

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12401

研究課題名（和文）固体高分子水電解における不純物起因劣化メカニズムの解明および特性回復手法の確立

研究課題名（英文）Elucidation of impurity-induced degradation mechanism in solid polymer electrolyte water electrolysis and establishment of characteristic recovery method

研究代表者

西岡 賢祐 (Nishioka, Kensuke)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：00377441

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：再生可能エネルギー由来の電力を用いた水電解により水素を生成する二酸化炭素フリー水素の大規模製造は、水素を再生可能エネルギーシステムにつなげる不可欠な技術である。固体高分子電解質膜（Polymer Electrolyte Membrane: PEM）を用いたPEM水電解は高効率で高純度な水素製造技術である。本研究では、PEM水電解装置の不純物による劣化メカニズムについて検証し、カチオンの膜への付着が劣化要因であることを定量的に明らかにした。不純物により特性劣化したPEM水電解装置に簡便な電気化学的処理を行い、装置にダメージを与えることなく不純物を除去する手法を確立し電解特性を回復させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PEM型のようなポリマー隔壁型の水電解装置では、装置保護のため原料として純水を用いることが必須であり、高純度な水の供給が推奨される。しかしながら、水を真にエネルギー源にするためには、莫大な量の純水を使用する必要があり、水処理コストが水素製造コストを押し上げる。不純物による劣化メカニズムを明らかにしたことにより、供給水の純度を下げることが検討できるようになる。さらに、劣化したPEMを簡便な処理で回復することができるため、メンテナンスコストが低減し、再生可能エネルギー由来水素の普及につながる。

研究成果の概要（英文）：Large-scale production of carbon dioxide-free hydrogen, which produces hydrogen by water electrolysis using electricity derived from renewable energy such as photovoltaic, is an indispensable technology for connecting hydrogen to renewable energy systems. Water electrolysis using a solid polymer electrolyte membrane (PEM) is a high-efficiency and high-purity hydrogen production technology. In this study, we verified the degradation mechanism of the PEM water electrolyzer due to impurities and quantitatively clarified that the adhesion of cations to the membrane is the cause of the degradation. A simple electrochemical treatment was applied to the PEM water electrolysis device whose characteristics had deteriorated due to impurities, and a method for removing impurities without damaging the device was established to recover the electrolysis characteristics.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：水素 固体高分子 水電解 PEM 劣化 回復

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電等の再生可能エネルギー由来の電力を用いた水電解により水素を生成する CO₂ フリー水素の大規模製造は、水素社会を再生可能エネルギーシステムにつなげる不可欠な技術である。固体高分子電解質膜 (Polymer Electrolyte Membrane: PEM) を用いた PEM 水電解は高効率で高純度な水素製造技術である^{1, 2)}。PEM 水電解では装置保護のため純水を用いることが必須であるが、水を真にエネルギー源にするためには莫大な量の純水を得る必要があり、水処理コストが水素製造コストを押し上げる危険性が高い。

水電解には、これまで当然のように高純度な純水が用いられてきたため、不純物が電解特性におよぼす影響については詳細に報告されていない。PEM 水電解装置と同様の固体高分子膜を用いた燃料電池が燃料電池車に採用されており、その劣化メカニズムについては国内外において多くの研究報告がある³⁾。しかしこれらの多くは、温度や電流電圧起因の劣化についての報告であり、不純物に関する詳細な報告はない。また、水電解 (水と電気 → 水素) と燃料電池 (水素電気と水) は逆の反応であり、その劣化メカニズムは異なる。

供給水中の不純物が電解特性に与える影響を詳細に調査し、その劣化メカニズムを明らかにし、さらに、いったん特性劣化してしまった水電解装置について、簡便な電気化学的クリーニングにより不純物を除去し機能を回復させることができれば、水素生成の低コスト化につながり、再生可能エネルギー由来水素の普及に大きく貢献する。

2. 研究の目的

本研究では、以下の2点を目的とした。

課題1 PEM水電解装置の劣化メカニズムの解明

固体高分子電解質膜 (PEM) を用いた PEM 水電解装置において、供給水に含まれる不純物が PEM 構造 (図1) の「どの部分」に「どのよう」に影響するのかを実験的に検証し明らかにする。

課題2 特性劣化した PEM 水電解装置を回復させる不純物除去法の確立

不純物により特性劣化した PEM 水電解装置に電気化学的処理を行うことにより不純物を除去し電解特性を回復させる。装置にダメージを与えない電気化学的不純物除去法を確立する。

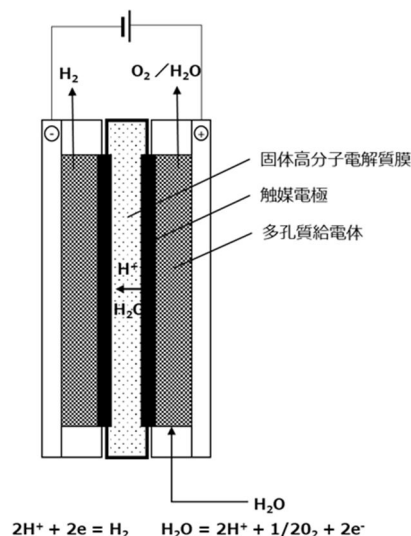


図1 PEM水電解の概略図

3. 研究の方法

PEM 水電解セル (EHC-070、株式会社エノア) に超純水を供給し、動作電圧と水素口から排出される水素流量の安定を確認した。その後、不純物を含んだ軟水 Soft (表1) を供給し、定電流 9 A で動作させた。動作中はセルの動作電圧と水素口からの水素流量を測定した。性能低下後の膜電極接合体 (MEA) に付着した金属イオン量を高周波プラズマ発光分光分析 (ICP) により定量分析した。性能低下の確認後、回復手法として 超純水の再供給 (供給水を超純水に変更) 硝酸処理 (MEA を取り出し硝酸 1 mol/L に 20 時間浸漬) を行った。各回復処理後、超純水を供給水として、再度セルを動作させ、電圧推移と水素流量推移を得て各回復手法を評価した。

表1 軟水 Soft 作製のための不純物

	Added salts (mg/L)			
	NaHCO ₃	MgSO ₄	KCl	CaSO ₄ · 2H ₂ O
Soft	48	30	2.0	30

4. 研究成果

図 2、3 に Soft 供給から各回復手法後の電圧推移と水素流量推移を示す。左軸が電圧 (濃線) で右軸が水素流量 (薄線) を表している。両図に共通して、Soft 供給時の電圧は上昇し水素流量は減少した。また、超純水処理後 (図 2) では、電圧は回復したが、水素発生口からの水素発生量は回復しなかった。一方、硝酸処理後 (図 3) では、電圧および水素発生口からの水素発生量ともに回復した。

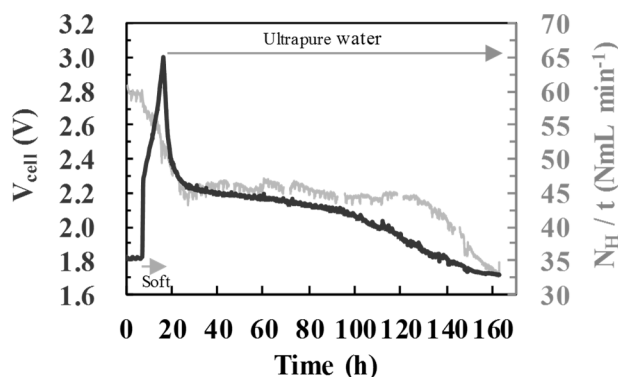


図 2 Soft 供給から超純水再供給後の動作電圧および水素流量推移

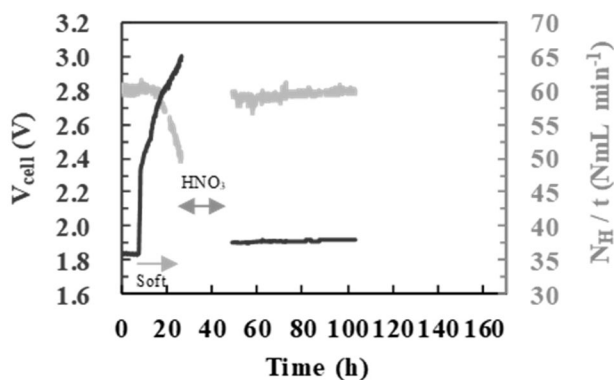


図 3 Soft 供給から硝酸処理後の動作電圧および水素流量推移

図 4 に Soft 供給時の各電圧時における MEA に付着した金属イオン量を示す。1.82 V、2.34 V、2.76 V、3.00 V 時の金属イオン量を分析した。電圧が上昇するにつれ、金属イオン付着量も増加した。Mg²⁺が最も多く、次いで Ca²⁺も比較的多量に付着している。1 価イオンより膜に対する化学的な親和力が強い 2 価イオンは、膜に滞留しやすいものと思われる。Soft 供給時の電圧上昇は、金属イオンが MEA に付着することで膜の電気伝導度が低下したことによる。水素流量の減少については、Soft 供給時にセルの酸素口から漏れる水素量の増加が確認されたことから、MEA を透過する水素量が増加し、水素口から排出される水素流量が減少したと考えられる。金属イオンの MEA への付着により、膜を透過する水素量が増加したことが原因であると考えられる。

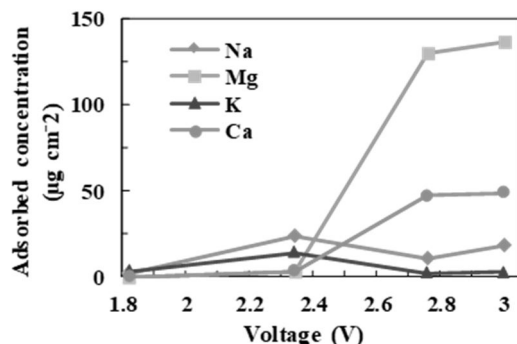


図 4 各電圧値における MEA に付着した金属イオン量

超純水の再供給では、電圧は減少したが、水素流量、つまり水素ガス透過量は減少しなかった。一方、硝酸処理では、電圧と水素ガス透過量ともに回復した。超純水の再供給による回復では、電圧印加によって MEA 内に滞留する金属イオンを押し流す効果を期待したが、そのような物理

的な回復はガスの透過を抑制できないと考えられる。硝酸の酸化作用により MEA に付着した金属イオンを脱離する化学的な回復は、PEM 水電解セルの回復手法として有効であった。

本研究では、PEM 水電解装置の不純物による劣化メカニズムについて検証し、カチオンの膜への付着が劣化要因であることを定量的に明らかにした。不純物により特性劣化した PEM 水電解装置に簡便な電気化学的処理を行い、装置にダメージを与えることなく不純物を除去する手法を確立し電解特性を回復させた。PEM 型のようなポリマー隔壁型の水電解装置では、装置保護のため原料として純水を用いることが必須であり、高純度な水の供給が推奨される。しかしながら、水を真にエネルギー源にするためには、莫大な量の純水を使用する必要があり、水処理コストが水素製造コストを押し上げる。不純物による劣化メカニズムを明らかにしたことにより、供給水の純度を下げることが検討できるようになる。さらに、劣化した PEM を簡便な処理で回復することができるため、メンテナンスコストが低減し、再生可能エネルギー由来水素の普及につながる。

引用文献

- 1) Akihiro Nakamura et al., A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells, Applied Physics Express, Vol.8, 2015, 107101
- 2) Yasuyuki Ota et al., Highly efficient 470W solar-to-hydrogen conversion system based on concentrator photovoltaic modules with dynamic control of operating point, Applied Physics Express, Vol.11, 2018, 077101
- 3) Jinfeng Wu et al., A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, Journal of Power Sources, Vol.184, 2018, 104-119

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Soe Htet Wai, Yasuyuki Ota, Kensuke Nishioka	4. 巻 46
2. 論文標題 Performance analysis of sabatier reaction on direct hydrogen inlet rates based on solar-to-gas conversion system	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 26801 ~ 26808
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2021.05.156	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7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 吉村 玲治, 西岡 賢祐
2. 発表標題 太陽光由来水素製造における河川水利用が固体高分子形水電解装置に与える影響
3. 学会等名 第17回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森谷 尚之, 西岡 賢祐
2. 発表標題 大規模太陽光由来水素生成のための固体高分子形水電解の性能回復検討
3. 学会等名 第17回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊 将貴, 太田 靖之, 西岡 賢祐
2. 発表標題 太陽光発電を用いた水電解電気化学セルの水素変換効率評価および全国における水素発生ポテンシャル予測
3. 学会等名 第17回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西岡 賢祐
2. 発表標題 太陽光発電由来の水素およびメタン生成
3. 学会等名 2021年 第68回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kensuke Nishioka
2. 発表標題 World record efficiency of solar to hydrogen conversion by combinig photovoltaic modules and electrochemical cells
3. 学会等名 The 10th International Conference on Science and Engineering 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kensuke Nishioka
2. 発表標題 Solar to hydrogen conversion system by combinig 470W concentrator photovoltaic and electrochemical cells
3. 学会等名 8th MALAYSIA-JAPAN JOINT WORKSHOP ON PHOTOVOLTAIC SYSTEMS（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森谷 尚之, 鈴木 祥広, 太田 靖之, 西岡 賢祐
2. 発表標題 水電解電気化学セルの不純物起因劣化時における性能回復の検討
3. 学会等名 第16回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
4. 発表年 2019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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------