

令和 2 年 5 月 19 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05970

研究課題名(和文) アニオン交換膜水電解におけるイオン置換メカニズムの解明

研究課題名(英文) Ion exchange mechanism during anion exchange membrane electrolysis

研究代表者

伊藤 博 (Ito, Hiroshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：60356483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：次世代水電解装置として期待されるアニオン交換膜(AEM)水電解装置について、電解液が電解性能に及ぼす影響を実験的に調べた。最初に安定した電解を行うための電極触媒および電極構造を特定した。次に電解液に関する検討を行い、pH12程度の希薄アルカリ溶液の場合、水酸化カリウム(KOH)溶液よりも炭酸カリウム(K₂CO₃)を用いた時に膜抵抗が低く維持でき、より優れた電解性能を発揮できることが明らかになった。これらの研究を通じて、同セルにおけるイオン置換および再置換のメカニズムに関する多くの新たな知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通じて、アニオン交換膜(AEM)水電解装置の性能向上を実現できた。小型電解セルにおいては、すでに従来のアルカリ水電解よりも優れた電解性能を発揮することが示された。この電解性能は固体高分子形(PEM)水電解には及ばないものの、これと匹敵する性能を実現できる可能性が示されたのと同時に、電解質膜の水素透過度の低さ、乾燥水素の直接製造などPEM水電解よりも優れた特性も明らかになった。全体としてAEM水電解装置の水素製造装置としての高いポテンシャルが明らかになり、国内においても次世代水電解装置としての認知度を高めることができたと考えている。

研究成果の概要(英文)：In order to confirm the potential of anion exchange membrane (AEM) electrolysis under mild alkaline conditions, the effect of species and concentration of electrolytic solution on the performance of anion exchange membrane (AEM) water electrolysis is experimentally examined. When potassium hydroxide (KOH) or potassium carbonate (K₂CO₃) solution is applied for the electrolytic solution, electrolysis is successful under mild alkaline conditions, whereas electrolysis with pure water is quite difficult due to the high resistance of the AEM. AEM electrolysis performance with K₂CO₃ solution is superior to that with KOH solution, even at similar pH of around 12. Base on those results, we could obtain important findings related to ion exchange mechanism in AEM electrolysis.

研究分野：エネルギー変換工学

キーワード：水電解 水素製造 電解液

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギーキャリアとして水素および水素化合物を用いる「水素社会」実現に向けた研究開発が国内外で精力的に行われている。その中で水素は再生可能エネルギーを利用して製造されることが望まれるが、その最も現実的な方法は水電解によるものである。いくつかある水電解方式の中で、アルカリ性アニオン交換膜(AEM)を用いた水電解は、装置コストを抑えつつ高性能電解が可能な技術として期待されているところである。

研究開始当初は、国内で同装置開発に取り組んでいる研究機関はほぼなく、申請者は手探りでセルの高性能化と電解反応メカニズム解明に取り組み始めたところであった。特に開始当初は電解セル性能が十分でなかったため、イオン置換を含む反応メカニズム解明に着手する必要条件として、セル性能の向上が喫緊の課題であった。

2. 研究の目的

アニオン交換膜(AEM)水電解におけるイオン置換を含む反応メカニズム解明を第一の目標に設定していたが、その前提として、安定して高性能を発揮できる電解セルの開発が必要であると認識し、最初に電極構造の安定化・最適化を図り、AEM水電解セルの高性能化に取り組んだ。次にそのセルを用いた電解試験を通じて、電解液成分が電解挙動に及ぼす影響について検討し、当初の目的であったイオン置換を含む反応メカニズム解明へとつなげることにした。

3. 研究の方法

3-1 電極構造最適化

プロトン交換膜(PEM)を用いた燃料電池や水電解装置においては、触媒層構造として、CCM(catalyst coated membrane)を採用することが多い。この場合は電解質膜と同じ成分からなるアイオノマを結着剤に用いた触媒層が電解質膜上に形成される。AEM水電解でも同様な構造が適しているのかを確認し、また必要に応じて他の電極構造についても検討を行った。

3-2 電解液成分が電解性能に及ぼす影響調査

AEM水電解の一つの利点は電解液として濃厚アルカリ液(pH14以上)を用いる必要がないことがある。よってここでは希薄アルカリ液についてKOHと K_2CO_3 についてpH: 11-12程度の希薄溶液を電解液に用いた電解試験を行い、その影響を調査した。

3-3 電解中のイオン置換を含む反応メカニズムの検討

上記電解液成分と濃度が電解性能に及ぼす影響を元に、AEM水電解におけるイオン置換を含む反応メカニズムに関する検討を行った。

4. 研究成果

4-1 電極構造最適化⁽¹⁾

図1にAEM水電解セルの模式図を示す。この図にあるように電解質膜であるAEMの両側に触媒層(CL)が配され、その外側に給集電体(current collector)と複極板(bipolar plate)が設置され、全体が外側から締め付けられる。この電極構造としては、電解質膜にアイオノマを結着剤として触媒層を直接塗工するCCM(catalyst coated membrane)と給集電体上に触媒層を形成するCCS(catalyst coated substrate)がある。本研究においては、この2種類の電極構造をアノード、カソードにそれぞれ独立に適用したセルを電解試験に供し、両極電極構造の組み合わせの最適化を図った。

電解試験は一つのセルに対して2日に渡って行い、初日の性能を2日目にも再現できるかどうかを見て、その電極構造の安定性を評価した。この結果アノード(酸素極)にはCCSをカソード(水素極)にはCCMを適用することが、性能と安定性双方の観点から最も適当な組み合わせであることが明らかになった。

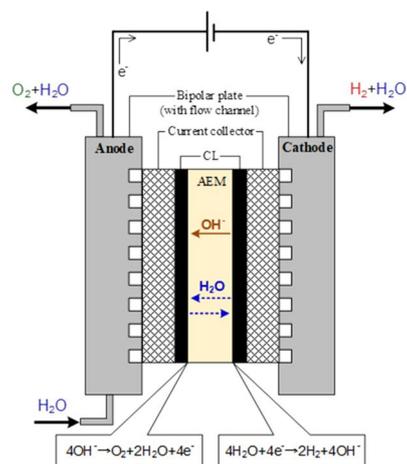


図1 AEM水電解セル模式図⁽¹⁾

4-2 電解液成分が電解性能に及ぼす影響調査⁽²⁾

4-1で特定した電極構造の組み合わせ、アノードCCS - カソードCCMで構成したセルを駆使して電解液成分が電解性能に及ぼす影響を実験的に調査した。電解液には純水と K_2CO_3 溶液、KOH溶液を用いた。 K_2CO_3 については0.1, 1.0, 10wt.%の3種類の濃度の溶液を用いた。図2に純水の場合と K_2CO_3 各濃度における電流 - 電圧(i-V)特性と電流 - 抵抗(i-R)特性を示す。これ

をみると純水を用いた場合は、水電解そのものは可能であり、水素と酸素の発生も確認できたが、セル抵抗の値が非常に大きくなり、それに伴い電解電圧が大きくなるため、実用的な水電解装置として用いることは不可能であることが分かった。一方 K_2CO_3 溶液の場合は、その濃度増加に伴い、セル抵抗が減少するとともに電解電圧も低下する。ただし電圧の低下は抵抗低下だけによるものでなく、 K_2CO_3 濃度の増加が電極反応にも有利に働くことが見て取れる。10wt.% K_2CO_3 の場合には、 $1A/cm^2$ での電圧が 1.92V 程度であり、十分水電解装置として利用可能な性能である。また上記で確認したセル性能の安定性も維持することができた。また 10wt.% K_2CO_3 と pH がほぼ同じである 0.1mM-KOH 溶液での電解性能は K_2CO_3 に及ばず、pH12 程度では K_2CO_3 の方が電解液として適することが分かった。

4-3 電解中のイオン置換を含む反応メカニズムの検討

上記試験結果と AEM に関する文献^{(3),(4)}とから AEM 水電解におけるイオン置換および反応メカニズムの推定を行った。電流を印加する前とその後のメカニズムの時系列変化について推定した結果を図 3 に示す。

AEM は大気中の CO_2 によって中和され、初期膜内アニオンはすべて HCO_3^- に置換されている(図 3(a))。ここに電圧を印加すると、最初にかソードでは CO_3^{2-} と H_2 の生成反応が進み、膜内に CO_3^{2-} が供給される。膜内に供給される CO_3^{2-} に追い出される形でアノードから O_2 とともに HCO_3^- が排出され、 HCO_3^- は電解液に溶け込む(図 3(b))。この反応があるところまで行くとアノード反応が水の還元反応に変わり、膜内に OH^- イオンを供給するようになる(図 3(c))。最終的に OH^- イオンはカソード反応にも利用されるようになり、 CO_3^{2-} イオンは直接反応に関与しなくなる(図 3(d))。ただし CO_3^{2-} イオンを膜外へすべて排出することは困難であり、一定割合で膜内に残存することになる。最終的に膜のイオン伝導度を決めるのは、膜中の OH^-/CO_3^{2-} 比である。

上述のように AEM 内のイオン置換メカニズムと反応の推移について、一定の知見を得ることができたと考える。今後は反応速度に対する電解液濃度の影響をより詳細に調べていきたいと考えている。

< 引用文献 >

- (1) H. Ito et al. J. Appl. Electrochem., 48, 305-316 (2018).
- (2) H. Ito et al. Int. J. Hydrog. Energy, 43, 10730-17039 (2018).
- (3) S. Watanabe et al., ECS trans., 33-1,1837-1845 (2010).
- (4) Z. Siroma et al., J. Electrochem. Soc., 158, B682-B689 (2011).

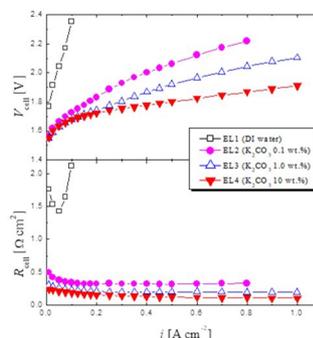


図 2 電解液濃度が電解性能に及ぼす影響⁽²⁾

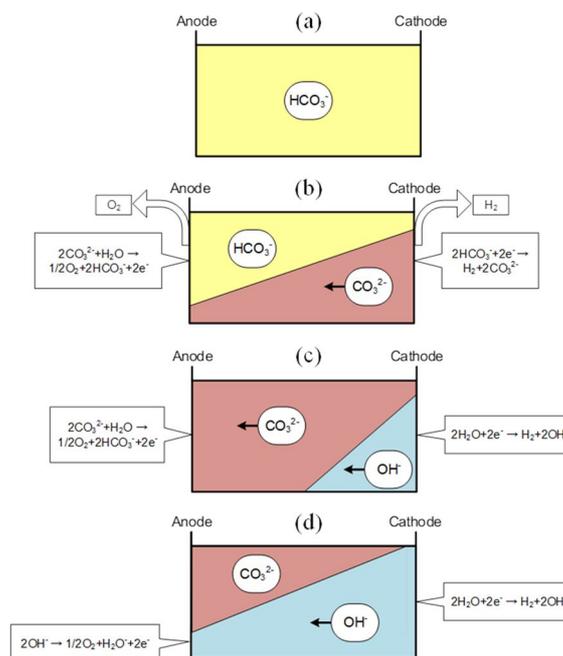


図 3 推定される AEM 水電解におけるイオン置換メカニズムの推移。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ito Hiroshi, Kawaguchi Natsuki, Someya Satoshi, Munakata Tetsuo, Miyazaki Naoki, Ishida Masayoshi, Nakano Akihiro	4. 巻 43
2. 論文標題 Experimental investigation of electrolytic solution for anion exchange membrane water electrolysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 17030 ~ 17039
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Hiroshi, Kawaguchi Natsuki, Someya Satoshi, Munakata Tetsuo	4. 巻 297
2. 論文標題 Pressurized operation of anion exchange membrane water electrolysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 188 ~ 196
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.077	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Hiroshi, Miyazaki Naoki, Sugiyama Shota, Ishida Masayoshi, Nakamura Yuka, Iwasaki Shinya, Hasegawa Yasuo, Nakano Akihiro	4. 巻 48
2. 論文標題 Investigations on electrode configurations for anion exchange membrane electrolysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 305 ~ 316
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1007/s10800-018-1159-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 7件）

1. 発表者名 伊藤 博、井ノ口 魁、大橋 真智、染矢 聡、宗像 鉄雄
2. 発表標題 Catalyst Optimization of Anion Exchange Membrane Electrolysis
3. 学会等名 World Hydrogen Technologies Convention (WHTC) 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大橋 真智、伊藤 博、井ノ口 魁、川口 奈月、染矢 聡、宗像 鉄雄
2. 発表標題 Study of design parameters in MEA for AEM electrolysis
3. 学会等名 2nd International Conference on Electrolysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大橋 真智、井ノ口 魁、伊藤 博、染矢 聡、宗像 鉄雄
2. 発表標題 アニオン交換膜水電解におけるアノード電極構造の最適化
3. 学会等名 第43回電解技術討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ito Hiroshi, Kwaguchi Natsuki, Someya Satoshi, Munakata Tetsuo, Nakano Akihiro
2. 発表標題 Pressurized Hydrogen Production with Anion Exchange Membrane Electrolysis
3. 学会等名 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ito Hiroshi, Kwaguchi Natsuki, Someya Satoshi, Munakata Tetsuo
2. 発表標題 Electrolytic Solution of Anion Exchange Membrane Electrolyzer
3. 学会等名 AiMES 2018 Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Ito, N. Miyazaki, M. Ishida, N. Kawaguchi, S. Someya, T. Munakata, A. Nakano
2. 発表標題 Electrode Configuration of Anion Exchange Membrane Electrolyzer
3. 学会等名 232nd ECS meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Natsuki Kawaguchi, Naoki Miyazaki, Hiroshi Ito, Satoshi Someya, Tetsuo Munakata, Masayoshi Ishida
2. 発表標題 PERFORMANCE EVALUATION OF ANION EXCHANGE MEMBRANE ELECTROLYZER
3. 学会等名 TFEC9 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 川口奈月, 伊藤博, 染矢聡, 宗像鉄雄
2. 発表標題 アニオン交換膜水電解の加圧運転特性
3. 学会等名 第85回電気化学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Ito, Natsuki Kawaguchi, Satoshi Someya, Tetsuo Munakata, Akihiro Nakano
2. 発表標題 Pressurized Hydrogen Production with Anion Exchange Membrane Electrolysis
3. 学会等名 22nd Topical meeting of ISE (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----