

過電圧分離による固体高分子形水電解槽アノードの評価

佐野 陽祐 大森 信一

Evaluation of PEM Water Electrolyzer by Analyzing Overpotentials

Yosuke SANO Shinichi OMORI

Abstract

To suppress global warming, our society has to change into the decarbonized society. Hydrogen has a potential as an alternative energy source to petroleum and other fossil fuels. Generating hydrogen from renewable resources employing electrolytic technology is an important technique for achieving the decarbonized society. The proton exchange membrane (PEM) water electrolyzer is well suited to be coupled with renewable energy such as wind and solar power. MMC (= Mitsubishi Materials Corporation) porous titanium for the PEM electrode has a unique structure, whose foam is spherical. This unique structure helps gas, which is formed in the water electrolyzer, diffuse easily. In this study, we constructed a measurement system for the PEM water electrolyzer, and evaluated the performance of MMC porous titanium by the linear sweep voltammetry (LSV) and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The electrical resistance of water electrolyzer with MMC porous titanium and Pt coated MMC porous titanium was $0.27 \Omega \text{ cm}^2$ and $0.20 \Omega \text{ cm}^2$, respectively.

キーワード：電極，固体高分子形水電解槽，チタン多孔質体，電解，電気化学

1. はじめに

脱炭素社会をキーワードに水素社会実現に向けた動きが加速しており，近い将来において水素ガス需要の急増が見込まれている。水素需要の増加に伴い，製造過程で二酸化炭素を生じないグリーン水素を，安価で大量に製造することが必要となる¹⁾。その一手法として，再生可能エネルギーを源に水を電解することで水素を製造する，水電解法が着目されている²⁾。水電解法には，固体酸化物形水電解槽 (SOEC) やアルカリ形水電解槽等いくつかの種類が存在するが，なかでも固体高分子形 (PEM 形) 水電解槽は 100℃ 程度の温度域において，高電解効率で高純度な水素を生成できる強みを持つ³⁾。

一般的な固体高分子形水電解槽は，集電板+流路・カソード電極・カソード触媒層・イオン交換膜・アノード触媒層・アノード電極・流路+集電板で構成されている。電極には，

- ・電流を集電板から水電解反応箇所である触媒層まで伝える
- ・電解後の生成ガスを流路へと拡散させる

以上の二つの役割が求められている。部材には，水素ガスが生成するカソードでは安価なカーボン多孔質体が，酸素ガスにさらされるアノードでは Pt めっきが施されたチタン多孔質体が用いられることが多い。

アノードの材料であるチタンは機械加工が難しく，また Pt めっきも必要である。そのため，アノードの電極のコスト高が問題となっている。加えて電解時に生じた酸素気泡が多孔質体にとどまることで，水電解槽の電解効率の低下の原因となっている。アノード電極であるチタン多孔質体の低コスト化と高電解効率化が，PEM 形水電解槽の主要な開発課題である⁴⁾。この課題を技術的に解決し，PEM 形水電解槽を社会普及させることが，水素社会実現に向け求められている。

三菱マテリアル(株)では粉末冶金の技術を生かした，球状の空隙構造を有するチタン多孔質体 (MMC 製チタン多孔質体) 製造技術を保有している (図 1)。MMC 製チタン多孔質体は，平均気孔径を 50 μm から 600 μm ，気孔率を 70% から 95% の範囲で変量することが可能である。また 1 MPa 以上の圧縮に対する機械的強度を有し，電解槽に組み込んだ際に，骨格が座屈せず多孔質構造を保つことができる強みを持つ。

高電解効率な PEM 形水電解用電極を開発するためには，電極及び水電解槽の性能を電気化学的に評価することが重要である。PEM 形水電解槽中での電解反応では，ナノメートルスケールの触媒層で生じる比較的速い電荷移行過程から，ミリメートルスケールの多孔質電極内部で生じる比較的遅い酸素ガス拡散過程まで，桁が異なる反応現象が混在している。そのため電解槽や多孔質電極

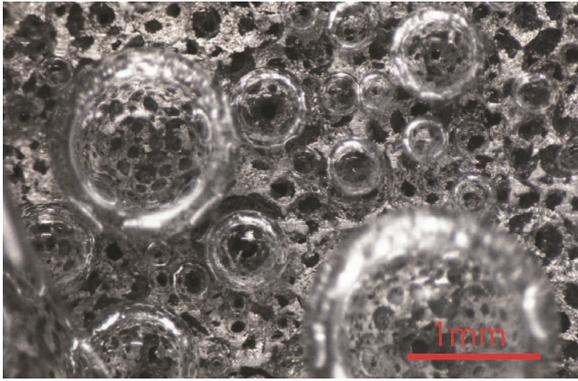


図1 MMC製チタン多孔質体をアノードに用いた場合における、水電解時の酸素気泡の様子

O₂ bubbles, formed by water electrolysis, being released from Ti porous layer

中で生じているメカニズムの解明は困難である⁵⁾。PEM形水電解槽の標準的な評価プロトコルは現在も完成しておらず、固体高分子形燃料電池の研究を通じて得られた知見を元に、水電解メカニズム解明を目的とした電解槽評価に関する基礎的な研究が、大学等を中心に盛んに行われている⁶⁻¹⁰⁾。

本研究では高電解効率なPEM形水電解用電極の開発を目的に、新たに水電解性能評価技術を構築し、Ptめっき有無の差によるMMC製チタン多孔質体電極性能の評価を、過電圧分離法により行った。

2. 実験

2.1 MEAの作製

カソード触媒としてPtRu/Cを、アノード触媒としてIrO₂を、それぞれ1 mg_{PtRu}/cm²と2 mg_{IrO₂}/cm²の目付でイオン交換膜(Nafion117)に塗布し、CCM(Catalyst Coated Membrane)を作製した。触媒層面積は、40×38 mm²とした。

上記CCMのカソード触媒層側にカーボンペーパー(SIGRACT[®], GDL-39BC: SGLGROUP)を、アノード触媒層側にMMC製チタン多孔質体を重ね、ホットプレス装置を用いて10 MPa・120℃・5 minの条件で圧着し、MEA(Membrane Electrode Assembly)を作製した。図2にホットプレス前のCCMと電極の一例を示した。

2.2 水電解槽の組み込み

今回試験に用いた、水電解槽の外観写真を図3に示した。作製したMEAを電解槽の中央に配置し、MMC製チタン多孔質体と同等の厚みのPTFE製ガスケットとともに水電解槽に組み込んだ。電解槽全体は強力ばね12本を用いて、締結圧4 MPaの条件で均一に面圧がかかるように締結した。温度調節を目的として、アノード及びカソードのエンドプレート外側にシリコンラバーヒーター(40×40 mm², 容量: 20 W, 八光電機製)を、アル



図2 CCMと電極の写真。左：カーボンペーパー，中央：CCM，右：MMC製チタン多孔質体

Picture of CCM and electrodes. Left: Carbon paper, middle: CCM, right: Porous Ti layer



図3 PEM形水電解槽の写真
PEM type water electrolyzer

ミテープで貼り付けた。

アノード電極にPtめっき有りのMMC製チタン多孔質体(Ptめっきチタン多孔質体)を用いた電解槽1および、Ptめっき無しのMMC製チタン多孔質体(無めっきチタン多孔質体)を用いた電解槽2を作製し、それぞれに対して電解試験評価を行った。MMC製チタン多孔質体の仕様は以下のとおりである。

電解槽1: Ptめっきチタン多孔質体

- ・気孔率：80%
- ・厚み：300 μm
- ・平均気孔径：50 μm

電解槽2: 無めっきチタン多孔質体

- ・気孔率：84%
- ・厚み：2000 μm
- ・平均気孔径：300 μm

2.3 水電解評価試験

電極を組み込んだ水電解槽を水電解評価装置に接続し(図4)、導電率1.5 μS以下の純水を流量10 ml/minでア



図 4 水電解評価装置の写真
Evaluation system of water electrolysis

ノードに流した。水電解槽の温度を 80℃ に保ち、以下の電気化学試験を行った。

● 試験 1: クロノアンペロメトリー (CA); Chrono Amperometry

アノード-カソードに電圧 2.0 V 印加し、15 min 間保つ。その後、OCV で 1 min 保つ。これを 4 サイクル繰り返す。

目的: 電極や触媒層の界面をなじませ電解槽に組み込み後の状態を安定化する。

● 試験 2: リニアスイープボルタンメトリー (LSV); Linear Sweep Voltammetry

アノード-カソード間の電圧を 4 mV/sec の掃引速度で 1.0~2.5 V まで変化させ、その際に流れた電流を測定する。

目的: 各電圧における電流密度を算出し、電解性能を測定する。

● 試験 3: クロノアンペロメトリー (CA) & 電気化学インピーダンス測定 (EIS); Chrono Amperometry & Electrochemical Impedance Spectroscopy

アノード-カソード間の電圧を、1.3, 1.5, 1.7, …, 2.5 V と、0.2 V 刻みで変化させる。各電圧において最初の 3 分間クロノアンペロメトリーを行い、電解槽内部の状態を安定させる。安定後、±10 mV の交流電圧を重畳し、周波数 $10^5 \sim 10^{-1}$ Hz の範囲における実抵抗と虚抵抗を測定する。

目的: 各電圧での、交流周波数に依存した抵抗を測定する。

3. 実験結果

3.1 LSV 測定

図 5(a) に、二つの電解槽における LSV 測定 (試験 2)

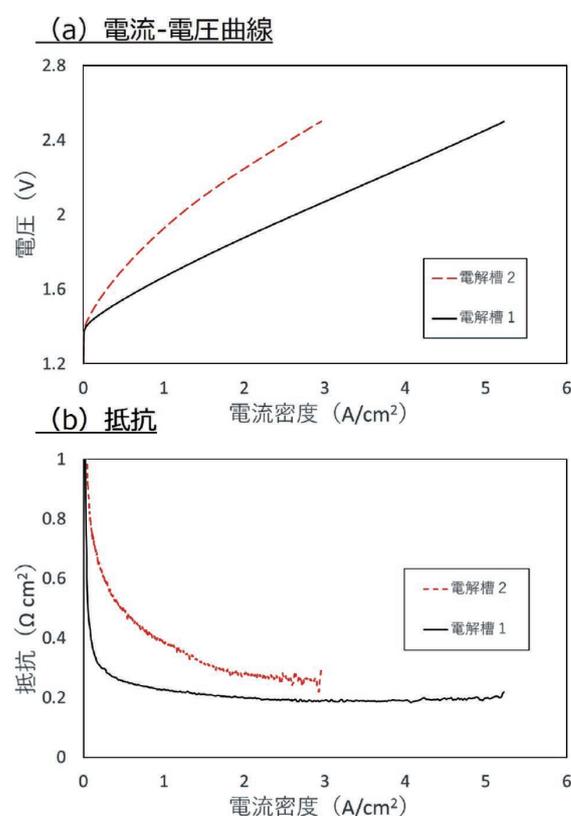


図 5 LSV 測定の結果 (a) と、電流密度に対する抵抗 (b)。実線: 電解槽 1, 点線: 電解槽 2

(a) V-I curve: Results of LSV measurement. (b) Resistance obtained from (a). Solid line: Electrolyzer 1, dotted line: Electrolyzer 2.

の結果を示す。電解槽 1 を実線、電解槽 2 を点線で表記した。同図の縦軸は、水電解槽のカソード集電板とアノード集電板間の電圧である。横軸の電流密度 (A/cm²) は、実際に測定された電流値 (A) を触媒層面積 (40 × 38 mm²) で除すことで算出した。LSV 測定の結果からは、任意の電圧を電解槽に印加した際に生じた、水電解反応によって流れた電流値が得られる。同電圧で比較した場

合、より電流密度が高い方が高性能な電解槽である。すなわち電解槽 1 は、電解槽 2 に比べ高性能であることがわかった。次に電流が流れ始める電圧のしきい値に着目すると、電解槽 1、2 ともにおよそ 1.4 V であった。水の電解に必要な標準起電力は 1.23 V である。すなわち、 $1.40 - 1.23 = 0.17$ V が触媒層に起因する過電圧と考えられる²⁾。

図 5(a) のグラフの傾きから算出した抵抗 ($\Omega \text{ cm}^2$) を、電流密度に対してプロットし、図 5(b) に示した。電解槽 1 は電流密度 1 A/cm^2 以上の領域で、その抵抗が $0.20 \Omega \text{ cm}^2$ で一定であった。これは先行文献値⁶⁾ よりも $0.05 \Omega \text{ cm}^2$ 小さく、高性能であった。電解槽 2 は電流密度 2 A/cm^2 以下の範囲において、電流密度の増加に伴い抵抗値が緩やかに減少した。一方電流密度 2 A/cm^2 以上の範囲では、抵抗値が $0.27 \Omega \text{ cm}^2$ で一定であった。アノードの電極に Pt めっきを施すことで、電解槽の抵抗が $0.07 \Omega \text{ cm}^2$ 小さくなることがわかった。

3.2 EIS 測定

電解槽 1 と 2 に対して行った、EIS 測定で得られた結果を図 6 にナイキストプロットで示した。測定電圧 1.3 V では電解槽 1 と 2 共に、測定周波数 10^{-1} Hz の低周波極限側で抵抗が発散した。一方、測定電圧 1.5 V 以上では、低周波極限において実軸上の一点に収束した。

次に実軸との切片の抵抗値を比較すると、電解槽 1 に関しては、すべての測定電圧でおよそ 0.012Ω であった。一方電解槽 2 では 1.3 V から 2.5 V の測定範囲において、電圧の上昇に伴い 0.033Ω から 0.019Ω まで減少した。

今回解析に用いた等価回路を図 7 に示す。直列に並んだ時定数の異なる二つの RC 並列回路は、アノードとカソードそれぞれの電極表面での電気化学反応を模擬している。さらに直列に接続した抵抗 (R_1) は、電解槽の内部抵抗 (R_{ac}) に対応する¹¹⁾。実験で得られたナイキストプロットにおいて、 $10^5 \sim 10^4 \text{ Hz}$ の高周波領域でのふるまいを等価回路でよく再現させるため、インダクタ成分 L も直列させた¹²⁾。物理的な意味としては、測定装置と電解槽の間のプローブ及びチタン多孔質骨格構造による渦電流の影響があると考えている。またキャパシタンスには、CPE (constant phase element) を用いた¹³⁾。

実験で得られたナイキストプロットに対し図 7 の等価回路を最適化することで得た、電解槽 1 および 2 それぞれの内部抵抗を表 1 に示す。電解槽 1 の内部抵抗は、電圧依存性が小さくおよそ $0.17 \Omega \text{ cm}^2$ であった。一方電解槽 2 の内部抵抗は、電解槽 1 のおよそ 2 倍であった。Pt めっきチタン多孔質体をアノードの電極に用いることで内部抵抗が減少し、電解槽の電解効率が向上することがわかった。

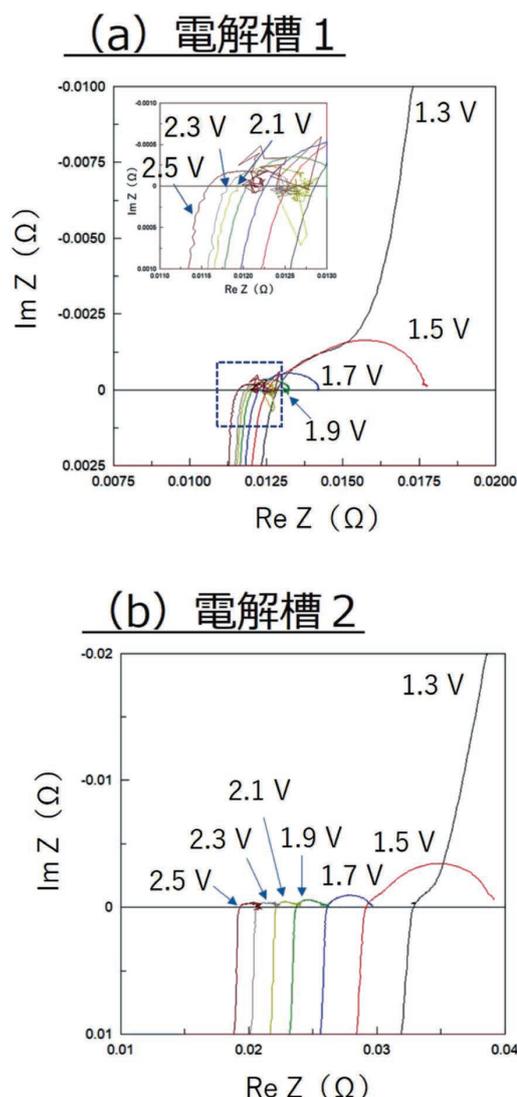


図 6 EIS 測定により得られたナイキストプロット。横軸はインピーダンスの実部成分 (Ω)、縦軸はインピーダンスの虚部成分 (Ω)。(a) 電解槽 1 (インセットは、2.1~2.5 V の測定範囲の拡大)、(b) 電解槽 2。測定範囲は、 $10^5 \sim 10^{-1} \text{ Hz}$ である。実線：電解槽 1、点線：電解槽 2

Impedance data as a Nyquist plot. Real and imaginary part of the measured resistance is plotted in horizontal and vertical axis, respectively. (a): Electrolyzer 1, (b): Electrolyzer 2. The inset in figure 5(a) shows magnified image of the square region



図 7 解析に用いた等価回路
Equivalent circuit

表 1 等価回路から算出した電解槽の内部抵抗

Internal resistance calculated from Equivalent circuit fitting

電圧 (V)	R_{ac} ($\Omega \text{ cm}^2$)	
	電解槽 1	電解槽 2
1.3	0.18	0.49
1.5	0.17	0.44
1.7	0.17	0.39
1.9	0.17	0.36
2.1	0.17	0.33
2.3	0.17	0.31
2.5	0.17	0.29

表 2 電解槽中の接触抵抗

Contact resistance in the electrolyzer

電圧 (V)	$R_{\text{contact}}^A + R_{\text{contact}}^C$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	
	電解槽 1	電解槽 2
1.3	0.06	0.37
1.5	0.05	0.36
1.7	0.05	0.27
1.9	0.05	0.24
2.1	0.05	0.21
2.3	0.05	0.19
2.5	0.05	0.17

4. 考察

水電解反応における印加電圧 (U) と過電圧の関係は、電流密度 (i) を用いて下記式で表される。

$$U = U_0 + \eta^A + \eta^C + i(R_{\text{contact}}^A + R_{\text{contact}}^C + R_{\text{membrane}}) \quad (1)$$

ここで各物理量の意味は以下のとおりである。

U_0 (= 1.23 V) : 標準状態での水の理論電解電圧

η^A : アノードでの反応過電圧

η^C : カソードでの反応過電圧

iR_{contact}^A : CCM とチタン電極との接触抵抗

iR_{contact}^C : CCM とカーボン電極との接触抵抗

iR_{membrane} : イオン交換膜抵抗

EIS 測定で得られたナイキストプロットから算出した内部抵抗は、イオン交換膜と接触抵抗の総和となる。すなわち、

$$R_{ac} = R_{\text{contact}}^A + R_{\text{contact}}^C + R_{\text{membrane}} \quad (2)$$

と表される。

ここでイオン交換膜の抵抗は、先行研究より $0.12 \Omega \text{ cm}^2$ と見積もることができる¹⁴⁾。式(2) からイオン交換膜成分を除くことで、アノードとカソードの接触抵抗成分の和を算出した (表 2)。

電解槽 1 の接触抵抗は 1.3-2.5 V の電圧範囲において、おおよそ $0.05 \Omega \text{ cm}^2$ であった。チタン多孔質体表面の Pt めっきにより、低電圧の 1.3 V においても電極と触媒層界面が電気化学的に十分に接触していたと考えられる。

一方で電解槽 2 に関しては、低電圧の 1.3 V で $0.37 \Omega \text{ cm}^2$ であった。そして電圧の上昇とともに接触抵抗が減少し、2.5 V では $0.17 \Omega \text{ cm}^2$ まで低下した。電圧の増加に伴い単位時間あたりの酸素気泡生成量が増すことで、内圧が増加し接触抵抗が低減した可能性がある。また電解槽 2 の抵抗は、すべての測定電圧において電解槽 1 よりも高かった。水電解槽の組み込み条件等を改良することで、接触抵抗を低減できる余地があることを示

唆している。

次に式(1)・理論電解電圧・EIS 測定により求めた内部抵抗 (式(2)) と電流密度の積から、反応過電圧を求めた (表 3)。ここで反応過電圧 (η) は、アノードとカソードの反応過電圧の和である。

$$\eta = \eta^A + \eta^C \quad (3)$$

反応過電圧は、電荷移動に伴う電荷移動過電圧 (η_{kin}) と物質移動に伴う物質移動過電圧 (η_{mt}) の和で表される。

$$\eta = \eta_{\text{kin}} + \eta_{\text{mt}} \quad (4)$$

電解槽 1 と電解槽 2 に共通して、一番電圧の低い 1.3 V で特異的に反応過電圧が高かった。これは、電圧が低く電流密度が小さな条件では、電荷移動過程が律速するためである⁶⁾。また、今回用いた多孔質体電極は有限の厚みを持つ。多孔質体内部の電流が不均一な状態にあり、多孔質体内部に存在する純水のイオン抵抗の影響を無視できなかったと考えられる^{15,16)}。そのため図 6 の 1.3 V の測定結果における特異挙動、すなわち低周波極限での抵抗の発散が観測されたと考えられる。より詳細なメカニズムの解明には、多孔質体の厚みや気孔率の変量試験が必要である。

1.3 V から電圧の上昇とともに反応抵抗は低下し、電解槽 1 では 1.5 V、電解槽 2 では 2.3 V で反応抵抗は最小値を示した。その後は電圧の上昇に伴い、反応過電圧が増

表 3 電解槽中の反応過電圧
Overpotentials in the electrolyzer

電圧 (V)	$\eta^A + \eta^C$ (V)	
	電解槽 1	電解槽 2
1.3	0.24	0.50
1.5	0.04	0.04
1.7	0.06	0.05
1.9	0.06	0.04
2.1	0.07	-0.02
2.3	0.13	-0.09
2.5	0.28	0.00

加した。今回測定した最高電圧の2.5 Vでの電流密度は、電解槽1で5.2 A/cm²、電解槽2で3.0 A/cm²であった。電流密度は酸素ガス生成速度に比例する。電解電圧の増加に伴い酸素気泡の生成速度が増し、アノードの物質移動による反応過電圧が増加したことが原因であると考えられる。また電解槽1と電解槽2の反応抵抗の差については、酸素ガス生成量の差によると推測する。

本研究ではLSV測定とEIS測定を用いて過電圧の解析を行ったが、いくつかの課題もある。例えば、今回文献値から見積もったイオン交換膜の抵抗について議論の余地がある¹⁷⁾。MMC製チタン多孔質体は、水電解槽内で骨格構造を保つことができるため、多孔質骨格構造がイオン交換膜に食い込んでイオン交換膜の膜厚を薄くする可能性がある。その場合、電解槽の締結圧に依存してイオン交換膜抵抗が変化すると考えられる。実際に電解槽2で算出した反応過電圧では、2.1、2.3 Vで負の値となっている。今回の見積もったイオン交換膜の抵抗値が、実際の値よりも小さかった可能性がある。

また、今回仮定した等価回路に関してもさらなる議論が必要である。例えば先行文献¹⁸⁾では、アノードでの反応に物質移動による抵抗を特別に表現する形で等価回路を設定している。電解槽の条件によっては、EIS測定で得られたナイキストプロットを解析する際に、物質移動の影響を考慮するべきかもしれない。これらの未解決な課題を解決するため、電解槽構造の改良¹⁹⁾を通じたより高精度な解析が必要である。

5. まとめ

三菱マテリアル(株)では粉末冶金の技術を生かした球状の空隙構造を有する、チタン多孔質体製造技術を保有している。

本研究において、Ptめっきチタン多孔質体および、無めっきチタン多孔質体をアノードに組み込んだ固体高分子形水電解槽をそれぞれ作製し、新たに構築した水電解評価システムにより、電解槽の電解性能を電気化学測定による過電圧分離で評価した。

LSV測定から、無めっきチタン多孔質体をアノードの電極として用いた場合、電解槽全体の抵抗は0.27 Ω cm²以上であった。一方、チタン多孔質体にPtめっきを施した場合においては、電解槽全体の抵抗はおおよそ0.20 Ω cm²であった。チタン多孔質体にPtめっきを施すことにより、電解槽の抵抗が0.07 Ω cm²低下することがわかった。

またEIS測定から、電解槽の過電圧を分離し、接触抵抗と反応過電圧を見積もった。接触抵抗は、Ptめっきチタン多孔質体電極が無めっき品の半分以下であった。一方反応抵抗は、2.5 Vの高電圧においてPtめっきチタン多孔質体電極が無めっきチタン多孔質体よりも大きくなることがわかった。

今後は、電解槽構造の改良とより精密な解析を通じて、

高電解効率なチタン多孔質体電極の開発を行う。

謝 辞

本研究を進めるに際し、共同研究先の横浜国立大学光島研究室の方々から、貴重なご助言を頂いております。厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) F. Dawood, M. Anda and G. M. Shafiullah, *Int. J. Hydrog. Energ.*, **45**, 3847–3869 (2020).
- 2) S. Mitsushima and S. Fujita, *Electrochemistry*, **85**, 28–33 (2017).
- 3) S. A. Grigoriev, V. N. Fateeva, D. G. Bessarabov and P. Millet, *Int. J. Hydrog. Energ.*, **45**, 26036–26058 (2020).
- 4) D. S. Falcão and A. M. F. R. Pinto, *J. Clean. Prod.*, **261**, 121184–121193 (2020).
- 5) M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel and D. Stolten, *Int. J. Hydrog. Energ.*, **38**, 4901–4934 (2013).
- 6) A. Villagra and P. Millet, *Int. J. Hydrog. Energy*, **19**, 9708–9717 (2019).
- 7) J. C. Garcia-Navarro, M. Schulze and K. A. Friedrich, *J. Power Sources*, **431**, 189–204 (2019).
- 8) A. A. Kalinnikov, S. A. Grigoriev, D. G. Bessarabov and K. Bouzek, *Electrochim. Acta*, **387**, 138541–138558 (2021).
- 9) A. S. Tijani, M. F. Abdul Ghani, A. H. Abdol Rahim, I. K. Muritala and F. A. Binti Mazlan, *Int. J. Hydrog. Energ.*, **44**, 27177–27189 (2019).
- 10) M. Möckl, M. Bernt, J. Schröter and A. Jossen, *Int. J. Hydrog. Energ.*, **45**, 1417–1428 (2020).
- 11) X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun and J. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy*, **32**, 4365–4380 (2007).
- 12) P. Lettenmeier, S. Kolb, A. Fallisch, L. Zielke, S. Thiele, A. S. Gago and K. A. Friedrich, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 2521–2533 (2017).
- 13) C. Rozain and P. Millet, *Electrochim. Acta*, **31**, 160–167 (2014).
- 14) J. Malis, P. Mazur, T. Bystron and K. Bouzek, *Int. J. Hydrog. Energ.*, **41**, 2177–2188 (2016).
- 15) 板垣昌幸, “電気化学インピーダンス法—第2版—原理・測定・解析”, 丸善株式会社 (2017).
- 16) 城間 純, “電気化学インピーダンス法—数式と計算で理解する基礎理論—”, 株式会社化学同人 (2019).
- 17) C. H. Lee, H. B. Park, Y. M. Lee and R. D. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 7617–7626 (2005).
- 18) S. H. Frensch, A. C. Olesen, S. S. Araya and S. K. Káér, *Electrochim. Acta*, **263**, 228–236 (2018).

- 19) K. Nagasawa, T. Ishida, H. Kashiwagi, Y. Sano and S. Mitsushima, *Int. J. Hydrog. Energ.*, in press.



佐野 陽祐 Yosuke SANO
粉体プロセス領域 博士 (理学)



大森 信一 Shinichi OMORI
粉体プロセス領域