

# 固体高分子電解質水電解槽の大型化技術の開発

## —2500 cm<sup>2</sup> 5セル積層電解槽の試作と評価—

山口幹昌・篠原 泰三・谷口 春隆・中野利 孝博・沖沢 加代子

### Development of Large Scale Solid Polymer Electrolyte Water Electrolyzer

Mikimasa Yamaguchi, Taizo Shinohara, Harutaka Taniguchi,

Hiroataka Nakanori, Kayoko Okisawa

Environmental Technology Laboratory, Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd.

2-2-1, Nagasaka, Yokosuka City, 240-0194 Japan

In WE-NET, a water electrolyzer with a solid polymer electrolyte membrane is expected to produce a large volume of hydrogen per unit. The final performance target of the electrolyzer is as follows: Electrode area >10,000 cm<sup>2</sup>/cell, Current density  $\approx$  1 to 3 A/cm<sup>2</sup>, Energy efficiency >90%. To achieve this target, we have been developing technologies for manufacturing membrane electrode assemblies by a hot-press method to decrease electrolysis voltage, and technologies for fabricating support collectors to minimize the IR drop of cells. Recently, using these technologies, we have obtained a high-performance large-scale electrolyzer having five stacked cells with 2500-cm<sup>2</sup> electrodes. This electrolyzer has demonstrated a high electrolysis performance, exceeding the target of WE-NET. It registered an energy efficiency of 94.4% for a current density of 1 A/cm<sup>2</sup> at a temperature of 80°C under atmospheric pressure.

#### 1. はじめに

当社は通産省工技院のWE-NETプロジェクトの中で大容量、高効率な水素製造技術として期待される固体高分子電解質水電解技術の開発を委託され、1994年よりこれに必要な技術の開発を実施してきた。電解槽の最終目標値は電極面積 10,000cm<sup>2</sup>/セル以上、電流密度 1~3A/cm<sup>2</sup>、エネルギー効率 90%以上である。

この目標値を達成するには、電解槽の高電流密度化、高効率化、大型化などの技術の開発が重要である。このため小型セルにおいて電解特性が優れた電極用触媒と電極の製作技術、ホットプレスを用いた電解質膜と電極の接合技術、損失電圧が小さい電解槽の構成技術など高電流密度化、高効率化を目的とした要素技術の開発を進めた。

この結果、二酸化イリジウムの陽極、白金黒の陰極をパーフルオロカーボンスルホン酸電解質膜の表面にホットプレスにより接合一体化した損失電圧が小さく

と発生ガスの圧力に耐える強度がある膜電極接合体の製作が可能となった。またチタン繊維焼結板及びステンレス繊維焼結板の表面の酸化皮膜を除去して、それぞれ白金メッキ、金メッキした導電性の高い陽、陰両給電体の製作が可能となり電解槽の損失電圧を小さくすることができた。

これらを組み合わせた電極面積 50cm<sup>2</sup>の電解槽は高電流密度下で高効率な目標値を上回る優れた電解特性を示した。例えば、厚さ 50mmの電解質膜を用いた場合、大気圧下、温度 80°C、電流密度 1A/cm<sup>2</sup>の条件下において、電圧 1.52V、エネルギー効率 96.7%の特性値を示した。以上により高電流密度化、高効率化に必要な要素技術が開発された。

次に、これらの技術を基に大型電解槽の構成部品の製作方法の開発と、200cm<sup>2</sup> 5セル積層電解槽及び2500cm<sup>2</sup>単セル電解槽などの試作による槽構造の検討の実施など大型化に必要な電解槽の製作技術の開発を進めてきた。

最近、これらの大型化を目的とした電解槽の製作技術を基に電極面積が 2500cm<sup>2</sup> のセルを 5 セル、積層した電解槽を試作し、この電解槽の特性評価荷において目標値を上回る特性が得られた。

本報では、この大型の積層電解槽の構造、製作方法、電解特性及び達成すべき課題について報告する。

## 2. 積層電解槽の基本構造と構成部品の製作方法

### 2.1 積層電解槽の基本構造

図 1 と図 2 に示すようにこの電解槽は、膜電極接合体の陰陽両電極の表面に給電体とフレームを重ね合わせたセルを 5 個積層したフィルタープレス型複極式構

造とした。

構成部品の仕様を表 1 に示すが、電極は幅 250mm 長さ 1000mm で、面積は 2500cm<sup>2</sup> である。電解用の直流電流は、端板の左右側面部ある 24 個のネジ穴を用いて接続した電線により供給される。電解用の純水は端板の下端部より供給され端板と複極板の溝と給電体の空隙内を通り電極の表面に供給される。電解により発生したガスは電極の表面より給電体の空隙を通り端板と複極板の溝を上方へ移動し、供給したのと反対側の端板の上部より排出される。このため端板と複極板は下端部に陽極側給水口と陰極側給水口、上端部には陽極側排出口と陰極側排出口が取付けられている。

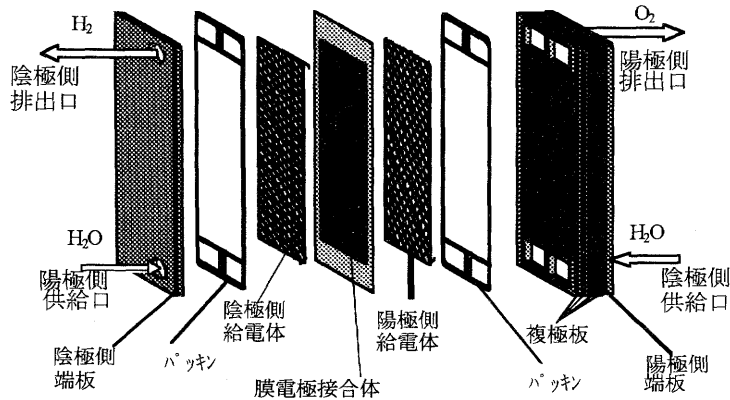


図 1. 積層電解槽の基本構造

表 1 積層電解槽の構成部品の仕様

| No | 名称     | 材料                  | 寸法[                   |
|----|--------|---------------------|-----------------------|
| 1  | 膜電極接合体 | パーフルオロカーボンスルホン酸膜    | 52□m x 300mm x 1060mm |
|    |        | 二酸化イリジウム陽極<br>白金黒陰極 | 250,mm x 1000mm       |
| 2  | 端板     | チタン板                | 40mm x 340mm x 1280mm |
| 3  | 複極板    | チタン板                | 28mm x 340mm x 1280mm |
| 4  | 陽極側給電体 | 白金メッキチタン繊維焼結板       | 1mm x 270mm x 1020mm  |
| 5  | 陰極側給電体 | 金メッキステンレス繊維焼結板      | 1mm x 270mm x 1020mm  |
| 6  | パッキン板  | フッ素ゴム               | 厚さ 5.5mm x 幅 5mm (断面) |

### 2.2 膜電極接合体の製作方法

表2. に製作した膜電極接合体の仕様を示す。図3のフローに示すように触媒粉末よりシート状の陽極触媒層と陰極触媒層を製作し、これらの電極を電解質膜の上下両面に重ねて置き、平板形のホットプレス装置を用いて加熱、加圧する方法により接合する方法を用いて製作した。詳細は次の通りとした。

- 1) 触媒分散液の製作：ビーカーに純水と所定量の触媒粉末（二酸化イリジウムでは10g,白金黒では7.5g）を入れ超音波分散機に加振により分散処理し触媒量に対して10%(乾物)フッ素樹脂粉末を加え攪拌した。
- 2) スクリーン：触媒分散液をステンレス製金網に通して20 $\mu$ m以上の粒径の触媒粉末を除去した。

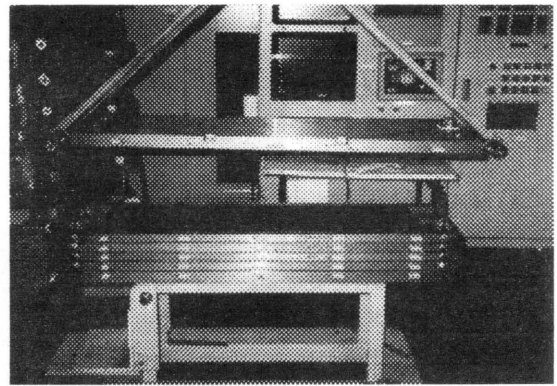


図. 2 積層電解槽の外観写真

表2. 膜電極接合体の製作仕様

| 材料                      |                          | 仕様                    |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 電解質膜 (パーフルオロカーボンスルホン酸膜) | 種類                       | パーフルオロカーボンスルホン酸膜 (B2) |
|                         | イオン交換当量                  | 1000                  |
|                         | 厚さ[ $\mu$ m]             | 52                    |
|                         | 寸法[mm]                   | 300 $\times$ 1060     |
| 陽極                      | 触媒種                      | IrO <sub>2</sub>      |
|                         | 担持量[mg/cm <sup>2</sup> ] | 4                     |
| 陰極                      | 触媒種                      | Pt 黒                  |
|                         | 担持量[mg/cm <sup>2</sup> ] | 3                     |
| 電極寸法                    | 面積[cm <sup>2</sup> ]     | 2500                  |
|                         | 幅[mm] $\times$ 長さ[mm]    | 250 $\times$ 1000     |

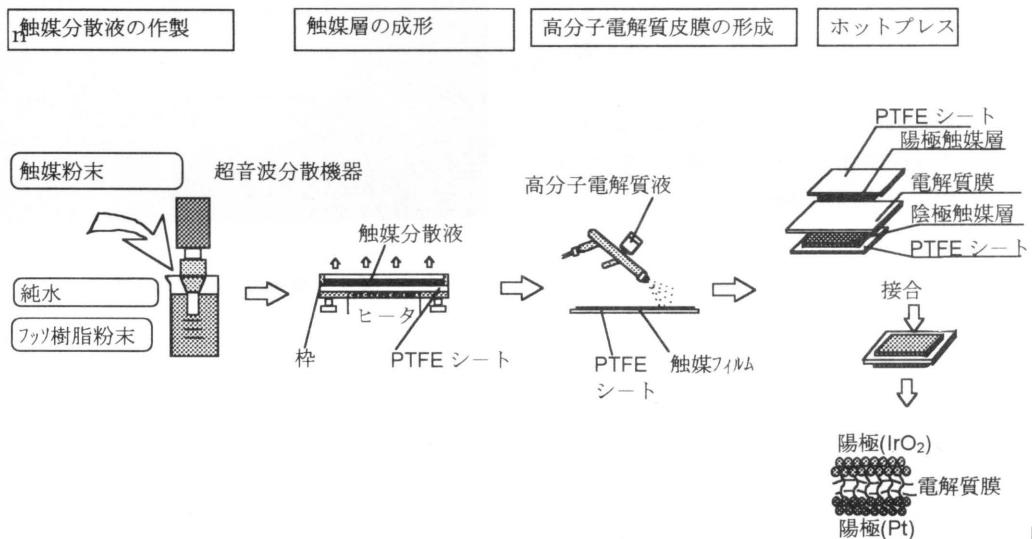


図3.

図3. 膜電極接合体の製作フロー

3) 触媒層の成形：形枠をPTFEシート上に置き、その中に触媒分散液を注ぎ入れた。液の高さが全域において同じになるようPTFEシートの受け台は水平となるよう調整し、ヒータで水分を蒸発し、触媒層を成形した。

4) 高分子電解質皮膜の形成：PTFEシート上に成形した触媒層の上方より高分子電解質液をエアブラシで吹きつけたのち自然乾燥した。

5) ホットプレスによる接合：陽極触媒層、電解質膜、陰極触媒層を重ね合わせ、加圧力1~2Mpa、温度120~150°Cの条件によりプレスしたのちPTFEシートを剥離除去し純水により洗浄した。

### 2.3 給電体の製作方法

製作した給電体の仕様を表3に示す。給電体は電気抵抗が小さく、水、ガスの透過性に優れ、表面の平滑度が高く耐食性が高く形状が安定であることが重要である。これを満たす材料として金属性の多孔板があり、陽極側給電体はチタン繊維焼結板、陰極側給電体はステンレス繊維焼結板により製作した。これらの材料には表面に電気抵抗が高い酸化皮膜が有り損失電圧を高める要因となる。このため、酸化皮膜を除去したのちチタン繊維焼結板は白金メッキ、ステンレス繊維焼結板は金メッキを施した。

### 2.4 セパレータ(端板、複極板)

端板と複極板などセパレータは表面が平滑で厚さが前面に亘って一定である必要があり、チタン板を機械加工する方法により製作した。

給電体と接する面には平行、等間隔に17本の幅3.3mm 深さ4mmの給水とガス排出を兼ねた溝及びびッキンを保持するための溝が取付けられている。また、下端部には給水用穴、上端部にはガス排出用穴、左右の側面部には直流電線接続用ネジ穴と内部の温度を測定するためのセンサ取付穴を取付けられている。図4に製作した端板と複極板の外観写真を示す。

## 3. 特性評価試験

### 3.1 試験設備

図5の外観写真と図6の構成図に示すように本設備は純水供給ポンプ、純水加熱ヒータ、純水循環ポンプ、直流電源、ガス流量計、微量酸素濃度計、冷却水循環装置加圧締付け装置及び計測制御盤とにより構成されている。

この設備は次のよう 積層電解槽を一定の温度、圧力、電流値に保って運転するのに用いた。

- 1) 積層電解槽を加圧締め付け装置の加圧板の間に設置し加圧シリンダーで加圧する。
- 2) 純水供給ポンプにより気液分離器内に純水を満たす。
- 3) 純水ヒータにより加熱した純水を循環ポンプを用いて積層電解槽の中に供給する。
- 4) 端板に接続したケーブルに直流電源の電圧を印加する。
- 5) 計測制御盤により純水の温度、油圧力、直流電流値などを制御する。

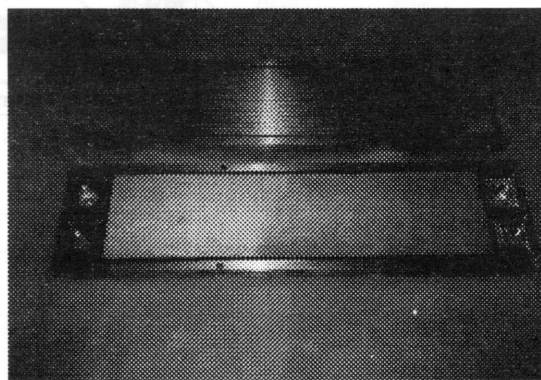


図4. 複極板と端板の外観写

表3. 給電体の仕様

|        | 材 料        | 空隙率[%] | 繊維の太さ[μm] | メッキ厚さ[μm] |
|--------|------------|--------|-----------|-----------|
| 陽極側給電体 | チタン繊維焼結板   | 65     | 25~50     | Pt 0.5    |
| 陰極側給電体 | ステンレス繊維焼結板 | 70     | 12        | Au 0.1    |

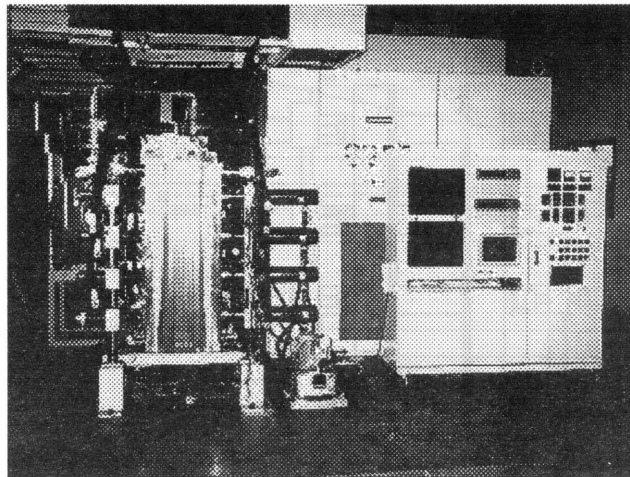


図5. 評価用試験設備外観写真

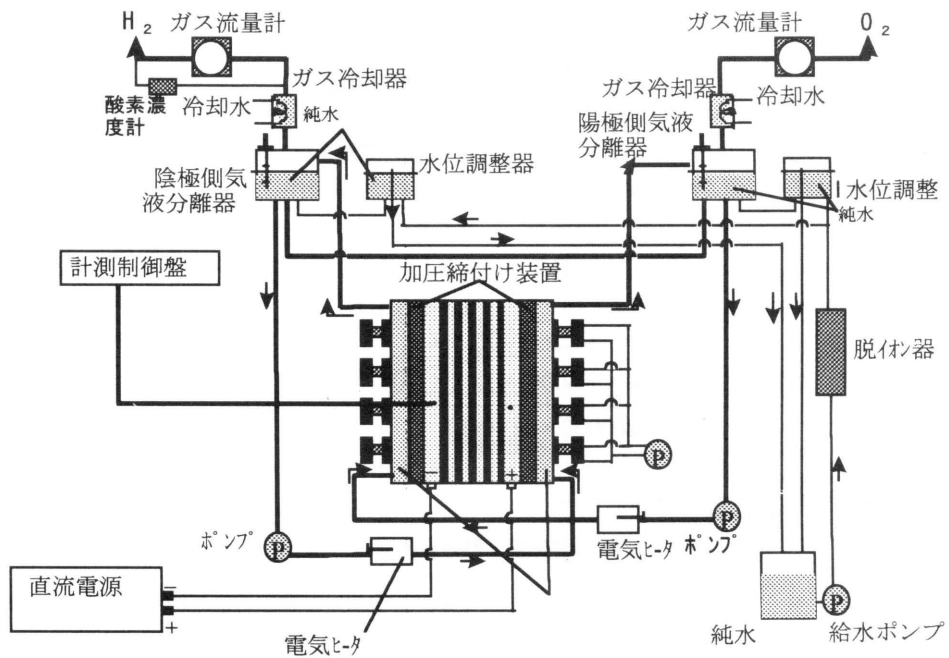


図6. 評価用試験設備の構成図

### 3.2 加圧締付装置

図7に加圧締付装置を示すが、厚さ30mmの耐熱樹脂製の絶縁板を表面に取り付けた2枚の加圧板は油圧シリンダーあるいは間隔調整ボルトに取付けられている。油圧シリンダーに油圧を加えることにより間に置いた積層電解槽は端板と端板とが締め付けられる。膜電極接

合体、給電体、複極板、端板などのセル構成部品は全面に亘り均一な加圧力を受け相互に密着した状態とするために用いた。電気の流れを良好とし周縁部のパッキンの十分な圧縮が均一にでき純水とガスが漏れない必要なシール状態を得られた。

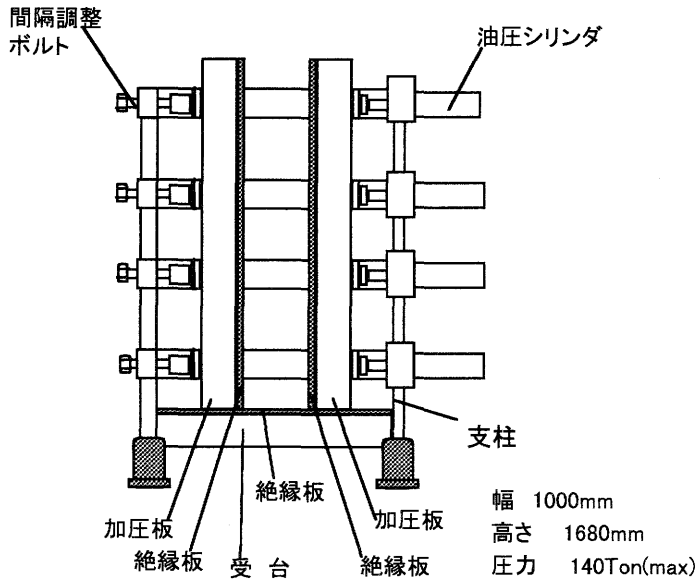


図7.加圧締付け装置

3. 3 試験条件

積層電解槽は加圧締付け装置に設置され0.2MPaの面圧で締付けられ、大気圧下で温度を80℃に保たれ電流値を一定として電解が行なわれた。試験した電流値は2500A、5000A、7500A、10000Aの4種とし、各電流値において

10時間の電解を行い電解特性を測定した。

測定項目は電解電圧、電流効率、エネルギー効率、発生水素量、水素純度、端板と複極板の温度分布と電流分布とした。なお、電流効率、エネルギー効率は次式(1)(2)により算出した。

$$\text{電流効率 \%} = \frac{\text{水素発生量(NL/h)} \times 96500(\text{クロン}) \times 2 \times 100\%}{\text{電流値} \times 3600(\text{S}) \times 22.4(\text{NL})} \quad (1)$$

$$\text{エネルギー効率 \%} = \frac{1.48\text{V}}{\text{電圧(V)}} \times \text{電流効率 \%} \quad (2)$$

4. 試験結果

4.1 電解特性

図8に電解特性の測定結果を示すが、高電流密度条件下においてエネルギー効率の高い優れた特性が得られた。例えば、電流密度1A/cm<sup>2</sup>の場合、スタック電圧7.813V、電流効率99.6%、エネルギー効率94.4%の目標値を上回る特性が得られた。但し、構成する5個のセルの平均電圧は、小型セルで得られた1.52Vと比較しやや高く1.563Vを示した。また、各セルの電圧は、異なっていて、No.2のセルにおいて特に高く、1.639Vであった。

この原因を調べるため、膜電極接合体を取付はずし、

小型セルを用いた電解特性試験を行った。試験では、50cm<sup>2</sup>の面積として切り出した膜電極接合体を試料として、そのままの状態と、塩酸に浸漬後、純水で洗浄したのちの2種の状態について測定をした。測定結果では、温度80℃、電流密度1A/cm<sup>2</sup>の条件下では洗浄処理前が電圧は1.699Vであったが、塩酸洗浄処理により1.564Vに低下した。この結果よりNo.2セルの電圧が高かったのは装着した膜電極接合体あるいは給電体の洗浄処理が不十分であったか、積層電解槽の組立中に不純物が付着したため電解質膜の性能低下が生じたためと推定された。

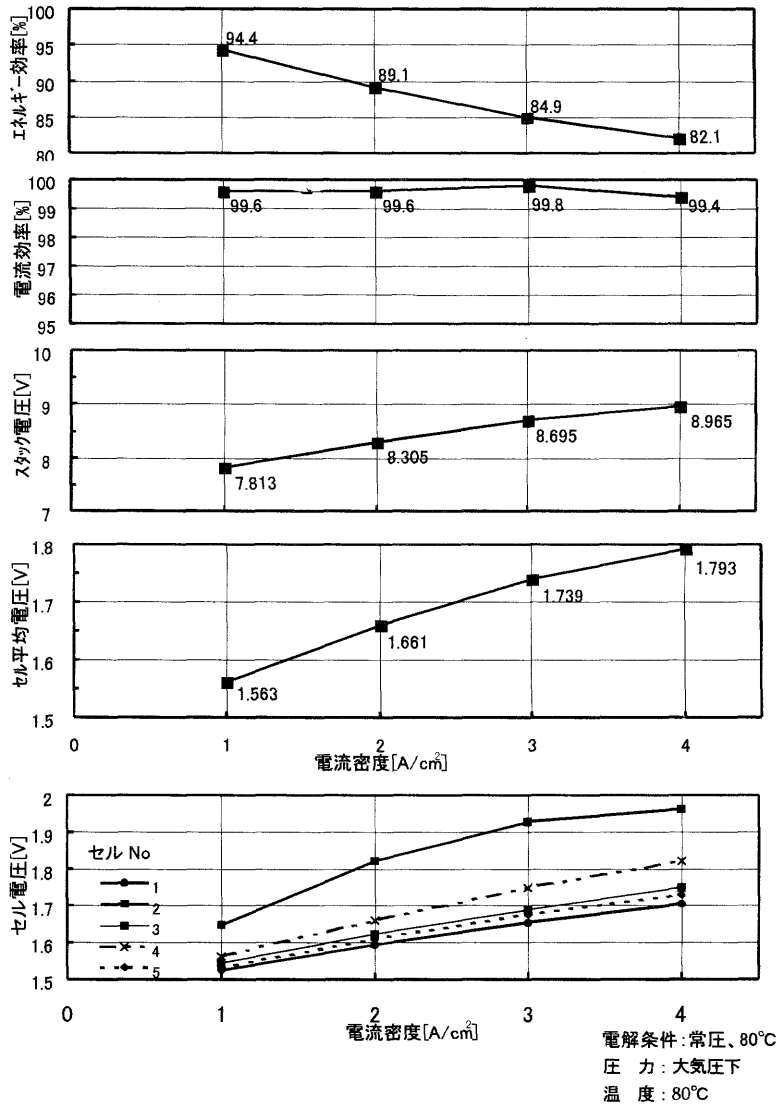


図8. 積層電解槽の電解特性測定結果

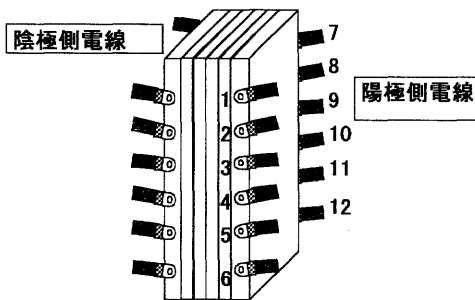


図9. 直流電流供給用電線取付位置

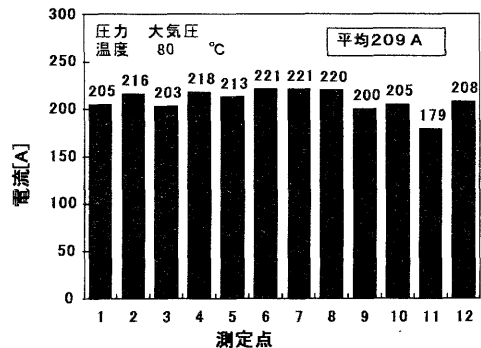


図10. 電流分布測定結果

## 4.2 電流分布

図9に示す積層電解槽に取付けられた12組の直流供給用電線の電流値の測定結果を図10に示す。電流密度1A/cm<sup>2</sup>の条件下では電流値は、平均209A、最大値221A、最小値179Aであった。最大値と最小値の差異は42Aあったが、この不均一さは、一つには膜電極接合体の電解特性の分布に起因するものと考えられる。もう一つの要因として構成部品間の接触状態の不均一さが端板と複極板は厚さ精度が0.05mm以下で平行度、平面度ともに要求値を満たしていた。一方、給電体は厚さが0.9から1.1mmの範囲で分布していて0.2mmの範囲の厚さの差異があった。このため膜電極接合体に給電体を圧着しても均一な接触状態が得られずに電流分布が生じたと推定された。

## 4.3 膜電極接合体の製作状態

試作した膜電極接合体を光に透かすと電極を構成する触媒粒子の隙間を透過光が観察された。この光の透過量は一定ではなく、触媒の担持量が、場所によって異なっていると推定された。面内の各部の電解特性の差異を明らかにするため、電極面積2500cm<sup>2</sup>の電解質膜の厚さが50μmの膜電極接合体より50cm<sup>2</sup>のセルに適合する大きさの試料を13枚切り出してこれらの電解特性を測定した。

結果を表4に示すが、電解電圧と電流効率とともに差異が大きいい値を示し、試作した2500cm<sup>2</sup>の膜電極接合体の面内の電解特性の分布が明らかとなった。この原因としては使用した電解質膜と膜電極接合体の厚さ、膜と電極の接合状態、電極層の触媒担持量などが不均一なことが考えられた。

## 4.4 ガス純度

発生水素の中の酸素濃度を電気化学セル方式の酸素濃

度計を用いて測定した。酸素は0.2%含まれていた。試験後に積層電解槽より取り出した膜電極接合体を調べたところ直径0.2~0.5mmの穴が数個あることが判った。この穴を通して陽極側の酸素が混入したためガス純度が低かったものと考えられた。

また、膜電極接合体の穴の発生は電解質は厚さが50μmで強度が低いのでチタン繊維焼結板の陽極給電体の表面にある突起との接触によるものと考えられた。

## 4.5 スタックの温度

温度と流量を調整した純水をスタック内に循環供給することにより温度センサーが取付けられた陽極側端板と陰極側端板の中心の温度を80℃に保つた状態で電解が行われた。端板及び複極板の上下5段の前方、中央、後方の内部に取付けたセンサーによる温度の測定結果を図11に示す。中心よりの部分は81~83℃、外表面よりの部分では76~82℃であり、外表面が設定温度より低く中心よりの部分は設定値よりも高い値を示した。スタックの外表面は、断熱材が取付けられていない状態で加圧締付け装置に設置されていた。このため端板の外表面と下端面については樹脂絶縁板を通過して加圧締付け装置のフレームへの放熱、他の三つの面については大気への放熱が影響したものと推定された。

## 5. 結論

小型セルで開発した技術を用いて電極面積が2500cm<sup>2</sup>の膜電極接合体、給電体、端板、複極板などの部品を製作し、これらの部品を組み合わせ2500cm<sup>2</sup>5セル積層電解槽を試作した。この電解槽は目標の性能を上回る優れた電解特性を示した。例えば、大気圧、温度80℃の条件下で電流密度1A/cm<sup>2</sup>の場合、槽電圧1.563V、エネルギー効率94.4%の特性であった。この結果、大型化に必要な大

表4. 2500cm<sup>2</sup>膜電極接合体の50cm<sup>2</sup>セル用切出し試料の電解特性

| 測定項目  | セル電圧[V]            |                    | 電流効率[%]            |                    | エネルギー効率[%]         |                    |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|       | 1A/cm <sup>2</sup> | 3A/cm <sup>2</sup> | 1A/cm <sup>2</sup> | 3A/cm <sup>2</sup> | 1A/cm <sup>2</sup> | 3A/cm <sup>2</sup> |
| 平均    | 1.540              | 1.678              | 99.2               | 99.3               | 95.4               | 87.6               |
| 最大    | 1.553              | 1.694              | 100.0              | 99.9               | 96.5               | 88.3               |
| 最小    | 1.533              | 1.665              | 98.2               | 98.5               | 93.8               | 84.4               |
| 最大-最小 | 0.02               | 0.03               | 1.8                | 1.4                | 2.7                | 3.9                |

電解条件) 圧力：大気圧下  
温度：80℃



面積の膜電極接合体、給電体、セパレータなどの積層電解槽の構成部品の製作技術及び槽の構造と組み立て技術に関する有用な知見が得られた。

一方、小型セルの特性と較べると次のように幾つかの特性が劣る点が認められた。実用的な大型電解槽の開発には、これらの課題の解決が重要である。

1) 膜電極接合体が汚れていたため小型セルより電圧が高かった。電解槽の構成部品の洗浄と組立作業時における汚染防止などが十分なされるよう対策が必要である。

2) 電解槽に供給した電流値には分布があった。膜電極接合体の電解特性の面内の分布と給電体の厚さの不均一さが要因と考えられた。これらの構成部品の面内の特性の均一性を向上する必要がある。

ガス純度は約 99.8%で水素には 0.2%の酸素が含まれていた。膜電極接合体には幾つかの小さい孔が明いていて、この孔より陽極で発生した酸素が混入したのがその原因と考えられた。この小孔は陽極側給電体のチタン繊維焼結板の表面に突出した繊維に当たって出来たものと考えられる。膜電極接合体が損傷しないよう表面が平滑となるよう製作方法の改良が必要である。

なお、本研究は、新エネルギー・産業技術開発機構 (NEDO) からの委託により (財) エンジニアリング振興協会が実施している「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET)」に関する研究開発に関連して行ったものである。

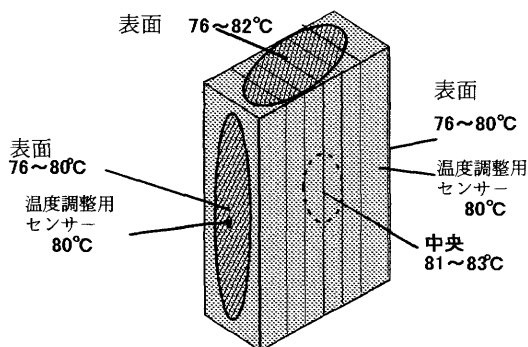


図 11. 温度分布の測定結果

参考文献

- 1) M. Yamaguchi, T. Shinohara, K. Okisawa, International Hydrogen and Clean Energy Symposium '95 P.205-208 (1995)
- 2) M. Yamaguchi, M. Yagiuchi, K. Okisawa Proceedings of the 11<sup>th</sup> world Hydrogen Energy Conference, P781-786(1996)
- 3) T. Nakanori, M. Yamaguchi, K. Okisawa, Proceeding of the 64<sup>th</sup> meeting of the Electrochemical Society of Japan, P91
- 4) M. Yamaguchi, K. Okisawa, T. Nakanori, 32<sup>nd</sup> Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, P1958-1965 (1997)
- 5) T. Nakanori, K. Okisawa, M. Yamaguchi, Proceeding of the 4<sup>th</sup> Japan-Korea Joint Symposium '97 on Hydrogen Energy, P126-132(1997)
- 6) M. Yamaguchi, T. Shinohara, H. Taniguchi, T. Nakanori, K. Okisawa, Proceedings of the 12<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, P747-755(1998)
- 7) T. Nakanori, K. Okisawa, M. Yamaguchi, 33<sup>rd</sup> Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, No.IECEC-98-113 (1998)
- 8) NEDO, Annual Summery report on Result Project of International Clean Energy Network Using Hydrogen Conversion, P40-42 (1997)
- 9) 山口幹昌, 固体高分子電解質水電解技術の開発 (ホットプレス法), WE-NET水素エネルギーシンポジウム講演予稿集, (1999), P99-108
- 10) 山口幹昌, エネルギー・資源, 固体高分子電解質水電解技術の開発, (2000), P38 - 43