

低コスト水素製造を可能にする高分子膜型水電解のための電極作製法の開発

産業技術総合研究所 電池技術研究部門 主任研究員 藤原 直子

1. 緒言

水素は二酸化炭素（ CO_2 ）を排出しないクリーンなエネルギー媒体であり、水素還元製鉄やカーボンリサイクル技術にも必要とされることから、低コストで大量の水素製造技術の確立は低炭素社会を実現する上で極めて重要と言える。特に、太陽光、風力などの再生可能エネルギー由来による水の電気分解（水電解）で得られる CO_2 フリー水素（グリーン水素）に大きな期待が寄せられている。水電解による水素製造法としては、アルカリ水電解（図1(a)）と固体高分子膜（PEM）水電解（図1(b)）が既に実用化されている。アルカリ水電解は20～30%水酸化カリウム電解液、ニッケルや鉄などの非貴金属電極、多孔性隔膜を用い低コストで大型化に適するが、作動電流密度が小さくアルカリ電解液による腐食の問題もある。一方、PEM水電解は電解質のプロトン（ H^+ ）伝導性カチオン交換膜の両面に電極を接合した構造であり、電極間のイオン抵抗が小さくアルカリ水電解より高効率に純水で作動でき起動停止や出力変動への対応にも優れる。しかし電解質膜が強酸性であるため、電極に使用できる金属は耐酸性に優れた白金やイリジウムなどの貴金属に限定され、資源量の制約と高コストの問題がある。

本研究では、アルカリ性の水酸化物イオン（ OH^- ）伝導性アニオン交換膜（AEM）を電解質とする水電解（図1(c)）に着目した。このAEM水電解では、アルカリ水電解における電極－隔膜間のギャップをゼロにしてPEM水電解と同等の高効率と出力変動への対応を実現するとともに、電解質膜がアルカリ性であるため、アルカリ水電解と同様にニッケルや鉄などの汎用的な電極材料を使用することができ、低コスト化も期待できる。

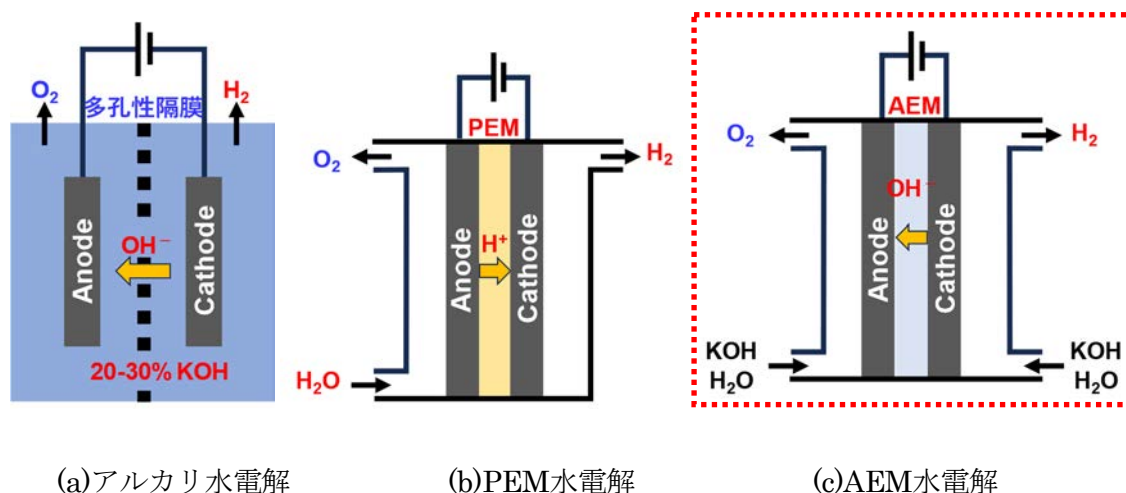


図1 種々の水電解方式の模式図

AEM水電解は研究開発段階にあるが、材料開発を含め技術的な成熟度は高くなく、電極作製や長期耐久性に関して解決すべき課題が多く残されている。AEM水電解用の膜-電極接合体(MEA)は通常、電極触媒にイオノマーなどの樹脂溶液をバインダーとして混合し、電解質膜または多孔質基板に塗布する方法で作製される。しかし、AEM用のMEA作製のためにバインダーとして使用される炭化水素系の OH^- 伝導性樹脂(イオノマー)は安定性が不十分なものが多く、アノード(酸素発生極)では電解中の電位が高いため容易に酸化劣化してしまう懸念がある。代替手段として、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)やNafionTMなどの分散溶液を使用し、これらのフッ素系樹脂バインダーで電極触媒粉末を結着して電極とする方法も採用されている。また、AEMは研究開発段階の材料であり、PEMのように化学的安定性や耐久性が実証されていないものが多く、ドライアウトすると破損するため、湿式でしか取り扱えないAEMも存在する。

本研究では、上記の問題点を解決するため、AEMの表面にイオノマーなしで電極層を直接形成させる手法を確立し、汎用的な材料で安定した水電解性能を実証することを目的とした。本研究で検討した作製法は、金属塩と還元剤の水溶液を膜表面で反応させ、金属粒子を化学的に還元析出させる湿式のプロセスであり、AEMを加熱・乾燥させる必要はない。電極作製方法の詳細については2. 実験に記載する通りであり、イオノマーなどのバインダーなしにAEM表面に電極触媒層を直接接合させることを特徴としている。以下、本方法によって作製した膜-電極接合体をバインダーフリー電極と呼ぶ。

既報の解説書²⁾において化学めっき法に分類される方法は、PEMへの電極接合技術として開発され、PEM水電解の大型化と長期実証の実績が報告されている³⁾。AEMへのニッケル電極接合や水電解への応用についても過去に検討されたことがある⁴⁾。その後、PEMの両面に均一な金電極層を形成させた高分子アクチュエータ素子の開発⁵⁾、PEM上に作製した白金・ルテニウム合金層のメタノール燃料電池への応用⁶⁾、AEM上に金電極層を接合した高分子アクチュエータ素子⁷⁾などへと展開している。本研究では、これら知見を生かし、水素発生と酸素発生に対する活性に優れた非貴金属(Ni, Fe, Co)を成分とする電極層をAEM表面に形成させる方法を検討した。

2. 実験

2-1. バインダーフリー電極の作製

本研究におけるバインダーフリー電極の作製方法を図2に模式的に示す。AEM(Versogen社PiperIONTM A20膜)を介して一方(図の左側)に金属塩溶液、もう一方(図の右側)に還元剤溶液を配置させた。この時、金属陽イオン(M^{n+})を含む溶液を使用すると陽イオン性の M^{n+} はAEM内部には吸着せず、還元剤(NaBH_4)溶液がAEM中を透過して金属塩を還元し、金属塩溶液側の膜面に金属粒子を層状に析出させることができる。Ni, Co層の析出にはそれぞれ NiCl_2 , CoCl_2 水溶液を、NiCo, NiFe, CoFe層の析出にはそれぞれ $\text{NiCl}_2 + \text{CoCl}_2$, $\text{NiCl}_2 + \text{FeCl}_3$, $\text{CoCl}_2 + \text{FeCl}_3$ 混合水溶液を使用し、 NaBH_4 水溶液で還元した。

比較として、イオノマーをバインダーとして使用する従来の電極は、スピネル型酸化物 NiCo_2O_4 とアニオン交換性イオノマー（Versogen社PiperION™ A5）を混合したインクをPiperION™ A20膜上に塗布、乾燥することにより作製した。

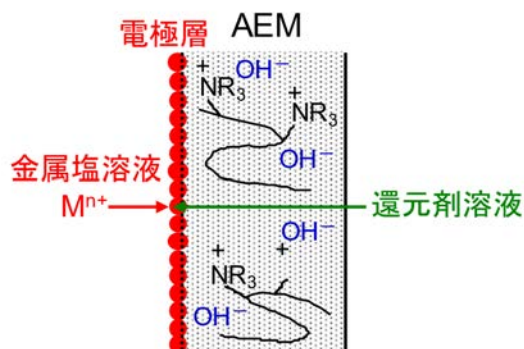


図2 還元剤浸透法による電極作製方法

2-2. 水電解性能評価

2-1で作製した電極をAEM水電解のアノードに使用した。一方カソードは、Pt/C触媒（田中貴金属TEC10V50E）とPiperION™ A5イオノマーを混合したインクをカーボンペーパー（東レTGP-H-90）上に塗布、乾燥して作製した。電極面積はいずれも2 cm²である。上述の要領で作製したアノード（膜-電極接合体）の反対側にカソードを押し当て、アノード側の給電体にはニッケルメッシュを使用して電解セルを構成した。AEM水電解の設備コスト低減の観点からは、電解液に使用するアルカリ水溶液を低濃度化し、アノード側のみから供給するカソードド

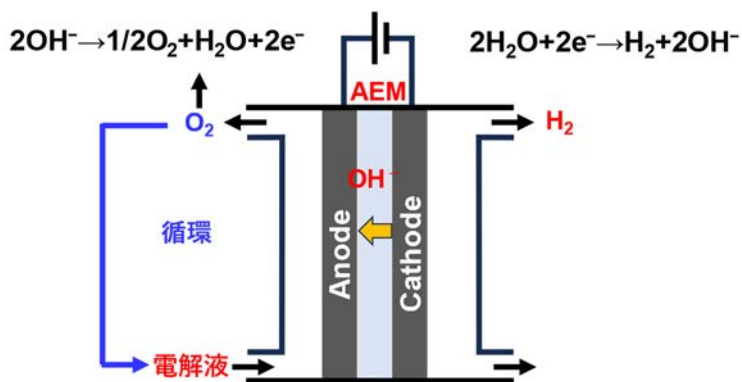


図3 本研究の水電解試験方法

ライ運転が好ましいと考えられる。このため、図3のようにアノード側から純水または種々の電解液（1.0 M KHCO_3 , 10 wt% K_2CO_3 , 0.2 M KOH , 1.0 M KOH 水溶液）を供給して一定流量で循環させ、セル温度50℃での定電流試験を行った⁸⁾。

3. 結果と考察

3-1. バインダーフリー電極の物性

還元剤浸透法で作製したバインダーフリー電極の一例として、Ni-AEM電極断面のSEM像を図4に示す。Niのマッピング画像によると、AEMの片側表面にのみ選択的にNiが層状に析出している様子が明らかである。

バインダーフリー電極表面のXRDパターン（図5）からは、Ni-AEM, Co-AEM, NiCo-AEM, NiFe-AEM, CoFe-AEM電極の表面において、それぞれNi, Co, NiCo, NiFe, CoFeに由来するピークが検出されており、ねらい通りの金属層がAEM表面に析出された

と考えられる。

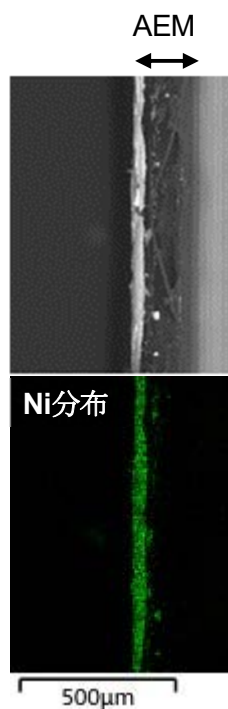


図4 Ni-AEM電極断面のSEM像

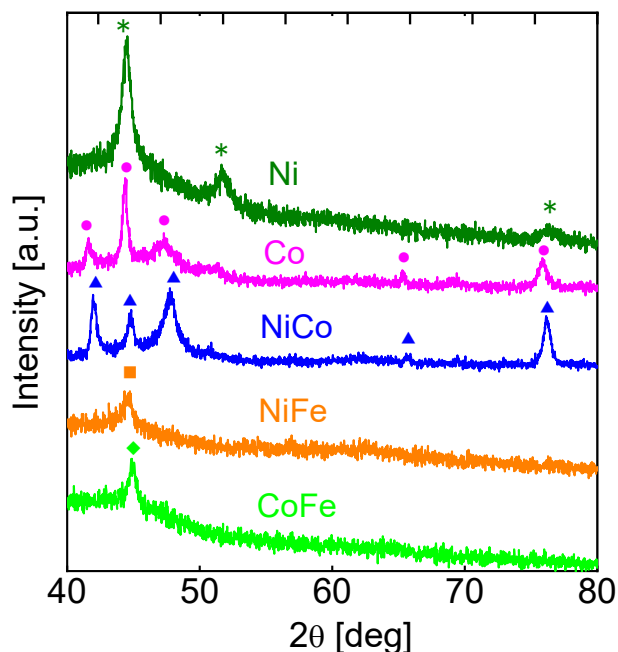
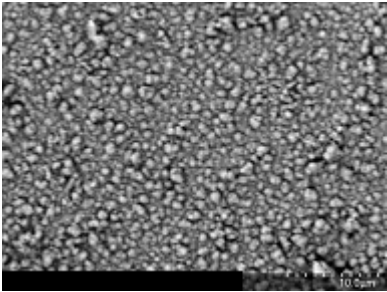
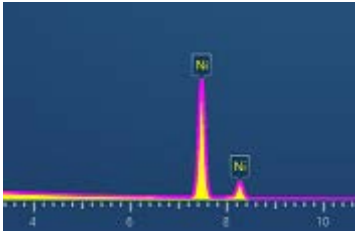
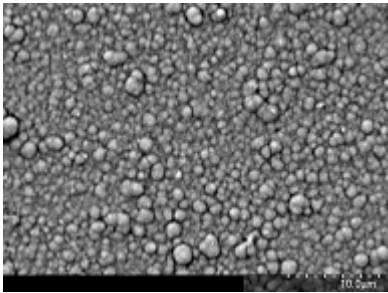
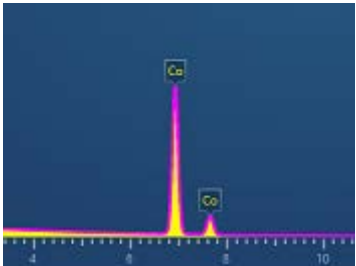
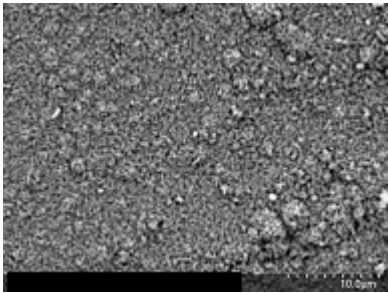
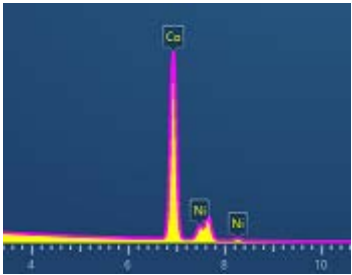
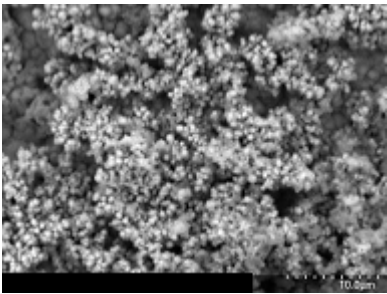
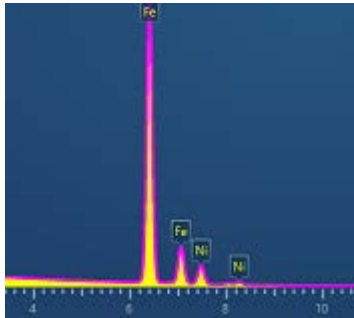


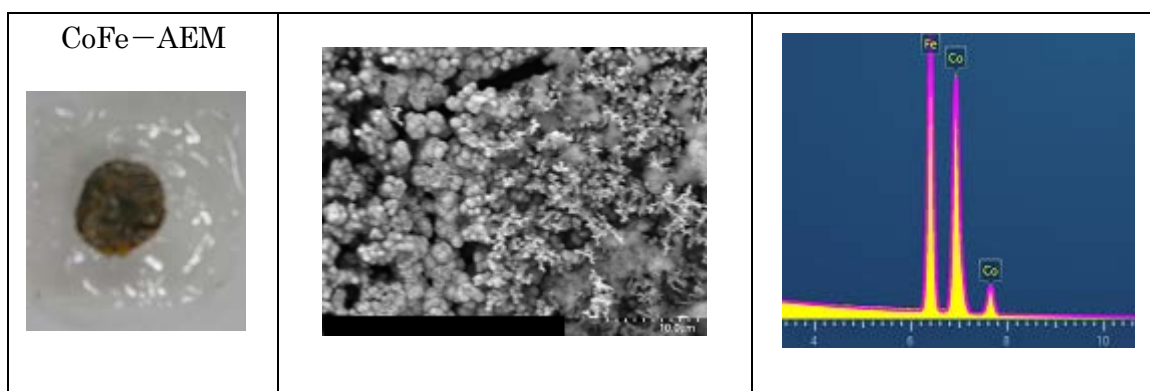
図5 バインダーフリー電極表面のXRDパターン

また、熱分析測定の結果から析出した金属電極の重量を見積もると、AEMの単位面積当たりの析出量は約 $0.6 \sim 1.3 \text{ mg cm}^{-2}$ と推定できた。

バインダーフリー電極の外観写真と電極表面のSEM像、EDXスペクトルを次の表にまとめた。電極表面の外観は黒色または茶褐色を呈していた。電極表面のSEM像によると、Ni-AEM, Co-AEM, NiCo-AEM電極表面には平滑な金属層の上に数 μm 程度の粒子状の析出が認められた。Feを含むNiFe-AEM, CoFe-AEM電極では、 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が幾重にも重なって析出している様子が明らかである。また、EDXスペクトルからは、いずれの電極においてもねらい通りの金属元素のピークが検出されている。このEDX分析の結果からNiCo-AEM, NiFe-AEM, CoFe-AEM電極における金属元素の構成比率は、それぞれNi : Co = 10 : 90, Ni : Fe = 10 : 90, Co : Fe = 50 : 50と算出された。この結果から、同じ還元条件ではCoやFeに比べてNiが還元析出されにくい傾向があると考えられる。

表 バインダーフリー電極表面のSEM像とEDXスペクトル

電極（外観写真）	SEM像（3000倍）	EDXスペクトル
Ni-AEM 		
Co-AEM 		
NiCo-AEM 		
NiFe-AEM 		



3-2. AEM水電解性能

本研究の方法で作製したバインダーフリーNiCo-AEM電極をアノードに使用し、種々の溶液（純水, 1.0 M KHCO_3 , 10 wt% K_2CO_3 , 0.2 M KOH, 1.0 M KOH水溶液）を供給した時のAEM水電解の性能を図6に示す。純水作動ではセル抵抗が $0.5 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ と大きく、過電圧も大きい。膜のイオン伝導度を補うために1.0 M KHCO_3 水溶液を供給すると、膜抵抗・セル電圧ともに顕著に減少した。さらに10 wt% K_2CO_3 , 0.2 M KOH, 1.0 M KOHと溶液のpHが増加するとともにセル電圧が低減し、良好な性能が得られた。

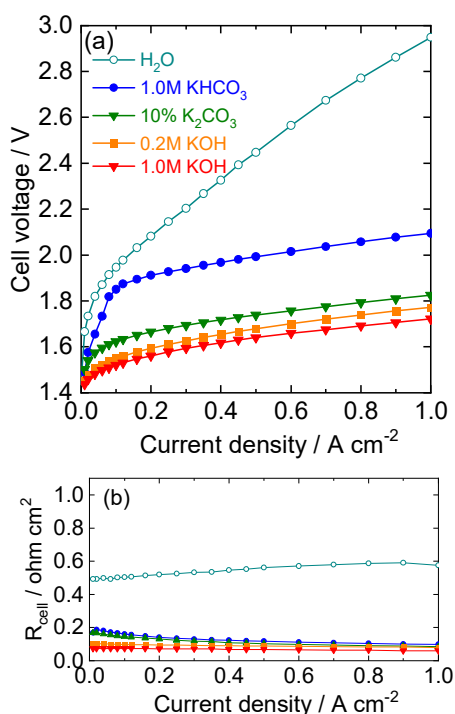


図6 NiCo-AEMバインダーフリー電極の水電解性能 (a) セル電圧、(b) セル抵抗

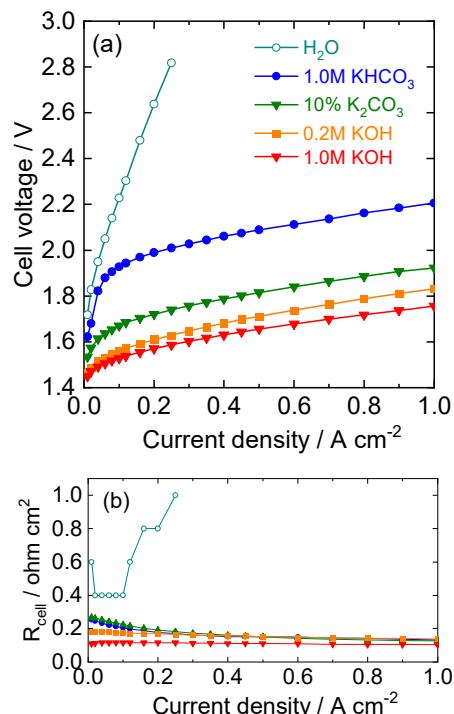


図7 NiCo_2O_4 電極の水電解性能 (a) セル電圧、(b) セル抵抗

図7には比較のためにイオノマーをバインダーに用いて作製した NiCo_2O_4 電極をアノードに用いた場合の性能を示した。純水を供給した時の性能はバインダーフリー電極の場合に比べて著しく劣っていた。電解液を1.0 M KHCO_3 , 10 wt% K_2CO_3 , 0.2 M KOH , 1.0 M KOH に変えるとバインダーフリー電極との性能の差は次第に小さくなり、1.0 M KOH の場合にはほぼ同程度の性能であった。

この傾向は図8の模式図を用いて次のように説明できる。本研究が目指す理想的なMEAの膜・電極界面は図8 (a)の通りである。金属触媒粒子が部分的にAEMに埋め込まれて被覆され、イオン伝導体・電子伝導体・反応基質との三相界面が形成される。触媒粒子表面のうち赤で示した部分が電極反応に寄与する活性サイトとなる。従来法でもアニオン交換性の良好なイオノマー樹脂で触媒粒子を被覆してAEM上に結着できれば同様の界面を持つ電極が形成できるが、優れたイオノマーがなくアニオン伝導体の役割を果たさない場合には、図8 (b)のようにイオン伝導体と触媒粒子とは点で接触するのみとなる。純水作動など外部からイオン伝導体が供給されない場合、触媒粒子表面のうち図8 (b)の赤の点しか反応に寄与することができないため、従来法では著しく過電圧が高くなる傾向にある。外部から電解液としてアルカリ性水溶液が供給されれば、触媒表面が電解液に接触して活性サイトとなり得るため、水電解性能に差が見られなくなると考えられる。本研究の方法では、超希薄アルカリ電解液または純水供給によるAEM水電解の場合に触媒活性と長期作動安定性を兼ね備えた理想的なMEAを提供できることが期待される。

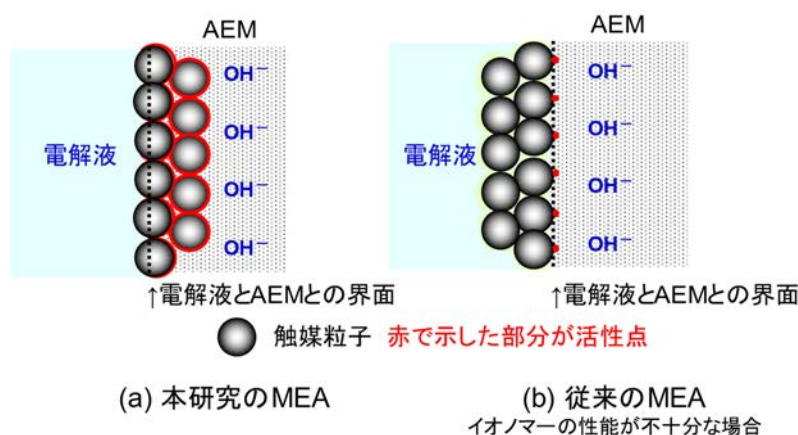


図8 電極-AEM界面の模式図

次に、種々のバインダーフリー電極をアノードに用いたAEM水電解の性能を比較する。図9では純水、1.0 M KHCO_3 , 10 wt% K_2CO_3 , 1.0 M KOH を供給した時の4種類のバインダーフリー電極について、抵抗を補正したセル電圧を比較した。純水供給時の性能は $\text{Co} < \text{NiCo}$ の順に良好であり、Feを含む NiFe , CoFe 電極では十分な性能が得られなかった。また、アルカリ電解液を供給した場合には電極の種類による性能差は少なくなった。これらのバインダーフリー電極について、1.0 M KOH 水溶液を供給した状態で50℃、1.0

A cm⁻²での連続運転を実施したところ、いずれの電極でも24～72時間以上の安定性が確認できた。

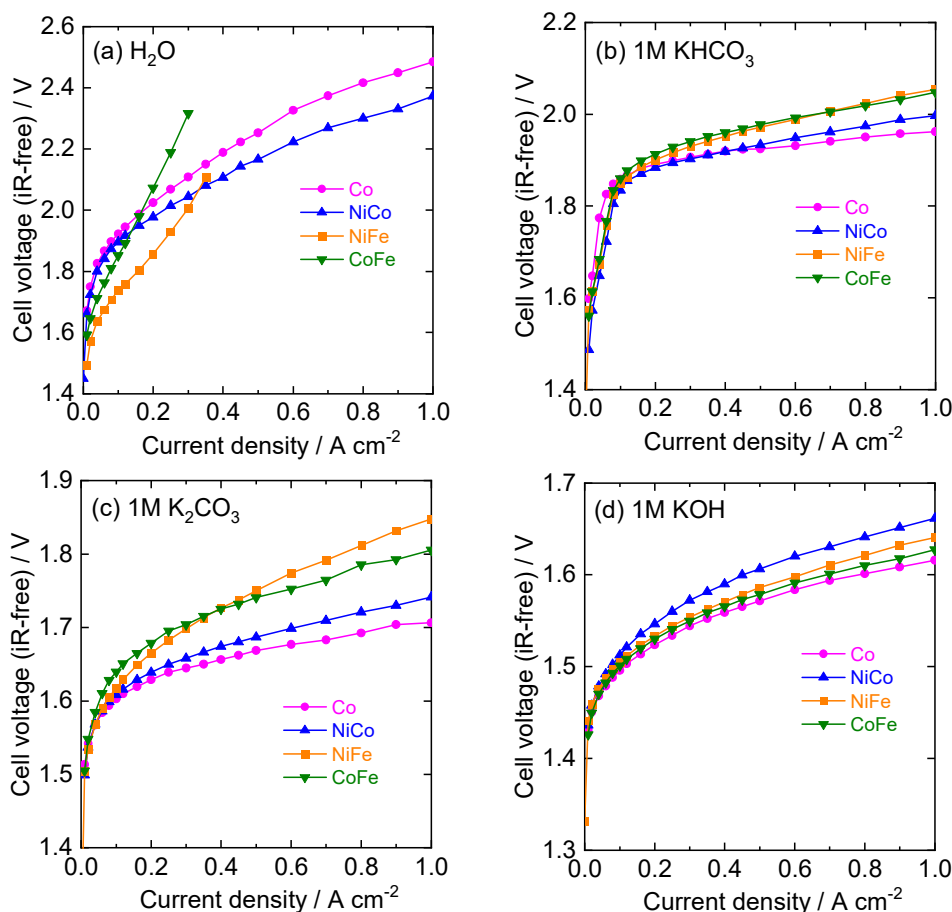


図9 種々のバインダーフリー電極の水電解性能

(a) 純水、(b) 1.0 M KHCO₃, (c) 10 wt% K₂CO₃, (d) 1.0 M KOH 水溶液

4. まとめ

AEM水電解の本格的な実用化のための課題である高電流密度作動、希薄アルカリ溶液または純水作動、長期耐久性向上への取り組みとして、バインダーを用いずにAEM表面に直接金属電極層を作製する方法を検討した。本研究では、還元剤浸透法によりNi, Co, Fe系の非貴金属触媒をAEM表面に析出させることに成功した。

このバインダーフリー電極をアノードに使い、純水または電解液溶液をアノードのみから供給するカソードドライ運転で50℃におけるAEM水電解試験を実施した。その結果、純水または低pHの電解液を供給する運転において、イオンマーをバインダーとして使用する従来の電極に比べて優れた性能を発揮する可能性が示唆された。特に、Ni, Co系のバインダーフリー電極において、イオン伝導体・電子伝導体・反応基質との三相界面の形成に寄与したと考えている。

謝辞

本研究は、公益財団法人JFE21世紀財団2021年度技術研究助成の支援を受けて実施されました。関係各位に心より感謝いたします。

参考文献

- 1) N. Du, C. Roy, R. Peach, M. Turnbull, S. Thiele, and C. Bock, *Chem. Rev.* **122**, 11830 (2022).
- 2) 竹中啓恭, 表面技術, **46**, 702 (1995).
- 3) 竹中啓恭, エネルギー・資源, **43**, 60 (2022).
- 4) 元根正晴, 川見洋二, 西村靖雄, 水畑 穰, 小黒啓介, 竹中啓恭, 電気化学, **62**, 71 (1994).
- 5) N. Fujiwara, K. Asaka, Y. Nishimura, K. Oguro, E. Torikai, *Chem. Mater.*, **12**, 1750 (2000).
- 6) N. Fujiwara, K. Yasuda, T. Ioroi, Z. Siroma, Y. Miyazaki, *Electrochim. Acta*, **47**, 4079 (2002).
- 7) K. Asaka, N. Fujiwara, *Electrochim. Acta*, **48**, 3465 (2003).
- 8) H. Ito, N. Kawaguchi, S. Someya, T. Munakata, N. Miyazaki, M. Ishida, and A. Nakano, *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 17030 (2018).