

Novel Anode Design for High Current Density Operation with Low Platinum Group Metal Loading in Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyzers

安武, 昌浩

<https://hdl.handle.net/2324/7157322>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 安武 昌浩

論 文 名 : Novel Anode Design for High Current Density Operation with Low Platinum Group Metal Loading in Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyzers
(低貴金属担持・高電流密度作動に向けた固体高分子形水電解用の新規アノードの開発)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

世界中で気候危機などの環境問題への関心が年々高まってきており,その中で我が国は2050年のカーボンニュートラルの目標を掲げ,経産省「グリーン成長戦略」には具体的な実行計画も示されている. 目標達成のためには,供給の不安定な再生可能エネルギーの利活用拡大が必要不可欠であり,エネルギー需給を調整できるカーボンフリーのエネルギーキャリアとして水素が注目されている. 再生可能エネルギー由来の電力からの水素製造方法の一つとして固体高分子形水電解(Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis, PEMWE)がある. この水素製造方法は,起動停止の応答性がよく,高純度の水素を高電流密度で製造でき,コンパクトでロバスト性の高い水素製造システムの構築が可能である. 一方で現在,商用的に最も広く用いられている水電解方法はアルカリ水電解である. 固体高分子形水電解の本格普及を妨げている大きな要因の一つは設備投資コストである. 構成材料であるイリジウムなどの貴金属触媒,電解質膜,白金をコートしたチタン集電体はいずれも高コストである. この課題を解決する方法は主に2つ存在する. 高価な貴金属触媒の使用量を削減することと,高電流密度化によって総電極面積を低減して貴金属触媒,電解質膜,セパレータ等を含む総材料コストを削減することである. これまで,主に前者のアプローチが取られてきたが,10 Acm²を超える高電流密度域における電極の性能に関する研究は少ない. 貴金属量の低減と高電流密度作動は過電圧が上昇して効率が低下する傾向がある. そのため,貴金属低減と高電流密度作動による過電圧の増加を抑制するセル構造の設計が設備投資コスト削減には重要である.

そこで本研究では,PEMWEアノードの電極触媒層,物質拡散層(Porous Transport Layer, PTL)の構造をナノ・マイクロレベルで制御した,触媒層と拡散層が一体とした一体型電極を作製した. この電極構造ではガス拡散性の低い,触媒層を限りなく薄層化でき,高電流密度域で律速になるガス拡散を促進できる可能性がある. 具体的には,PEMWEのPTLとして一般的に用いられるTi多孔シートに触媒担体としての機能も付与させた. Ti多孔シート表面上に触媒を高分散に担持させるためのナノ構造体を生成させ,PTL上に触媒を直接担持させることで,電極反応から物質輸送までが最適設計された触媒層,PTLが一体となった一体型多孔電極(Porous Transport Electrode, PTE)を開発した. この電極構造コンセプトの実証から,貴金属触媒の最適担持量,一体型電極の最適構造,電気化学特性と耐久性について明らかにした. 更なるPEM電解の高性能化に向けて,一体型電極を用いた新規ハイブリッド電極も開発した. また,PEM水電解の高電流密度運転時における課題を明らかにするために,新規電極を用いて高電流密度作動を行い,その際の電気化学特性,温度分布の評価,数値シミュレーションによる内部状態の可視化も行った. 各章の内容を以下に示す.

第1章ではカーボンニュートラル社会実現を巡る最近の世界情勢および、エネルギーキャリアとして水素の果たす役割及び燃料電池、水電解の概要について記述した。

第2章では、近年の研究、開発動向、既存の水電解電極の課題について列挙し、それらを踏まえた上での本研究の目的について記述した。

第3章では、電気化学的評価方法、高分解能電子顕微鏡を用いた微細構造観察手法など全章を通して行われた実験手法について記述した。

第4章では、PEMWE 一体型電極コンセプトの実証実験を行った。触媒担体と PTL の両方として機能する多孔 Ti シートは、触媒担体として十分な表面積を得るための NaOH 水溶液による表面処理で TiO₂ ナノチューブを成長させて表面積を増加させた。その後、アークプラズマ蒸着法 (Arc Plasma Deposition, APD) により触媒として機能する Ir を担持させることにより一体型電極を作製できた。作製された一体型電極は Ir 担持量が低い場合に高い質量活性が得られることが明らかになった。

第5章では、高価な Ir の使用量を減らすことを目指して、一体型電極に担持する触媒の面積比活性を向上させ、活性化過電圧を低減させるために、Ru をコア、Ir をシェルとする触媒を担持させた一体型電極を作製した。作製された Ru コア、Ir シェル触媒は Ir のみ、Ru のみの触媒と比較して高い酸素発生反応に対する活性を示した。一方で、Ru の溶出など、耐久性の面での課題を明確化した。

第6章では、一体型電極および一般的な粉末触媒を用いた電極を高電流密度域まで作動させ、高電流密度域における電気化学特性の比較を行った。さらに粉末触媒と一体型電極を組み合わせた新規ハイブリッド電極を開発した。この電極は、従来の電極構造と比較して高い初期性能と 100 時間の耐久試験で高耐久性を示し、PEM 水電解のアノードに使用する白金族メタル (Platinum-Group Metal, PGM) の使用量を 0.5 mg cm⁻² 程度までの大幅削減と 20 A cm⁻² までの超高電流密度域までの作動を可能にした。

第7章では、PEM 水電解の超高電流密度域での温度分布の可視化を行った。数値シミュレーションを用いて PEM 水電解の将来的な作動域である 10 A cm⁻² 以上の電流密度におけるセル内部の温度分布を可視化することができた。このシミュレーションにより、構成材料と供給流量によるセル内部の温度依存性を評価することができ、高電流密度域におけるセル内部の温度制御に貢献できる。

第8章では、温度分布の可視化シミュレーション結果を実験的に検証するために、市販触媒を用いて作製したアノードと本研究で開発したハイブリッドアノードの交換電流密度を測定した。実測した交換電流密度の値を用いてシミュレーションを行い、実験結果と比較することにより、シミュレーションモデルの検証を行った。シミュレーション結果と実験的に得られた PEM 水電解の IV 特性は、規定の電流密度に対する電圧の誤差比較した際の最大誤差が約 3.5% 以内の一致を得ることができ、シミュレーション手法の妥当性が確認できた。

第9章では、本研究を総括した。本研究で開発された固体高分子形水電解用の一体型アノードやハイブリッドアノード、水電解セルのシミュレーション手法などについて、今後の発展性や課題をまとめた。