

金属カチオンによる固体高分子形水電解セルの性能劣化

吉村 玲治^{a)}・西岡 賢祐^{b)}・鈴木 祥広^{c)}

Influence of Metal Cations on Cell Performance Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyzer

Ryoya YOSHIMURA, Kensuke NISHIOKA, Yoshihiro SUZUKI

Abstract

We investigated the performance of a polymer electrolyte membrane (PEM) water electrolyzer on metal cations contamination by feed water. Artificial river water, called Soft water, was used to analyze the effect of metal cations on the PEM water electrolyzer. The results showed that the operating voltage was increased drastically and the amount of hydrogen which is permeated from the cathode to the anode through the membrane was also increased. The performance degradation is induced with increasing Mg^{2+} and Ca^{2+} concentrations adsorbed on the membrane. Therefore, divalent cations have a stronger affinity than monovalent cations to degrade the PEM water electrolyzer.

Keywords: PEM water electrolysis, Metal cation, Contamination, Degradation, Hydrogen permeation

1. はじめに

現在、水素は環境性の高いエネルギー媒体として注目されており、水素社会の実現に向けた期待が高まっている。水素エネルギーの普及を円滑に進めるため、水素を燃料とする燃料電池の開発が進められており、燃料電池の性能向上や燃料の供給インフラ整備が課題である²⁾。水素の状態で天然には存在せず、様々な原料から取り出す必要がある。現在では、化石燃料改質によって大部分の水素が製造されている。化石燃料を原料とし、製造時に二酸化炭素を排出するため、昨今の環境意識向上の流れには沿わない。一方、水電解は水素製造時に二酸化炭素の排出を伴わない。特に、電解質に高分子電解質膜を用いた固体高分子 (PEM) 形水電解はエネルギー効率が高く、小型化も可能な利点がある。さらに、電力として太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーを用いると、余剰エネルギーの貯蔵や二酸化炭素を排出せず水素を製造することが可能となり、環境に調和した次世代のエネルギーシステムとなる³⁾。

PEM形水電解は電解質と隔膜をフッ素樹脂系のイオン交換膜が担い水電解を行う手法である。高いエネルギー効率を有する一方で、隔膜に貴金属触媒が使用されているため、高コストになる点が課題である⁴⁾。したがって近年では、貴金属量の減少や代替触媒の開発が行われている⁵⁾。

本研究では PEM 形水電解の低コスト化に向けて、原料である純水に着目した。純水は水源となる河川水をイオ

ン交換樹脂や RO 膜等で処理して精製され、目的とする水質まで水処理するコストが必要になる。さらに再生可能エネルギーを支える技術として利用される場合は、エネルギー源として膨大な量の純水が必要になる。したがって、水処理にかかるコストは最終的に水素製造コストを増大させる要因になる。

水処理を経ない水中には金属カチオン等の不純物の含有が想定される。供給水中の金属カチオンが PEM 形水電解セルに与える影響についての報告はあるが^{6,7)}、実際の河川水のような組成の供給水がセルに与える影響に関する報告はなく、セルに対する供給水中の金属カチオンの許容濃度に対する評価は進んでいない。そこで本研究では人工河川水に供給し、河川水由来の金属カチオン (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) がセルに与える影響を検証した。

2. 実験方法

人工河川水を供給した PEM 形水電解セル (EHC-070、株式会社エノア) に定電流 9 A (0.79 A cm^{-2}) を流して動作した。超純水に表 1 に示す塩を添加し作成した Soft を人工河川水として使用した。

表 1. 人工河川水 Soft の成分⁸⁾

Water Type	Salts Required (mg/L)			
	$NaHCO_3$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$MgSO_4$	KCl
Soft	48	30	30	2.0

標準状態の水電解効率 η_{EC} は以下の式で表される^{9, 10, 11)}。

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 環境・エネルギー工学研究センター教授

c) 工学部教授

$$\eta_{EC} = \eta_f \eta_V \tag{1}$$

$$\eta_f = 2FN_H/It \tag{2}$$

$$\eta_V = 1.48/V \tag{3}$$

ここで η_f 、 η_V はそれぞれファラデー効率、電圧効率を示し、 F 、 N_H 、 I 、 t 、 V はそれぞれファラデー定数、水素発生量、電流、電流を流した時間を示す。したがって、セルの性能を示す指標として式(1)、(2)、(3)中の変数である動作電圧と水素口から排出される水素流量を測定した。動作中は酸素口および水素口から排出されるガスを収集し、四重極質量分析 (QMS)でガスの組成を分析した。動作後に、金属カチオンの隔膜への影響を評価するため、隔膜に付着した金属イオンの定量分析を高周波プラズマ発光分光分析 (ICP)により行った。

3. 結果

3.1 動作電圧

図1、2にSoft供給時におけるセルの動作電圧推移と動作後のIV特性を示す。比較のため、超純水供給時のIV特性も示す。Soft供給前に超純水で4時間動作させ、安定した電圧値を確認してからSoftを供給した。Softを電解するとセルの電圧が徐々に増加し、7h程度で3.0Vに達した。2.3V付近まで0.9 A h⁻¹の割合で増加し、3.0Vまで0.1 A h⁻¹で緩やかに増加した。IV特性においても傾きが増加しており、セル性能の低下が確認された。

電圧推移では、序盤と中盤・終盤では増加割合が異なる。序盤の電圧増加は、金属イオンが要因となって、カソード側で本来進む式(4)ではなく、式(5)が代わりに進行したことが原因である¹²⁾。

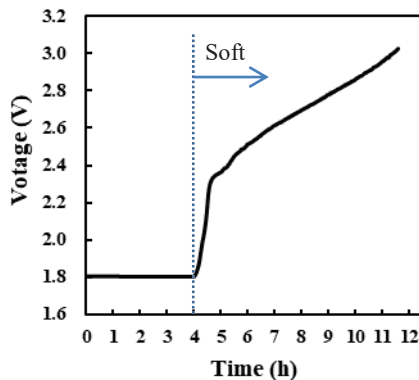
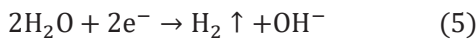
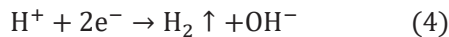


図1. Soft供給時のセルの動作電圧推移

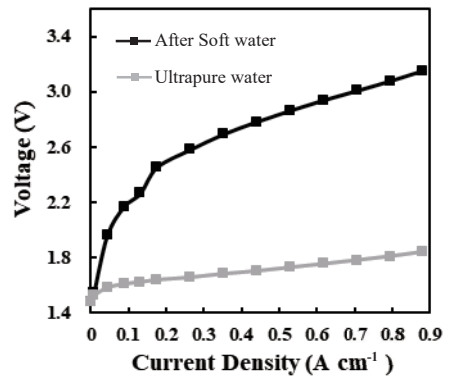


図2. Soft供給後のIV特性

カソード付近では、本来供給されるH⁺が反応物となって水素が生成される。隔膜は陽イオン交換膜の働きを担う。よって、隔膜に対する親和性が強い金属カチオンの供給により、十分なH⁺が供給されず、式(5)が進行する。式(1)の酸化還元電圧は0Vであるため、式(5)を進行させる電圧が余分に必要とされる。したがって、序盤の急速な電圧増加が起こったと考えられる。中盤・終盤の緩やかな電圧増加は、Softの電解時間の増加に伴って、隔膜の基に置換する金属カチオンの量が増え、隔膜の電気伝導度が低下したことが要因であると考えられる。

3.2 水素流量とガス組成

図3にSoft供給時の水素流量推移を示す。Soft供給前後を比べると、61.0 NmL min⁻¹から57.3 NmL min⁻¹まで、水素流量が6.1%減少した。電流は一定であることから、発生した水素が反応しない限り、水素発生量は一定である。そこで、酸素口からの漏れを仮定し、Soft供給前と供給時の水素口および酸素口から排出されるガスの組成をQMSを用いて測定した。図4にガス組成から求めた水素口 (a)と酸素口 (b)からの排出ガス中の水素割合を示す。水素口からは、100%に近い割合で水素が排出されている。対して酸素口から排出されるガスには、超純水供給時でも水素が7%含まれており、Soft供給後の2.9V時では、14.7%まで増加した。したがって、Soft供給により、カソード側から電解質膜を通してアノード側へ透過する水素量が増加

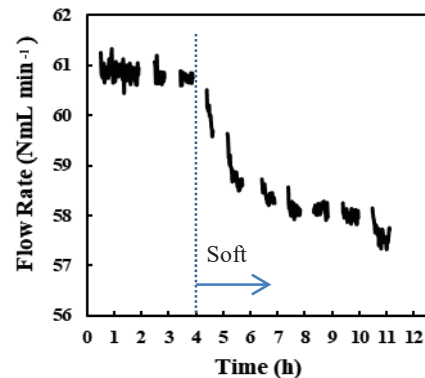


図3. Soft供給時の水素流量推移

する。酸素口の排出ガス中の酸素と水素の割合から、2.9 V時に生成した全水素量を求めると、 $62.9 \text{ NmL min}^{-1}$ であった。理論値である $62.7 \text{ NmL min}^{-1}$ に近い値を示し、ファラデー効率は100%程度になる。よって水素は、理論値程度は生成されているが、電解質膜を透過して酸素口から排出され、水素口から得られる水素量が減少した。

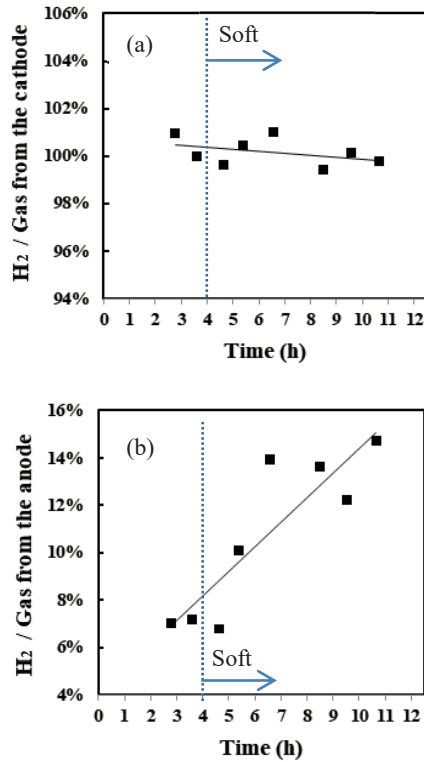


図4. 排出ガス中の水素の割合
(a) 水素口、(b) 酸素口

3.3 隔膜に付着した金属イオン定量分析

Soft 供給により、電圧増加、透過水素量増加が起こったことから、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} はセル性能を低下させる要因となる。各種イオンの影響を詳細に調べるために、ICPを用いて、MEAに付着した金属カチオンの定量分析を行った。図1の電圧推移には2段階の電圧増加がある。序盤の急激な増加は式(5)の反応によるもの、序盤から終盤までの増加は金属カチオンの置換による電気伝導度の減少が要因であると考察した。そこで、各段階ごとの金属カチオン付着量を計測した。Softを供給した際の電圧である。1.85 V (初期値)、2.35 V、2.85 V、3.00 Vを測定点とし、各点の金属カチオン付着量を計測した。図5に各電圧値の金属カチオン付着量の比較を示す。Soft供給前は、金属カチオンがほとんど付着しておらず、電圧が増加するほど金属カチオン付着量が増加した。4つのうち、 Mg^{2+} が最も付着しやすいイオンであり、 Ca^{2+} についても Mg^{2+} と同様な付着量増加が見られる。また、急激な電圧増加後の2.34 Vの付着量は Na^+

が最も多く、 Mg^{2+} と Ca^{2+} は少量であった。2.34 V以降は、 Mg^{2+} と Ca^{2+} の付着量が大幅に増加する一方で、 Na^+ と K^+ の付着量は停滞した。

一般的に陽イオン交換膜は価数が大きいイオンに対して高い親和性を持つ。したがって、2価イオンである Mg^{2+} と Ca^{2+} の付着が多い結果となった。2.35 V時点で1価イオンの付着が多いのは、価数が低く脱離しやすい1価イオンがカソード側へ移動し、式(5)の反応に影響した。その後、電解時間および電圧の増加に伴い、2価イオンも移動した結果、2価イオンの付着量が増加したと考察する。2.35 V以降は、1価イオンの付着量は増加しなかった。これは、電圧の増加に伴って、イオンの移動速度が増加したことによる。よって、隔膜の基に対する親和性とイオンの移動速度のバランスにより、金属カチ

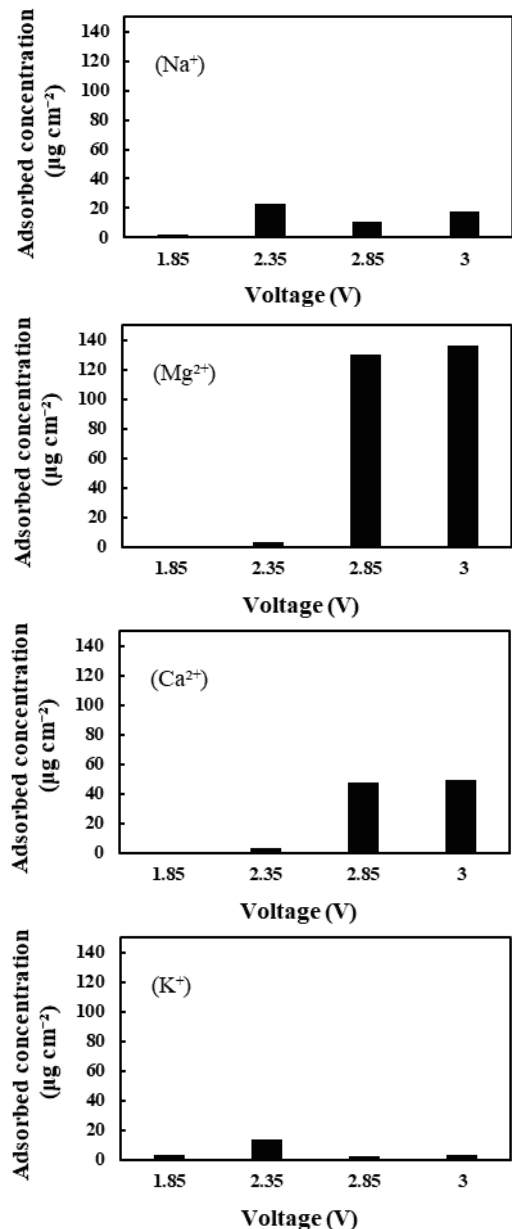


図5. 動作電圧と各金属カチオン付着量の関係

オンの付着や脱離が起こると考える。

したがって、1価および2価イオン併存下で、2.35 V まででは1価イオン、その後の電圧増加には2価イオンが強く影響している。1価イオンの含有のみでも、式(5)を進める要因となり、一定の電圧増加が想定される。しかし、その後の電圧増加時には、2価イオンが起因しており、3.00 V まで電圧を増加させる主要因は2価イオンである。

4. 結論

本研究では、PEM形水電解における水素生成コスト低減を目的として、河川水由来の金属カチオンがセルに与える影響を評価した。河川水由来の金属カチオンを含む人工河川水を供給し、セルを動作させた。供給水中の金属カチオンの影響で、動作電圧の増加と水素口からの水素流量の減少が起こった。

動作電圧の増加には、序盤と中盤・終盤で増加割合が異なっていた。序盤は、隔膜に金属カチオンが滞留したことによる水素生成反応の変化が要因であると考察する。中盤・終盤の電圧増加の要因は、隔膜に対する金属カチオンの親和性が H^+ よりも高いため、隔膜の基との置換が起こりやすく、電気伝導度が低下したためである。

水素流量の減少は、金属イオンの影響で、隔膜を透過する水素量が増加し、酸素口から漏れていたことが要因である。漏れた分を補正して、全水素発生量を求めるとファラデー効率が100%程度になった。したがって、Soft供給時では、化学反応によって水素は理論値程度生成されるが、隔膜への透過量が増加するため、水素口から得られる水素量が減少した。

Soft供給後の隔膜に付着した金属イオンを定量分析すると、2.35 V までは1価イオンの付着量が多く、その後の電圧においては、2価イオンの付着が急激に増えた。一般的に、陽イオン交換膜は価数が多いイオンに対し強い親和性を示すため、2価イオンの付着が多い。式(5)の反応を考慮すると、1価および2価イオン併存下で、序盤の急激な電圧増加には1価イオン、その後の緩やかな電圧増加には2価イオンが強く影響していると考えられる。1価イオンの含有のみでも、式(5)を進める要因となり、一定の電圧増加が想定される。しかし、その後の緩やかな電圧増加時には、2価イオンが起因しており、3.00 V まで電圧を増加させる主要因は2価イオンである。

したがって、PEM形水電解セルに対して、河川水由来の金属カチオンである Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} のうち、2価イオンの影響が強く選択的に除去するべきである。

参考文献

- 1) G. Marban and T. Valdes-Solis: Towards the hydrogen economy?, *Int. J. Hydrogen Energy.*, Vol.32, pp.1625-1637, 2007.
- 2) H. Katsuo: Hydrogen production by water electrolysis type hydrogen production system for hydrogen refuelling station, *Electrochemistry.*, Vol.71 (4), pp.282-286, 2003.
- 3) A. Miyake, *Electrochemistry*, 71, pp.287-291, 2003.
- 4) M. Bernt, A. Siebel and H. A. Gasteiger: Analysis of Voltage Losses in PEM Water Electrolyzers with Low Platinum Group Metal Loadings, *Journal of The Electrochemical Society.*, Vol.165 (5), F305-F314, 2018.
- 5) C. Baik, S. W. Lee and C. Pak: Glycine-induced ultrahigh-surface-area $IrO_2@IrO_x$ catalyst with balanced activity and stability for efficient water splitting, *Electrochimica Acta.*, Vol.390, 138885, 2021.
- 6) L. Zhang, X. Jie, Z. Shao, Z. Zhou, G. Xiao and B. Yi: The influence of sodium ion on the solid polymer electrolyte water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy.*, Vol.37, pp.1321-1325, 2012.
- 7) K. Hongsirikarna, J. G. Goodwin, S. Greenway and S. Creager: Effect of cations (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+}) on the conductivity of a Nafion membrane, *Journal of Power Sources.*, Vol.195, pp.7213-7220, 2010.
- 8) American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th ed.*, APHA/AWWA/WEF, Washington D.C., 1998.
- 9) 太田健一郎, 美濃島春樹: 電解による水素製造, *Electrochemistry.*, Vol.71 (4), pp.274-278, 2003.
- 10) Á. Hernández-Gómez, V. Ramirez and D. Guilbert: Investigation of PEM electrolyzer modeling: Electrical domain, efficiency, and specific energy consumption, *International Journal of Hydrogen Energy.*, Vol.45 (29), pp.14625-14639, 2020.
- 11) D.S. Falcão and A.M.F.R. Pinto: A review on PEM electrolyzer modelling: Guidelines for beginners, *Journal of Cleaner Production.*, Vol.261, 121184, 2020.
- 12) L. Ahang, X. Jie, Z. Shao, X. Wang and B. Yi: The dynamic-state effects of sodium ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis, *Journal of power Sources.*, Vol.241, pp.341-348, 2013.