

固体高分子形水電解における軟水利用を想定した膜電極接合体へのイオン選択透過性の付与

吉村 玲治^{a)}・西岡 賢祐^{b)}・鈴木 祥広^{c)}

Ionic Permselectivity on Membrane Electrode Assembly for Use of Soft Water on Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis

Ryoya YOSHIMURA, Kensuke NISHIOKA, Yoshihiro SUZUKI

Abstract

It is known that metal ions in feed water have a detrimental effect on a polymer electrolyte membrane (PEM) water electrolyzer. In this investigation, we analyzed the effect of Soft water, containing Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} as main components, as feed water on the PEM single cell. The results showed that metal ions in Soft water caused the cell performance degradation and especially divalent cation such as Mg^{2+} , Ca^{2+} had a stronger impact on a membrane electrode assembly (MEA). Based on the effect of divalent cation, we attempted to apply ionic permselectivity to the MEA to suppress the adsorption of metal ions. It was able to have permselectivity after immersing the MEA in polyethyleneimine solution. Furthermore, before immersing the solution, the dry MEA gave a stronger permselectivity.

Keywords: PEM water electrolysis, Divalent ion, Degradation, MEA, Permselectivity

1. はじめに

2015年のパリ協定の採択により世界的な脱炭素化の流れは加速し、太陽光や風力などの再生可能エネルギー(以下、再エネ)の導入・拡大に拍車がかかっている。しかし、天候による変動や地域偏在性が大きい再エネでは電力供給の安定性が確保できない。そこで、再エネの余剰エネルギーを利用した水電解による水素製造技術が注目されている¹⁾。水素製造時に二酸化炭素を排出しない水電解と再エネの組み合わせにより、 CO_2 フリー水素を得る。種々ある水電解手法のうち、陽イオン交換膜と触媒を圧着した膜電極接合体(MEA)を利用する固体高分子(PEM)形水電解は、高効率で高純度な水素が得られ、優れた応答性を持つ利点がある²⁾。一方で、装置の低コスト化が課題である。

PEM形水電解の原料には純水が使用される。純水は水源となる河川水中の不純物を除去して精製される³⁾。そこで本研究では、水処理コストを減らした軟水をPEM形水電解に活用することを想定した。軟水中には、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウムに代表される金属イオンが含まれている。供給水中の金属イオンはPEM形水電解セルの性能を低下させる。各種イオン単体のセルへの影響は報告されているが、軟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い。本研究では原料として軟水を利用しPEM形水電解セルに対する影響を評価した。その結果からMEAに付着し

た金属イオンの影響で性能が低下することが分かった。特に2価イオンが性能の低下に大きく寄与していた。軟水を原料として利用するためには、金属イオン、特に優先されるのは2価イオンのMEAへの付着を抑えなければならない。金属イオンの付着を抑える技術として、2価イオンの膜透過を抑制する1価イオン選択透過膜がある⁴⁾。また、そのイオン選択透過膜の作成には陽イオン交換膜表面に高分子電解質膜層を形成する手法がある⁵⁾。この手法は膜の電気抵抗を比較的抑えられ、水電解へ応用できる可能性があると思われる。よって、MEAへのイオン選択透過性の付与が可能であれば、金属イオンの付着を抑え、PEM形水電解における軟水の原料化が期待できる。PEM形水電解とイオン選択透過膜を共に扱った研究報告はない。本研究では、イオン選択透過膜技術のPEM形水電解セルへの応用を試みた。

したがって本研究では、軟水を原料としたPEM形水電解セルを評価した後、MEAへのイオン選択透過性の付与を検証した。

2. 実験方法

2.1 軟水の供給

PEM形水電解セル(EHC-070、株式会社エノア)に軟水を供給し、定電流9Aを流し動作した。セルに流れた電流を正確に測定するため、抵抗値1mΩのシャント抵抗(PSBWR0010B:アルファエレクトロニクス株式会社)を回路に入れた。動作中は、セルの動作電圧とシャント抵抗間の電圧を測定し、それぞれの推移を得た。性能低下

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

を確認した後、MEAを取り出し、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。その後、価数別にイオンの影響を評価するため、軟水と同程度の1価イオン、2価イオンのみを含む水をそれぞれ使用し、セルを動作させた。

実験に使用した各供給水は表1を参考に、超純水を溶媒としてNaHCO₃、MgSO₄、KCl、CaSO₄・2H₂Oを添加し、Na⁺、Mg²⁺、K⁺、Ca²⁺を含む水を作成した⁹⁾。4種類すべて、1価イオンのみ、2価イオンのみ含む水はそれぞれ、Soft、(Na, K)、(Mg, Ca)と表記する。

表1. Softの成分

Water Type	Salts Required (mg L ⁻¹)			
	NaHCO ₃	MgSO ₄	KCl	CaSO ₄ ・2H ₂ O
Soft	48	30	2.0	30
(Na, K)	48	0	2.0	0
(Mg, Ca)	0	30	0	30

2.2 イオン選択透過性の付与

1000 ppmのポリエチレンイミン (富士フィルム和光純薬株式会社)水溶液にMEAを6時間浸漬し、高分子電解質膜層の形成を試みた。浸漬処理後にセルを組み立て、Soft供給時の動作電圧を測定し、イオン選択性の有無を評価した。

ポリエチレンイミンの平均分子量(600、1800、10000)を変化させた。浸漬後のMEAを使用したセルを動作させ、電圧推移を評価することでMEAに最適な平均分子量を決定した。一般的にMEAは水で膨潤した状態で保存することを踏まえ、決定した最適な分子量で処理前MEAを乾燥させてイオン選択能力の違いを評価した。乾燥の有無を評価する際は、セルから排出される水の組成をICPにより分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 軟水のセルへの影響

図1に各供給水を使用したときの動作電圧推移を示す。Soft供給により0.086 V h⁻¹で電圧が上昇した。電解効率η_{EC}は式(1)で表される⁷⁾ため、電圧の上昇は電解効率の低下を示す。よって、PEM形水電解に軟水をそのまま利用すると電解効率が徐々に低下していく。

$$\eta_{EC} = \eta_f \cdot \frac{1.48}{V} \quad (1)$$

ここで、η_f、Vはそれぞれ、電流効率、動作電圧を表す。シャント抵抗間の電圧は一定であったため、セルに流れた電流は一定であった。よって、η_fは100%とした。

(Mg, Ca)供給時もSoftと同様に電圧が上がり、

0.043 V h⁻¹の上昇を得た。一方で(Na, K)供給時は、2.4 V程度で安定し、その後の電圧は上昇しなかった。

図2にSoft供給後のMEAに付着した金属イオン量を示す。Mg²⁺の付着が顕著で、セルへの影響が最も大きい。Ca²⁺も1価イオンと比べると多く付着している。水処理において、同価数のイオンを同時に除去することが現実的である。加えて、図1の電圧推移より、(Na, K)はSoftや(Mg, Ca)程の電圧上昇がなかったことから、後述するイオン選択透過性の付与では、2価イオンの透過抑制を目的とした。

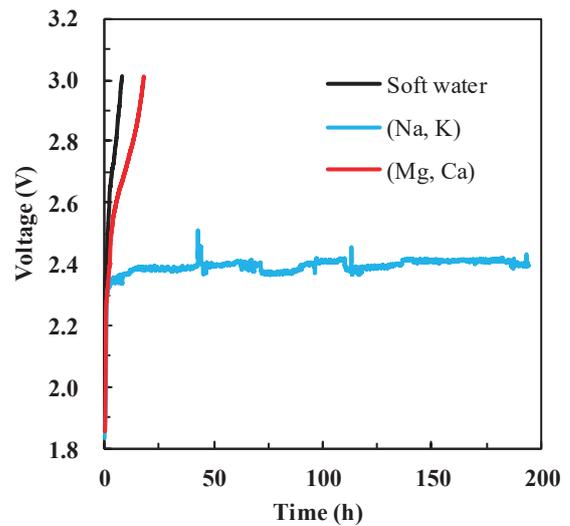


図1. 各供給水使用時の動作電圧推移

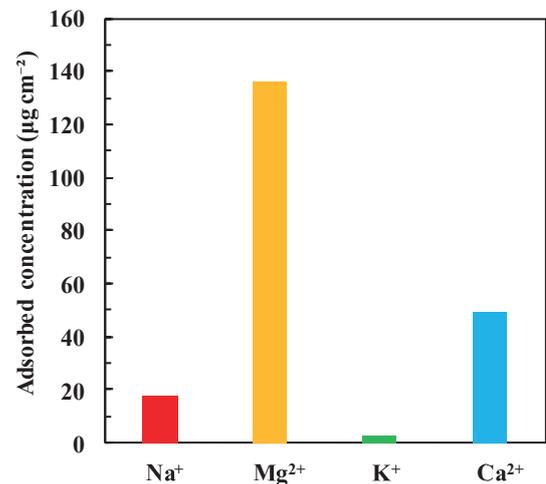


図2. Soft供給後MEAの金属イオン付着量

3.2 イオン選択透過性の評価

図3に各平均分子量のポリエチレンイミンによる浸漬処理後の動作電圧推移を示す。比較のため、未処理MEAの動作電圧推移も同図に示す。黒点線が未処理、緑が平均分子量600、赤が1800、青が10000を表している。供給水は全てSoftである。600では動作開始直後、急激に電圧が上がり、すぐに減少した。約3時間後に3.0 Vで減

少しは止まり、その後 0.042 V h^{-1} で上昇した。1800 では、600 と同様に動作開始直後、急激な電圧上昇があり、その後 30 分程度で 2.55 V まで減少した。減少後、 0.041 V h^{-1} で上昇した。10000 は、未処理と同じような概形で 0.090 V h^{-1} 電圧上昇を得た。電圧上昇速度を比較すると、未処理と同程度の速度である 10000 は、イオン透過選択性を発現していないと考えられる。一方で、600 と 1800 の場合は、未処理の半分以下の速度で電圧が上昇した。よって MEA にイオン透過選択性が付与され、金属イオン付着量を抑えられたと考察する。しかし、600、1800 の処理後でも Soft の金属イオン濃度下では、十分な付着抑制効果は得られなかった。

イオン選択透過性を発現したと思われる 600 と 1800 では、未処理と比べ電圧の上昇速度を 51 - 52% 抑えた。2つを比較し、膜抵抗の増加が少ない 1800 を MEA に対する最適な平均分子量とした。

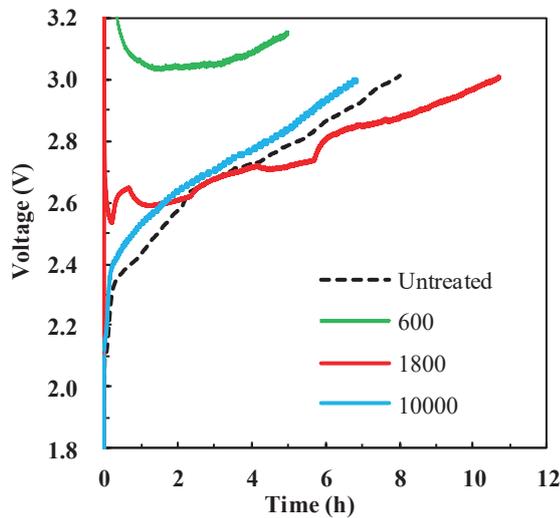


図 3. ポリエチレンイミン処理後の動作電圧推移

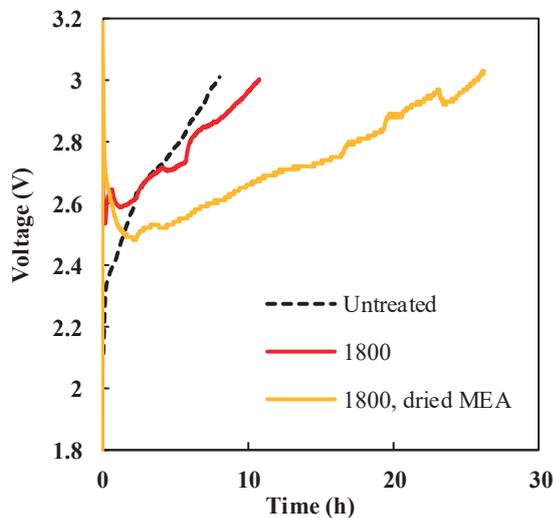


図 4. MEA 乾燥の有無による動作電圧推移の比較

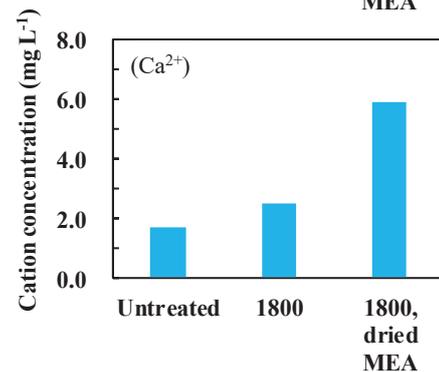
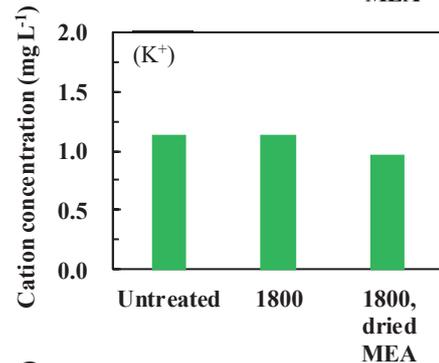
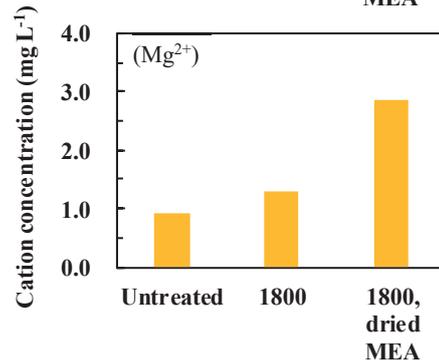
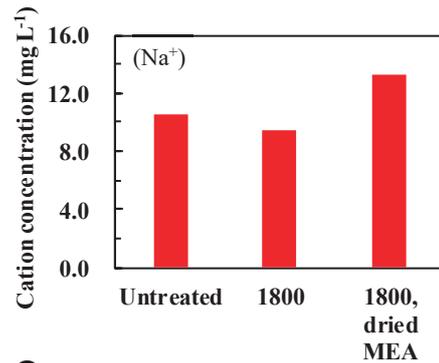


図 5. 水中の金属イオン排出量

次に、室温で 24 時間乾燥させた MEA に対して平均分子量 1800 のポリエチレンイミン浸漬処理を行った。図 4 に MEA 乾燥の有無を比較した動作電圧推移を示す。比較のため、未処理の動作電圧推移も同図に示す。黒点線が未処理、赤が乾燥なし、橙が乾燥ありを表している。乾燥ありは、乾燥なしと同様に動作開始直後に急激な電圧上昇があった。その後 2 時間で 2.48 V まで減少し、再び 0.021 V h^{-1} で電圧が上昇した。ポリエチレンイミン浸漬処理において乾燥した MEA を使用すると、検証した中で最も遅

い電圧上昇速度であった。未処理と比較すると、電圧上昇速度を76%抑制した。図5にセルから排出された水中の金属イオン量を示す。なお、供給されるSoftに含まれる金属イオン量は、 Na^+ : 13.1 mg L⁻¹、 Mg^{2+} : 6.1 mg L⁻¹、 K^+ : 1.0 mg L⁻¹、 Ca^{2+} : 7.0 mg L⁻¹である。未処理と比べると、平均分子量1800のポリエチレンイミン浸漬処理後は2価イオンの排出量が多い。これは、2価イオンに対し透過抑制が働いたことを示しており、図5からもイオン透過選択性の発現が確認できる。特に乾燥ありは、 K^+ 以外の金属イオンにおいて、最も多くの金属イオンを排出している。Softに含まれる程度の K^+ は図1および図2の通り、セルに対する影響が小さく、すべての処理において同量程度排出されると考える。

乾燥ありは、13.3 mg L⁻¹の Na^+ を排出しており、供給したSoftより濃い値である。これは水素と酸素を生成物として水が消費されるためである。実験では供給した水の96.2%程度が排出された。この割合より、供給されたNa全量を排出すると水中の Na^+ は13.6 mg L⁻¹となる。したがって、供給された Na^+ の97.8%が排出された。同様に Mg^{2+} は45.3%、 Ca^{2+} は81.2%排出された。表2に未処理、乾燥なし、乾燥ありの金属イオン排出割合を示す。乾燥ありは最も金属イオンを排出しており、特に2価イオンの排出が多い。したがって、MEAを乾燥させることで、ポリエチレンイミンによる金属イオン付着抑制効果が向上する。しかし、図4に示されるように電圧の上昇を止めるほどの抑制効果はない。ポリエチレンイミン水溶液の濃度や浸漬時間、浸漬温度などの条件を変化させることで、より強いイオン選択透過性が付与できると考えられる。また、pHを制御したり、電気泳動的にポリエチレンイミン膜層を付着する手法もある⁸⁾。

表 2. 供給分の金属イオン排出割合

	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Untreated	77.4%	14.5%	23.1%
1800	69.1%	20.5%	34.6%
1800, dried MEA	97.8%	45.3%	81.2%

4. 結論

本研究では、PEM形水電解の原料コスト低減を目的として、純水精製における水処理コストを省いた軟水の原料活用を評価した。

PEM形水電解に軟水を使用すると、電解効率が徐々に低下した。軟水に含まれる Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} といった金属イオンがMEAに付着し電気抵抗が増加したことが原因であった。金属イオンのうち1価イオンのみ含む供給水では、一定の電解効率低下の後、安定した電解効率を得た。2価イオンのみでは、電解効率の低下を続けた。

したがって、軟水使用時の電解効率の低下は2価イオンによる影響が大きい。軟水をPEM形水電解の原料として使用するには、最低限2価イオンのMEAへの付着を抑制する必要がある。

そこで、軟水を使用するために、PEM形水電解に対してイオン選択透過膜技術の応用も行った。MEA表面にポリエチレンイミンの膜層を形成することで、イオン選択透過性の付与を試みた。平均分子量600、1800、10000のポリエチレンイミン水溶液(1000 ppm)にMEAを6時間浸漬した。そのMEAを使用したPEM形水電解セルの動作電圧推移を評価し、電圧上昇速度が遅く電気抵抗が低い1800をMEAの最適な平均分子量とした。

次にポリエチレンイミン浸漬処理の前にMEAを乾燥させ、乾燥の有無による性能比較を行った。乾燥なしと比べ、電圧の上昇速度は半分になり、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の排出割合がそれぞれ、28.7%、24.8%、46.6%増加した。したがって、ポリエチレンイミン浸漬処理前にMEAを乾燥させると、より強いイオン選択透過性が得られる。

参考文献

- 1) F. Barbir: PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources, *Solar Energy*, Vol.78 (5), pp.661-669, 2005.
- 2) X. Wu and S. Keith: The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35 (21), pp.12029-12037, 2010.
- 3) 山中 弘次: 産業分野で利用されている水の定義・性質・製法, *色材協会誌*, Vol.77 (11), pp.507-510, 2004.
- 4) 佐田 俊勝: 電気透析に於けるイオン交換膜の同符号イオン間選択透過性に関する研究, *日本海水学会誌*, Vol.52 (3), pp.125-137, 1998.
- 5) 水谷 幸雄, 山根 礼一, 佐田 俊勝: 特公昭46-23607.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 釜谷 昌水: イオン交換膜のイオン透過機能と選択性, *油化学*, Vol.35 (6), pp.419-425, 1986.