成

アノードに供給された水は、酸化反応によりO₂、H⁺、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する。そして還元反応によりH₂が生成され、これを貯蔵する。アノード側は電位が高いため、使用材料が限定される。

Basic structure of membrane electrode assembly (MEA) for PEM electrolyzer

ド側は電位も高いため、耐久性と活性を考慮して、多量の粉末状IrO₂触媒、及び酸化による不動態化を防止する、チタンから成るアノードガス拡散層のPtコーティングが必要になる。これが、PEM水電解装置が大量の貴金属を使用する理由である。通常、1 ~ 2 mg/cm²のIrO₂粉末触媒^{(1), (2)}、0.5 ~ 2 mg/cm²のPtをコーティングした多孔質のチタン繊維若しくは粒子の焼結体がアノードガス拡散層に用いられる⁽³⁾。

3. スパッタリング法による電極の作製と評価

3.1 スパッタリング法の特長

当社は、スパッタリング法による触媒層形成プロセスを研究している。スパッタリング法は、多数のターゲットを使い、スパッタ出力、スパッタ時間、ガス雰囲気調整だけで、触媒層の組成制御、ナノメートルオーダーでの膜厚制御や酸化状態の制御ができ、更には後処理の導入で自由に空隙を設けられるため、触媒層の設計自由度が高いというメリットがある。また、スパッタリング法は、ナノメートルオーダーの厚みでも膜厚誤差が数パーセントと均一性に優れ、有機EL(OLED: Organic Light-Emitting Diode)の大型ディスプレイ用途などにも対応しているため、大量生産も可能である。

当社は、これらの特長を生かし、ナノメートル厚の貴金属シート層と空隙から成るギャップ層が交互に複数積層された、独自のACLS(Alternating Catalyst Layer Structure)を開発しており、燃料電池用触媒として適用した場合に、高い

耐久性を持つことを報告している⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

3.2 電極の作製方法及び電圧効率の比較

スパッタリング法により構造を制御したIrO₂から成る水電解アノードを作製し、適切な構造を選択することで、PEM水電解の触媒低減及びコーティング層削減を検討した。

マグネトロンスパッタリング装置を用い、市販のチタン製アノードガス拡散層に、直接IrO₂及び造孔金属をスパッタし、その後、造孔金属をエッチングで取り除くことで、**図3**に示す3種類のアノード触媒層構造を作製した。このときのイリジウム(Ir)量は、0.22 mg/cm²に固定した。また、アノードガス拡散層の上に緻密なIrO₂層を直接形成するため、不動態化防止のためのPtコーティング層は設けなかった。

それぞれのアノードを用いてMEAを作製し、流路側に純水供給と、外部電源を用いた電圧印加を行い、2 A/cm²の電流密度におけるセル電圧を記録した。更に、水の理論分解電圧値を得られた電圧値で除し、百分率で表すことで電圧効率を求めた。各アノードにおける電圧効率の評価結果を**図4**に示す。評価温度は80℃、大気圧条件下である。

ここで、投入した電力のエネルギー効率は、電圧効率×電流効率で表せるが、水の電気分解の場合、クロスオーバー分を除くと電流効率はほぼ100%になるため、エネルギー効率は電圧効率とほぼ同等になると考えられる。

図4から、同じIr量でもアノード触媒層構造により電圧効率が異なることが分かる。ACLSが最も高い電圧効率を示しており、単層に比べて10%近く向上している。電圧効率向上の要因を調査するため、得られた電圧の過電圧分離を

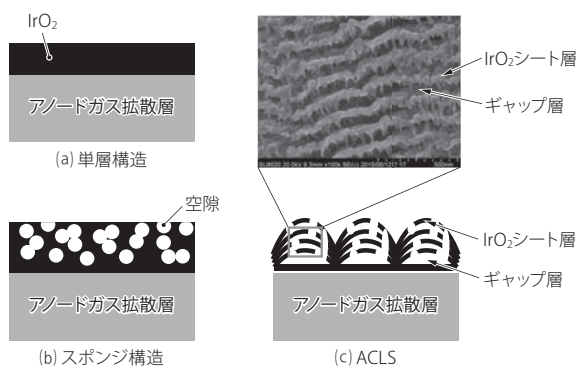
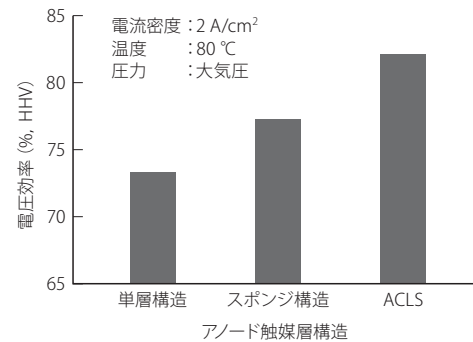


図3. 作製したアノード触媒層の断面構造と電子顕微鏡写真

造孔金属を導入せずIrO₂だけから成る単層構造、単層構造に造孔金属を導入したスポンジ構造、及び多孔質状の触媒シートが積層構造を形成しているACLS、の3種類のアノード触媒層構造を作製した。

Schematic diagrams of cross-sectional structures and scanning electron microscope (SEM) image of prototype anodes



HHV: Higher Heating Value (高位発熱量基準)

図4. 電圧効率の比較

単層構造に比べ、スポンジ構造、ACLSの順で電圧効率が高くなっていくことが分かる。

Comparison of voltage efficiencies of electrolyzer cells using MEAs with different anode catalyst structures

行った。

電気分解に必要な電圧は、以下の式で表すことができる。

$$U = U^0 + \eta_{\text{reaction}}(i) + \eta_{\text{diffusion}}(i) + iR \quad (1)$$

ここで、 U 、 U^0 、 $\eta_{\text{reaction}}(i)$ 、 $\eta_{\text{diffusion}}(i)$ 、 i 、及び R は、それぞれセル電圧、理論分解電圧、活性化過電圧、拡散過電圧、電流密度、及び電解質とセルの抵抗である。

式(1)を基に過電圧分離を行ったところ、電流密度2 A/cm²における $\eta_{\text{reaction}}(i)$ は、単層構造に比べてスポンジ構造及びACLSで約50 mV改善することが分かった。これは造孔金属導入による反応表面積の増大によると考えられる。

更に、 $\eta_{\text{diffusion}}(i)$ は、単層構造よりもスポンジ構造で約60 mV改善したのに対し、ACLSでは約130 mVと大きく改善した。ACLSが持つ広いギャップ層が反応に必要なH₂Oや生成したO₂の物質移動を促進したため、ACLSの電解効率が最も高くなったと結論付けられる。

3.3 粉末触媒との比較

内製した粉末触媒(以下、粉末触媒と呼ぶ)とACLSの電圧効率を比較した。粉末触媒の場合は、アノードガス拡散層の酸化防止のために、Pt層をコーティングした。Ir量を変えて作製した粉末IrO₂触媒及びACLSで、電流密度2 A/cm²における電圧効率を**図5**に示す。粉末触媒では、Ir量を減らすとアノード触媒層の均一性が低下して電圧効率が急激に低下するのに対し、ACLSでは、0.1 mg/cm²のIr量でも高い電圧効率を維持している。スパッタリング法によるアノード触媒層の面内均一性及びACLSによる物質輸送の促進効

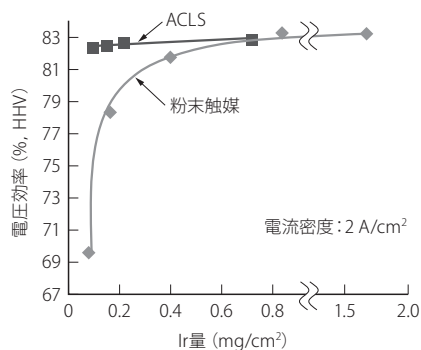


図5. ACLSと粉末触媒の電圧効率の比較

粉末触媒では、Ir量が少なくなると電圧効率が急激に低下するが、ACLSでは、電圧効率の低下が非常に小さい。

Comparison of voltage efficiencies of electrolyzer cells using powder type and ACLS type anode catalysts

果によると考えられ、粉末触媒に対するACLSの優位性を実証できた。

3.4 耐久性評価

耐久性評価を実施した。Ir量0.15 mg/cm²のACLSアノードにおいて、2 A/cm²、80 °Cで連続運転したときの電圧効率の時間変化を図6に示す。7,000時間の連続運転でも電圧効率の低下はほとんどなく、高い安定性を示した。アノードガス拡散層にPtをコーティングしていないにもかかわらず、長期間安定して動作している。これは、スパッタリング法で作製したIrO₂層が、アノードガス拡散層上に緻密に密着しているためと考えられ、ACLSが、PEM水電解装置の貴金属量低減に非常に有効であることを示している。

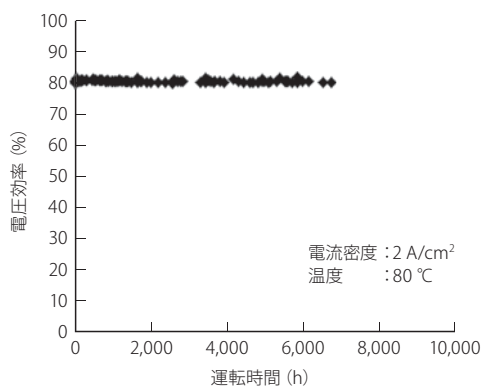


図6. ACLSを用いたMEAの長期耐久性

7,000時間の連続運転でも、ACLSを用いたMEAは電圧効率の低下が見られない。

Long-term durability of MEA using ACLS anode catalyst

4. あとがき

PEM水電解装置の周辺部（補機や流路など）のコストは大型化や大量生産によって低減できるが、装置心臓部の電極に必要な貴金属のコストは電圧効率や耐久性を向上させなければ下らない。今回、スパッタリング法を用いた当社独自のACLSを採用することにより、少ない貴金属量でも電圧効率及び耐久性を維持できることが判明し、大幅な貴金属量の低減を実証した。今後、更なる信頼性評価及び電圧効率の改善に努め、PEM水電解装置への適用を推進していく。

また、開発した電極は、水電解のアノードだけでなく、銅箔（はく）製造や、食塩電解、各種めっきなどのアノードとしても適用できる可能性があるため、ほかのアプリケーションへの展開も積極的に検討していく。

文献

- (1) Rozain, C. et al. Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells : Part I-Pure IrO₂-based anodes. Appl. Catal. B Environ. 2016, **182**, p.153–160.
- (2) Carmo, M. et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis. Int. J. Hydrog. Energy. 2013, **38**, 12, p.4901–4934.
- (3) Rakovsky, C. et al. An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis. J. Power Sources. 2016, **326**, p.120–128.
- (4) 梅 武, ほか. 燃料電池用省白金触媒電極 M-ACLS. 東芝レビュー. 2016, **71**, 5, p.68–71. <http://www.toshiba.co.jp/tech/review/2016/05/71_05pdf/f03.pdf>, (参照 2018-02-01).
- (5) 深沢大志, ほか. 燃料電池向け触媒層の省白金化技術. 東芝レビュー. 2013, **68**, 4, p.54–57.
- (6) Mei, W. et al. Development of Alternated Catalyst Layer Structure for PEM Fuel Cells. ECS Trans. 2013, **50**, 2, p.1377–1384.



吉永 典裕 YOSHINAGA Norihiro
研究開発本部 研究開発センター
機能材料ラボラトリー
電気化学会・触媒学会会員
Functional Materials Lab.



中野 義彦 NAKANO Yoshihiko, Ph.D
研究開発本部 研究開発センター
機能材料ラボラトリー
工博 高分子学会・日本化学会会員
Functional Materials Lab.



梅 武 MEI Wu, Ph.D.
研究開発本部 研究開発センター
機能材料ラボラトリー
博士(工学) 電気化学会会員
Functional Materials Lab.