

平成 12 年度成果報告書

NEDO-WE-NET-0008

水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 第Ⅱ期研究開発

タスク 8

水素製造技術の開発

平成 13 年 3 月

新エネルギー・産業技術総合開発機構

NEDO 図書・資料室

財団法人 エンジニアリング振興協会



010018933-1

水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET)

タスク 8. 水素製造技術の開発

財団法人 エンジニアリング振興協会

平成 13 年 3 月

234 頁

本研究開発は、従来の水素製造法に比べ高効率化、低コスト化が期待出来る固体高分子電解質水電解法について、膜電極接合体の製作方法、触媒種の選定・担持方法、給電体材質・構造等セル構造、電解条件の影響等の検討および高温安定性の固体高分子電解質の合成等要素技術の開発を行うとともに、大型積層セルの開発（電極面積：2,500cm²×10層）並びに水素供給ステーション用の電解セル（電極面積：1,000cm²、25セル積層型）の開発を行なった。

目 次

まえがき	①
研究開発体制／実施責任者	②
Summary	⑦
概 要	⑳
I. 再委託研究開発 三菱重工業株式会社(無電解メッキ法による水素製造技術の開発)・	1
1. 緒言	3
2. 長期耐久性の向上研究	4
2.1 膜電極接合体の改善	4
2.2 評価試験装置	5
2.3 電解性能試験結果	6
3. 大面積セル積層化技術の開発	12
3.1 面圧試験	12
3.2 セパレータ面圧試験結果	14
3.3 セパレータ流動可視化試験	19
3.4 セパレータ流動可視化試験結果	21
4. 水素供給ステーション用スタックの試作	26
4.1 25セル組立模擬試験	26
4.2 電解性能試験結果	27
5. 結言	30
II. 再委託研究開発 富士電機株式会社(ホットプレス法による水素製造技術の開発)・	33
1. はじめに	35
2. 大型セルの特性向上の研究	35
2.1 大型膜電極接合体の特性向上の研究	35
2.1.1 大型膜電極接合体の触媒重量の均一度の向上	35
2.1.2 大型膜電極接合体の皺の減少方法の検討	46
2.2 大型陽極側給電体の特性向上の研究 (チタン繊維焼結板製給電体の形状改良)	53
2.2.1 目的	53
2.2.2 使用した平面プレス装置	53
2.2.3 加圧面の撓み形状測定	53
2.2.4 加圧面の撓み修正方法	55
2.2.5 2,500cm ² セル用給電体の圧縮成形方法の検討実験	56
2.3 粉末充填による給電体の平滑化の研究	58
2.3.1 目的	58
2.3.2 チタン帯状極細繊維焼結板への粉末充填と基本特性の評価	58
2.3.3 小型セル装着特性試験	64

3. 大型積層技術の開発	66
3.1 目的	66
3.2 2,500cm ² 10セル積層電解槽の製作	66
3.2.1 基本構造	66
3.2.2 膜電極接合体の製作	69
3.2.3 給電体の製作	70
3.2.4 セパレータ（端板、複極板）	72
3.3 2,500cm ² 10セル積層電解槽の電解特性試験	74
3.3.1 試験設備	74
3.3.2 2,500cm ² 10セル積層電解槽の電解特性試験	76
3.4 2,500cm ² 10セル積層電解槽の電解特性試験結果	77
3.4.1 初期特性試験結果	77
3.4.2 連続電解特性試験結果と考察	83
4. 高温高圧運転技術の研究	86
4.1 目的	86
4.2 1,000cm ² 3セル積層電解槽の試作	86
4.2.1 積層電解槽の構造	86
4.2.2 構成部品の製作	86
4.3 高温高圧運転装置	88
4.4 電解特性試験結果	90
4.4.1 初期特性試験	90
4.4.2 連続特性試験	91
4.5 結論	92
5. 低コスト化技術の研究（セパレータの低コスト化）	93
6. 耐久性試験	93
6.1 目的	93
6.2 方法	93
6.3 試験結果	94
6.3.1 No.1セル（陽極側給電体：白金メッキタタ粉末焼結板）の試験結果	94
6.3.2 No.2セル（陽極側給電体：白金メッキタタ繊維焼結板粉末充填）の試験結果	94
6.4 まとめ	95
7. 今後の課題	96
III. 再委託研究開発 三井造船株式会社（水素製造プラントの経済性）	97
1. 緒言	99
2. 10,000Nm ³ /h水素製造プラントの概念設計	100
2.1 水素製造プラント概念設計の前提条件	100
2.2 プラント構成と物質収支	100
2.3 10,000Nm ³ /h水素製造プラントの全体配置	105
2.4 10,000Nm ³ /h水素製造プラントの建設費及び水素製造単価	106

2.5	水素製造単価の推算	106
3.	水素製造プラント全体のエネルギー効率	108
3.1	水電解の一般特性	108
3.2	水素製造プラントの構成	110
3.3	水素製造プラントのエネルギー効率	111
4.	水素製造法の比較検討（アルカリ水電解法）	113
4.1	アルカリ水電解法の実施例	114
4.2	アルカリ水電解プラントのエネルギー効率	117
5.	まとめ	118
IV.	再委託研究開発 財団法人 SRI インターナショナル（耐高温高分子電解質膜の開発）	119
1.	INTRODUCTION	121
2.	GOALS FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT	125
3.	RESULTS	126
3.1	MEMBRANE FABRICATION	127
3.2	THERMAL STABILITY	127
3.3	CONDUCTIVITY TESTS	128
3.4	MEMBRANE MECHANICAL PROPERTIES	131
4.	CONCLUSIONS	133
V.	共同研究 産業総合技術研究所（耐高温高分子電解質膜の評価）	135
1.	緒言	136
2.	耐高温高分子電解質膜のイオン伝導性評価	137
2.1	供給された耐高温高分子電解質膜等サンプル	137
2.2	伝導率測定	137
3.	耐高温高分子電解質膜の水電解特性評価	139
3.1	水電解特性測定	139
3.2	測定結果	139
4.	サンプルの状態について	142
5.	結言	142
VI.	水電解文献調査報告（1999年7月～2000年6月）	143
1.	文献調査の範囲	146
2.	文献の分類	147
3.	調査結果概要	147
	むすび	234

まえがき

水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET)

第Ⅱ期研究開発 タスク 8. 『水素製造技術の開発』委員会

委員長 伊藤 靖彦

(京都大学大学院エネルギー科学研究科長エネルギー基礎科学専攻 教授)

地球環境問題、とりわけ地球温暖化問題に関連して、わが国は「温暖化防止行動計画」や「地球再生計画」を世界に提唱し、国際的な視野に立った積極的な取り組みを行なっているが、特に、新エネルギー技術、省エネルギー技術、環境技術の開発を一体化した「ニューサンシャイン計画」のもとで平成 5 年度より開始された、「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET)」は、着実に研究成果を上げており世界的にも注目を集めている。第Ⅰ期 (平成 5 年～10 年) を経て、昨年度より第Ⅱ期 (平成 11 年～15 年) が継続して進められている。

本タスクでは、WE-NET プロジェクトの中で川上のキーテクノロジーとして位置づけられる「水素製造技術の開発」について、従来の水素製造法に比べ高効率化・低コスト化が期待できる「固体高分子電解質水電解法」による水素製造技術の確立に向けた研究開発を実施している。具体的には、三菱重工業(株) (無電解メッキ法)、富士電気株(株) (ホットプレス法) の国内 2 社を中心にした大容量水電解プラント開発にむけた技術開発、三井造船(株)による実用プラントの概念設計及び(財)SRI インターナショナルによる高温で使用可能な固体高分子電解質膜の開発である。

WE-NET 第Ⅱ期の 2 年目にあたる本年度は、大型セル (電極面積: $2,500\text{cm}^2$) の積層化 (10 セル) 技術の開発に取り組むと共に、水素ステーション用電解セル (電極面積 $1,000\text{cm}^2$ 、25 セル) の製作に取り組んでいる。また、概念設計では、水素製造量 ($10,000\text{Nm}^3/\text{h}$) のプラントを想定しあらゆる角度から実用化に向け課題・可能性を追求し、耐高温固体高分子電解質膜の開発では、 150°C におけるイオン伝導度が $0.1\text{S}/\text{cm}$ 以上を示す新しい高分子膜を製作している。

これらの研究開発の実施にあたっては、(財)エンジニアリング振興協会内部に委員会およびワーキンググループを設けて、関連する各分野の研究者・技術者を結集し、開発の適正な方向づけに関し実験的・理論的検討を重ねてきた。

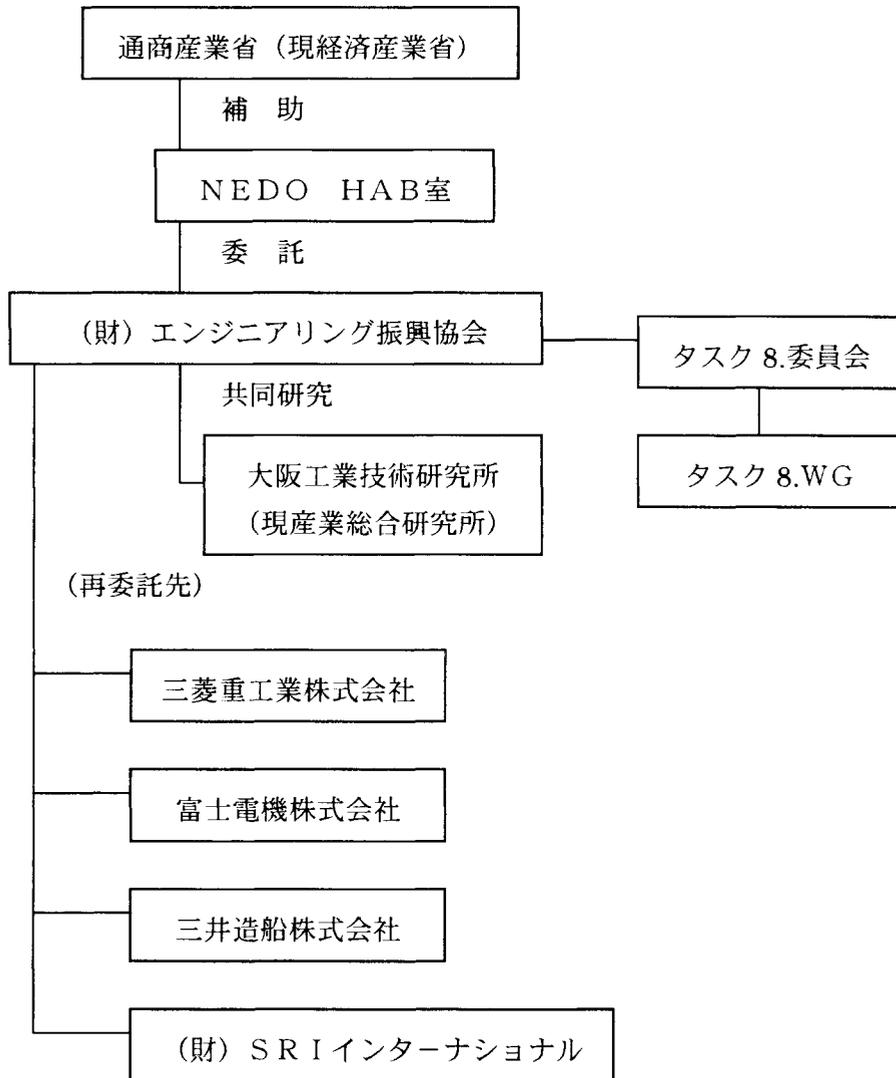
本報告書が、広く関係者各位に供せられ、WE-NET 計画実現に向けて広く有効に活用されれば幸いである。

平成 13 年 3 月

研究開発体制/実施責任者

1.研究開発実施体制

本プロジェクトは、通商産業省（現経済産業省）の補助を受け、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）水素・アルコール・バイオマス技術開発室（HAB室）からの財団法人エンジニアリング振興協会への委託及び、同財団からの三菱重工業株式会社、富士電機株式会社、三井造船株式会社、財団法人SRIインターナショナルへの再委託、及び同財団と大阪工業技術研究所（現産業総合技術研究所）との共同研究により実施した。また、関連する各分野の研究者・技術社の協力を仰ぎ、財団法人エンジニアリング振興協会内部に委員会及びWGを設けて研究開発を実施した。



2. タスク8 委員会委員名簿

委員長 伊藤 靖彦 京都大学 大学院 エネルギー科学研究科長

エネルギー基礎科学専攻 教授

委員 大田健一郎 横浜国立大学 工学部物質工学科 エネルギー工学教室 教授

田坂 明政 同志社大学 工学部 機能分子工学科 教授

小林 秀彦 埼玉大学 工学部応用化学科 助教授

西村 靖雄 通商産業省 大阪工業技術研究所 エネルギー・環境材料部

平野 正樹 関西電力㈱ 総合技術研究所 電力技術研究所

環境技術研究センター 任研究員

和 三 武田 三菱重工(株) 本部I社・I社技術部・新技術開発課 主任技師

久留 長生 三菱重工(株) 長崎造船所 火力プラント設計部

エネルギー環境技術課 主任

山口 幹昌 富士電機株式会社 事業開発室 燃料電池部

神尾 善二 三井造船(株) 技術本部 技術総括部 主任

千葉 正毅 SRI イノテクト・ナショナル 先端研究開発プロジェクト本部長

吉澤 由香 通商産業省工業技術院 サンシャイロ計画推進本部

研究開発専門職

壹岐 典彦 通商産業省工業技術院 サンシャイロ計画推進本部

研究開発官付

福田 正広 経済産業省 産業技術環境局 研究開発課 研究開発技官

大東 道郎 経済産業省 資源エネルギー庁 新エネルギー対策課 課長補佐

溝上 健二 新エネルギー・産業総合開発機構 (NEDO)

水素・アルコール・バイオマス技術開発室 主任

福田 健三 (財)エネルギー総合工学研究所 WE-NET センター

プロジェクトマネージャー

事務局 岡野 一清 (財)エネルギー振興協会 WE-NET 推進室長

富田 進 (財)エネルギー振興協会 WE-NET 推進室 主任研究員

3. ワーキンググループ (WG) 研究員

主査 神谷 信行 横浜国立大学 工学部物質工学科エネルギー工学研究室 教授

久留 長生 三菱重工(株) 長崎造船所火力プロジェクト設計部・I社・環境技術課

主任

橋崎 克雄 三菱重工(株) 長崎造船所火力プロジェクト設計部・I社・環境技術課

主任

清水 克俊 三菱重工(株) 長崎造船所火力プロジェクト設計部・I社・環境技術課

田島 英彦 三菱重工(株) 長崎造船所火力プロジェクト設計部・I社・環境技術課

坂西 彰博 三菱重工(株) 長崎研究所・化学研究室・主任

山口 幹昌 富士電機株式会社 事業開発室 燃料電池部
篠原 泰三 (株)富士電機総合研究所 燃料電池グループ 主任研究員
中野利孝博 (株)富士電機総合研究所 燃料電池グループ 研究員
堀口 道子 (株)富士電機総合研究所 燃料電池グループ 研究員
神尾 善二 三井造船(株) 技術本部 技術総括 主務
泉谷 宏一 三井造船(株) 技術本部 環境エネルギー技術開発センター 研究員
千葉 正毅 SRI インターナショナル 先端研究開発プロジェクト本部長
事務局 岡野 一清 (財)エンジニアリング振興協会 WE-NET 推進室長
富田 進 (財)エンジニアリング振興協会 WE-NET 推進室 主任研究員

4. (財)エンジニアリング振興協会研究者

総括 飯倉 督夫 (財)エンジニアリング振興協会 常務理事
総括 岡野 一清 (財)エンジニアリング振興協会 WE-NET 推進室長
研究員 富田 進 (財)エンジニアリング振興協会 WE-NET 推進室主任研究員

5. 通商産業省/経済産業省関係者

増田 勝彦 通商産業省 工業技術院 ニュースパイン計画推進本部 研究開発官
(平成12年4月～平成12年6月)
米倉 実 通商産業省 工業技術院 ニュースパイン計画推進本部 研究開発官
(平成12年7月～平成13年1月)
吉澤 由香 通商産業省 工業技術院 ニュースパイン計画推進本部 研究開発専門職
(平成12年4月～平成13年1月)
壹岐 典彦 通商産業省 工業技術院 ニュースパイン計画推進本部 研究開発専門職
(平成12年4月～平成13年1月)
山口 佳和 経済産業省 産業技術環境局 企画官
(平成13年1月～平成13年3月)
福島 健彦 経済産業省 産業技術環境局 研究開発課 課長補佐
(平成13年1月～平成13年3月)
福田 正広 経済産業省 産業技術環境局 研究開発課
(平成13年1月～平成13年3月)
大東 道郎 経済産業省 資源エネルギー庁 新エネルギー対策課 課長補佐
(平成13年1月～平成13年3月)
土居 久記 経済産業省 資源エネルギー庁 新エネルギー対策課 課長補佐
(平成13年1月～平成13年3月)
岡 慎弥 経済産業省 資源エネルギー庁 新エネルギー対策課
(平成13年1月～平成13年3月)

6. 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 担当者

木戸 達雄 水素・燃料・バイオマス技術開発室 (HAB) 室 総括主研
溝上 健二 水素・燃料・バイオマス技術開発室 (HAB) 室 主査

7. 再委託先各社研究者

三菱重工業(株)

高塚 汎

本社・エネルギーシステム技術部・新製品開発担当部長

兼長崎造船所・主幹プロジェクト統括

本社・エネルギーシステム技術部・新技術開発課・課長

吉田 行男

本社・エネルギーシステム技術部・新技術開発課・主席

武田 和三

長崎造船所・火力プロジェクト設計部・環境技術課・課長

前田 隆之

長崎造船所・火力プロジェクト設計部・環境技術課・主席

内藤 治

長崎造船所 火力プロジェクト設計部 エネルギー環境技術課 主席

久留 長生

橋崎 克雄

”

主任

田島 英彦

”

長崎造船所・火力プロジェクト設計部・環境技術課・主任

永田 勝巳

谷 俊宏

”

池田 浩二

長崎造船所・火力プロジェクト設計部・環境技術課・課員

清水 克俊

”

富田 和男

”

大石 正純

”

山根 司

”

長崎造船所・第二工作部・ボイラ工作二課・課員

大森 哲男

田島 政喜

”

有馬 幸作

”

長崎研究所・次長

篠原 正朝

山田 明

長崎研究所・火力プロジェクト研究推進室・主席

小森 明人

”

長崎研究所・火力プロジェクト研究推進室・主任

深川 雅幸

”

小阪健一郎

”

長崎研究所・第三実験課・主席

菊地 洋

長崎研究所・第三実験課・課員

竹之 和宏

”

長崎研究所・化学研究室・主席

坂西 彰博

”

安武 昭典

”

永井 正彦

”

長崎研究所・第一実験課・課員

尾崎 政司

宮崎 康則	長崎研究所・第一実験課・主席
末永 和也	長崎研究所・第一実験課・課員
鎌田 政智	長崎研究所・材料溶接研究室・主任
長谷 崎和洋	”
井上 好章	長崎研究所・強度研究室・主席
半田 博子	長崎研究所・強度研究室・室員

富士電機(株)

吉岡 博	燃料電池部	部長
工藤 飛良生	”	課長
榎本 博文	”	
山口 幹昌	”	課員
原田 孝	”	
長谷川雅一	”	
中野利 孝博	”	
堀口 道子	”	
篠原 泰三	”	
高橋 正樹	”	
竹田 治正	”	
千田 仁人	”	

三井造船(株)

神尾 善二	技術本部	技術総括部	主務
泉屋 宏一	”	環境エネルギー技術開発センター	

財団法人 SRI インターナショナル

千葉 正毅	先端研究開発プロジェクト	本部長
Susanna C.Ventura	”	研究員
Subash Narang	”	
Bruce Pound	”	
S.Crouch-Baker	”	
Philip Cox	”	
Brian Dougherty	”	
Brian Cook	”	
Philippe Gurerit	”	

SUMMARY

This study was directed to establish hydrogen production technology in electrolysis of water by means of Solid Macromolecular Electrolyte Method that is expected to be more efficient and less costly than traditional hydrogen production methods according to World Energy Network (WE-NET)" which was started in fiscal year 1993.

In the fiscal year 2000, along with the development of large area electrolysis cell lamination (electrolysis area 2,500 cm², 10 cells), manufacturing of electrolysis cell (electrode area 1,000 cm², 25 cells) for hydrogen station has started in connection with the Task 7 (the development of hydrogen supply station). Also, the conceptual design of hydrogen production facility in full production scale was carried out, and investigation was conducted to examine the effect of optimum operating condition on hydrogen production cost. In the R & D of high temperature resistance solid macromolecule electrolyte film, a few different types of macromolecule electrolytes were composed, and their characteristics were evaluated. Additionally, literature searches were conducted on the latest water electrolysis technology to gather information.

The outline of this report is presented below.

I . Reconsignment Research and Development by Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

(Development of hydrogen production technology through Electroless Plating)

1. The goal of this study

- (a) Studies to improve long term durability
- (b) Development of large area cell lamination technology
- (c) Trial stacks for hydrogen supply stations

2. Studies to improve long term durability

DSS evaluation test was conducted using a 10 cell stack with a 1,000 cm² film-electrode combination at electrolysis temperature 80 deg. C, electrolysis pressure 0.7 MPa, and it was found that the energy efficiency remained at about 87% up to 220 cycles and the efficiency of better than 85% was estimated for the long term goal of 400 cycles, although a drop of efficiency from the initial 88% or thereabout to about 87% after approximately 100

cycles of operation was noted.

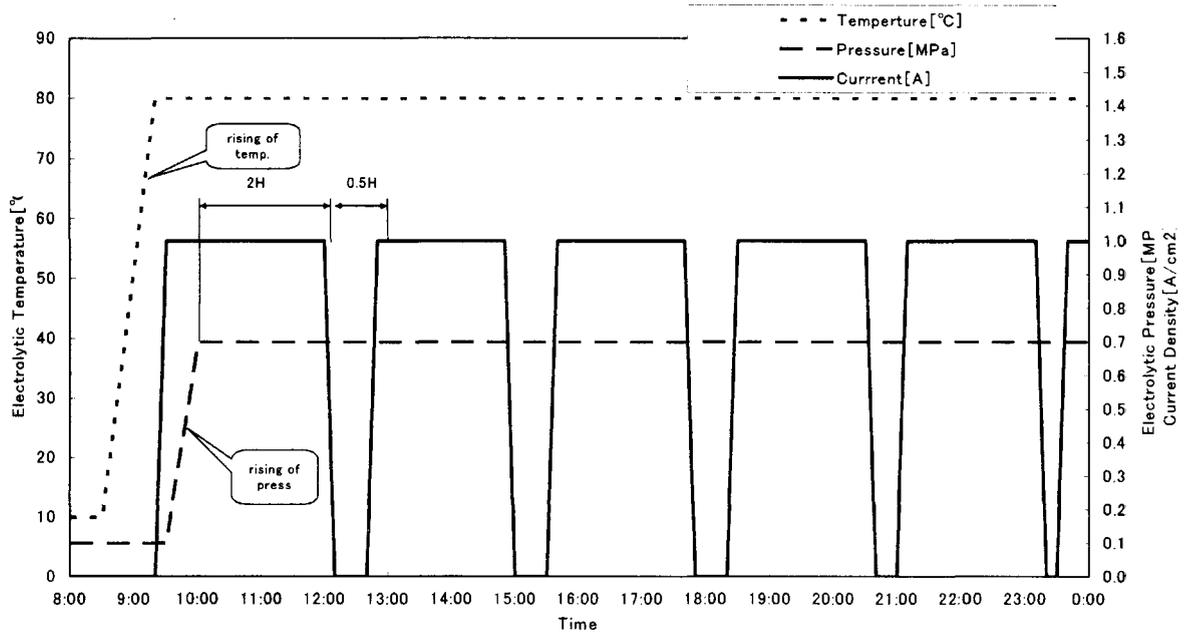


Fig. I-1 Conditions for Durability Test

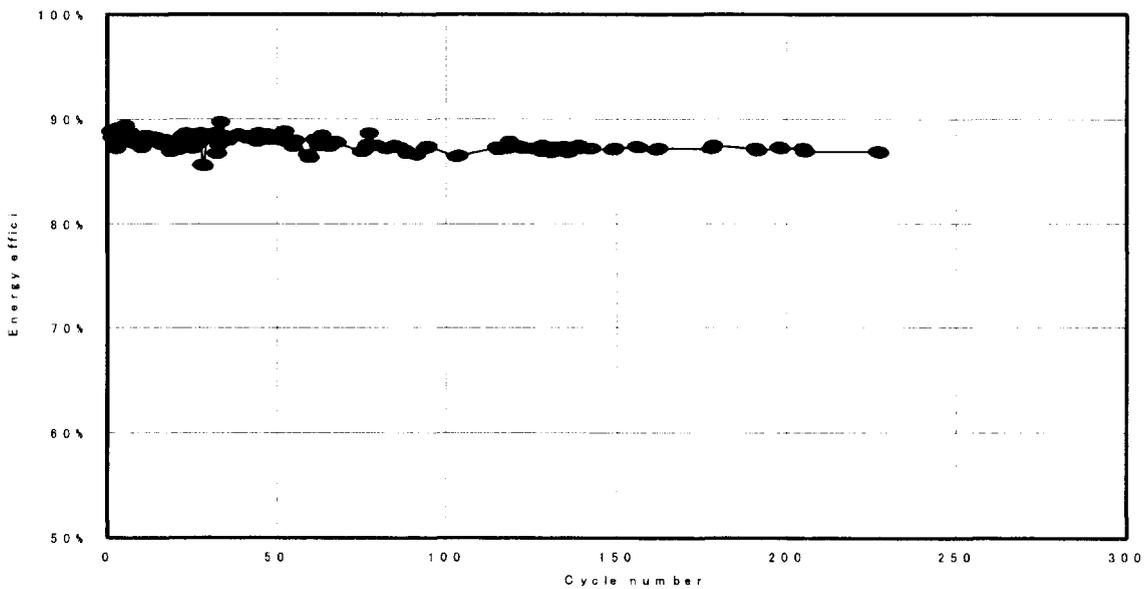


Fig. I-2 Results of Durability Test

3. Development of large area cell lamination technology

During the surface pressure test using a 10 cell stack, the current separator processing accuracy was increased to about 0.05 mm finishing, and applying jack pressure of 15 MPa and the bolt torque of 19.6 Nm. As a result, excellent sealing characteristics and electrolysis performance were obtained by producing a uniform pressure distribution of electrode pressure

5. Conclusions

(a) Studies to improve long term durability

A durability test was conducted simulating production facility operating condition using a 1,000 cm². cell stack. As the result, an estimation of durability was obtained at 400 cycles, which was the goal.

(b) Development of large area cell lamination technology

A trial piece of a 1,000 cm² 10 cell stack was made. When the processing accuracy, compression condition, and stack structure were optimized, a uniform contact was confirmed during the surface pressure test.

(c) Trial stacks for hydrogen supply stations

Using a 1,000 cm² 10 cell stack, ordinary energy efficiency of more than 85% at electrolysis temperature of 80 deg. C; more than 90% at 100 deg. C were achieved. Also, using a 1,000 cm² 25 cell stack, simulation assemblies were conducted, and lamination processes were confirmed.

II. Reconsignment Research and Development by Fuji Electric, Co. Ltd.

(The development of hydrogen production technology using hot press method)

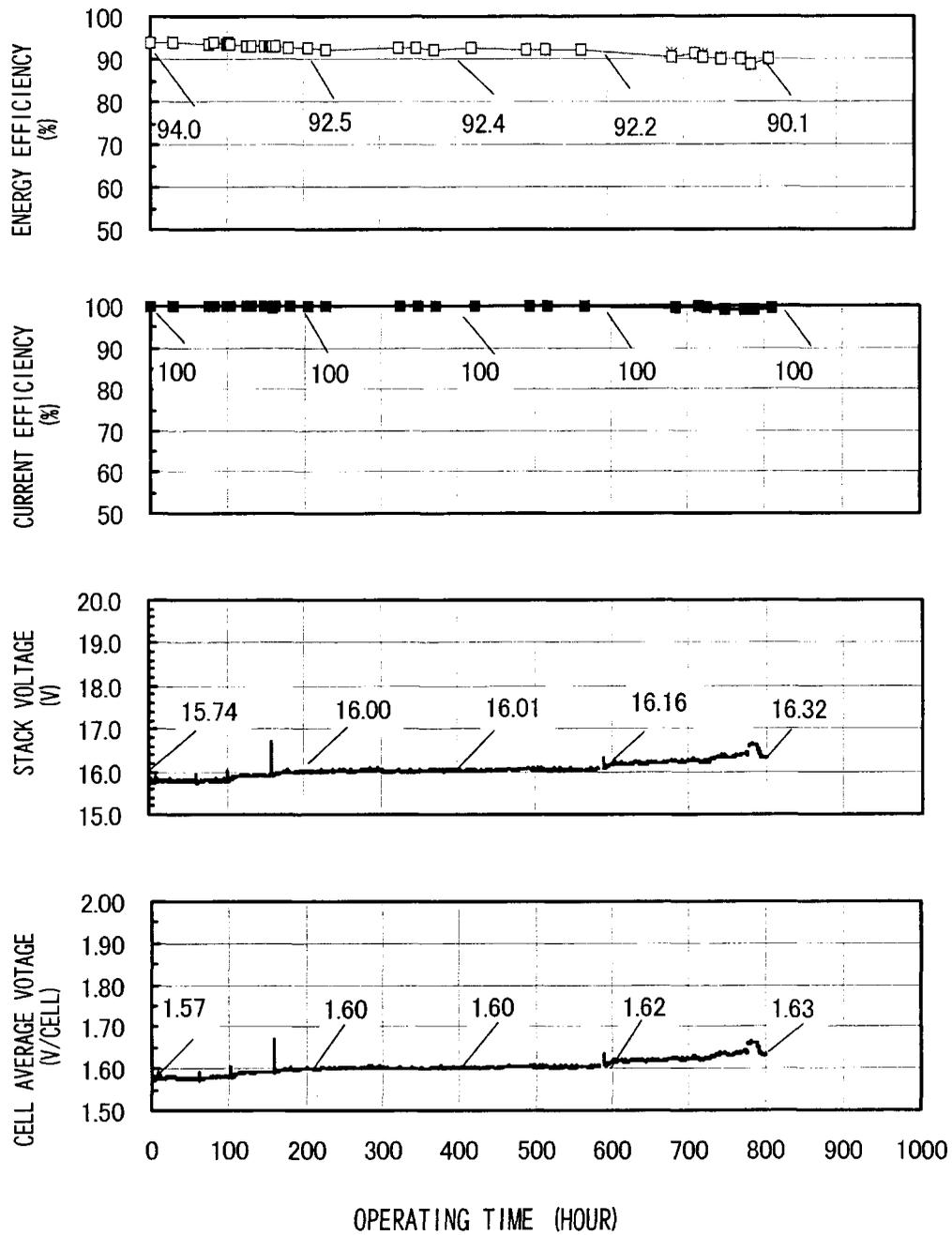
With the purpose of establishing manufacturing technologies of a large lamination electrolyzer using solid macromolecular electrolyte films, developments of technologies in the operation of high temperature and pressure, in large scale lamination, and in large cell manufacturing were carried out resulting in satisfactory conclusions.

1. Development of large cell manufacturing technologies

(a) Studies to improve the characteristics of film-electrode bonded part

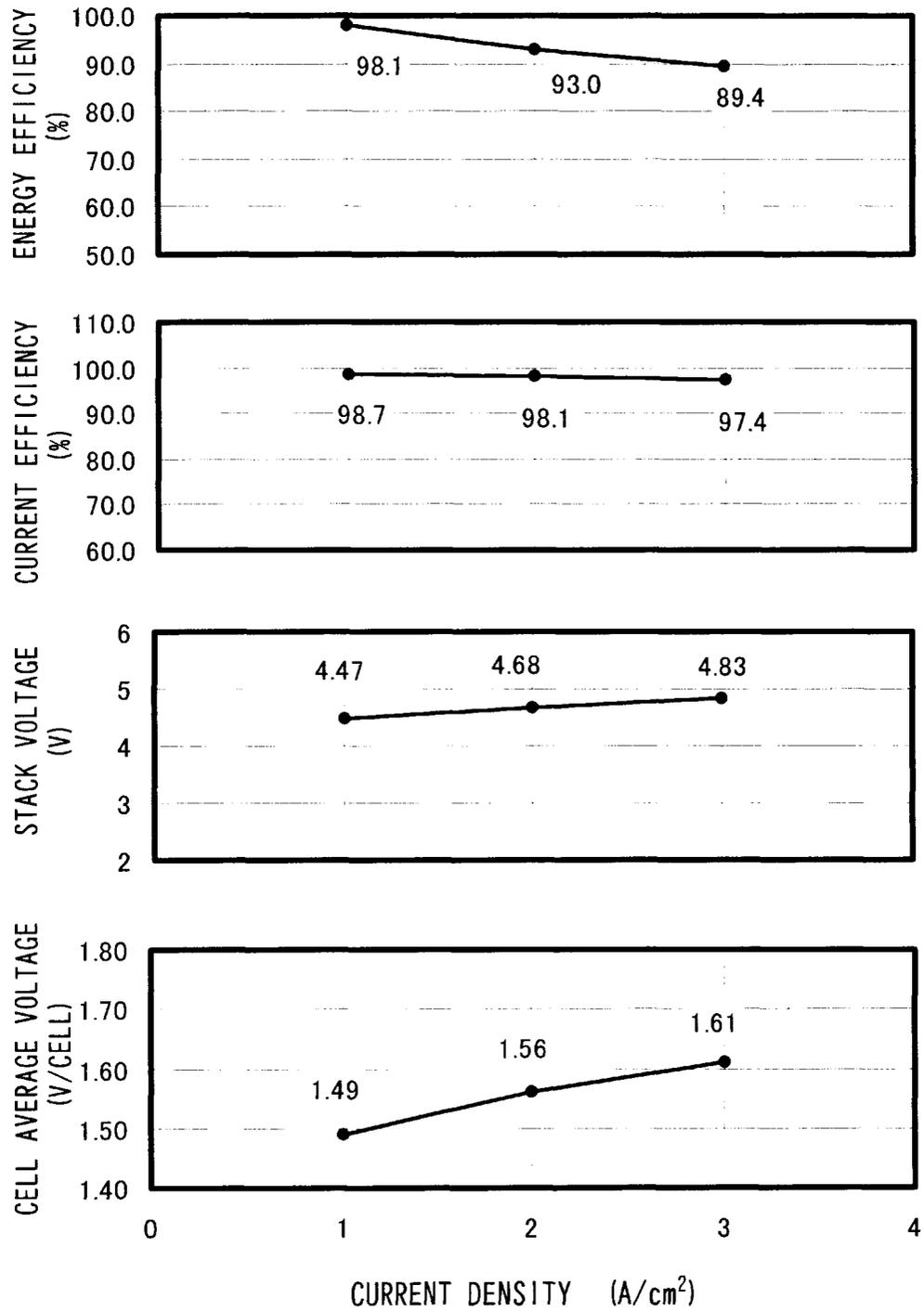
i. Improvement in uniformity of electrode weight

Manufacturing method of large area electrode was investigated to improve bonding property of electrolyte film and electrode by improving later weight uniformity. In the classical method, electrodes were manufactured by evaporating moisture by heating after supplying iridium dioxide dispersant on a sheet of PTFE, but the weight of these electrodes were accurate to within 28.8% and rather inconsistent. To improve this weight accuracy, a system to precisely adjust the level of the plate where PTFE sheet was placed and a system to uniformly disperse the catalyst (Fig. II-1) were used. Then, it was possible to produce iridium dioxide electrodes with weight accuracy of 9.1%.



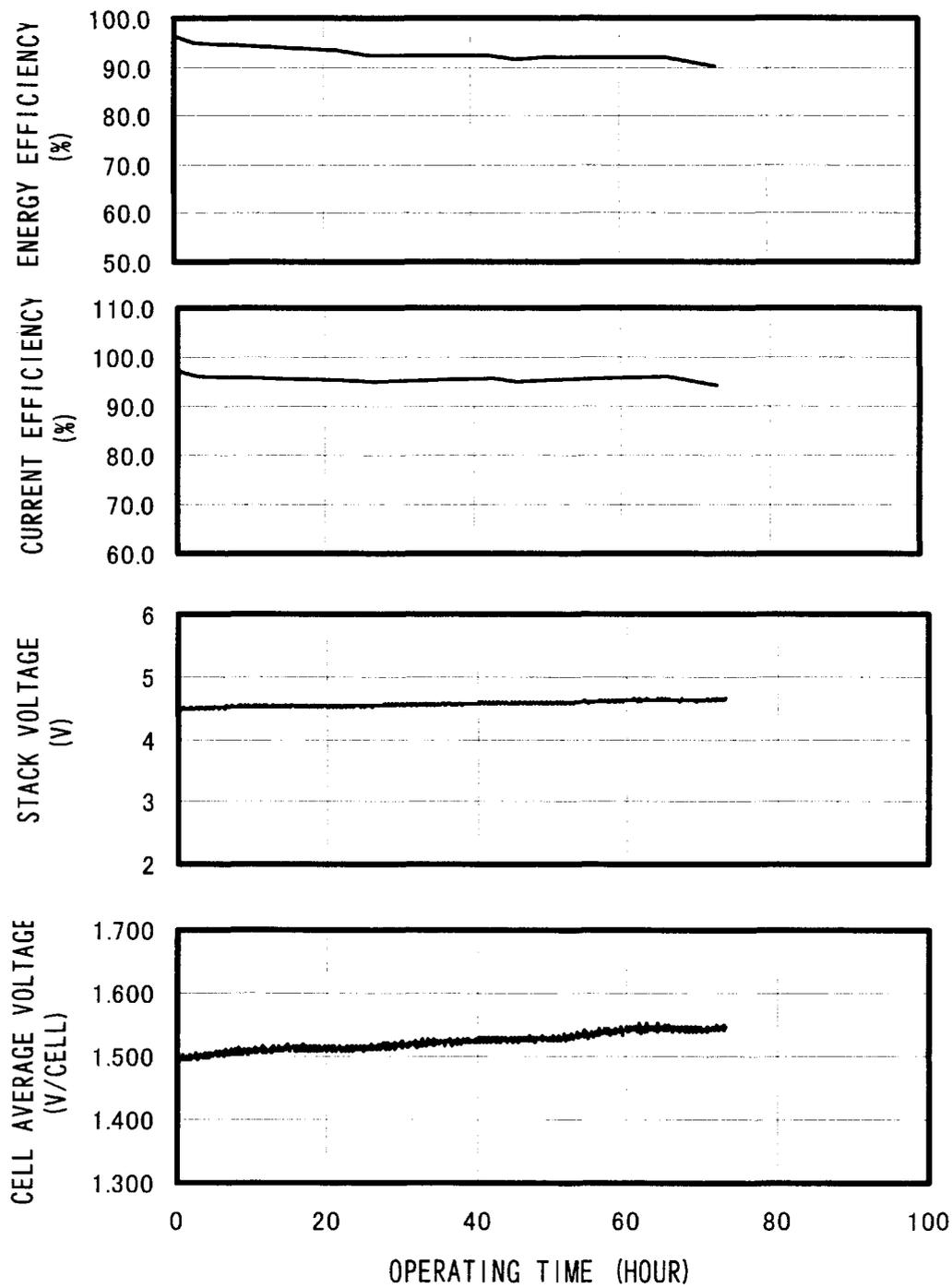
Operation Condition :
 Cell Temperature: 80°C
 Pressure: Atmosphere
 Current Density: 1A/cm²

Fig. II - 5 Performance History of 2,500cm², 10-cell Electrolyzer



Operation Condition :
 Cell Temperature: 120°C
 Pressure: 0.3MPa

Fig. II - 7 Initial Electrolytic Performance of 1,000cm², 3-cell Electrolyzer at Pressurized and Higher temperature



Operation Condition :
 Cell Temperature: 120°C
 Pressure: 0.3MPa
 Current Density: 1A/cm²

Fig. II – 8 Electrolytic Performance of 1,000cm², 3-cell Electrolyzer at Pressurized and Higher Temperature

III. Reconsignment Research and Development by Mitsui Shipbuilding, Co. Ltd.

(Economic View on Hydrogen Production Plant)

1. Foreword

Referencing to the conceptual design and cost evaluation of a large scale hydrogen production plant (hydrogen production capacity: 32,000 Nm³/h) that was planned in the First Phase, and the same nature of study of a mid scale plant (capacity: 3,000 Nm³/h) which was conducted in fiscal year 1999, an investigation was made on a plant with capacity of 10,000 Nm³/h during this fiscal year. Furthermore, overall energy efficiency of a hydrogen production plant for water electrolysis by the Solid Macromolecular Electrolyte Method was estimated, and this method was compared with the alkaline water electrolysis method. From these studies, features of mid to large scale hydrogen production plants using the solid macromolecule electrolyte water electrolysis method were grasped, and suggestions are presented here as developmental parameters to realize such plants.

2. Conceptual Design of a 10,000 Nm³/h Hydrogen Production Plant

(1) Prior Conditions for the Conceptual Design of a Hydrogen Production Plant

It is necessary to establish a list of basic prior conditions to make a conceptual design of a hydrogen production plant. Table III-1 shows the basic conditions required to estimate hydrogen production capacity, electrolyzer structures, major equipment structures, operating conditions, and electrolyzer performance, etc. Currently, an electrode of 2,500 cm² is being developed, but in this conceptual design stage 10,000 cm² was used because it is assumed to be a full scale production plant.

Table III-1 Conditions of Conceptual Design

Condition	Specification	Remarks
Hydrogen Output	10,000 Nm ³ /h	
Electrode Area per Cell	10,000 cm ² /cell	
Current Density	2.5 A/cm ²	
Operating Temperature	120 °C	
Operating Pressure	0.44MPaG	*1)
Cell Voltage	1.705 V	*2)
Total Number of Cells	976	
Number of Cells in Stack	122 /Stack	
Total Number of Stacks	8	
Number of Rectifier per Transformer	2 /Transformer	
Train onfiguration	1 /4 stacks	

The total property area for the entire plant is 750 m², and 320 m² of it is for the buildings. These figures will be used, as will be presented later, to calculate the costs of plant construction and hydrogen production.

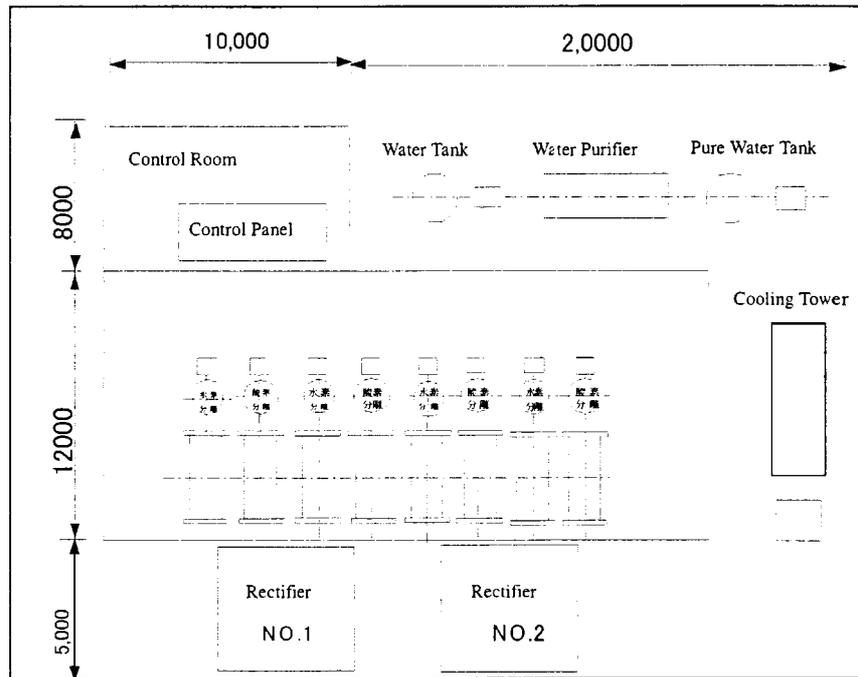


Fig. III-2 Plant Layout

(4) Unit Cost to Produce Hydrogen

Hydrogen production cost was computed from the construction cost of the basic plant. However, the following considerations were given in addition to the elements used in calculating the basic plant construction cost.

- Electrolyte Film/Catalyst Unit Price: The ratio of electrolyte film/catalyst cost to the total cost of electrolyte film was set to 30%, and was treated as expendable item.
- Electrolyte Film Life Index: Film life has not yet been established at present. Accordingly, it was assumed that the life is a function of current density, and it was set as follows:
 Current density 1A/cm² ---- eight (8) year life
 Current density 1A/cm² ---- Life is $8/(I/1)^n$ where $n=0.5$
- Maintenance, Tax, Insurance, Interest, General Management: Figures previously used were also applied here.
- Labor Cost: A total of 12 personnel with a shift system was assumed.

Calculated results using above conditions are shown in Table III-2.

ignored. The estimated results are shown in Table III-3.

Table III-3 Energy Balance in Hydrogen Production Plant (120°C, 2.5A/cm²)

Item		Energy Efficiency of Electrolyzer(120°C)					
		100%	95%	90%	87%	85%	80%
Heat Input	Q ₁	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	Q ₃ *1)	0.0	57.5	121.0	166.0	192.5	272.9
	Q _E	1069.6	1148.9	1212.3	1257.3	1283.9	1364.2
	Q _D	53.5	57.5	60.6	62.9	64.2	68.2
	Q _P	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2	2.8
小計		1130.8	1213.7	1280.7	1328.0	1356.0	1441.0
Heat Output	Q ₂	-161.5	-103.9	-40.5	4.49	31.0	111.4
	Q ₄	2.4	2.4	2.4	2.40	2.4	2.4
	Q ₅	108.9	108.9	108.9	108.9	108.9	108.9
	Q ₆	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	Q ₇	54.7	54.7	54.7	54.7	54.7	54.7
	Hydrogen	1069.6	1069.6	1069.6	1069.6	1069.6	1069.6
Energy Efficiency of Plant %		94.6 (82.8)*2)	88.1 (81.2)	83.5 (81.0)	80.5	78.9	74.2

Note 1) Because Q₃ is included in Q_E, Q₃ is not included in the sub-total.

Note 2) The values in () were calculated with -Q₂ included in the heat input.

Table III-3 shows the results of calculation for the case of temperature 120 deg. C, Q₂ (circulation water) is a negative value at heat output for electrolyzer energy efficiency above 90%. This indicates that the electrolyzer internal temperature can not be maintained at 120 deg. C, and it is the amount of heat that must be added from outside to the circulation water during the plant operation. Therefore, the energy efficiencies calculated with Q₂ added to the heat inputs are shown in () in the line of plant energy efficiency.

4. Alkaline Water Electrolysis

In order to compare with the solid macromolecular electrolyte water electrolysis method, alkaline electrolysis method currently in operation was investigated. As an example plant, it was constructed in Indonesia Plaju Aromatics Centre in 1986 by C Co. This is a 100 Nm³/h hydrogen production plant, and their electrolyzer specifications are as shown in Table III-4. A flow diagram is shown in Figure III-6 as a reference.

The biggest merit of the alkaline water electrolysis is its long life, and it is guaranteed for over 10 years. It is said that a continued operation is possible for 30 years by conducting overhauls. Therefore, from the economical point of view, the alkaline electrolysis is an excellent method.

Furthermore, latest alkaline water electrolysis plants have been revised and improved. The example of N Co.'s cell structure of bipolar type obtained operating temperature 80 deg. C, current density 0.31 A/cm², and terminal voltage 1.8V/cell, and the estimated plant energy efficiency is about 75%.

Type.	: Mono pole tank type
No.of electrolysis cell	: 18
Size.	: H 1307 x W 606 x L1118(mm)
Weight(operation)(kg)	: 1,616
No. of anode per electrolyzer	: 7
No. of cathode per electrolyzer	: 8
Effective area per electrolyzer (m ²)	: 10.4
Operating temperature (□)	: 65
Operating pressure (KPaG)	: 4.4
Cell performance (per electrolyzer)	
Current Load (kA)	: 14.3
Current Density (kA/m ²)	: 1.4
Cell Voltage (V)	: 2.1
Hydrogen Output (kg/h)	: 0.53
Oxygen Output (kg/h)	: 4.26

Table III-4 Specifications of Electrolyzer in Alkaline Water Electrolysis Plant

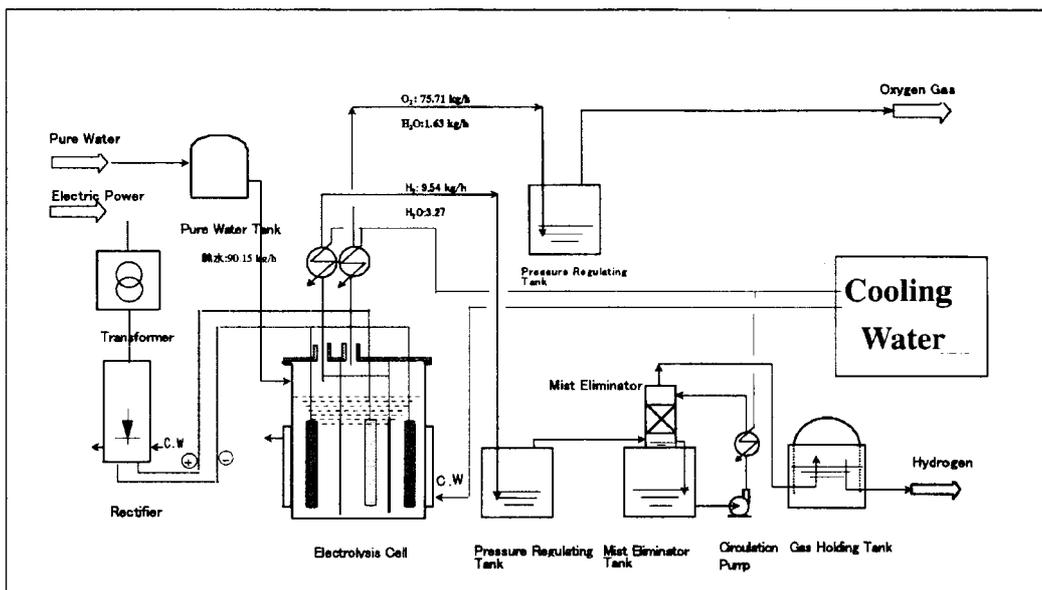


Figure III-6 Flow Chart of Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis Method

5. Conclusions

For four years since fiscal year 1997, conceptual design studies of different types of solid macromolecule electrolyte water electrolysis method for hydrogen production quantity $300\text{Nm}^3/\text{h} \sim 32,000\text{Nm}^3/\text{h}$ have been conducted in full production scale. At the same time, studies were made on alkaline water electrolysis method including existing sights as examples. Major results obtained are as follows, and it is suggested they are to be used for future realistic development.

- (1) It is preferable to select the operating condition of somewhat lower cooling temperature from the condition that balance the input-output heat value for the operating conditions of cell voltage, current density, temperature and pressure.
- (2) Regardless the plant scale, the utility cost and electrolysis voltage give strong influence on the hydrogen production cost. Therefore, improving electrolyzer cell voltage (lowering the cell voltage) makes a large contribution to improve the entire energy efficiency.
- (3) There are optimum values of cell price and operating temperature at current densities between 2 A/cm^2 and 2.5 A/cm^2 .
- (4) Data of cell manufacturing cost and film life are essential to improve the accuracy of conceptual designs.
- (5) The entire plant energy efficiency loss is the largest at rectifiers.
- (6) For a constant current density, the plant energy efficiency is better at a higher operating temperature.
- (7) The advantage of alkaline water electrolysis is its longevity. In the bipolar method, the cell voltage 1.8 V (electrolyzer energy efficiency 82%) has been achieved and actually operated at operating temperature 80 deg. C . The cell lamination technology and others may be considered to be useful sources for future technologies to realize solid macromolecule electrolyte electrolysis.

IV. Reconsignment Research and Development by SRI International Foundation

(Development of High Temperature Proof Macromolecular Electrolyte Films)

At SRI, we are developing new high temperature proof high strength macromolecule electrolyte films to be used in high temperature water electrolyzer as a substitute compound for Nafion and other Parfluorinated

V. Joint Research with Osaka National Industrial Research Institute

Osaka National Industrial Research Institute contributes to the advancement of this project by evaluating the performance of water electrolysis and high temperature proof macromolecule electrolyte films that was developed by SRI International Foundation. In this fiscal year, a film thinner (thickness: 50.8 ~ 101.6 μm) than that of last fiscal year was developed. Ion conductivity and water electrolysis performance were evaluated in the temperature range up to about 150 deg. C in pure water. The ion conductivities of films with thickness of 91.4 μm and 66.0 μm were about 0.05 ~ 0.06 S/cm at 150 deg. C. At the current density of 1 A/cm², electrolyzer voltages for 91.4 μm and 66.0 μm films were 1.72V and 1.59 V, respectively. For the 66.0 μm film, the voltage efficiency of over 90 % ($\Delta\text{H}_{\text{base}}$) at 150 deg. C was recorded.

In comparison to the last fiscal year, film damaging situations have been improved quite a bit, however pinholes and cracks were still developed and continued measuring became difficult during bonding process of electrode-film and/or making measurement. Thin films exhibited this trend more significantly. In the future, it is required to further investigate the range of high current density and improve the durability and reliability of film including its mechanical strength.

VI. Literature Search – Water Electrolysis

Water electrolysis has been an important industrial process that has been in use industrially from the old days for the purpose of indispensable hydrogen production for starting with ammonia composites to chemical industries. However, recently this process has been pushed away by less costly hydrogen production methods using steam refined gasoline or natural gas. However, lately the water electrolysis has been watched as the only industrially established method to produce hydrogen, which is valued as a clean secondary energy, from water. We think it is very important to grasp and comprehend current status of related researches.

Accordingly, we conducted literature searches on water electrolysis related references published in recent institute journals and reports. This year's searches covered the materials published in one year from July 1999 to June 2000, and summaries and important figures or tables are shown here. The main purpose here is to grasp the general trend of studies being conducted, and as such for details, the original references should be consulted.

概 要

本研究は、平成5年度から実施されている「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET)」において、従来の水素製造法に比べ、高効率・低コスト化が期待できる固体高分子電解質水電解法による水素製造技術の確立を目指すものである。

平成12年度は、大面積電解セル積層化(電極面積 $2,500\text{cm}^2$ 、10セル)の開発を実施すると共に、タスク7(水素供給ステーションの開発)との連携による、水素ステーション用電解セル(電極面積 $1,000\text{cm}^2$ 、25セル)の製作に着手した。また、水素製造装置の実用規模における概念設計($10,000\text{Nm}^3/\text{h}$)を実施し、最適運転条件等の水素製造コストに与える影響を検討した。耐高温固体高分子電解質膜の研究開発においては、数種類の高分子電解質を合成し、その特性評価を実施した。更に、水電解に関する最新の文献調査を実施し情報収集を行った。

以下、本報告書の概要を記す。

1. 再委託研究開発 三菱重工業株式会社

(無電解メッキ法による水素製造技術の開発)

1. 研究開発目標

- (a) 長期耐久性の向上研究
- (b) 大面積セル積層化技術の開発
- (c) 水素供給ステーション用スタックの試作

2. 長期耐久性の向上研究

$1,000\text{cm}^2$ 膜電極接合体10セルスタックにて、電解温度 80°C 、電解圧力 0.7MPa におけるDSS評価試験において、エネルギー効率は、初期値の88%程度から約100サイクル経過後に87%程度に低下しているものの、それ以降の220サイクルまでは87%前後を推移しており、長期耐久性の目標であるサイクル数400回時でのエネルギー効率85%以上の目処を得ることができた。

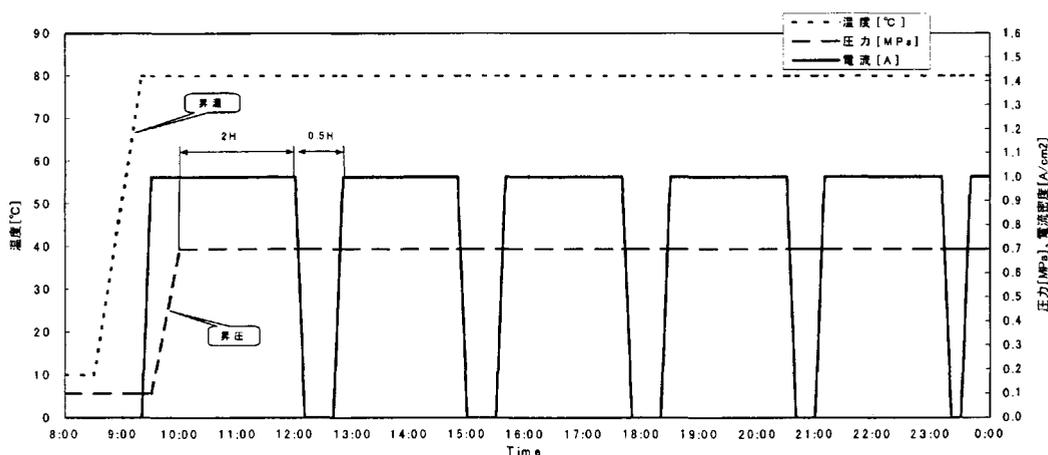
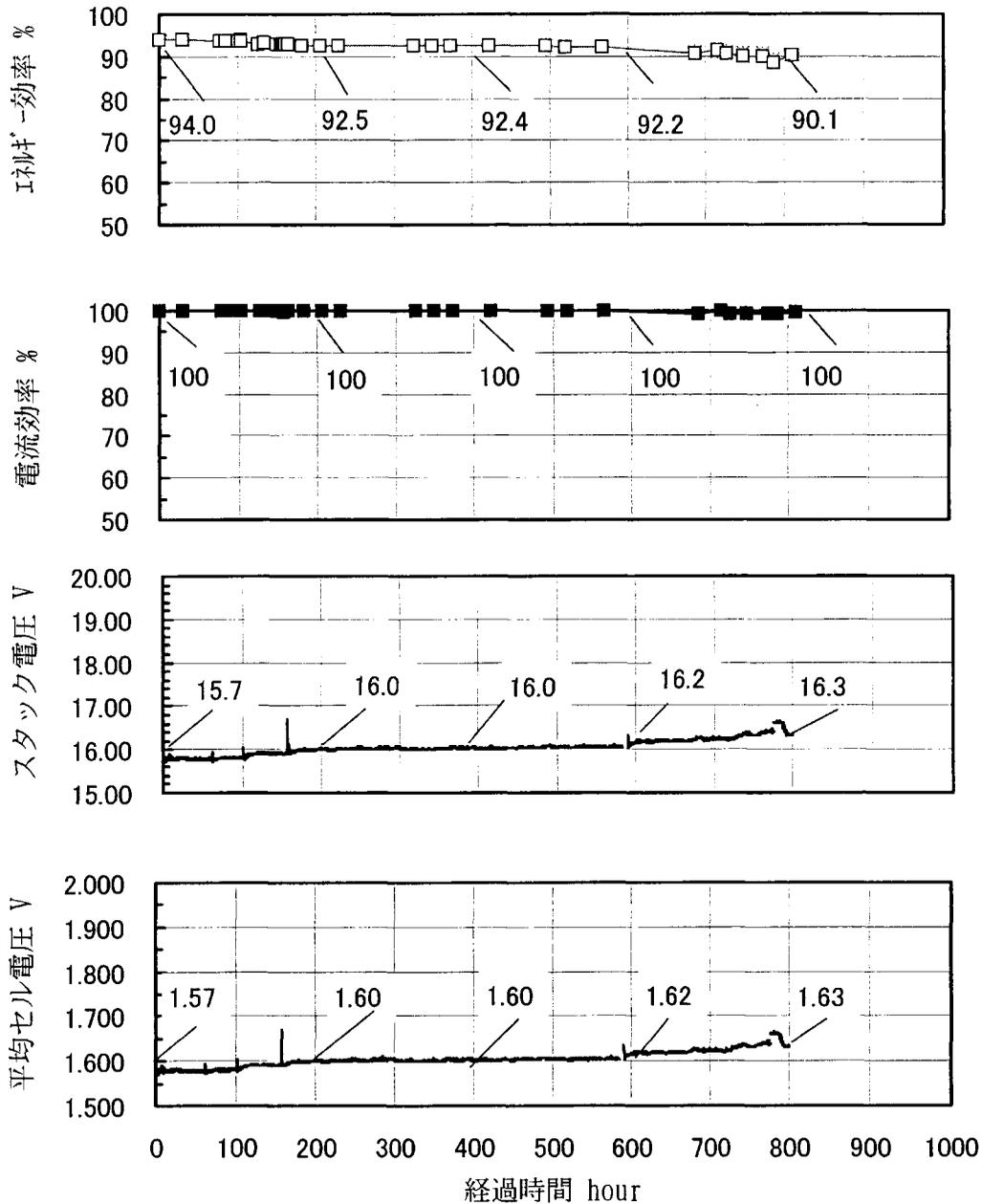


図1-1 耐久性試験条件

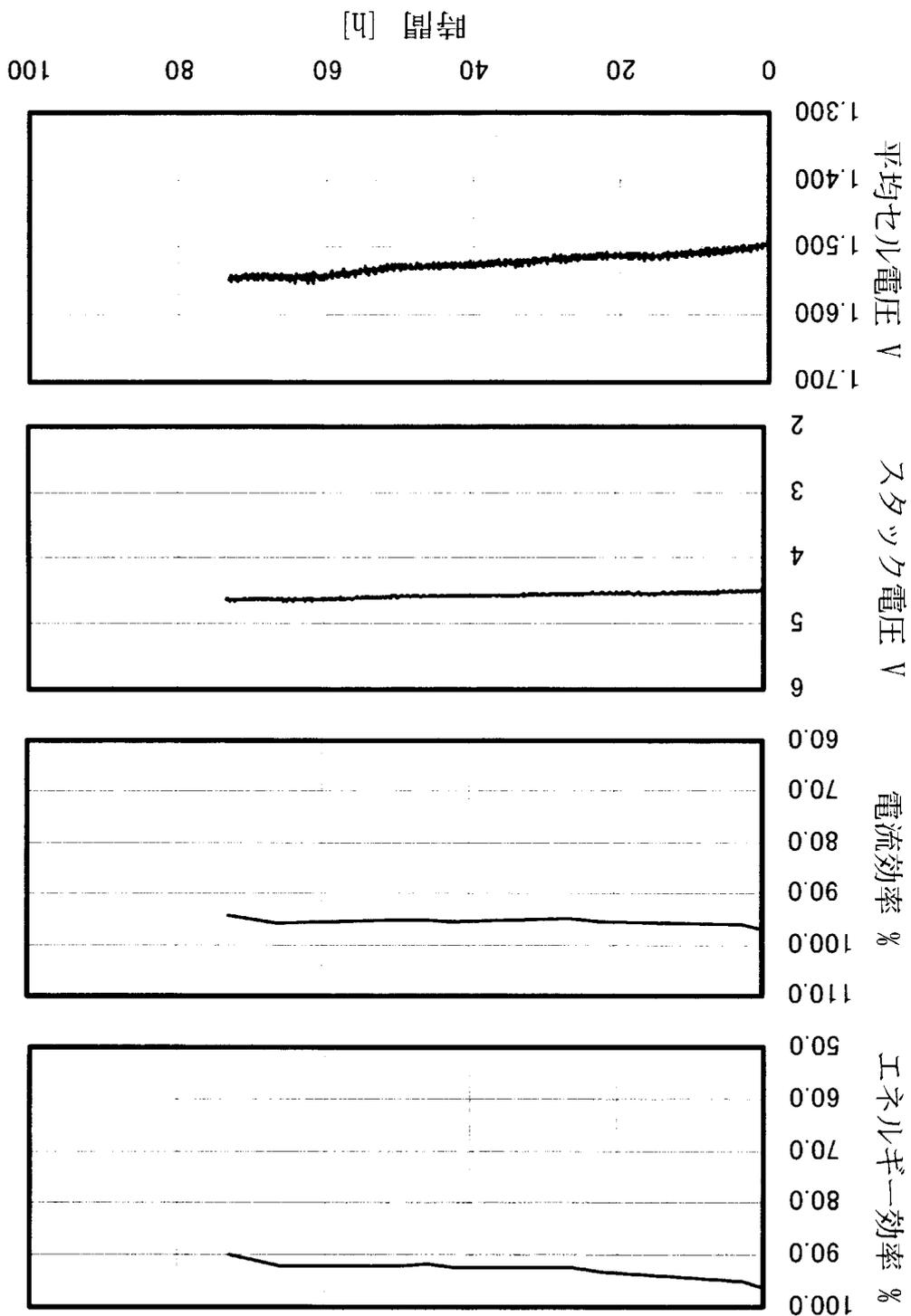


電解条件：セル温度 80℃，大気圧、電流密度：1A/cm²
 図 II-5 2,500cm²10セル積層電解槽の連続電解特性

3. 高温高圧運転技術

図 II-6 に示す、電極面積 1,000cm² のセルを 3 セル積層した電解槽の 120℃での電解特性を定した。図 II-7 に初期の特性を示すがセル電圧が低く、エネルギー効率が高い値を示した。例えば、電流密度 1A/cm² の条件では電圧は 1.49V、エネルギー効率は 98.1%であった。図 II-8 は電流密度 1A/cm² の条件で連続運転した場合の電解特性の経時変化を示すがパッキンと給電体の間の隙間に電解質膜が食い込んで損傷が進んだため電流効率が次第に低くなった。この結果、エネルギー効率が 73 時間で 90%を割った。今後、給電体の端とパッキンの間のような隙間など電解質膜が食い込まないセル構造を開発し、高温での連続電解の長期

積層電解槽：電極面積 $1000\text{cm}^2/\text{セル}$ 積層数 3
 電解条件：電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 、圧力 0.3MPa 、セル温度 120°C
 図 11-8 高温高压積層電解槽連続運転特性



Ⅲ. 再委託先研究開発 三井造船株式会社

(水素製造プラントの経済性)

1. 概要

第Ⅰ期で計画した大型水素製造プラント（水素生産量：32,000Nm³/h）の概念設計及びコスト検討、平成11年度に実施した中型水素製造プラント（水素生産量：3,000Nm³/h）の概念設計、コスト検討を参照し、今年度は水素生産量：10,000Nm³/h プラントの概念設計及びコスト検討を実施した。さらに、固体高分子電解質水電解法による水素製造プラント全体のエネルギー効率を推算すると共にアルカリ水電解法との比較検討も実施した。これらより、中型～大型に至る固体高分子電解質水電解法による水素製造プラントの特徴を把握し、実用化に必要な開発要素等の提言としてまとめた。

2. 10,000Nm³/h 水素製造プラントの概念設計

(1) 水素製造プラント概念設計の前提条件

水素製造プラントの概念設計を実施するためには基本的な前提条件を設定する必要がある。表Ⅲ-1に水素製造能力、電解槽の構成、主要機器の構成、運転条件、電解槽性能等試算に必要な基本条件を示した。現在2,500cm²の電極が開発されているが、概念設計では実用規模を前提とするため10,000cm²を採用した。

条 件	仕 様	備 考
水素発生量	10,000 Nm ³ /h	
電極面積	10,000 cm ² /セル	
電流密度	2.5 A/cm ²	
運転温度	120 ℃	
運転圧力	0.44MPa (ゲージ圧)	注 1)
セル電圧	1.705 V	注 2)
セル総数	976 セル	
スタック構成	122 /スタック	
スタック数	8	
整流器構成	2 基 /変圧器 1	
整流器	1 基 /4 スタック	

表Ⅲ-1 概念設計の基本条件

注 1) 120℃の運転温度で電解槽の熱収支がバランスする圧力を若干上回る圧力を設定。

注 2) 小型セルによる運転データを多重回帰解析法により求めた電圧。

(平成11年度成果報告書 p112 参照)

(2) プラント建設費

表Ⅲ-1の基本条件をもとに平成11年度に実施した3,000Nm³/hプラント概念設計と同一手法にて、物質収支、熱収支を計算しプラント建設費を積算した。その結果基準プラント（操作温度：120℃、電流密度：2.5A/cm²、セル価格：120万円/セル）は以下のように積算された。

ここでは5%の損失を仮定した。また、ポンプ動力は操作圧力により変動する。なお、今回の試算では制御機器消費電力+放熱ロスを無視して試算を行った。試算結果を表Ⅲ-3に示す。

表Ⅲ-3 水素製造プラントエネルギー収支(操作温度 120℃、電流密度 2.5A/cm²)

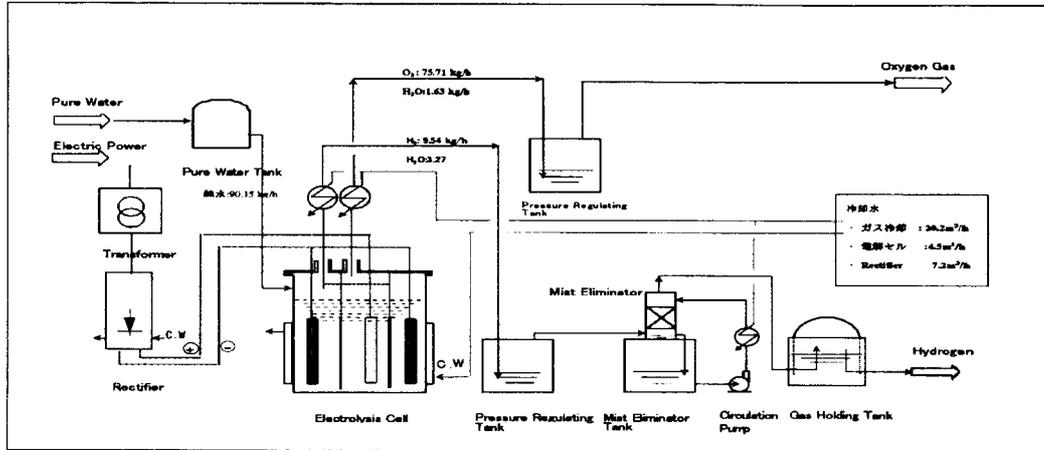
項目		電解槽エネルギー効率(120℃)					
		100%	95%	90%	87%	85%	80%
入熱	Q ₁	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	Q ₃ 注1)	0.0	57.5	121.0	166.0	192.5	272.9
	Q _F	1069.6	1148.9	1212.3	1257.3	1283.9	1364.2
	Q _D	53.5	57.5	60.6	62.9	64.2	68.2
	Q _p	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2	2.8
小計		1130.8	1213.7	1280.7	1328.0	1356.0	1441.0
出熱	Q ₂	-161.5	-103.9	-40.5	4.49	31.0	111.4
	Q ₄	2.4	2.4	2.4	2.40	2.4	2.4
	Q ₅	108.9	108.9	108.9	108.9	108.9	108.9
	Q ₆	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	Q ₇	54.7	54.7	54.7	54.7	54.7	54.7
	水素ガス	1069.6	1069.6	1069.6	1069.6	1069.6	1069.6
注1) Q ₃ はQ _F に含まれるので小計より除く 注2) ()はQ ₂ の-を入熱に含めて計算							
プラントのエネルギー効率%		94.6 (82.8) 注2)	88.1 (81.2)	83.5 (81.0)	80.5	78.9	74.2

表Ⅲ-3は操作温度 120℃のケースの試算を示したものであるが、出熱において電解槽エネルギー効率90%以上ではQ₂(循環水)が-となっている。この原因は電解槽内の温度を120℃に維持できないことを示しており、プラントの運転では外部より循環水を加熱すべき熱量である。従って投入熱量にQ₂を加えてエネルギー効率を算出したものをプラントエネルギー効率覧に()で示した。

4. アルカリ水電解法

固体高分子電解質水電解法と比較検討するために、実際に稼働しているアルカリ電解法を調査した。例題として示すプラントは1986年にC社によってIndonesia Plaju Aromatics Centreに建設された水素製造量100Nm³/hプラントで、電解槽仕様は表Ⅲ-4に示すとおりである。また参考としてフロー図を図Ⅲ-6に示す。

アルカリ水電解の最大の利点は長寿命で、10年以上が保証され、オーバーホールを行うことによって30年の稼働が可能と言われている。従って、経済性の観点からアルカリ電解法は優れた方式といえる。また、最近のアルカリ水電解プラントでは改良、改善が進み、N社の例ではBipolar typeのセル構造で操作温度80℃、電流密度0.31A/cm²で端子電圧1.8V/cellを得ており、プラントエネルギー効率を推定すると約75%である。



図Ⅲ-6 アルカリ水電解法による水素製造フロー

表Ⅲ-4 アルカリ水電解プラント電解槽仕様

Type.	: Mono pole tank type
No. of electrolysis cell	: 18
Size.	: H 1307 x W 606 x L1118 (mm)
Weight (operation) (kg)	: 1616
No. of anode per electrolyzer	: 7
No. of cathode per electrolyzer	: 8
Effective area per electrolyzer (m ²)	: 10.4
Operating temperature (°C)	: 65
Operating pressure (KPaG)	: 4.4
Cell performance (per electrolyzer)	
Current Load (kA)	: 14.3
Current Density (kA/m ²)	: 1.4
Cell Voltage (V)	: 2.1
Hydrogen Output (kg/h)	: 0.53
Oxygen Output (kg/h)	: 2.26

5. まとめ

平成9年度から4年間、固体高分子電解質水電解法の水素製造量 300Nm³/h~32000Nm³/h 各種の実用化規模における概念設計を実施すると共にアルカリ水電解法についても実用例を含めて調査した。得られた主な結果は以下の通りであり、これらは今後の実用化開発への提言としたい。

- (1) セル電圧、電流密度、運転温度、運転圧力等の操作条件においては電解槽内の熱収支がバランスする条件から若干冷却が必要な運転条件を選定することが好ましい。
- (2) プラント規模によらず、電力料金と電解電圧が水素製造コストに大きく影響を及ぼす。

従って、電解槽のセル電圧を向上（セル電圧の低下）させることはプラント全体のエネルギー効率改善に大きく寄与する。

- (3) セルの価格、操作温度については電流密度 $2\text{A}/\text{cm}^2 \sim 2.5\text{A}/\text{cm}^2$ に最適値が存在する。
- (4) 概念設計の精度向上にはセルの製造価格、膜寿命データが不可欠である。
- (5) プラント全体のエネルギー効率は整流器での損失が最も大きい。
- (6) 電流密度を同一とすれば操作温度の高い方がプラントのエネルギー効率は高い。
- (7) アルカリ水電解の特徴は長寿命である。また、パイポラ方式では操作温度 80°C でセル電圧 1.8V (電解槽エネルギー効率 82%) を達成して実用化されており、セルの積層技術等は固体高分子電解質水電解法の実用化技術として参考になると思われる。

IV. 再委託研究開発 財団法人 S R I インターナショナル

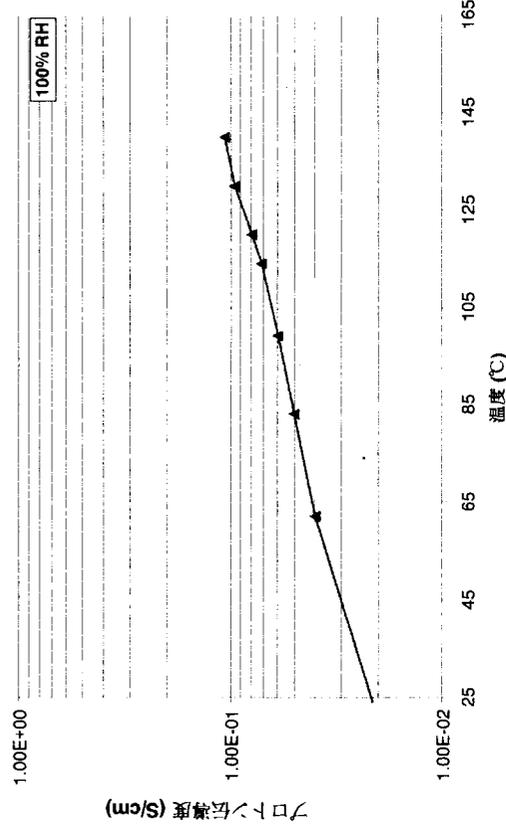
(耐高温高分子電解質膜の開発)

S R I インターナショナルでは、ナフィオンや他のパーフルオリネイティッドスルホン酸ハイドロカーボンイオノマーの代替化合物として、高温水電解槽に用いる新しい耐高温・高強度高分子電解質膜の開発を行っている。本プロジェクトの最終目標は、既存の電解槽よりも高い効率で水素を製造する高温電解槽 (200°C) に使用するための固体高分子電解質膜の開発である。

中温から高温までの温度範囲で働く高分子電解質が開発されれば、熱力学（開回路）ポテンシャルと電極における分極の両方が減少し（従って、電極における反応速度がかなり早まる）、水蒸気の電気分解の電氣的効率が温度とともに上昇するため、結果的に水電解槽の効率を著しく増加させられることが期待される。市販されているパーフルオリネイティッドスルホン酸ハイドロカーボンイオノマーは 100°C 以上の温度で化学的に不安定になることが知られており、従って本目的には不向きである。

本年の研究目標は、最適化された機械的性質とプロトン伝導率を有する耐高温高分子膜を開発することである。特に、良好なフレキシビリティを有し、かつ扱いやすい高分子膜の開発に重点をおいて研究を実施した。

この目標へ向けて、新しい高分子膜は、耐高温フルオリネイティッドスルホン酸ポリマーをベースにした高分子膜を開発し、この高分子膜が、室温でも 150°C までに加熱しても、加湿の有無にかかわらず、十分なフレキシビリティをもつことを実証した。また、プロトン伝導率を低下させずに、高分子膜の機械的性質を改良した。温度の関数として、膜の伝導率の図を下に示す。



図IV-1. 温度の関数としての高分子電解質膜のプロトン伝導率

V. 共同研究先 大阪工業技術研究所

大阪工業技術研究所では、(財)SR I インターナショナルで開発された耐高温高分子電解質膜のイオン伝導率評価、水電解性能の評価等を行いプロジェクト推進に貢献している。本年度は昨年度よりさらに薄い膜(厚み: 50.8~101.6 μm)が開発され、イオン伝導率評価・水電解性能評価においては、純水中にて 150 $^{\circ}\text{C}$ 程度までの温度領域で行った。91.4 μm 、66.0 μm 膜のイオン伝導性は、温度 150 $^{\circ}\text{C}$ において、約 0.05~0.06 S/cm であった。電流密度 1 A/cm² における槽電圧は、91.4 μm 、66.0 μm 膜について、それぞれ 1.72V、1.59V であった。66.0 μm 膜については、電圧効率は 150 $^{\circ}\text{C}$ にて約 90% (ΔHbase) を越える結果が得られた。

前年度に比較して、膜の破損する状況はかなり改善されたものの、依然として接合体作成中や測定中に、ピンホールやクラックが生じることによって、それ以降の測定が困難になることがあった。薄い膜ではその傾向が顕著であった。今後さらに高い温度領域、さらに高い電流密度域における検討と、機械的強度を含め膜の耐久性・信頼性の向上等が必要とされている。

VI. 水電解に関する文献調査

水電解は、アンモニア合成をはじめとする化学工業において必要不可欠な水素の製造を目的として古くから工業的に実施されてきた重要な工業プロセスであった。しかし、最近では石油や天然ガスなどの水蒸気改質による安価な水素製造法におさされているが、クリーンな二次エネルギーとして注目されている水素を水から作り出す、唯一工業的に確立された方法として近年注目されており、これらの関連する研究状況を把握することは、非常に重要なことであると思われる。そこで、最近の学会誌等で報告されている水電解に関する文献調査を実施した。調査対象として、今回は 1999 年 7 月~2000 年 6 月の 1 年間に報告されたものとし、各論文の概要と主要な図あるいは表を示した。なお、ここでは研究の大きな流れの把握を主な目的としており、各論文についての詳しい内容は原報を参照していただきたい。

I.再委託研究開発
三菱重工業株式会社

(無電解メッキ法による水素製造技術の開発)

1. 緒言

水素製造技術は、将来の水素エネルギー時代の水素供給インフラを整える上において非常に重要なキー技術であり、信頼性・耐久性の向上、大容量化技術、それに続く低コスト化技術を確立していくことは非常に意義ある開発取り組みと思われる。その中で、水素製造技術の一つとして、高効率化、低コスト化が期待できる固体高分子水電解法について本プロジェクトの中で要素技術の開発を行い、ナストプラント開発のために必要な基礎技術の確立を進めてきた。

本年度の研究では、固体高分子水電解法による水素製造技術の実用化の観点から特に水素供給ナストレーション用スタックの開発に取組み、長期耐久性の向上、及び大面積セル積層化技術の開発を行ってきた。

また、これら開発したセル、スタックを用いて実運用を模擬した長期電解評価試験を行い、その実用性、耐久性に関する評価も行った。

現在までのところ、2年間の実証試験期間を模擬した目標400回を目指した電解スタックの起動停止運転による耐久性評価を実施中であり、その実用性を評価中である。

2. 長期耐久性の向上研究

水素供給ステーション用スタック向けに膜電極接合体の仕様を検討すると共に、開発した膜電極接合体について、実運用を想定した長期耐久性検証試験を実施し、電解性能の経時変化を評価した。

2.1 膜電極接合体の改善

昨年度水素供給ステーション向けとして開発した 1,000cm²膜電極接合体（セル）の電解性能を図 2.1-1 に示す。

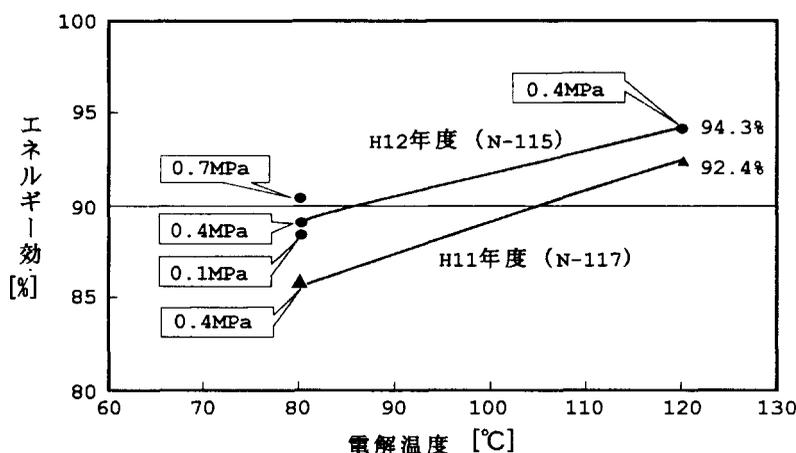


図 2.1-1 1,000cm²単セル電解試験結果
(H11～H12年度の推移)

H11年度までは、電解質膜のハンドリングのし易さ、高温下での電解質膜の高耐熱性、ガスクロスリーク量低減の観点から電解質膜として Nafion117（膜厚 178μm）を採用し開発目標電解性能（エネルギー効率 90%）の達成を目指してきた。図に見られるように、80℃の電解温度ではエネルギー効率は 85%程度であったが、電解温度を 120℃に上げることで目標電解 90%以上を達成することができた。

しかしながら、実用面を考慮した際、より低温で目標電解性能を達成させることができれば、セルの信頼性、耐久性の向上に繋がることは容易に予想され、本年度は電解温度を低減させることに注力し開発に取り組むこととした。

電解温度の低減、及び品質の向上の観点から、昨年度と今年度との膜電極接合体の製造方法に改良を加えた。その相違点について表 2.1-1 にまとめて示す。

今年度は電解性能に大きく影響すると思われる膜厚について、Nafion115（膜厚 127μm）に膜種を変更し電解性能の向上を狙った。また、電解質膜の薄膜化に伴い電極触媒層との均一接合を図るために、接合力向上のために利用するナフィオン溶液の噴霧塗布による均

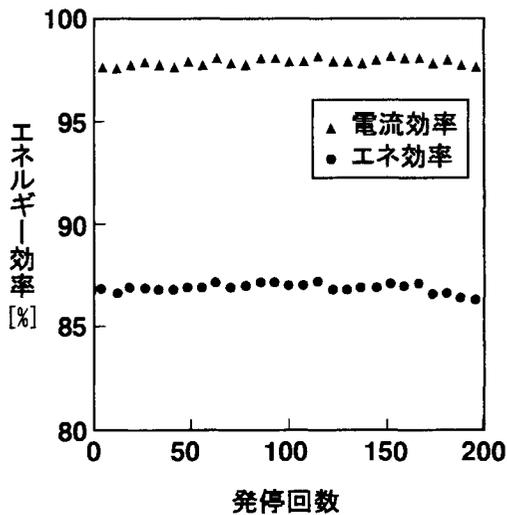


図 2.3-1 50cm²セル評価試験結果
(Nafion117)

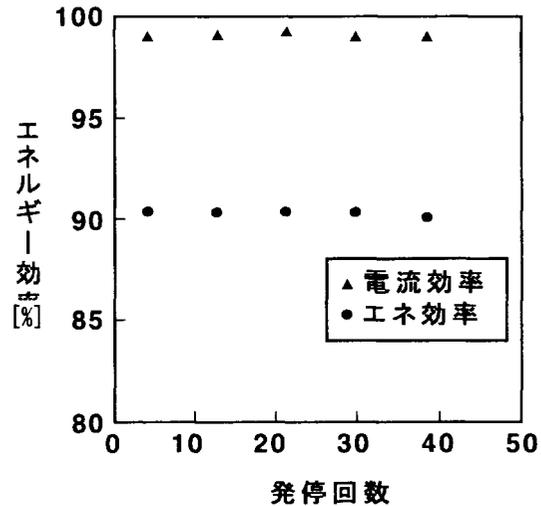


図 2.3-2 50cm²セル評価試験結果
(Nafion115)

ここで、水素供給ステーション向け水素製造装置の水素製造量が最大 30Nm³/h、定格 20Nm³/h、及び水素貯蔵(吸蔵)装置の容量が 30Nm³であることを勘案し、1回の水素製造装置の運用時間を 2Hr/回と想定した。

図 2.3-1 に電解質膜に Nafion117 を用いた 50cm²セルの電解性能評価試験結果を、図 2.3-2 に電解質膜に Nafion115 を用いた 50cm²セルの電解性能評価試験結果を示す。膜厚の厚い Nafion117 では、エネルギー効率が 86.5%程度、膜厚のより薄い Nafion115 ではエネルギー効率 90%程度が得られたため、今回の水素供給ステーション向けにはその要求エネルギー効率(初期 90%)を目指すため Nafion115 を採用することとした。

また、同図にみられるように両者とも耐久性評価試験として行った DSS 運転試験では、エネルギー効率、電流効率とも顕著な性能低下は見られなかったため、基本的に実機にも同様のセル製法、給電体を採用することとした。

これら 50cm²セルの評価試験結果を基に、同様のセル製法にて 1,000cm²セルを試作し、単セル電解性能評価試験を行った。その結果について昨年度の 1,000cm²セル電解性能と比較したものを図 2.1-1 に示す。

膜厚を薄くすることにより、H11 年度に比べエネルギー効率は 3~4%向上し、また電解圧力を 0.7MPa にまで上昇させることによりエネルギー効率は最終的に 90%以上になることを確認した。これらエネルギー効率が向上した理由としては、膜厚が薄くなったことによる電解質膜の導電抵抗の低下と高圧化により発生ガスの体積が小さくなりガス抜け性が向上したことが寄与したものと推察される。

次にこの $1,000\text{cm}^2$ 単セルと同仕様セルにて DSS 運用による長期耐久性電解性能評価試験を行った。尚、本評価試験については、積層時の影響を把握するため 10 セルスタックにて行うと共に、 50cm^2 セルの評価試験と同様に水素供給ステーションの実運用状態を想定した DSS 運用状態での評価試験として行った。

図 2.3-3 に耐久性評価試験として行った DSS 運転試験の運用パターンを示す。さらに、図 2.3-4 に電解性能試験装置の系統図を、さらに図 2.3-5 に 10 セルスタックの電解試験状況を示す。

尚、DSS 運転試験の試験手順は次の通りである。

- (1) 各機器、窒素ラインを起動する。
- (2) 循環ポンプを起動し循環水を流しながら装置全体温度を 80°C まで昇温する。
- (3) 昇温直後直流電流を起動しスタックに電流を投入し電解を開始する。電流の投入はマニュアル制御とプログラム調整器によるオート制御で行う。電流は $1\text{A}/\text{cm}^2$ 相当まで増加させる。
- (4) 電解開始後背圧弁を絞りながら装置内を水素側、酸素側とも 0.7MPa まで昇圧する。
- (5) 昇圧後圧力を保持し 2Hr 電解後電流を下げる。
- (6) 電流停止後は 0.5Hr 加圧保持したまま休止時間を設け、その後再度電解を開始する。
- (7) 水素供給ステーション向け水素製造装置の水素製造量が最大 $30\text{Nm}^3/\text{h}$ 、定格 $20\text{Nm}^3/\text{h}$ 、及び水素貯蔵(吸蔵)装置の容量が 30Nm^3 のため、1 回の電解試験時間は 2Hr/回とし、目標起動停止回数は 200 回/年の起動停止を 2 年間行うこととして 400 回と想定した。

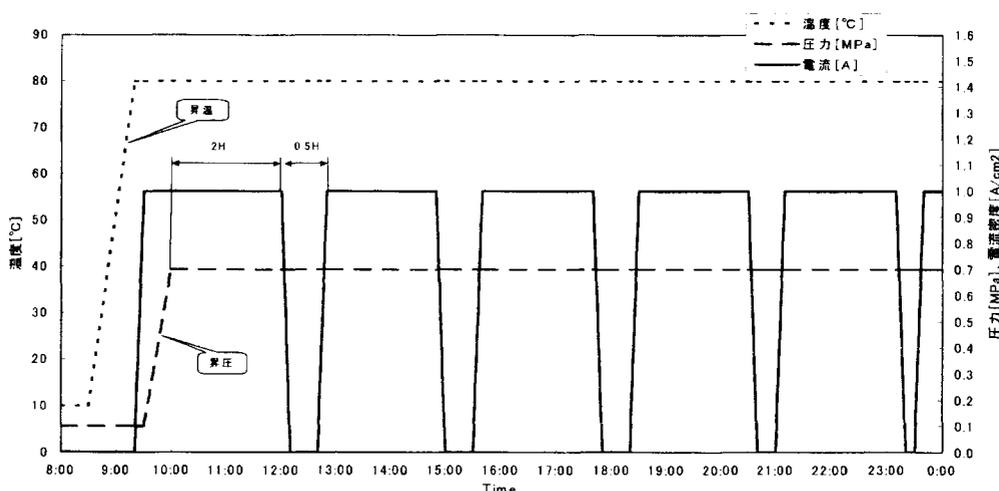


図 2.3-3 DSS 運転試験の運用パターン

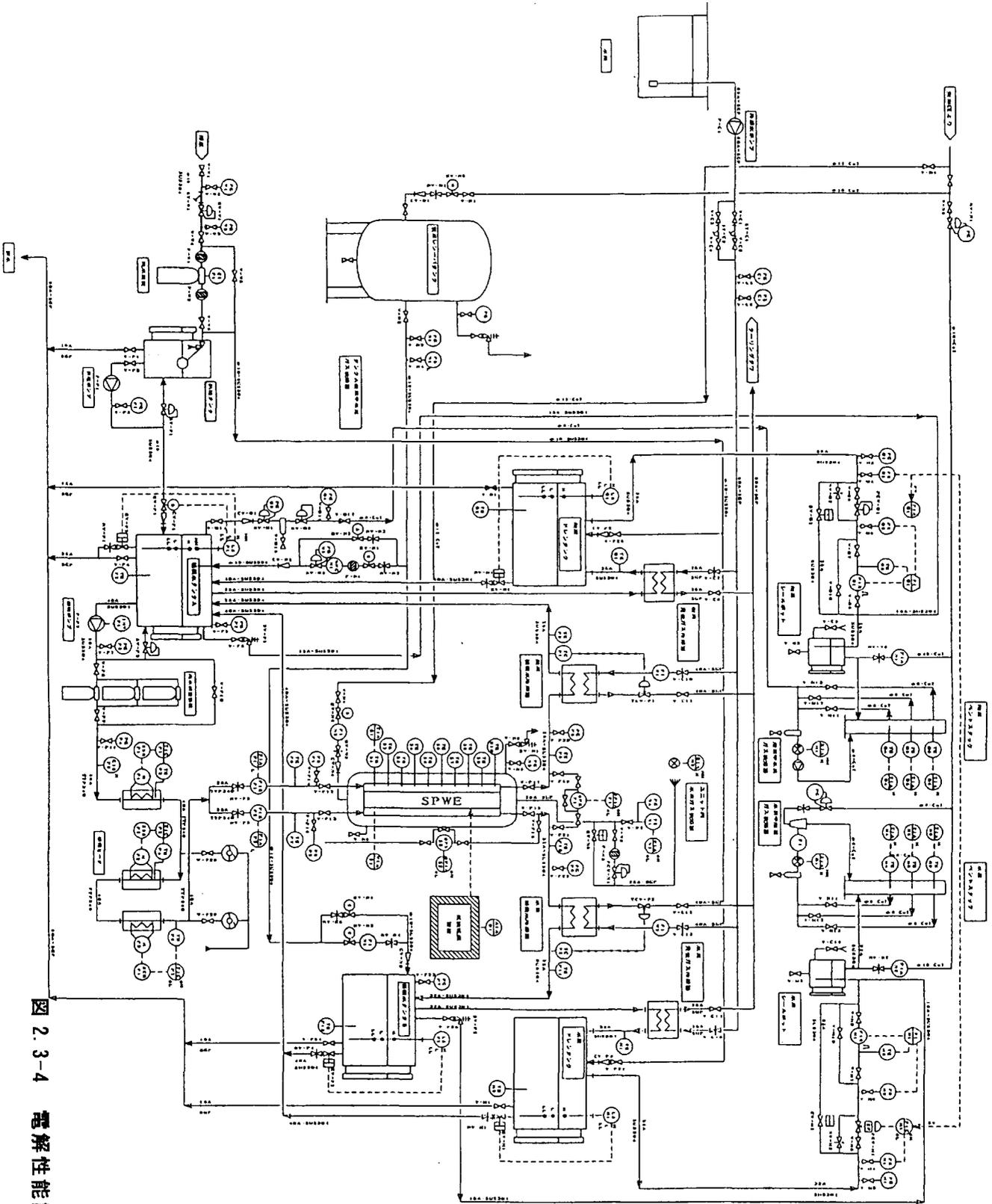


図 2.3-4 電解性能試験装置の系統図

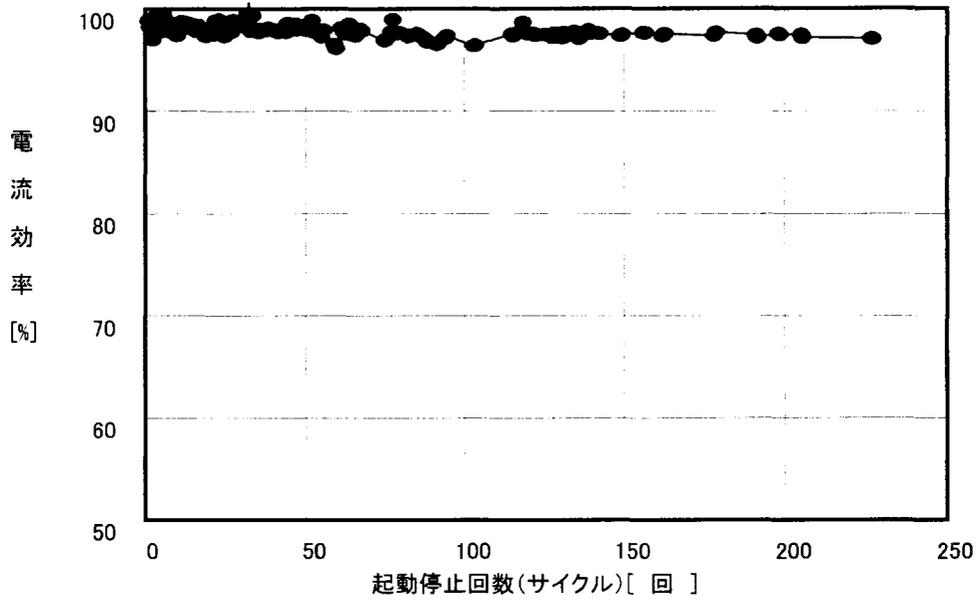


図 2.3-6 起動停止回数（サイクル）に対する電流効率変化状況

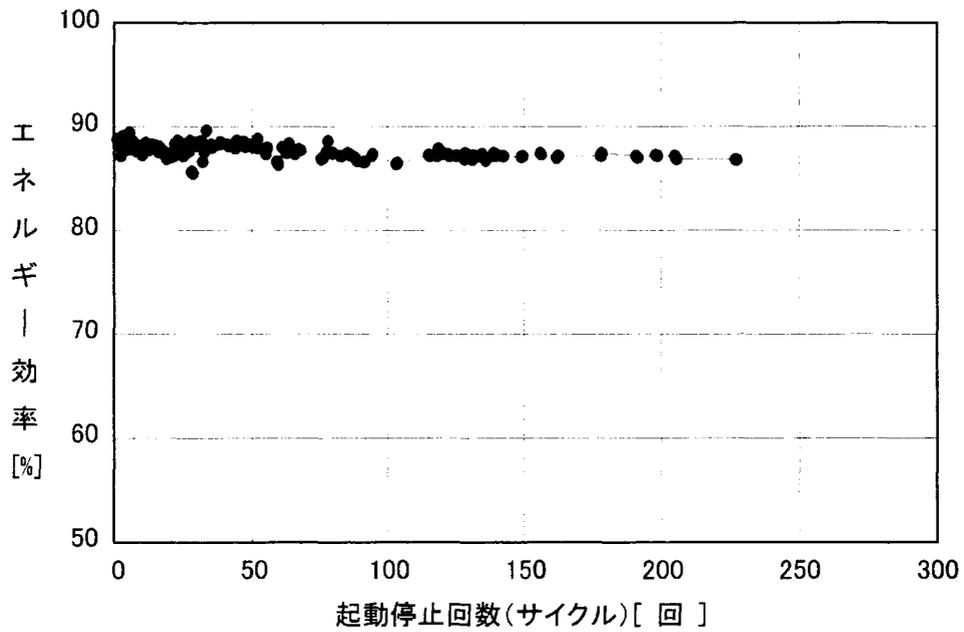


図 2.3-7 起動停止回数（サイクル）に対するエネルギー効率変化状況

3. 大面積セル積層化技術の開発

固体高分子水電解の高性能化にはセパレータ／給電体、給電体／膜電極接合体（セル）、その他スタック構成部材を均一に接触させ面圧分布を均等にし接触性を良くすること、多積層化に伴いスタック内の気液分配を均一にさせガス抜けなどを改善することが電解性能の向上、耐久性の向上には重要であると考えられる。また、加圧電解をする場合は、さらに水、ガスをシールする機能、技術も同時に求められることから、シール構造も含めたセパレータ、スタック構造を適正化することが重要となってくる。

3.1 面圧試験

水素供給ステーション用水電解装置向けの電解スタックについては、 $1,000\text{cm}^2$ セルを25枚積層する必要があり、また電解圧力として 0.7MPa を計画しており、その接触性、ガス抜け性などを十分検証し適正な構造、締付け方法を検討する必要がある。

水素供給ステーション用水電解装置向けセパレータの写真を図 3.1-1 に示す。また、図 3.1-2 に面圧試験装置の外観写真を示す。

面圧試験には電解スタックに用いる膜電極接合体の代わりに感圧紙を挟み込み、電極部、及びシールパッキン部の圧力分布を計測した。感圧紙（富士フイルム製）以外の構成部品は実スタックと同様品を用いた。

試験は単セルベースでセパレータのシールパッキン溝部、シールパッキン、その他構成部品の構造、最適加重方法の検討を行い、その結果を5セル、10セルスタックに適用することとした。

面圧試験手順は以下の通りである。

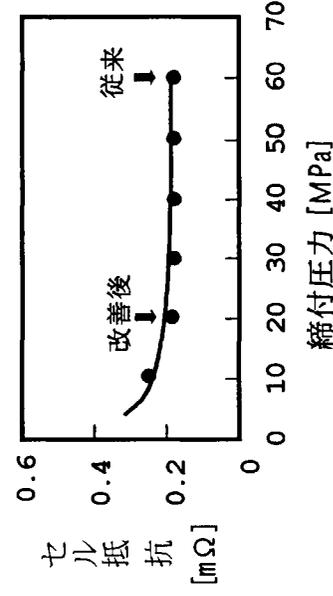
- (1) 陽極側セパレータ、エンドフランジ、絶縁板、銅ブスバを加重装置に設置する。
- (2) 膜電極接合体の代わりに感圧紙を敷く。
- (3) 陰極側セパレータ、エンドフランジ、絶縁板、銅ブスバを設置する。
- (4) 加重装置を設置し油圧ジャッキにより加圧する。
- (5) 加圧後エンドフランジのボルトを締付ける。
- (6) 感圧紙の反応時間30分後スタックを解体し圧力分布を調査する。

図 3.1-3 に基準とした 50cm^2 セル面圧試験結果を示す。この 50cm^2 セルの感圧紙濃度を基準とし、このセル面圧力以下となるよう、また面内において可能な限り均圧となるよう面圧試験装置の締付け用ジャッキ圧力、ボルトトルクを調整し、 $1,000\text{cm}^2$ セルスタックの締付け方法の検討を繰返し行った。

これらスタックの締付構造、方法、基準の見直しにより、セルスタックの内
部抵抗を大きくすることなくスタック
締付ジャッキ圧力を従来と比較し
小さくすることが可能となった。

図 3.2-1 にスタック締付け圧力とセル抵抗との関係を示す。従来の締付圧力 60MPa を 1/3 の 20~15MPa に低減してもセル抵抗はほとんど変化せず、締付け方法の適正化が図られ、ほぼ均一な面圧分布状態を実現していることが伺える。これら見直しにより締付け構造、方法の適正化が図られたものと考えられる。

図 3.2-1 スタック締付圧力とセル抵抗の関係



3.3 セパレーター流動可視化試験

50cm²セルと 1,000cm²セルの電解試験結果を比較すると、一般的に 1,000cm²セルの方の電流効率が低い傾向にある。両者の構造を比較した場合、1,000cm²セル用セパレーターでは流水溝の数、溝の長さ、溝の深さが 50cm²セル用セパレーターに比べ増大するため各流路での流動状態が不均一になることが予想される。このため発生ガスの排出が困難な箇所にはガス溜りが発生し電流効率低下の原因になっている可能性がある。そこで流動可視化試験を実施し各流路での流動状態の調査を行った。

図 3.3-1 に試験装置外観写真、図 3.3-2 に試験装置概略系統図を示す。装置はセパレーターへ循環水を供給する水循環ラインと発生ガスを模擬するために供給する窒素ガスラインからなる。窒素ガスはそれぞれの流路に同量供給し、出口にかけてガス流量が大きくなるよう流路 1 本あたり 3 箇所の供給口を設けた。セパレーターには流動状態を可視化するためにアクリル板を取付け、窒素ガスはアクリル板側から供給することとした。

表 3.3-1 に試験条件を示す。試験方法は以下の通りである。

- (1) 循環ポンプを起動し循環水流量を試験条件に設定する。
- (2) 静圧口より各流路の圧力損失 ΔP_l を計測し次式にて流速分布を調査する。
- (3) 窒素ガスを供給し各流路での二相流動状態、ガス溜りの有無を調査する。

流速はセパレーターの流路方向に対し直角方向に 5 力所を計測し流速分布を求めた。また、

循環水流量、ガスの流動状態はデジタルビデオカメラで撮影した。

$$\text{流速 } v = \frac{g d^2 \Delta P_l}{28.5 v l \rho} \quad \left(\Delta P_l = \lambda \frac{d}{l} \frac{\rho v^2}{2g}, \quad \lambda = \frac{57}{Re} \right)$$

3.4 セパレータ流動可視化試験結果

図 3.4-1 に流速分布計測結果、表 3.4-1 に二相流流動状態可視化結果を示す。尚、前者の流速分布計測結果については、循環水流量 2.5L/min 時の平均流速を基準とし、各循環水流量との相対値で図示した。

流速分布を計測した結果、循環水流量が多い時は各流路の流速差が大きくなるが、循環水流量が小さくなるほど流速分布は均一になる傾向にある。

本セパレータ形状においては、循環水流量 0.1~2.5L/min の範囲であれば循環水の流量分配、流速分布の不均一は小さいことがわかった。

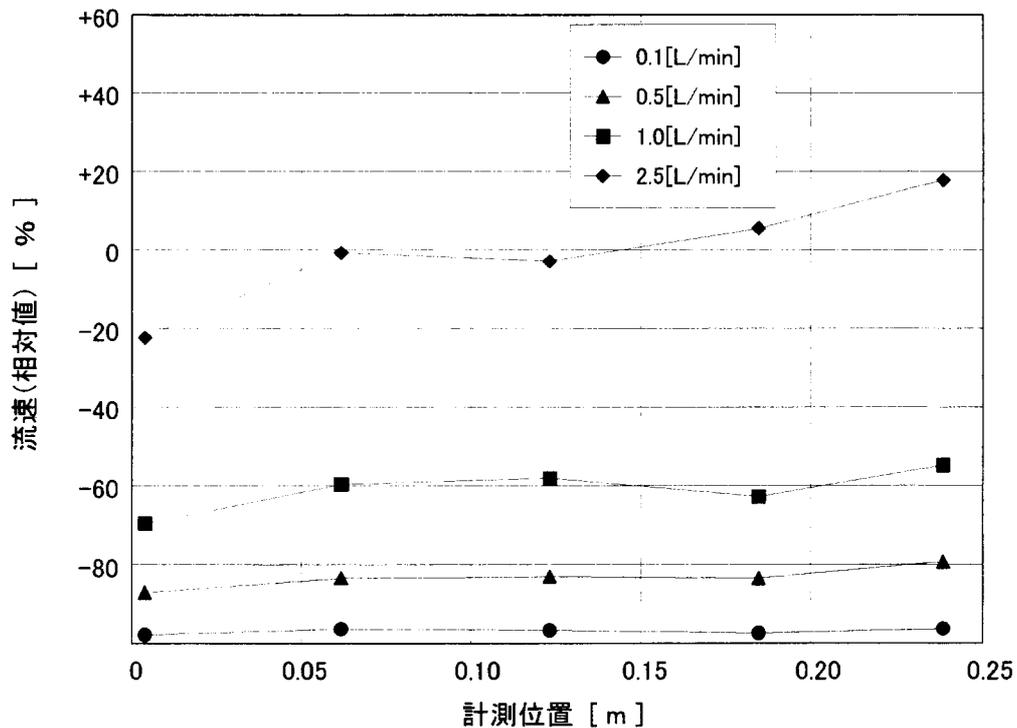


図 3.4-1 流速分布計測結果

また、二相流流動状態を可視化した結果、酸素側を模擬した場合、循環水流量が大きいいため循環水とともに供給した窒素ガスはスムーズに外部に排出され、セパレータ内に気泡が滞留するような箇所は見られなかった。

水素側を模擬した場合についても、循環水流量は小さいながらも、顕著なガス滞留部、気泡滞留部は観察されず、スムーズに供給窒素ガスが外部に排出されることが確認された。尚、今回の可視化試験結果を踏まえ、本セパレータ形状には大きな問題点はないことは確認されたが、最終的に循環水流量については、電解スタック温度分布、電流効率・電圧効率変動、理論電解必要水量、循環ポンプ動力などを勘案し、電解性能、システム効率、及び機器選定の上から総合的に判断し決定する必要があるものと考えられる。

以上の検討は、セパレータ1枚の中での発生ガス、循環水の分配、流動アンバランスについての検討だが、実際には水素供給ステーション用水電解装置の電解スタックはこのセパレータが1スタックあたり25枚積層される積層体をなしており、特にスタック出口近傍の出口部は、25枚分の二相流流体が流れ込むため、最も流体体積が大きくなり出口圧損が現在のセパレータ形状では大きくなり過ぎることが予想される。

そこで25セルスタックを想定した圧力損失解析も上記可視化試験に合わせて検討を行った。図3.4-2に25セルスタック圧力損失解析モデルを、表3.4-2に25セルスタック圧力損失解析結果を示す。

スタック出口部圧力損失を解析した結果、単層流の場合の圧損をベースとした場合、1,000A相当の二層流では4.9倍の圧損値に、2,000A相当の二層流では約9倍の圧損値になると推定された。25セルスタックの場合、循環水流量、発生ガス流量は単セルに対しては25倍、10セルに対しては2.5倍に単純に増大する。これまでの10セルスタックの

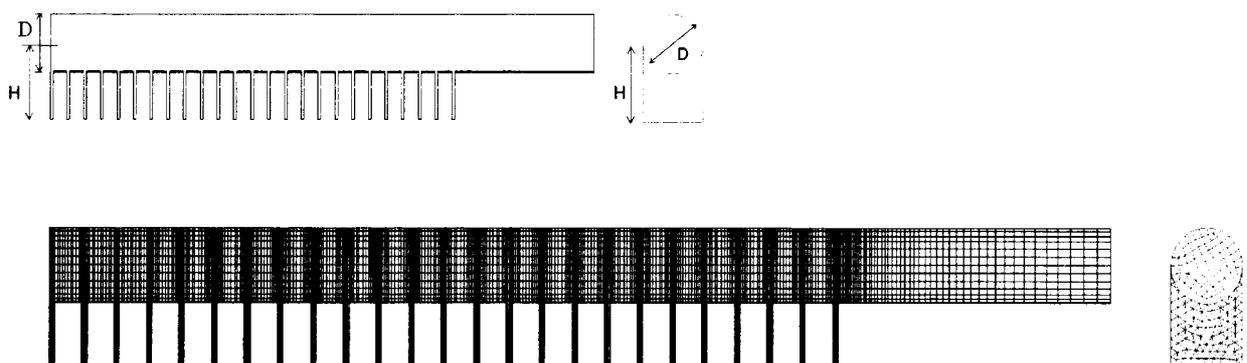


図 3.4-2 25セルスタック圧力損失解析モデル

電解実績を踏まえ、25セルスタック出口部圧力損失を10セルスタックと同値程度に抑え、同等の電解性能を得ようとする場合、少なくとも現状のセパレータガス出口径Dを1.5倍程度大きくする必要があることが分かった。

4. 水素供給ステーション用スタックの試作

水素供給ステーション向け水電解装置用電解スタックの仕様は次の通りとなっている。

セル面積（電極有効部）	: 1,000cm ²
積層数／スタック数	: 25セル×2スタック
電解圧力	: 0.7MPa
電解温度	: 80～100℃
エネルギー効率	: 初期 90%（電流密度 1A/cm ² ）

これまで 10 セルスタックまでの組立は実施済みで特に不具合なく組立可能であったが、25 セルスタック組立時は多層化、重量大から積層組立時に多くの不具合を生じる可能性があるため、セル積層組立技術の課題抽出が必要不可欠と考えられる。そこで模擬セパレータにて 25 セル積層模擬試験を実施し、25 セル積層方法について検討を行った。また、水素供給ステーション向け水電解装置用 1,000cm² 実機セルを製作し、電解性能評価試験を実施した。

4.1 25 セル組立模擬試験

表 4.1-1 に 25 セルスタック積層模擬試験状況を示す。また、組立てた 25 セルスタック外観写真を図 4.1-1 に示す。組み立てに際しては、基本的に以下の手順に基づき組立作業を行った。

- (1) エンドフランジ、絶縁材、銅ブスバを設置し、セパレータ組立ガイドを取付ける。
- (2) 給電体、パッキン等を取付け、セル、給電体とセパレータ組立てガイドに沿って 1 枚ずつ積層していく。
- (3) 上部エンドフランジ、絶縁板、銅ブスバを設置後、セパレータガイドも取外しボルト締付を行う。
- (4) クレーンで水平状態のまま組立台へ移動させエンドフランジに移送台を取付ける。
- (5) クレーン、またはチェーンブロックを移送台につなぎ、水平状態から垂直状態に立上げる。
- (6) 垂直状態で加重装置へ組込む。

25 セルスタック積層模擬試験を実施した結果、当初懸念されていたセパレータや膜電極接合体のズレ、積層体のゆがみ等大きな不具合なくスタックとして組立てることができた。今後、同様の手法、手順にて水素供給ステーション向け実機スタックの製作、組立てに取り組む予定である。

4.2 電解性能試験結果

水素供給ステーション向け水電解装置用 1,000cm²実機セルを用いた 10 セルスタックを試作し、電解性能評価試験を実施した。

試験装置は図 2.2-2 に示した電解性能試験装置（1,000cm²セル評価用）を使用した。

表 4.2-1 に試験条件を示す。

表 4.2-1 試験条件

電解温度	[℃]	80、100
電解圧力	[MPa] (abs)	0.1、0.4、0.7
電流密度	[A/cm ²]	1.0

図 4.2-1 に電流密度とセル電圧の関係を示す。

電解温度が高くなるほどセル抵抗は下がりセル電圧は低くなっていく。また、電解圧力は 0.4MPa と 0.7MPa で比較するとセル電圧には影響しないが、0.1MPa の場合セル電圧は低くなる結果が得られた。

図 4.2-2 に電解温度と電流効率、エネルギー効率の関係を示す。

電流効率は温度による若干のばらつきはあるもののほぼ一定であった。電解温度を高くすると図 4.2-1 よりセル電圧が下がるため、その結果エネルギー効率は向上していく傾向が得られた。

最終的には、1,000cm²実機セルを用いた 10 セルスタックにて電解圧力 0.7MPa、電解温度 100℃の条件下でエネルギー効率 90.7%が得られ、水素供給ステーション向け水電解装置の実機目標である初期効率 90%以上となることを確認できた。

5. 結言

本年度の研究では、特に水素供給ステーション向け水電解装置の電解スタックについて、その長期耐久性の向上研究、大面積化セル積層化技術の開発、水素供給ステーション用スタックの開発に取り組んできた。

これら各研究内容に対し以下の研究成果を得ることができた。

(1) 長期耐久性の向上研究

1,000cm²膜電極接合体 10 セルスタックにて電解温度 80℃、電解圧力 0.7MPa の DSS 評価試験において、エネルギー効率は初期 88%程度から、約 100 サイクルで 87%程度にやや低下しているが、それ以降 220 サイクルまでは 87%前後を推移しており、長期耐久性の目標であるサイクル数 400 回時でのエネルギー効率 85%以上の目処を得ることができた。

(2) 大面積化セル積層化技術の開発

10 セルスタック面圧試験では、現有のセパレータの加工精度を 0.05mm 程度に仕上げ、ジャッキ圧力 15MPa、ボルトトルク 19.6Nm とすることで、電極部圧力、シールパッキン部圧力ともに圧力分布状態をほぼ均一とすることが可能となり良好なシール性、電解性能を得られるようになった。

流動可視化試験、及び流動解析結果から循環水流量が 0.1~2.5L/min の範囲であれば、本セパレータであれば、セパレータ内速度分布はほぼ均一となることが分かった。また、25 セルスタックに対しては、セパレータ出口穴径を現状の 1.5 倍程度の大きさにする必要があることが明らかとなった。

尚、水素供給ステーション用スタックの最終的な仕様について、循環水流量については電解スタック温度分布、電流効率・電圧効率変動、理論電解必要水量、循環ポンプ動力などを勘案し、電解性能、システム効率、及び機器選定の観点から総合的に判断し決定する必要がある

(3) 水素供給ステーション用スタックの試作

25 セル組立模擬試験結果から、現状のセパレータ、スタック構造にて 25 セルスタックの組立て、積層化が可能であることが検証できた。これをベースに実機用スタックの組立て方法、手順についてその要領を収得した。

水素供給ステーション向け水電解装置用 1,000cm² 実機セルを用いて 10 セルスタックを組立てた。そのスタックにおいて、電解圧力 0.7MPa、電解温度 100℃ の条件でエネルギー効率 90.7% が得られ、水素供給ステーション用スタックの実機仕様である初期効率 90% 以上を達成した。

以上、今年度当初掲げた開発目標は達成することができた。実用性を考慮したこれら今年度開発成果、水素製造技術を水素供給ステーション向け水電解装置に今後適用していく予定である。

Ⅱ.再委託研究開発 富士電機株式会社

(ホットプレス法による水素製造技術の開発)

1. はじめに

本研究は大量・高効率の水素製造技術として期待される固体高分子電解質膜を用いた水電解装置の大型設計製作技術の確立を目的として実施した。この装置により製造される水素はエネルギー媒体として用いられるので低コストが要求される。コストは主に電力原単位と電解装置の設備費により決定される。したがって、電解装置は消費する電気エネルギーが少なく電極面積当たりの水素製造量が多い高性能な特性が要求される。このため、高電流密度下で高効率な電解槽の設計製作技術を確立する必要がある。

電解エネルギー効率を高めるには理論電圧の他に印加する必要のある電極の過電圧、導電経路のオーム損失電圧などの電圧をより小さくすることにより達成される。このため、電解槽を構成する電極、電解質膜、給電体、セパレータなどの製作技術の開発を進めてきた。

特に、当社は、過電圧の小さい触媒を活物質とする電極の製作技術と、この電極と電解質膜とをホットプレス法を用いて接合する膜電極接合体の製作技術があり、これらの技術を中心として開発を進めてきた。昨年度の開発では大型セル用の膜電極接合体の製作方法を検討し、特性が優れたものを電極面積が $2,500\text{cm}^2$ のセルを10セル積層した電解槽に組込んだ。この電解槽は初期特性と、連続電解特性が評価されたが、エネルギー効率は目標値を上回っていたものの、セル電圧が上昇する傾向があった。また、540時間後に一つのセルで短絡が発生し運転ができなくなった。

本年度は、これらの問題を解決するため、大型セルの膜電極接合体の特性向上、給電体の表面形状の改良など大型セルの製作技術の研究を行った。次に、この結果に基づいて製作したセル部品の中で特性が優れたものを組込んだ電極面積が $2,500\text{cm}^2$ のセルを10セル積層した電解槽を製作し、連続電解特性の評価を内容とする大型積層技術の開発を実施した。また、エネルギー効率のさらなる向上を目的として高温高圧運転技術の開発、表面形状が優れた陽極側給電体の製作方法の検討、セル部品の電解寿命の評価を適正に行うための小型セル耐久性試験を実施した。

2. 大型セルの特性向上の研究

2.1 大型膜電極接合体の特性向上の研究

電極の触媒重量の均一度が高くとも平面度が優れた膜電極接合体の製作技術について検討した。

2.1.1 大型膜電極接合体の触媒重量の均一度の向上

(1) 大型電極の製作方法の検討

a. 目的

電極面積が大きいセルで電解電圧を全領域で均一とするには電極の触媒重量が均一であることが重要である。このようなセルは少ない触媒により効率が低い電解ができる。また電流が均一であることから局部への電流集中による発熱などの悪影響を防ぐことができ温度分布が良好な電解が可能となる。反対に電極の触媒重量が不均一だと触媒重量が所定値に満たない箇所ができ、平均電圧が高くなる。また、電極の触媒重量が不均一な電極は厚さも不均一であるので電解質膜と密着が不十分な箇所はホットプレスによる接合が不完全となる。不完全な箇所では電極の触媒重量が不足するので電圧

1. 精密水平度調整機構付き架台
- i. 構造：図 2.1.1-2 に示すように球面座とネジを組み合わせた高さ調節用支点を 4 個所に取付けた基板設置用の架台。
- ii. 使用法：PTFE シートを貼った電極基板を載せ、PTFE シートの上面に少し水を入れ水面の高さを支点のネジで調整し水が面内に一樣に張った状態となるように水平度を精密に調整する。
- ロ. 分散液の等量分配装置
- i. 構造：図 2.1.1-3 に示すように PTFE シートの枠の上に設置した 16 個の穴を明けた樹脂板と、底板に 16 個の穴を明けた円筒形容器と、16 個の穴とを連結する長さが同じの

作した電極は重量分布を測定した。

そこで次の二つ装置を製作し、これらを用いて 2 種の改良法による電極の製作実験を実施した。製

は注入個所付近に大きい粒子が多いことを示していた。

この方法では水平度の調整が不十分で、高低の差ができて低い方ほど触媒重量が多くなっていた。また触媒の分散液は短時間の内に PTFE シート上に注ぎ入れる方法として沈降の速い粒子も面内に均一に供給されるようにしていた。この方法により製作した電極を透過光で調べるとクラックのパターン

従来の方法では PTFE シートの水平は基板と机の間にスパーサを挟む方法により調整されていた。

おいて同じである必要がある。

触媒の重量を均一とするには、PTFE シート上面に供給する分散液の高さと触媒の粒径分布が全面に

して乾燥した後、295℃の炉内に入れ加熱処理する工程により製作される。

図 2.1.1-1 に示すように電極は触媒の分散液を PTFE のシート上に注ぎ込み、そのあとで水分を蒸発

c. 方法

電極面積：50cm²

電解条件：温度 80℃、縮付け圧 0.1MPa

		1A/cm ²			3A/cm ²		
接合状態	電解電圧V	電流効率	エネルギー-効率	電解電圧	電流効率	エネルギー-効率	
I剥離有り	1.534	99.7	96.2	1.654	99.9	89.4	
良好	1.524	100.0	97.1	1.639	100.0	90.3	

表 2.1.1-1 膜電極接合体の切り出し電解特性試験結果

表 2.1.1-1 に陽極の接合不良の部分があった電極面積が 2,500cm² の膜電極接合体から切り出した電極面積が 50cm² の試料の電解特性を示すが、接合不良個所の試料の電解電圧の方が高かった。例えば、電流密度 1A/cm² の場合、接合良好個所では 1.524V であったが、接合不良個所では 1.534V であって陽極の接合不良により電圧が上昇する影響が確認された。

- b. 電極の接合不良の電解特性への影響調査
- が高くなる。このため電極の触媒重量の均一度を向上する方法について検討した。

16本の合成樹脂製チューブにより構成された装置。樹脂板の穴は電極を16分割した位置に明けてある。

- ii. 使用法：精密水平度調整機構付き架台の上に PTFE シートを貼った基板を置きその上にこの装置を設置する。円筒形容器内に速やかに触媒の分散液を注ぎ込むと、分散液は16本のチューブ内を通り PTFE シート上の16個所に分配されて流入する。

ハ. 改良方法1. 水平度精密調整装置を用いた電極製作

i. No1 電極の仕様：	寸法	250mm×1000mm
	触媒種	IrO ₂
	触媒重量	4mg/cm ²
	PTFE 粉末重量	0.4mg/cm ²

ii. 操作：

- ・精密水平度調整機構付き架台の上に PTFE シートを貼った電極成形用基板を置く
- ・電極の大きさの枠を置き PTFE シート上に水を少し入れておき4個所の支点の高さを調節し水の高さが一樣になるようにした。調整後、水は捨てた。
- ・ビーカに入れた触媒分散液を PTFE シート上面に30秒以内の短時間で注ぎ込んだ
- ・蒸発乾燥
- ・PTFE シートの電極が成形された部分を30等分(75mm×90mm×30)にナイフで切断する。
- ・各サンプルの重量測定
- ・各サンプルより電極を掻き落として PTFE シートの重量測定
- ・各サンプルの電極重量の算出

ニ. 改良方法2. 水平度精密調整及び分散液の等量分配装置を用いた電極製作

i. No2 電極の仕様：	寸法	250mm×1000mm
	触媒種	IrO ₂
	触媒重量	4mg/cm ²
	PTFE 粉末重量	0.4mg/cm ²

ii. No3 電極の仕様：	寸法	250mm×1000mm
	触媒種	Pt
	触媒重量	3mg/cm ²
	PTFE 粉末重量	0.3mg/cm ²

iii. 操作手順

- ・水平度調整精密機構付き架台の上に分散液の等量分配装置を設置し PTFE シート上に水を少し入れておき4個所の支点の高さを調節して水の高さが一樣になるようにした。調整後、水は捨てる。
- ・ビーカに入れた触媒分散液を円筒形容器内に速やかに注ぎ込む。

c. 実験結果

イ. 重量分布

i.No1 電極：改良方法 1 の精密水平度調整機構付き架台を用いて製作した二酸化イリジウム電極

図 2.1.1-4 に重量分布を示すが、重量精度は 17.4%であった。

ii.No2 電極：改良方法 2 の水平度精密調整機構付き架台と分散液の等量分配装置を用いて製作した二酸化イリジウム電極

図 2.1.1-5 に重量分布を示すが、重量精度は 10.5%であった。

iii.No3 電極：改良方法 2 の水平度精密調整機構付き架台と分散液の等量分配装置を用いて製作した白金黒電極

図 2.1.1-6 に重量分布を示すが、重量精度は 9.1%であった。

iv.No4 電極：従来方法で製作した二酸化イリジウム電極

図 2.1.1-7 に重量分布を示すが、左端が最も大きく右端がもっとも小さい値を示した。面内の重量は不均一であり重量精度は 28.8%であった。

v.No5 電極：従来方法で製作した白金電極

図 2.1.1-8 に重量分布を示すが、面内の重量分布は比較的良好で重量精度は 10.2%であった。

ロ. バックライトによる粒径観察

図 2.1.1-9、図 2.1.1-10、図 2.1.1-11 にそれぞれ、No1 電極(改良 1 二酸化イリジウム)、No2 電極(改良 2 二酸化イリジウム電極)、No4 電極(改良前二酸化イリジウム)のバックライトの透過光写真を示す。二酸化イリジウム製電極では粒径が小さいほどクラックの幅は広く透過光が良く通るので白く観察される。No1 電極と比較し No2 電極はクラックが全面で一様に入っていて粒径の揃い方一定していることを示していると判定された。一方、No4 電極では円形のクラックが小さい箇所が 16 箇所観察された。16 箇所に分配された触媒の分散液は、径の大きい粒子が注入点付近に留まって遠方に行き届かなかったため円形のクラックが生ずると推定された。

電解質膜：厚さ 50 μ m、EW 1,000

b. 試料膜電極接合体の切り出し方

大きさ 100mm \times 90mm

試料数 改良方法 1 : 13、改良方法 2 : 11

c. 電解特性の測定

イ. 条件 温度 80 $^{\circ}$ C

圧力 大気圧

セル締め付け圧 1MPa

電流密度 1A/cm 2 、2A/cm 2 、3A/cm 2

ロ. セル(図 2.1.1-12)

電極面積 50cm 2

セパレーター 溝付き白金メッキチタン板

陽極側給電体 白金メッキチタン繊維焼結板(厚さ 1mm)

陰極側給電体 金メッキステンレス繊維焼結板(厚さ 1mm)

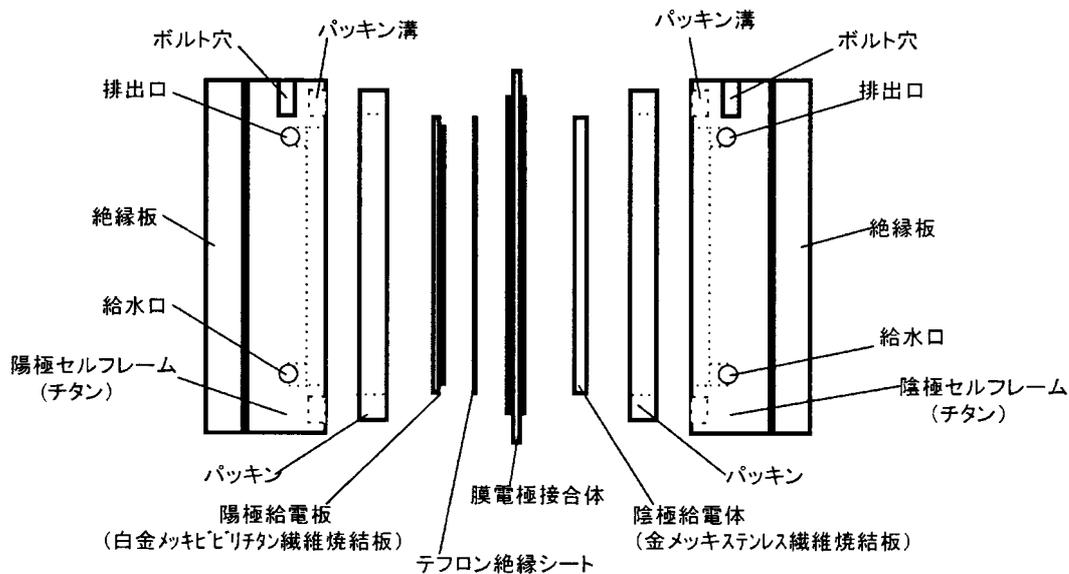


図 2.1.1-12 測定に用いた電解セルの構成

d. 切出し試料の電解特性試験結果

イ. 改良方法1の電極で製作した膜電極接合体

表 2.1.1-2 に測定結果を示す。

表2.1.1-2 改良方法1の二酸化イリジウムを陽極膜電極接合体の切り出し試料の電解特性

No.	膜厚さ μm	電流密度1A/cm ²			電流密度3A/cm ²		
		電解電圧V	電流効率%	I _{補正} - 効率%	電解電圧V	電流効率%	I _{補正} - 効率%
1	75.1	1.530	100.0	96.7	1.639	100.0	90.3
2	76.3	1.532	99.4	96.0	1.659	100.0	89.2
3	72.4	1.527	98.8	95.7	1.635	100.0	90.5
4	73.4	1.528	100.0	96.9	1.64	98.1	88.6
5	74.1	1.533	99.4	95.9	1.646	100.0	89.9
6	72.6	1.529	100.0	96.8	1.651	99.6	89.3
7	73.6	1.535	100.0	96.4	1.653	99.5	89.1
8	74.5	1.534	100.0	96.5	1.647	100.0	89.9
9	74.4	1.533	99.7	96.3	1.647	99.5	89.4
10	76.2	1.529	100.0	96.8	1.642	100.0	90.1
11	75.1	1.535	99.7	96.2	1.65	100.0	89.7
12	76.2	1.526	100.0	97.0	1.638	100.0	90.4
13	75.4	1.532	100.0	96.6	1.645	100.0	90.0
平均	74.6	1.531	99.8	96.4	1.646	99.7	89.7

電極面積：50cm²、電解条件：温度:80℃、面圧0.1MPa(加重77MPa)

ロ. 改良方法2の二酸化イリジウム電極を陽極とした膜電極接合体

表 2.1.1-3 に測定結果を示す。

表 2.1.1-3 改良方法2により製作した二酸化イリジウムを陽極とする膜電極接合体の切り出し試料の電解特性

試料 No	電流密度 1A/cm ²	電流密度 2A/cm ²	電流密度 3A/cm ²
1	1.531	1.595	1.648
2	1.529	1.592	1.644
3	1.531	1.593	1.646
4	1.535	1.599	1.652
5	1.533	1.594	1.646
6	1.533	1.597	1.650
7	1.532	1.591	1.640
8	1.536	1.598	1.650
9	1.530	1.592	1.642
10	1.535	1.597	1.649
11	1.531	1.593	1.643
平均値 V	1.532	1.595	1.646
最大値 V	1.536	1.599	1.652
最小値 V	1.529	1.592	1.640

電極面積：50cm²、電解条件：温度:80℃、大気圧下

ハ. まとめ

- i. 表 2.1.1-4 に示すように電流密度が $1\text{A}/\text{cm}^2$ の場合は、電極の製作方法による膜電極接合体の電解特性の差異は殆どなかったが、電流密度が $3\text{A}/\text{cm}^2$ の場合は、従来方法よりも改良方法 2 で製作された方が電圧は低かった。
- II. 改良方法 1 と改良方法 2 との差は小さかった。改良方法 1 と改良方法 2 の二酸化イリジウム電極の重量精度は 17.4% と 10.5% であったが、この程度の差は電解特性に影響しないと考えられる。これは、電解電圧がより低くなるように電極の触媒重量を高めに設定してあるためと考えられる。

表 2.1.1-4 電極の製作法の比較

電流密度	特性項目	従来方法の膜電極接合体 電圧 V	改良方法 1 の膜電極接合体 電圧 V	改良方法 2 の膜電極接合体 電圧 V
$1\text{A}/\text{cm}^2$	最大値 mV	1.537	1.535	1.536
	最小値 mV	1.530	1.526	1.529
	平均値 mV	1.533	1.531	1.532
	精度 mV	7	9	7
$3\text{A}/\text{cm}^2$	最大値 mV	1.660	1.653	1.652
	最小値 mV	1.647	1.635	1.640
	平均値 mV	1.653	1.646	1.646
	精度 mV	13	18	12

2.1.2 大型膜電極接合体の皺の減少方法の検討

(1) 目的

電解質膜に二酸化イリジウム電極と白金電極をホットプレスで接合して製作された乾燥状態の電極面積が $2,500\text{cm}^2$ の膜電極接合体には皺はない。これを温水に浸して膨潤すると周縁の電解質膜の部分に多くの皺ができる。この皺の部分は電解槽に組込まれるとセパレータのパッキン面に当たり二重に折りたたまれた部分ができる。二重の部分と一重の部分の境界線には段差ができ、この個所にはパッキンが強く密着されても内外を連通する隙間が残りガス漏洩の原因となることがある。このため皺の発生要因を明らかとし皺が無い膜電極接合体の製作ができるように製作方法を検討した。

(2) 従来のホットプレスによる膜電極接合体の製作方法

a. 従来のホットプレス方法

イ. 従来のホットプレス装置

図 2.1.2-1、表 2.1.2-1 に示すように、受圧板、加圧板、当て板、保護板、熱電対と制御盤とで構成されていた。加圧板と受圧板には、ともに 1kW のカートリッジヒータが 18 本挿入されていて、左端から 3 本、12 本、3 本の 3 組みに分けられていて、それぞれは 3 個の PID コントローラにより制御されていた。温度は当て板の中心に挿入した熱電対の値が用いられていた。

表 2.1.2-1 従来のホットプレスの仕様

項目	仕様
加圧力	150 トン
性能	最高温度 200℃ 精度 10℃
制御装置	PID 制御式 温度コントローラ 上下各 3 個
油圧力	MAX35MPa
ストローク	400 mm
受圧板兼下部加熱板	1200 mm×700 mm、 カートリッジヒータ1556W×18 本
加圧板兼上部加熱板	1200 mm×700 mm、 カートリッジヒータ1556W×18 本
当て板	ジュラルミン 30mm×412mm×1162mm・2 個
保護板	SUS316 2mm×330mm×1080mm・2 個
モータ	7.5kW

ロ. 操作手順

- i. 陽極、電解質膜、陰極を重ね合わせて保護板の間に挟んだセットが組み立てられた。
- ii. これは下部の保護板の上に置かれ加圧シリンダーを操作して上部加圧板を下降して加圧された。
加圧力は油圧ポンプのリリーフ弁の開度により設定された。
- iii. 目標温度が設定され、ヒータの加熱により温度が上げられた。
- iv. 目標温度に到達したら上部加圧板を上昇し、保護板と一緒に試料が取り出された。
- v. 電極から PTFE シートを引きはがされ膜電極接合体の製作が完了された。

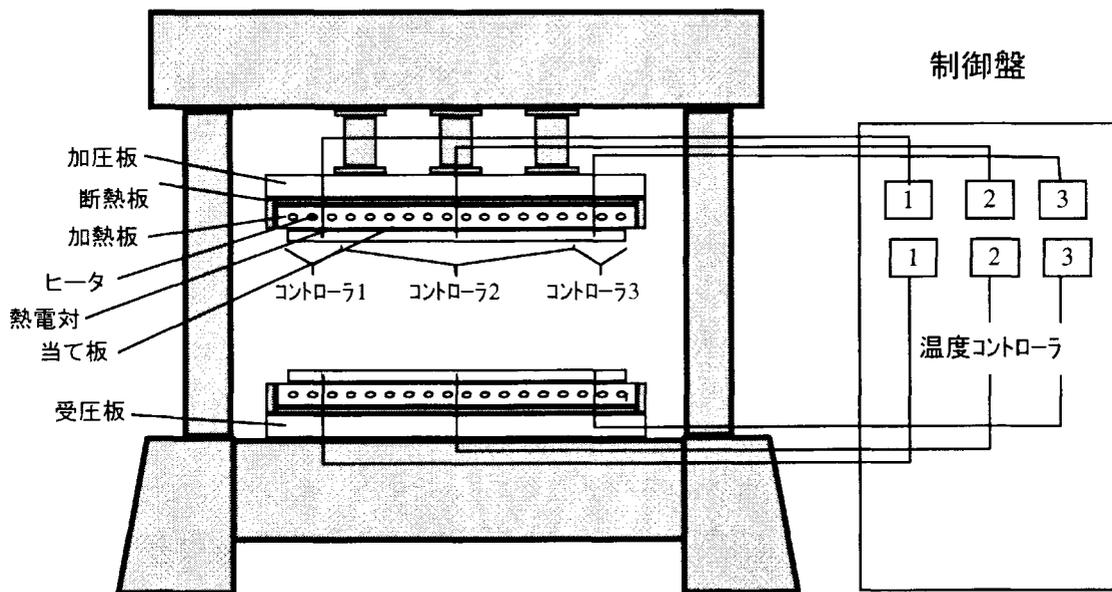


図 2.1.2-1 従来のホットプレス装置

b. 従来の膜電極接合体の膨潤時の伸び率の測定

ホットプレス温度を 140℃、圧力を 1.8MPa として製作した電極面積が 2,500cm²の膜電極接合体の乾燥状態での各辺の長さを測定した後、80℃の温純水に浸し膨潤させた後で再び各辺の長さを測定した。伸び率は乾燥時の長さに対する膨潤後の長さの比であって次式により表わされる。

$$\text{伸び率(\%)} = (\text{膨潤状態の長さ} - \text{乾燥状態の長さ}) \times 100 / \text{乾燥状態の長さ}$$

図 2.1.2-2、表 2.1.2-1 に測定結果を示すが電極部の辺の伸び率は場所によって異なっていて 4.5～7.0%であった。電解質膜部の辺の伸び率も場所によってかなり異なっていて 8.4～11.4%であった。この結果から電極部と電解質膜部に 3.6～4.5 の伸び率の差があることが明らかとなった。伸び率の差の平均値は 4.1%であってかなり大きかった。例えばば辺の長さが 1,000mm の場合、電極部より電解質膜部の方が 41mm だけ長かった。膨潤した状態の膜電極接合体を平板上に載せると観察される電解質膜部の多数の皺はこのように電解質膜部の方が電極より長くなることにより生じていた。

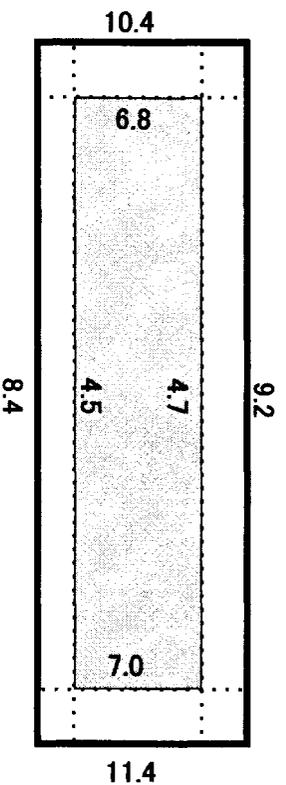


図 2.1.1-2 従来の製作方法による膜電極接合体の膨潤後の伸び率

単位：%

	上端	下端	左端	右端	最大値	最小値	平均値
電解質膜部	9.2	8.4	10.4	11.4	11.4	8.4	9.9
電極部	4.7	4.5	6.8	7.0	7.0	4.5	5.8
伸び率の差	4.5	3.9	3.6	4.4	4.4	3.6	4.1

表 2.1.2-1 従来の製作方法による膜電極接合体の膨潤後の伸び率

(3)ホットプレス温度と圧力の伸び率に対する影響実験

a. 目的

電極面積が 2,500cm²の膜電極接合体は純水に浸すと膨潤して伸びるが、部位によって伸び率は異なっていた。電極と電解質膜が重なった部分と電解質膜だけの部分とを比較すると、電解質膜だけの部分によって伸び率が大きかった。また同じ電極部分でも位置によって伸び率が異なっていた。このように位置によって伸び率が異なったのはホットプレスの温度あるいは圧力の精度が十分でなくその影響によるものと推定された。このため、温度と圧力条件が伸び率にどのように影響するかを小型のホットプレス実験により明らかとした。

b. 実験方法

イ.ホットプレス装置

電極面積が 50cm² の膜電極接合体製作用の小型ホットプレスを用いた。

小型であるため、温度精度は 150℃ の場合、4℃ 程度である。

ロ. 実験の種類

i. 実験 1. 膜電極接合体に対するホットプレス条件の影響検討

大きさが 70mm 角の陽極、電解質膜(50μm)、陰極を重ねて温度と圧力をパラメータとした各種の条件でホットプレスした膜電極接合体を製作した。次に、これらの膜電極接合体を 80℃ の純水に浸して膨潤させ伸び率を測定した。

ii. 実験 2. 電解質膜に対するホットプレス条件の影響検討

大きさが 90mm の電解質膜を準備し、温度と圧力をパラメータとした各種の条件でホットプレスした電解質膜を製作した。次に、これらの電解質膜を 80℃ の純水に浸して膨潤させ伸び率を測定した。

c. 実験結果

イ. 圧力の影響

図 2.1.2-3 に温度が 150℃ であって、圧力が異なる条件でホットプレスして製作した膜電極接合体及び電解質膜の膨潤後の伸び率を示す。

i. 膜電極接合体の伸び率：圧力が増加しても、伸び率は 9% で一定していた。

ii. 電解質膜の伸び率：圧力が増加しても、伸び率は 11~13% で変化は少なかった。

ロ. 温度の影響

図 2.1.2-4 に圧力を 1.5MPa とした場合の膜電極接合体の伸び率、圧力を 1MPa とした場合の電解質膜の伸び率及び電解質膜と膜電極接合体の伸び率の差を示す。

i. 膜電極接合体の伸び率：圧力が 1.5MPa で一定である場合、温度が高いほど大きくなった。

ii. 電解質膜の伸び率：圧力が一定である場合、温度が高いほど大きくなった。0.3~1.5MPa の範囲では圧力による差は殆どなかった。

iii. 電解質膜の伸び率と膜電極接合体の伸び率の差：温度が低いほど電解質膜と電極部の伸び率の差が小さかった。但し、140℃ の場合、伸び率の差は 0 であった。

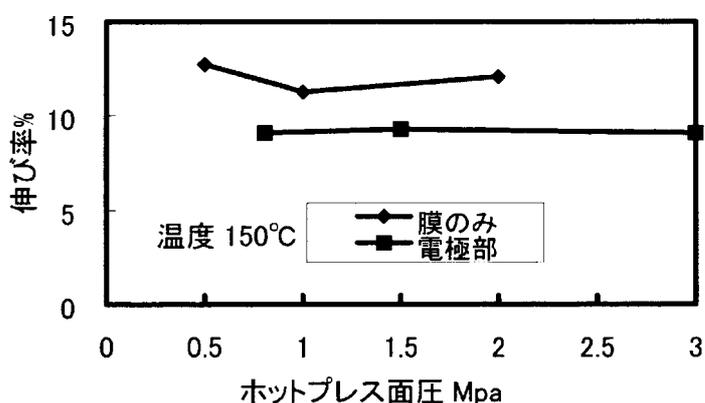


図 2.1.2-3 圧力が異なる条件で製作した膜電極接合体及び電解質膜の膨潤後の伸び率

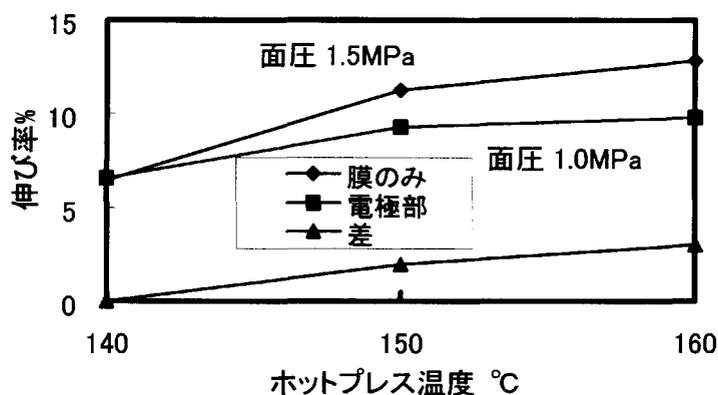


図 2.1.2-4 温度が異なる条件で製作した膜電極接合体及び電解質膜の膨潤後の伸び率

d. まとめ

膜電極接合体も電解質膜も両方ともに圧力の増減による伸び率の違いは殆ど認められなかった。一方、温度が高いといずれの伸び率も大きくなった。その逆に温度が低いと電解質膜と膜電極接合体の伸び率の差は非常に小さいことが判った。例えば 140°C の場合、電解質膜の伸び率と膜電極接合体の伸び率は両方とも 7% であって違いがなかった。この結果から、大型膜電極接合体の電極部の伸び率と電解質膜の伸び率に差があったのは主に、ホットプレスの温度が不均一であったためと考えられた。

(4) 精密温度制御式改良ホットプレスによる膜電極接合体の製作実験

a. 目的

ホットプレス条件の影響実験によれば 140°C で製作すると電解質膜と膜電極部の伸び率の差は非常に小さい。このためには、全プレス面の温度が 140°C に精密に制御される必要がある。この実験は、精密に温度制御できるホットプレスを製作し、この装置を用いて膜電極接合体の電解質膜部と膜電極部の伸び率の差がなくなり、皺がなくなるかを調査するために実施した。

b. 精密温度制御式ホットプレス装置の製作

図 2.1.2-4 と表 2.1.2-4 に示すように従来のホットプレスの受圧板と加圧板に当て板と幅と長さが同じ加熱板を取り付け、加熱板には上下それぞれ 14 本のカートリッジヒータを差し込んである。加熱板と加圧板あるいは受圧板の間には強化樹脂製の断熱板が取り付けられている。カートリッジヒータは隣接する二本を一組として 14 個のコントローラに接続されている。各コントローラはタッチパネル制御盤により階段状に昇温するプログラムにより制御される方式とした。

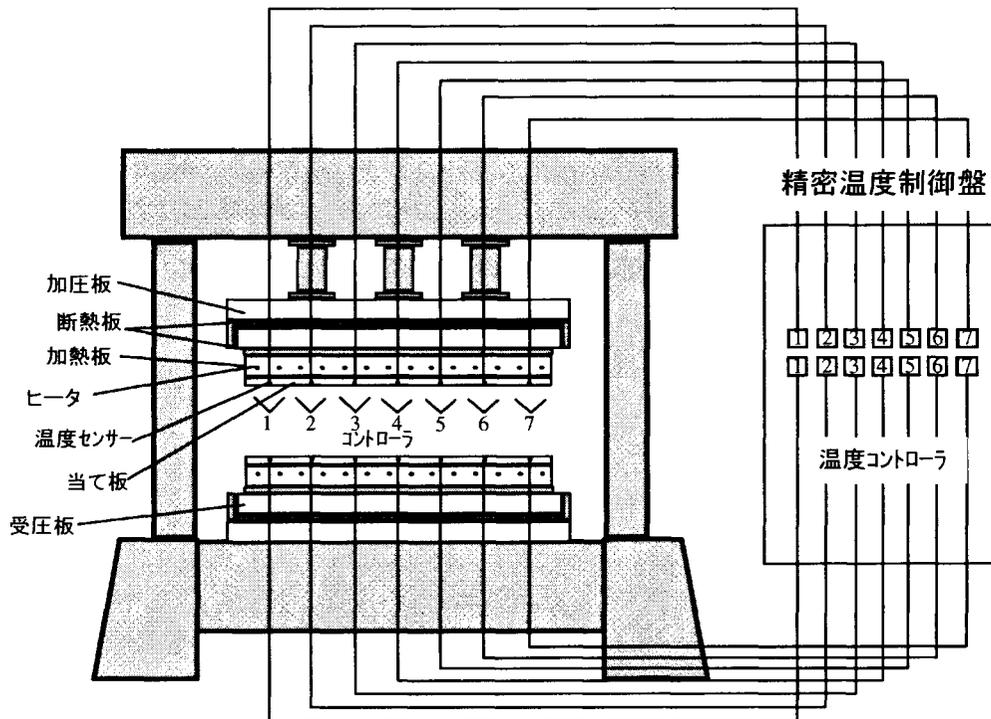


図 2.1.2-4 精密温度制御式ホットプレス装置

項目	仕様
加圧力	150 トン
性能	最高温度 200℃ 精度 2℃(@150℃)
制御盤	タッチパネル制御盤 PID コントローラ 上下加熱板用 各 7 個 制御用白金測温抵抗体
油圧ポンプ	MAX 35MPa モータ 7.5kW
加圧シリンダー ストローク	400 mm
上下加熱板	ジュラルミン板 60mm×412mm×1162mm カートリッジヒータ 1.5kW×各 14 本
上下断熱板	シリコン樹脂強化ガラス繊維積層板 20mm×412mm×1162mm
加圧板	鋼板 1200 mm×700 mm、
受圧板	鋼板 1200 mm×700 mm、
上下当て板	ジュラルミン 30mm×412mm×1162mm 2 個
上下保護板	SUS316 2mm×330mm×1080mm 2 個

表 2.1.2-3 精密温度制御式ホットプレスの仕様

c. 膜電極接合体の製作と膨潤後の伸び率の測定

精密温度制御される改良ホットプレス装置を用いて2,500cm²の電極面積の膜電極接合体を製作した。ホットプレスの温度は140℃、圧力は1.4MPaとした。

図 2.1.2-5、表 2.1.2-4 に測定結果を長手方向の上端と下端の電極部の伸び率が従来方法よりも大きくなった。この結果、上端と下端の電解質膜部と電極部の伸び率の差は1.2～1.5%で、小さくっていた。一方、短手方向の左端と右端の電解質膜部と電極部の伸び率は従来のもと同様の値であったので、電解質膜部と電極部の伸び率の差は大きく3.1～4.2%であった。以上の結果から、長手方向の電解質膜部と電極部の伸び率の差が小さくなり長手方向の数はなくなったが、短手方向には従来と同様の数が見えた。

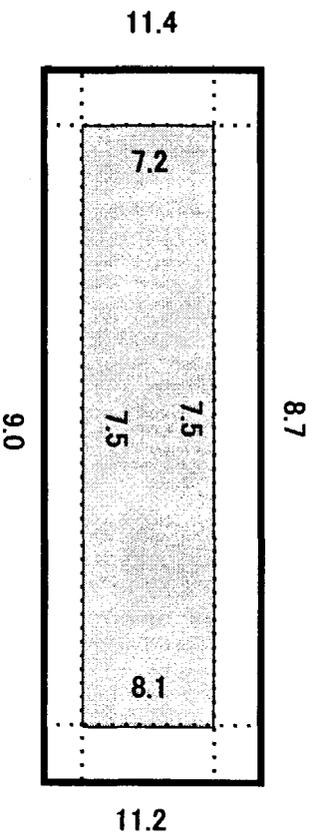


図 2.1.2-5 改良ホットプレス装置により製作した膜電極接合体の膨潤後の伸び率

単位：%

	上端	下端	左端	右端	最大値	最小値	平均値
電解質膜部	8.7	9.0	11.4	11.2	11.4	8.7	10.1
電極部	7.5	7.5	7.2	8.1	8.1	7.2	7.6
伸び率の差	1.2	1.5	4.2	3.1	4.2	1.2	2.5
従来の差	4.5	3.9	3.6	4.4	4.4	3.6	4.1

表 2.1.2-4 改良ホットプレス装置により製作した膜電極接合体の膨潤後の伸び率

d. まとめ

膜電極接合体はホットプレス時の温度分布が大きいと大きな数が見えた。140℃のホットプレスの場合、温度を均一にすると数はかなり減少できた。数は電極部より電解質膜部がより伸びることにより生じる。小型実験の結果からホットプレス温度をより低くすることにより数が無くせる可能性が見出される。

2.2 大型陽極側給電体の特性向上の研究

(チタン繊維焼結板製給電体の形状改良)

2.2.1 目的

大型セル用の陽極側給電体の材料としてチタン繊維焼結板が使用されている。これは $30\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ の矩形の断面のチタン製繊維を積層し焼結されて製作される。この表面には繊維の端部が突出していたり、繊維と繊維の隙間が $100\mu\text{m}$ 程度あって広い。このため膜電極接合体に圧接すると、条件次第で繊維が食い込んで電解質膜を破損するトラブルが発生する。昨年度には、この問題の解決法として、平面プレスを用いて圧縮成形する方法を検討し小型の試料で表面を平滑にすることができた。

2.2.2 使用した平面プレス装置

図 2.2.2-1 に示すように本体、二段式油圧ポンプ、制御盤で構成した。

下部加圧板の上に試料を置き、低圧油圧ポンプで上部加圧板を試料上面まで下降し、高圧油圧ポンプで上部加圧板を試料に押し付ける操作で圧縮成形ができる。



加圧方式	一軸油圧シリンダー式
推力	3,000 トン
加圧面寸法	600mm×600mm
ポンプ油圧	昇降用 最高 35MPa
	圧縮用 最高 200MPa

図 2.2.2-1 圧縮成形用平面プレス装置

2.2.3.加圧面の撓み形状測定

3,000 トンの加圧力で押した場合、受圧板は下方に撓む。例えば、受圧板の下面に当てたダイヤルゲージの目盛りは下方への変位量 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ を示した。図 2.2.3-1 に示すように受圧板は 4 本の柱により支持されているので中央部が最も撓み量が多く、中央から離れ流荷したがつて変位量は減少するものと推定される。この撓む立体形状を把握するため、上下加圧板の間に $1\text{mm} \times 600\text{mm} \times 600\text{mm}$ の大きさのステンレス繊維焼結板を置き、推力を 3,000 トンとして 3 分間加圧し上下の加圧板の形状変化を測定した。図 2.2.3-2 に形状変化の測定結果を示す。

図 2.2.3-1 圧縮成形用平面プレス装置の断面図

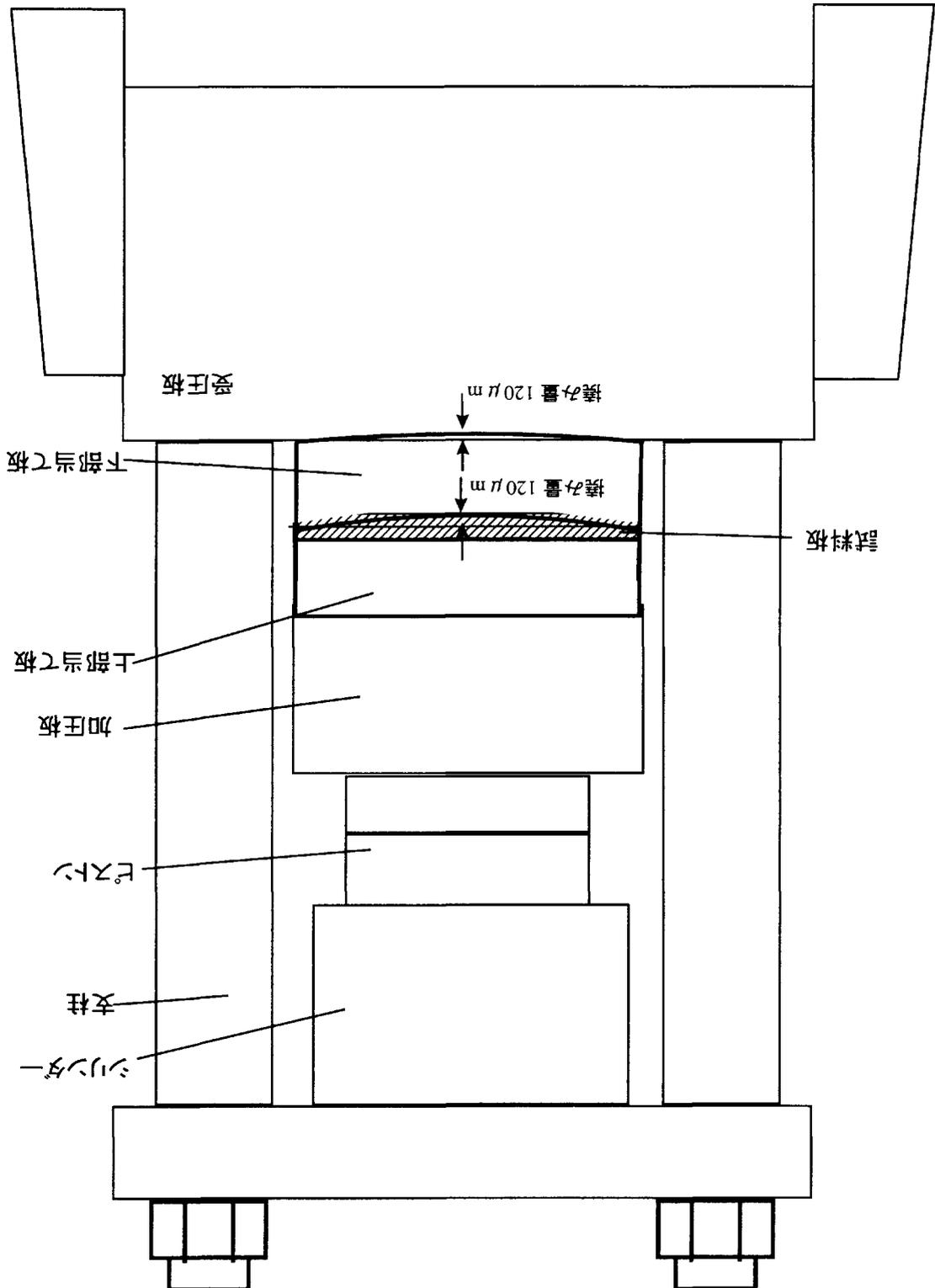


表 2.2.4-1 圧縮成形チタン繊維焼結板の厚さ測定結果

試料の大きさ：250 mm×300 mm 単位：μm

測定位置	1	2	3	4	5	6	7
1	564	572	562	552	539	563	542
2	567	583	578	577	561	562	554
3	558	564	559	549	542	556	552
4	561	569	555	537	539	552	553
5	557	578	555	546	549	562	554
6	558	570	569	561	560	568	555
7	551	561	556	543	545	548	553

平均値：558 μm、最大値：583 μm、最小値：537 μm、精度：46 μm

2.2.5 2,500cm²セル用給電体の圧縮成形方法の検討実験

a. 目的

2,500cm²セル用給電体は幅が 270 mmで長さが 1,000mm の大きさが有り。今回準備した 3,000 トンのプレス装置では面圧が小さくなるので一回で圧縮成形することはできない。このため、五回に分けて加圧することにより厚さの精度が高い圧縮ができるかを実験検討した。

b. 圧縮成形実験

次の手順に示すよう幅 270mm 長さ 1,000mm のチタン繊維焼結板は 5 回に分けられて圧縮成形された。

イ. 領域厚さ調整用板の設置

図 2.2.5-1 に示すように、下部加圧板の上に加圧領域指定用基板(0.4mm×600mm)とその両側に短冊状の高さ調整用の 0.95mm または 0.90mm の厚さのスペーサを置いた。

ロ. 第 1 回目の圧縮成形

加圧領域指定用基板の前の端から 210mm 奥への位置にチタン繊維焼結板の先端を合わせておき、推力 3,000 トンで加圧板を下降し 60 秒間加圧したのち、加圧板を上昇した。

ハ. 第 2 回目圧縮成形

加圧板を上昇しチタン繊維焼結板の先端を 200mm 奥へずらし、再び推力 3,000 トンで加圧板を下降し 60 秒間加圧したのち、加圧板を上昇した。

ニ. 第 3 回～第 5 回目圧縮成形

第 2 回目圧縮成形と同じ操作を 3 回繰り返した。

c. 圧縮成形実験結果

表 2.2.5-1 と表 2.2.5-2 は圧縮成形した二枚のチタン繊維焼結板の厚さの測定結果を示している。厚さの平均値は双方ともに 570 μm でスペーサとほぼ同じ厚さであった。各行と厚さ精度は数十 μm であって、ロールプレスで厚さ調整された従来のチタン繊維焼結板と同じ程度であった。この二つの板は表面粗さは数十 μm に改善されていた。

この方法では厚さ精度が満足する最高位に達していなかった。受圧板と加圧板の撓みの修正がまだ不十分であるためと考えられる。これを改良するには加圧板と受圧板あるいは加圧板と支持板の間にそれぞれ複数の支点で高さ調整する機能を付加する必要がある。

表2.2.5-1 大型チタン繊維焼結板の厚さ測定結果①

単位： μm

位置	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	553	574	594	586	588	579	599	600	593	592	582	594	597	583	588	575	604	617	616	585	553
2	518	539	543	548	570	560	569	560	558	562	555	571	566	550	556	553	577	557	568	560	518
3	526	549	535	542	546	562	571	558	568	562	560	578	558	550	556	553	568	568	581	552	518
4	539	568	567	568	570	585	619	586	579	585	594	590	584	581	568	601	598	593	586	578	549
5	563	579	573	565	588	580	614	589	586	588	587	601	604	579	596	594	590	597	598	587	557
最大	563	579	594	586	588	585	619	600	593	592	594	601	604	583	596	601	604	617	616	587	557
最小	518	539	535	542	546	560	569	558	558	562	555	571	558	550	556	553	568	557	568	552	518
R	45	40	59	44	42	25	50	42	35	30	39	30	46	33	40	48	36	60	48	35	39

平均	最大	最小	R
573	619	518	101

試料寸法:幅 270mm、長さ 1,000mm 目付量：1,694g/m²

シリンダー推力：3,000t

表2.2.5-2 大型チタン繊維焼結板の厚さ測定結果②

単位： μm

位置	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	540	565	567	574	563	576	577	575	574	565	574	585	577	581	580	589	591	571	558	545	519
2	524	550	581	560	555	565	575	565	560	554	552	574	570	559	572	571	565	549	537	550	509
3	530	545	546	549	558	566	571	579	571	561	566	571	569	565	575	565	572	546	529	539	499
4	566	570	578	572	595	585	583	579	580	580	594	604	585	578	583	588	580	578	555	556	544
5	570	581	590	587	589	584	584	585	580	589	582	600	590	606	598	592	599	579	571	585	564
最大	570	581	590	587	595	585	584	585	580	589	594	604	590	606	598	592	599	579	571	585	564
最小	524	545	546	549	555	565	571	565	560	554	552	571	569	559	572	565	565	546	529	539	499
R	46	36	44	38	40	20	13	20	20	35	42	33	21	47	26	27	34	33	42	46	65

平均	最大	最小	R
569	606	499	107

試料寸法:幅 270mm、長さ 1,000mm 目付量：1,679g/m²

シリンダー推力：3,000t

2.3 粉末充填による給電体の平滑化の研究

2.3.1 目的

大型セルで陽極側給電体として用いている白金メッキしたチタン繊維焼結板は繊維の隙間が大きい。このため繊維が食い込み膜電極接合体が破損し、ガスのクロスリークや隣接の給電体との接触による短絡が発生する。この研究では繊維の隙間に粉末を充填して給電体の表面をどの程度、平滑にできるか、また粉末を充填された給電体に必要な基本特性が備わっているかを試作実験により調査した。また、この中で特性が優れていたものについては 50 cm²セル用の給電体を試作し、セルに組み込んで膜電極接合体を損傷し難くなっているか電解特性に影響が無いか試験した。

2.3.2 チタン帯状極細繊維焼結板への粉末充填と基本特性の評価

チタン繊維焼結板の繊維と繊維の隙間の中に粉末がうまく入って表面を平らにすることが重要である。このため材質と大きさなどが違う粉末を充填した試料を製作し給電体としての基本特性を評価した。

a. 基材

種類 チタン帯状極細繊維焼結板

寸法 1mm×30mm×30mm

b. 充填用粉末

温純水の中で安定で、溶出物が少ないと考えられるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンなどの合成樹脂粉末とシリカ、チタン粉末などの無機物質を充填用の粉末とした。表 2.3.2-1 に用いた 12 種類の粉末の材質、平均粒径、製法、融点を示す。

表 2.3.2-1 充填用粉末の種類

No	材質	品番	平均粒径 μm	融点 ℃
1	ポリエチレン (PE)	LE1080	6	107
2	ポリエチレン (PE)	HE3040	12	124
3	ポリプロピレン (PP)	PPW-5	3~7	168
4	ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)	MP-1300	9	328
5	シリカ	AZ-200	2.1~2.6	1600 以上
6	シリカ	BY-001	13~15	1600 以上
7	シリカ	LP	10	1600 以上
8	シリカ	E75	1.7~2.9	1600 以上
9	シリカ	N2N (球状)	6	1200
10	酸化チタン	AMT-100	6	1825
11	酸化チタン	AMT600	30	1825

c. 粉末充填試料板の製作

粉末は繊維間の空隙に充填され板の表面を平らにできるだけでなく、外に漏れ出さないで固定されている必要がある。このため、次の 4 種類の方法により粉末を充填した試料を製作した。

イ.乾式充填法

試料板を水平に置き粉末を手で板に押しつけながら繊維の隙間に摺り込むようにして充填し表面に過剰に付着した部分をゴム製のへらを用いて掻き落とした。

ロ.乾式充填加熱法

- i. 試料板を水平に置き粉末を手で板に押しつけながら繊維の隙間に摺り込むようにして充填した。
- ii. 表面に過剰に付着した部分をゴム製のへらを用いて掻き落とした。
- iii. ホットプレートで加熱し粉末を融点付近の温度で溶融し、溶融したらすぐに冷却した。

ハ.湿式充填法

- i. 粉末にエチルアルコール又は水を加え混和してペーストを作製した。
- ii. 試料板を水平に置きペーストを手で板に押しつけながら繊維の隙間に摺り込むようにして充填した。
- iii. 表面に過剰に付着した部分をゴム製のへらを用いて書き落とした。

ニ.湿式充填加熱法

- i. 粉末にエチルアルコール又は水を加え混和してペーストを作製した。
- ii. 試料板を水平に置き粉末を手で板に押しつけながら繊維の隙間に摺り込むようにして充填
- iii. 表面に過剰に付着した部分をゴム製のへらを用いて書き落とした
- iv. ホットプレートで加熱し樹脂粉末の場合は融点付近の温度で溶融し冷却、無機粉末の場合は水分を蒸発し固結し冷却、固定化する。

d. 特性評価

イ.測定項目

粉末充填したチタン繊維焼結板について表面観察、損失電圧、表面粗さ、通水速度など基本特性の測定を行った。

①表面観察

CCDカメラを取付けた光学顕微鏡により表面形状の拡大観察を行った。

②損失電圧

図 2.3.2-1 に示すように表面に白金メッキをしたチタンブロックの間に試料を挟み、電解時と同じ電流密度の直流を流し、その時の電圧を測定した。試料はチタンブロックに挟み加圧力を 1MPa と 2 MPa とし直流の電流密度は 3A/cm²に設定した。

③表面粗さ

図 2.3.2-2 に示す触針法の表面粗さ計タリサーフ 6 を使用し試料の表面粗さを測定した。

④通水速度

図 2.3.2-3 に示すように試料板の裏面が真空になるようにし表面に純水を供給し、試料板を垂直に通過する水量を測定した。真空度は 100、200mmHg、純水温度は 25℃とした。

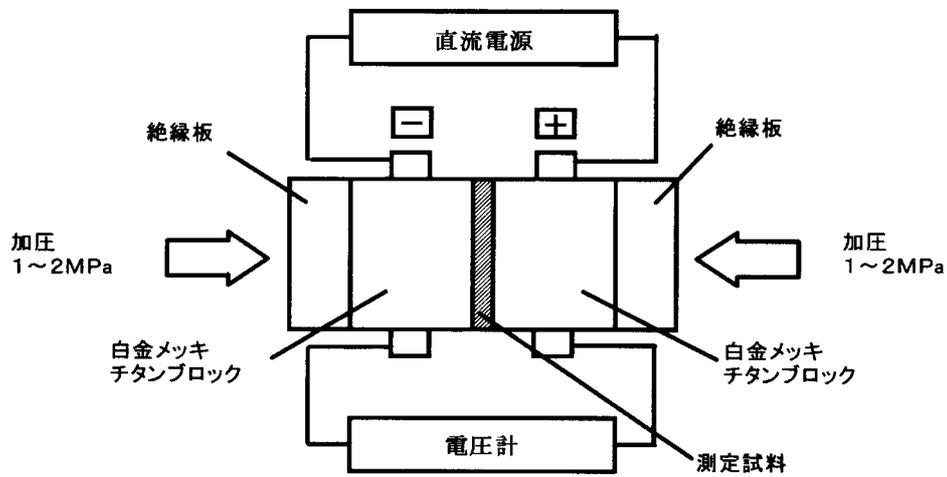


図 2.3.2-1 損失電圧測定方法

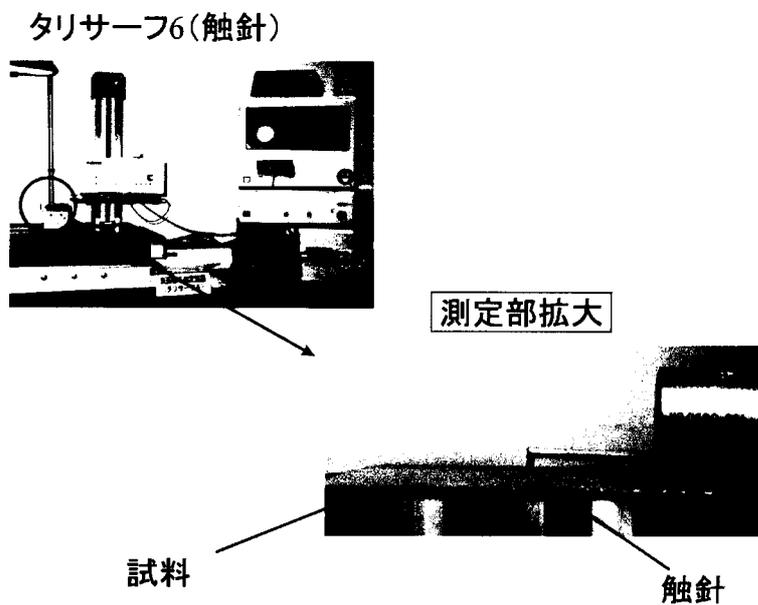


図 2.3.2-2 表面粗さ測定装置

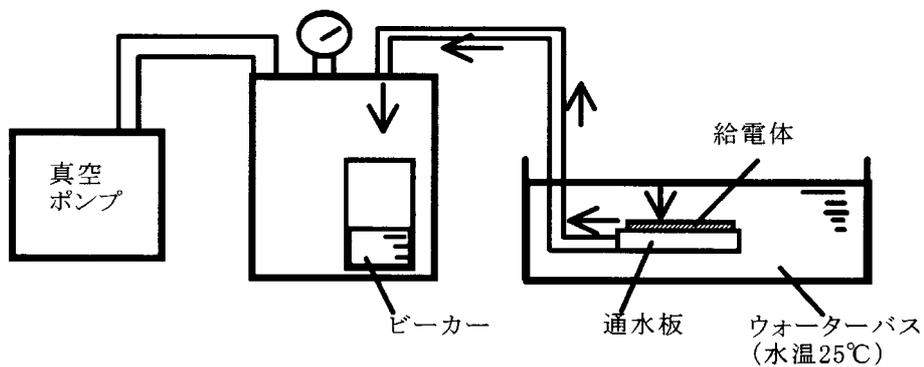


図 2.3.2-3 通水速度測方法

ロ.測定結果

表 2.3.2-2 に試料の基本特性の測定値を示す。図 2.3.2-4 には表面形状拡大写真を示す。

①表面形状拡大写真

チタン繊維焼結板に粉末が充填されると最外表面の繊維の占める面積は 50%以下であった。とくに PTFE 粉末を充填した No7, 8, 9 の試料では繊維の占める面積は 30%程度であった。このように粉末の充填により膜電極接合体に接触する繊維の表面積が減少することを考慮する必要がある。

樹脂を充填した後で加熱して製作した試料は、樹脂が内部に移動しているようで粉末が観察されなかった。樹脂粉末の一部だけを溶かす条件で加熱しないと必要な個所に充填されない。面積が大きい試料では全体をこのようなコントロール範囲が狭そうな領域にするのは困難であろう。大きい試料では熱風を端から順に当てるような方法が適当であろう。

シリカは白色の粉末だがペーストで充填し乾燥して水分を除去すると透明になるので光学顕微鏡で実在が捕らえられなかった。

②損失電圧

基材（充填無し）の損失電圧は 5.0mV（1 MPa 3A/cm²）であったが、粉末充填した試料はこれより高い値を示すことが多かった。とくにシリカや酸化チタン粉末を充填した試料では損失電圧が高かった。最も高かったのは No13 で損失電圧は 69.5mV であった。チタン繊維の隙間に充填材が収まるようにし表面の繊維より上の方には粉末が残らないようにしないと損失電圧の増加は抑えられいであろう。

③表面粗さ

表面粗さ（R_{max}）を比較すると、基材が 105μm だが No7 ポリテトラフルオロエチレン（品番 MP-1300 乾式充填）が 68.3μm、No11 シリカ（品番 AZ-200）が 52.3μm と良好な値を示した。

④通水速度

乾式で粉末を充填した試料は、通水測定中に繊維間の粉末が流れ出てきたため、測定中に通水速度が増加してきた。熔融または 200℃乾燥で作製した試料は、逆に測定中に徐々に通水速度が低下する傾向がみられた。

e. まとめ

i. 粉末充填した試料の基本的傾向

絶縁性の粉末を充填する方法で製作した粉末充填チタン繊維焼結板は表面粗さがすぐれたものが有った。ただし粉末を充填すると損失電圧が上昇し、通水速度が低下した。高電流密度の電解ではこれらの特性が十分であるように粉末の充填量の最適化を図る必要がある。

ii. 加熱熔融固定化方法の評価

充填した粉末を繊維と繊維の隙間内部に固定化に樹脂粉末を加熱熔融する方法は通水速度の変化が起きず優れていた。この方法は加熱温度が高すぎると表面に樹脂が留まらなかった。とくに融点が低いポリエチレンでは殆ど表面に留めることができず、表面粗さが改善されなかつ

た。

iii. 製作しやすく特性が良いと考えられた充填方法

充填固定化しやすく基本特性が比較的優れていたのは、No6 ポリプロピレン充填加熱溶融固定品、No7、8、9、10の PTFE 粉末充填品、No11 シリカ充填品であった。

iv. 材料として適してなかった粉末

球状シリカは充填してもすぐに隙間からこぼれてしまうので、チタン粉末は水に合うと流出しやすいので充填用粉末として適していなかった。

表 2.3.2-2 試作した粉末充填チタン繊維焼結板の基本特性

No.	充填用粉末		充填方法 No	溶媒	加熱温度 ℃	損失電圧 mV		表面粗さ μm		通水速度 ml/cm ² /min 水温 25℃	
	材質	品番				1 MPa 3A/cm ²	2MPa 3A/cm ²	Rmax	Ra	100 mmHg	200 mmHg
1	低密度 PE	LE1080	イ	無し		7.2	4.1	92.3	13.4	245	435
2	低密度 PE	LE1080	ロ	無し	180	5.7	4.1	105.7	13.6	143	218
3	高密度 PE	HE3040	イ	無し		7.3	4.9	99.3	12.9	622	899
4	高密度 PE	HE3040	ロ	無し	197	9.2	6.6	93.7	12.1	14	20
5	PP	PPW-5	イ	無し		13.0	13.4	81.7	11.5	178	311
6	PP	PPW-5	ロ	無し	210	8.3	5.3	61.0	8.5	55	128
7	PTFE	MP-1300	イ	無し		8.5	6.3	68.3	7.5	70	103
8	PTFE	MP-1300	ロ	無し	450	7.4	5.1	79.7	11.2	7.0	7.5
9	PTFE	MP-1300	ハ	エチルアルコール		12.6	7.6	64.7	10.3	2.4	5.0
10	PTFE	MP-1300	ニ	エチルアルコール	460	4.4	2.3	65.7	9.4	8.8	13
11	シリカ	AZ-200	ニ	水	200	37.7	11.0	52.3	8.7	7.5	12
12	シリカ	BY-001	ニ	水	200	40.4	24.4	84.0	11.7	6.7	14
13	シリカ	LP	ニ	水	200	69.5	37.3	63.3	8.0	5.6	12
14	シリカ	E75	ニ	水	200	17.2	11.5	70.7	8.8	82	161
15	球状シリカ	N2N	ニ	水	200	29.1	14.6	100.0	14.1	253	447
16	酸化チタン	AMT-100	ニ	水	200	5.9	3.2	78.3	11.7	6.2	13
17	酸化チタン	AMT600	ニ	水	200	31.3	16.8	72.7	9.6	67	108
	充填無 (基材)					5.0	4.0	105	14.2	362	565

注) PE : ポリエチレン、PP : ポリプロピレン、PTFE : ポリテトラフルオロエチレン

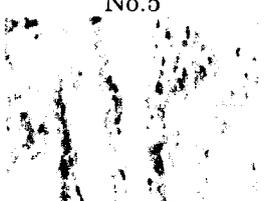
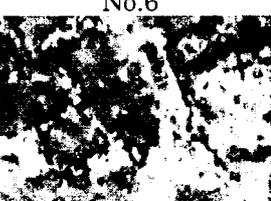
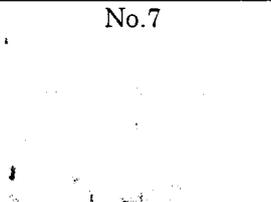
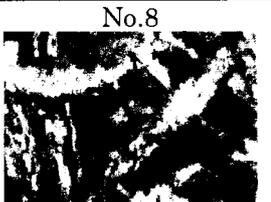
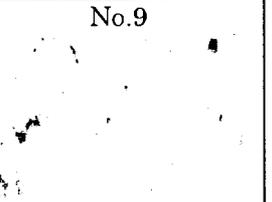
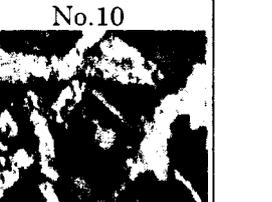
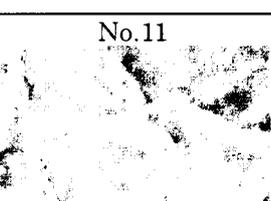
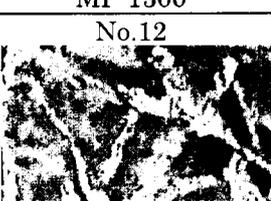
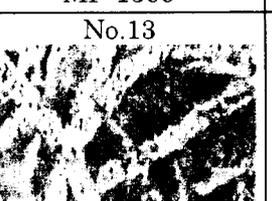
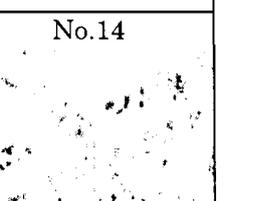
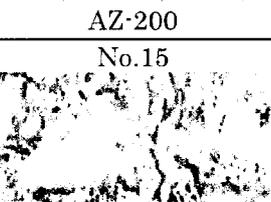
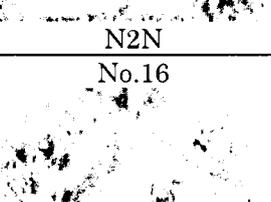
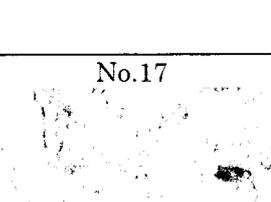
材質種類	試料表面形状			
PE (ポリエチレン)	No.1  LE1080	No.2  LE1080	No.3  HE3040	No.4  HE3040
PP (ポリプロピレン)	No.5  PPW-5	No.6  PPW-5		
PTFE (ポリテトラフルオロエチレン)	No.7  MP-1300	No.8  MP-1300	No.9  MP-1300	No.10  MP-1300
シリカ	No.11  AZ-200	No.12  BY-001	No.13  LP	No.14  E75
	No.15  N2N			
酸化チタン	No.16  AMT-100	No.17  AMT-600		

図 2.3.2-4 粉末充填試料表面形状拡大写真

2.3.3 小型セル装着特性試験

a. 目的

粉末充填したチタン繊維焼結板を陽極側給電体として使用する場合は膜電極接合体への影響を明らかとするため本試験を実施した。

b. 陽極側給電体の製作と試験セルの構成

試験のために製作した陽極側給電体は基本特性測定結果から、表面粗さが良好でかつ損失電圧と通水速度が使用可能な範囲である No7 のポリチトラフルオロエチレン粉末を手で攪り込んで充填したものと No8 のシリカ粉末 (品番 AZ-200) を水と混ぜペースト状として手で攪り込んで充填した後に加熱し乾燥固定する方法のものとした。基材は白金メッキしたチタン極細帯状チタン繊維焼結板とした。表 2. 3. 3-1 に試作したセルの構成仕様を示す。

表 2.3.3-1 試作セルの構成仕様

No1セル	No2セル	No3セル(従来形/参考)
50cm ²	50cm ²	50cm ²
陽極側給電体 No7PTFE 粉末充填 白金メッキチタン極細	No11シリカ粉末充填 白金メッキチタン極細	白金メッキチタン極細 繊維焼結板
陰極側給電体 金メッキチタン繊維 繊維焼結板	金メッキチタン繊維 繊維焼結板	金メッキチタン繊維 繊維焼結板
陽極 二酸化イリジウム 繊維焼結板	二酸化イリジウム 繊維焼結板	二酸化イリジウム 繊維焼結板
電解質膜 52μm	52μm	52μm
陰極 白金 3mg/cm ²	白金 3mg/cm ²	白金 3mg/cm ²
セパレータ 白金メッキチタン板	白金メッキチタン板	白金メッキチタン板

c. 試験結果と考察

3種の試験セルについて電解特性試験を実施した。電解条件は80℃、大気圧下で電流密度を1.2、3A/cm²とした。結果を図2.3.3-1と表2.3.3-2に示すがPTFE充填陽極側給電体のセルは電圧が高かった。例えば電流密度が1A/cm²の場合、従来形のセルが1.529Vであったが、このセルでは電圧は1.56Vであった。陽極側給電体にポリチトラフルオロエチレン粉末が充填されたことにより No1セルは、充填無しの場合に比べ、セル電圧が27mV(電流密度1A/cm²)だけ高かった。この陽極側給電体はPTFE粉末が最も外側のチタン繊維の部分まで充填されているので膜電極接合体との接触面積が減少して接触抵抗が高くなったためと考えられる。一方、シリカ粉末が充填された陽極側給電体のNo2セルでは電圧は1.531Vであって、従来形のNo3セルとほぼ同じ値であった。この給電体はシリカ粉末が過剰にチタン繊維の隙間に充填されていないので陽極とチタン繊維の接触がそれほど減少していないためと考えられる。

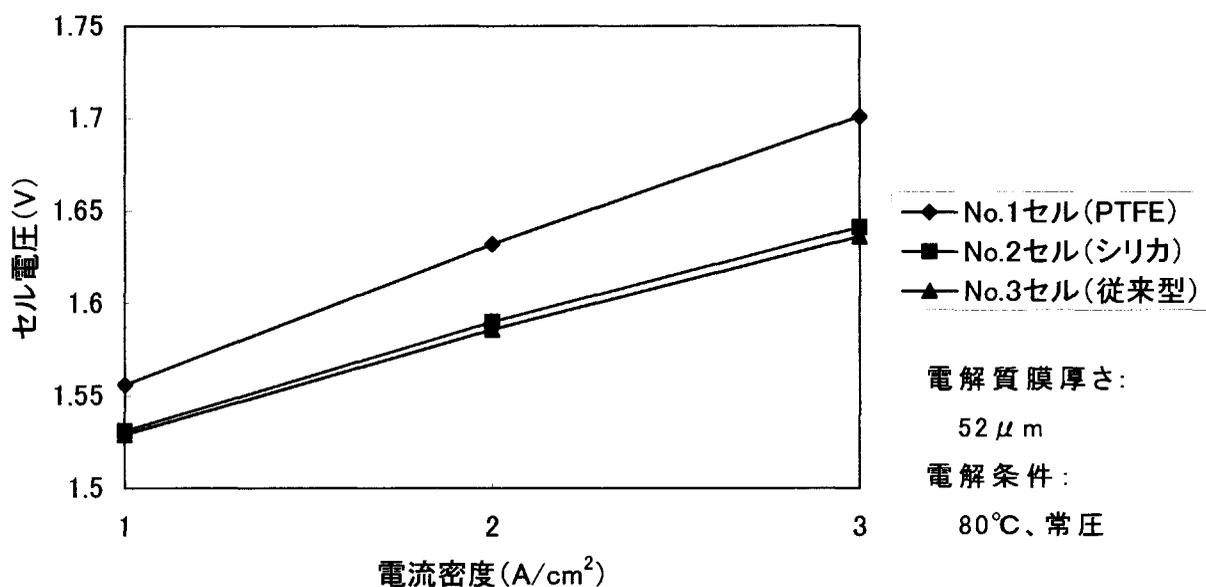


図 2.3.3-1 粉末充填給電体を用いたセル電圧（初期）測定結果

表 2.3.3-2 粉末充填給電体による電解特性測定結果

		No.1セル	No.2セル	No.3セル (従来形/参考)
充填方法		No.7PTFE 粉末 充填	No.11 シリカ粉末充 填	—
電流密度 1A/cm ²	セル電圧 (V)	1.556	1.531	1.529
	電流効率 (%)	98.6	99.1	99.2
	エネルギー効率 (%)	93.8	95.8	96.0
電流密度 2A/cm ²	セル電圧 (V)	1.632	1.590	1.586
	電流効率 (%)	100.0	100.0	99.7
	エネルギー効率 (%)	90.7	93.2	93.0
電流密度 3A/cm ²	セル電圧 (V)	1.701	1.641	1.636
	電流効率 (%)	99.8	99.6	99.7
	エネルギー効率 (%)	86.8	89.8	90.2

測定条件：80°C 常圧 電解面積：50cm² 電解質膜厚さ：52 μm

3 大型積層技術の開発

3.1 目的

平成 11 年度は 2,500cm²10 セル積層電解槽を試作し初期特性試験と連続特性試験を実施した。大気圧下、80℃、電流密度 1A/cm²の条件下において初期特性は電圧 15.57V、エネルギー効率 95.1%であって目標値を上回る電解特性が得られた。また、この電解条件で540時間運転を継続した。始めの50～100時間の間では電圧が15.86Vまで上昇し続けたが、その後電圧は15.8±0.1Vの範囲で安定した値を示した。始めの電圧の上昇は膜電極接合体に水に含まれる不純物が付着し電解質膜のプロトン伝導性が低下したことにより発生したと考えられる。また水素中の酸素濃度は始め数十ppmであったのが次第に上昇し数百ppmとなった。500時間時には陽陰両給電体の間に微少な短絡電流が発生した。この現象は陽陰両給電体の厚さ精度が十分で無かったので扁加圧により膜電極接合体が破損しその個所の陽陰両給電体が接触して発生した。このため、締め付け圧力を下げセル部品間の密着力を低下することにより陽陰両給電体の接触をなくす処置をした。この結果、短絡電流はなくせたが、セル部品間の接触抵抗が増したので損失電圧が上昇した。

本年度は、電解電圧がより低く、短絡の発生が無い大型積層電解槽を開発することを目的とした。

このために、大型セルの製作技術の開発により得られた成果に基づいて膜電極接合体と陽極側給電体を製作し、これらの部品と昨年度製作したセパレータと陰極側給電体セルなどの部品とを組み合わせることで電極面積が2,500cm²のセルを10セル積層した積層電解槽を製作し初期特性試験と連続特性試験を実施した。これにより、電解特性の高さ、ガス純度、電流分布、温度分布、圧力分布など特性の評価を行った。

3.2 2,500cm²10セル積層電解槽の製作

3.2.1 基本構造

表 3.2.1-1 と図 3. 2.1-1 に示すように積層電解槽は、膜電極接合体の陰陽両電極の表面に給電体とセパレータを重ね合わせたセルを10個積層したフィルタープレス型複極式構造とした。表 3.2.1-1 に基本仕様を示すが電流密度を1A/cm²とした運転により最大10.4Nm³の水素を製造することができる。

図 3.2.1-2 には組立てた積層電解槽の外観を示す。構成部品の仕様は表 3.1.1-2 に示すがセルの電極は幅250mm長さ1,000mmで、面積は2,500cm²とした。この積層電解槽は次のように電解に必要な電気と純水が各セルの電極面に供給され電気分解により発生したガスは速やかに外に排出される構造となっている。このため端板と複極板は表面に純水の供給とガスの排出を兼ねた溝と、下端部に陽極側給水口と陰極側給水口、上端部に陽極側排出口と陰極側排出口が取り付けられた構造とした。

この構造のため電解に必要な電気、純水の供給と発生ガスの排出方法は次の通りとした。

①電気の供給

電解用の直流電流は、陽陰両端板の左右の側面にある合計24個のネジ穴を用いて接続した各極

12本の電線を通して定電流直流電源より供給された。

②純水の供給方法

電解用の純水は端板の下端部の給水口より供給され端板あるいは複極板の表面の給水溝と給電体の空隙内を通り電極の表面に供給された。

③発生ガスの排出

電解により発生したガスは電極の表面を離れ給電体の空隙内を通過し端板と複極板の表面の溝を上方へ移動し、上端の連通管内に集められ、供給したのと反対側の端板の上部の排出口より排出された。

表 3.2.1-1 2,500cm²10セル積層電解槽の基本仕様

項目	目標値または設計仕様
形式	複極式フィルター型積層電解槽
積層数	10
セル当り電極面積	2,500cm ²
電流密度	0~4A/cm ² 以下
エネルギー効率	電流密度 1A/cm ² 時に 90%以上
水素発生量	0~41NM ³
水素純度	99.9%以上

表.3.2.1-2 2,500cm²10セル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	52μm x 305 mm x 1020 mm
		二酸化イリジウム陽極及び白金黒陰極	250 mm x 1,000 mm
2	端板	溝付きチタン板	40 mm x 340 mm x 1280 mm
3	複極板	溝付きチタン板	16 mm x 340 mm x 1280 mm
4	陽極側給電体	白金メッキ帯状極細チタン繊維焼結板	0.65 mm x 270 mm x 1,000 mm
5	陰極側給電体	金メッキステンレス繊維焼結板	1 mm x 270 mm x 1,000 mm
6	パッキン板	フッ素ゴム	厚さ 4 mm x 幅 5 mm (給排出口)
			厚さ 3 mm x 幅 5 mm (電解部)

3.2.2 膜電極接合体の製作

表 3.2.2-1 に製作した膜電極接合体の仕様を示すが厚さ 50 μm の電解質膜に担持量を 4 mg/cm^2 とした二酸化イリジウム製の陽極と担持量を 3 mg/cm^2 とした白金黒製の陰極をホットプレス法により厚さ 52 μm の電解質膜に接合して製作した。電極の大きさは幅 250mm、長さ 1,000mm で面積は 2,500 cm^2 とした。また 2.1.1 において用いられた精密水平度調整装置と等量分配装置により製作した。この電極と電解質膜の接合には精密温度調整ホットプレスを用いた。

製作方法

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を入れ超音波分散機を用いて分散したのち触媒量に対して 10%(乾物)フッ素樹脂粉末を加え攪拌した。

② 触媒粒径の調整

触媒分散液をステンレス製金網に通して 10 μm 以上の粒径の触媒粉末を除去した。

③ 触媒層の成形

精密水平度調整装置の石定番の上に置いた PTFE シートの上の形枠の内側に触媒分散液を注ぎ入れ、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 140 $^{\circ}\text{C}$ の条件によりプレスした。

⑥ 仕上げ

PTFE シートを剥離除去し純水により洗浄した。

表 3.1.2-1 膜電極接合体の製作仕様

材料		仕様
電解質膜	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 (EW)	1,000
	厚さ	51 μm
	寸法	305 mm \times 1020 mm
陽極	触媒種	二酸化イリジウム粉末 (IrO ₂ 200B)
	担持量	4 mg/cm^2
陰極	触媒種	白金黒
	担持量	3 mg/cm^2
電極寸法	面積	2,500 cm^2
	幅 \times 長さ	250 mm \times 1,000 mm

3.2.3 給電体の製作

(1) 製作方法

給電体の仕様を表 3.1.3-1 に示すが、陽極側給電体は帯状極細チタン繊維焼結板、陰極側給電体はステンレス繊維焼結板を材料とし表面に電気抵抗が高い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。

金メッキしたステンレス繊維焼結板は陰極側給電体としたが、白金メッキした帯状極細チタン繊維焼結板は表面を平滑とするため 2.2 節に記載の平面プレスを用いた圧縮成形法を用いて 1mm 厚を 0.55mm のスペーサーをストッパーとして 0.65mm 厚さに成形加工して製作した。表面粗さは、表 3.2-1 に示すように Rmax の平均値は約 50 μ m であった。表 3.2-2 に厚さの測定結果を示すが、厚さ精度は成形前が 51~230 μ m、成形後が 67~193 μ m でありほぼ成形前と同じ程度であった。

図 3.2.3-1 に目付け量とプレス後の厚さの平均値の関係を示すが、目付け量が大きい方が厚い傾向が認められた。また、図 3.2.3-2 には目付け量とプレス後の厚さ精度の関係を示すが、目付け量が大きいほど、厚さ精度が大きい傾向を示した。図 3.2.3-3 は陽極側給電体の外観と、この給電体の表面に重ねて平板で加圧した感圧フィルムの発色状態を示す。発色状態は 5 回の平面プレス後の厚さの不均一さを示している。とくに継目の段差が大きかった。このためプレスの前後の圧力の均一度を高める必要がある。

表 3.2.3-1 給電体の仕様

	材 料	空隙率 [%]	素繊維の太さ [μ m]	メッキ厚さ [μ m]	製作数
陽極側給電体	圧縮成形帯状極細チタン繊維焼結板	65	25~50	Pt 0.5	10
陰極側給電体	ステンレス繊維焼結板	70	12	Au 0.3	10

注)陰極側給電体はプレスしなかった。

表 3.2.3-2 陽極側給電体のプレス前後の厚さ分布の測定結果

材料：白金メッキ帯状極細チタン繊維焼結板 大きさ：270mm×1,000mm、 n=30

試料 No.	目付け量	プレス前厚さ μ m				プレス後厚さ μ m			
		平均	最大	最小	R	平均	最大	最小	R
1	1819	1053	1074	1023	51	642	685	594	91
2	1850	1034	1076	1001	75	637	701	592	109
3	1777	1037	1070	1010	60	608	656	586	70
4	1799	1058	1094	1009	85	627	672	582	90
5	1847	1052	1090	1020	70	642	707	595	112
6	1829	1056	1083	1024	59	639	676	609	67
7	1830	1051	1090	1011	79	623	664	568	96
8	1837	1026	1070	994	76	602	648	565	83
9	1901	1042	1235	1005	230	638	766	573	193
10	1865	1032	1147	994	153	619	684	573	111
平均	1835	1044	1103	1009	94	628	686	584	102

3.3.2 2,500cm²10セル積層電解槽の電解特性試験

(1)初期特性試験

イ.試験条件

積層電解槽は加圧締付装置に設置され 0.1 MPa の面圧で締付けられ、大気圧下で温度を 80℃に保たれ電流密度をパラメータとした電解条件について特性試験が行なわれた。試験した電流密度は 1 A/cm²、2 A/cm²、3 A/cm²、の 3 種とし、各電流密度において 1 時間の電解を行い電解特性を測定した。

ロ.測定

i. 測定項目

電解電圧（スタック、各セル）、電流効率、エネルギー効率、発生水素量、水素純度（水素中酸素濃度）、電圧分布、電流分布、温度分布とした。

ii.電圧分布

各セパレータの両側面の上端から下端の間の 5 段の個所に取付けた電圧端子により測定した。

iii.電流分布

図 3.3.1-2 に示すように端板の両端に接続した 12 本のケーブルに流れる電流を測定した。

iv.温度分布

各セパレータには上端から下端に至る 5 段の高さの両端と中央に温度センサーが取付けてあり温度分布が測定された。

v.電流効率、エネルギー効率の算出

$$\text{電流効率 \%} = \frac{\text{水素発生量(NL/h)} \times 96500(\text{クーロン}) \times 2 \times 100\%}{\text{電流値} \times 3600(\text{s/h}) \cdot 22.4(\text{NL})}$$

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

(2)連続電解特性

電解特性の安定性を調べるため、電解条件を大気圧下、80℃、電流密度 1 A/cm² とし連続運転を行い、電圧、エネルギー効率、電流効率、ガス純度などの項目について経時変化を調べた。

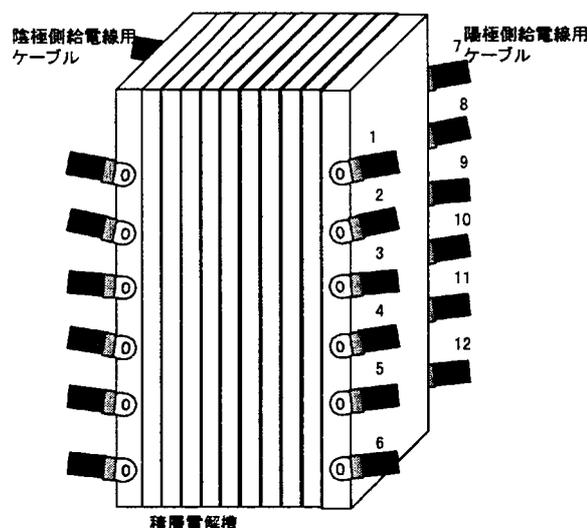


図 3.2.3-1 直流供給用ケーブルの接続方法

3.4 2,500cm²10セル積層電解槽の電解特性試験結果

3.4.1 初期特性試験結果

図 3.3.1-1 と表 3.3.1-1 に電解特性の測定結果を示すが、次のように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。

(1)電流密度 1A/cm² の場合

a.電圧、電流効率とエネルギー効率

スタック電圧 15.74V、電流効率 100.0%、エネルギー効率 94.0%の目標値を上回る特性が得られた。但し、構成する 10 個のセルの平均電圧は、小型セルで得られた 1.52V と比較すると、やや高く 1.574V であった。また、電流効率は 100% であった。

b.電圧分布

電圧分布は表 3.3.1-2 に示す通りであった。各セルの電圧は、1.574~1.592V の間にあった。最も高かったのは No5 セルで 1.592V であった。

c.電流分布

表 3.3.1-3 に結果を示すが電流値は 195~228A の間にありケーブルにより異なる値を示した。

d.温度分布

表 3.3.1-4 に結果を示すが、温度は 73.7~82.6℃の間にあった。両方の端板では設定値の 80℃よりかなり低く値を示した。複極板では、およそ 77~83℃の間の値を示した。

e.水素ガス中の酸素濃度

水素ガスには酸素が 482ppm 含まれていた。

(2)電流密度 2 A/cm² の場合

a.電圧、電流効率とエネルギー効率

スタック電圧 16.69V、電流効率 100%、エネルギー効率 88.7%の特性が得られた。

b.電圧分布

電圧分布は表 3.3.1-5 に示す通りであった。各セルの電圧は、少し差異があり 1.648～1.703V の間にあった。最も電圧が高かったのは No.5 のセルであり 1.703V であった

c.電流分布

表 3.3.1-3 に結果を示すが電流値は 386～454A の間にありケーブルにより異なった値を示した。

d.温度分布

表 3.3.1-6 に結果を示すが、温度は 76.6～83.4℃の間にあった。両方の端板はかなり設定値より 1～2℃低い値を示した。複極板では、およそ 77～83℃の間の値を示した。

e.水素ガス中の酸素濃度

水素ガスには酸素が 361ppm 含まれていた。

(3)電流密度 3A/cm² の場合

a.電圧、電流効率とエネルギー効率

スタック電圧 17.47V、平均セル電圧 1.747V、電流効率 100%、エネルギー効率 84.7%の特性が得られた。

b.電圧分布

電圧分布は表 3.3.1-7 に示す通りであった。各セルの電圧は、かなり異なっていて 1.715～1.797V の間にあった。最も電圧が高かったのは No.5 のセルであって 1.800V であった

c.電流分布

表 3.3.1-3 に結果を示すが電流値は 577～685A の間に有りケーブルにより異なった値を示した。

d.温度分布

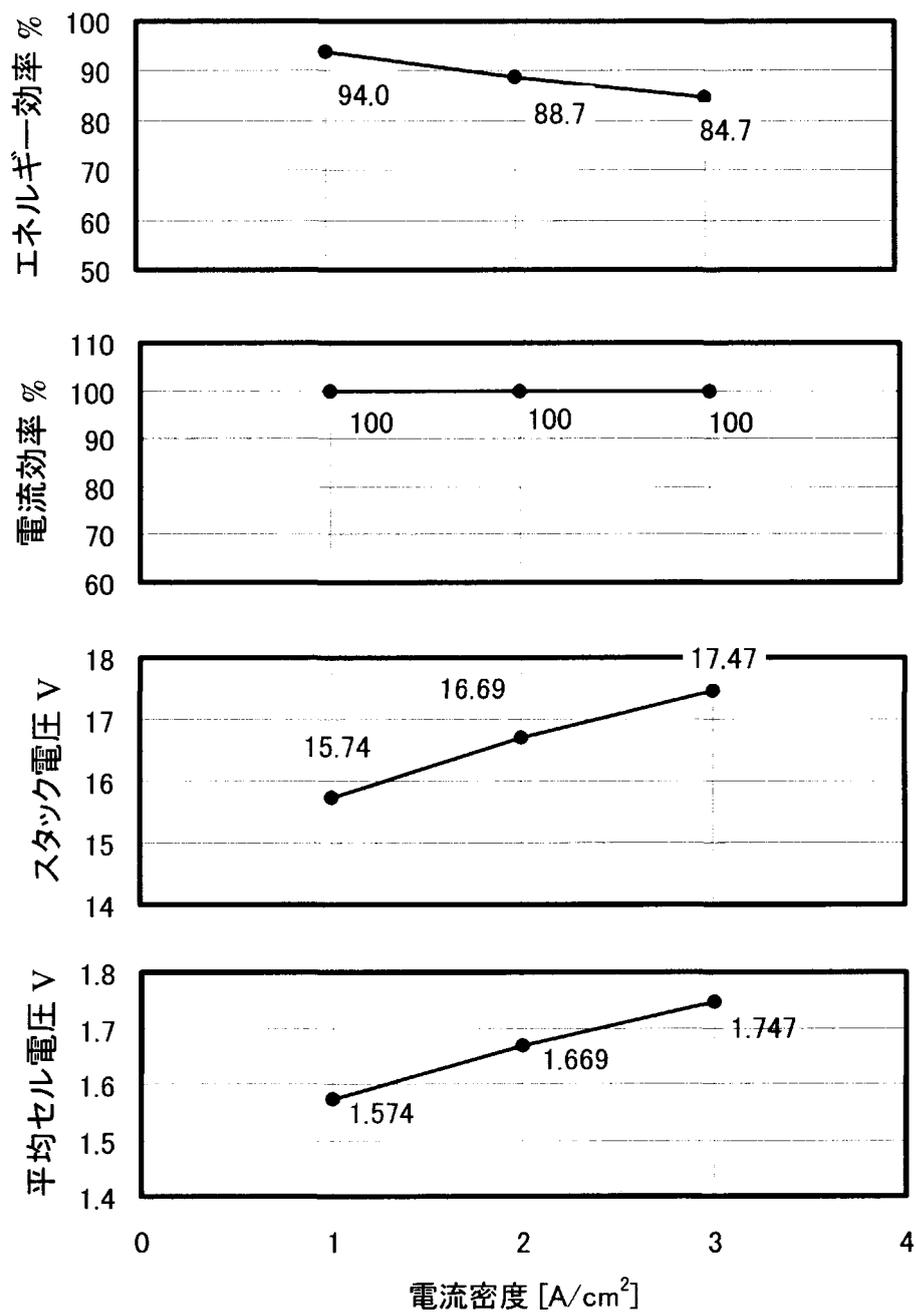
表 3.3.1-8 に結果を示すが、温度は 76.0～83.8℃の間にあった。両方の端板では設定値より 2～3℃低い値を示した。複極板ではおよそ 79.9～83.8℃の間の値を示した。

e.水素ガス中の酸素濃度

水素ガスには酸素が 289ppm 含まれていた。

表 3.3.1-1 2,500cm²10 セル積層電解槽の初期電解特性

	電流密度A/cm ²		
	1	2	3
エネルギー効率 %	94.0	88.7	84.7
電流効率 %	100	100	100
スタック電圧V	15.74	16.69	17.47
平均セル電圧V	1.574	1.669	1.747
水素中酸素濃度ppm	4 8 2	3 6 1	2 8 3



電解条件

セル温度：80℃

圧 力：大気圧

図 3.3.1-1 2,500cm²10 セル積層電解槽の電解特性測定結果

表 3.3.1-2 2,500cm²10 セル積層電解槽の電圧分布

-電流密度 1 A/cm²-

(単位 : V)

測定位置	セルNo.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均	
前側端面高さ	5	1.571	1.574	1.587	1.57	1.591	1.565	1.565	1.572	1.574	1.575	1.574
	4	1.573	1.573	1.586	1.569	1.591	1.566	1.565	1.571	1.573	1.577	1.574
	3	1.572	1.573	1.586	1.569	1.591	1.566	1.565	1.571	1.573	1.577	1.574
	2	1.570	1.574	1.588	1.569	1.590	1.568	1.565	1.570	1.574	1.576	1.574
	1	1.567	1.575	1.587	1.571	1.588	1.568	1.565	1.569	1.575	1.574	1.574
	平均	1.571	1.574	1.587	1.570	1.590	1.567	1.565	1.571	1.574	1.576	1.574
後側端面高さ	5	1.571	1.574	1.587	1.57	1.592	1.565	1.565	1.572	1.573	1.575	1.574
	4	1.572	1.573	1.586	1.568	1.592	1.565	1.565	1.572	1.572	1.577	1.574
	3	1.571	1.573	1.586	1.568	1.592	1.566	1.565	1.572	1.572	1.577	1.574
	2	1.57	1.574	1.587	1.568	1.591	1.567	1.566	1.571	1.573	1.576	1.574
	1	1.567	1.575	1.587	1.569	1.590	1.567	1.566	1.570	1.574	1.574	1.574
	平均	1.570	1.574	1.587	1.569	1.591	1.566	1.565	1.571	1.573	1.576	1.574

表 3.3.1-3 2,500cm²10 セル積層電解槽の電流分布

-電流密度 1,2,3 A/cm²-

給電線No.	電流密度		
	1A/cm ²	2A/cm ²	3A/cm ²
前側端面 1	194	386	577
(上から) 2	206	410	613
3	208	411	615
4	199	399	598
5	222	444	669
6	228	454	685
後側端面 7	220	441	665
(上から) 8	195	391	589
9	200	396	594
10	198	396	594
11	208	416	626
12	219	435	655
平均値	208	415	623

表 3.3.1-4 2,500cm²10 セル積層電解槽の温度分布

-電流密度 1 A/cm²-

(単位：℃)

		セパレータNo.											平均値
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
前列高さ	5	75.8	77.8	78.6	78.8	79.0	78.8	78.8	---	78.6	78.1	75.3	78.0
	4	75.0	78.2	79.1	79.4	79.3	79.5	---	79.0	79.3	78.7	75.6	78.3
	3	76.9	79.4	80.1	80.3	80.2	80.8	80.2	80.3	80.3	79.7	79.2	79.8
	2	77.4	80.7	---	82.1	81.4	80.6	81.4	81.4	81.2	80.7	78.6	80.6
	1	79.5	82.3	82.4	82.6	82.2	82.3	82.5	82.2	82.4	82.5	81.1	82.0
	平均値	76.9	79.7	80.1	80.6	80.4	80.4	80.7	80.7	80.4	79.9	78.0	79.8
中央列高さ	セパレータNo.												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均値
	5	76.5	---	78.6	78.9	78.9	78.9	79.1	79.2	78.5	78.0	77.0	78.4
	4	78.2	78.8	79.4	79.6	79.5	79.4	79.4	78.9	79.3	79.2	77.8	79.0
	3	78.0	79.8	79.9	80.3	81.9	80.2	80.2	80.1	80.0	80.0	78.7	79.9
	2	78.9	81.0	81.3	81.4	81.4	81.3	81.2	81.1	80.7	81.1	---	80.9
1	82.6	82.4	82.8	83.2	82.6	---	82.4	82.4	82.3	82.4	81.0	82.4	
平均値	78.8	80.5	80.4	80.7	80.9	80.0	80.5	80.3	80.2	80.1	78.6	80.1	
後列高さ	セパレータNo.												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均値
	5	73.9	77.6	76.5	78.0	78.1	78.2	78.3	78.2	77.9	76.6	74.4	77.1
	4	---	---	78.0	---	78.3	78.4	78.0	78.4	78.2	77.1	---	78.1
	3	---	77.4	78.8	79.1	79.1	79.3	79.0	79.1	78.8	77.9	73.7	78.2
	2	---	78.2	---	80.1	80.2	79.6	79.7	80.3	80.1	78.9	---	79.6
1	76.7	80.7	81.5	81.4	81.4	81.1	81.4	81.4	81.3	80.7	76.3	80.4	
平均値	75.3	78.5	78.7	79.7	79.4	79.3	79.3	79.5	79.3	78.2	74.8	78.7	

表 3.3.1-5 2,500cm²10 セル積層電解槽の電圧分布

-電流密度 2 A/cm²-

(単位：V)

測定位置		セルNo.										平均
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
前側端面高さ	5	1.666	1.669	1.697	1.657	1.701	1.657	1.648	1.660	1.671	1.663	1.669
	4	1.671	1.667	1.695	1.656	1.702	1.657	1.648	1.658	1.669	1.669	1.669
	3	1.669	1.666	1.695	1.655	1.701	1.659	1.648	1.657	1.668	1.669	1.669
	2	1.665	1.668	1.698	1.654	1.700	1.661	1.648	1.655	1.670	1.668	1.669
	1	1.658	1.671	1.698	1.658	1.696	1.663	1.649	1.653	1.672	1.664	1.668
平均	1.666	1.668	1.697	1.656	1.700	1.659	1.648	1.657	1.670	1.667	1.669	
後側端面高さ	5	1.665	1.670	1.696	1.657	1.702	1.656	1.648	1.660	1.669	1.664	1.669
	4	1.669	1.667	1.694	1.655	1.703	1.656	1.649	1.660	1.667	1.668	1.669
	3	1.668	1.665	1.696	1.653	1.703	1.657	1.649	1.658	1.666	1.669	1.668
	2	1.666	1.666	1.698	1.654	1.700	1.659	1.650	1.656	1.669	1.669	1.669
	1	1.659	1.670	1.698	1.655	1.699	1.660	1.651	1.654	1.670	1.665	1.668
平均	1.665	1.668	1.696	1.655	1.701	1.658	1.649	1.658	1.668	1.667	1.669	

表 3.3.1-6 2,500cm²10 セル積層電解槽の温度分布

-電流密度 2 A/cm²-

(単位：℃)

		セパレータNo.											平均値
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
前列 高さ	5	77.5	78.8	79.1	79.1	79.2	78.9	78.8	---	78.8	79.1	78.2	78.8
	4	77.6	79.1	79.6	79.6	79.6	79.5	---	78.9	79.4	79.6	78.4	79.1
	3	78.6	79.8	80.1	80.2	80.0	80.5	79.8	79.9	80.0	80.1	81.2	80.0
	2	79.4	80.5	---	81.6	81.0	80.1	80.7	80.8	80.7	80.5	80.1	80.5
	1	79.7	81.7	81.8	82.0	81.5	81.8	81.8	81.4	81.8	81.9	80.7	81.5
	平均値	78.6	80.0	80.2	80.5	80.3	80.2	80.3	80.3	80.1	80.2	79.7	80.0
			セパレータNo.										
中央 高さ	5	78.0	---	79.3	79.3	79.2	79.1	79.3	79.4	78.8	79.0	78.8	79.0
	4	79.3	79.4	79.8	79.9	79.9	79.6	79.4	78.9	79.4	79.6	79.3	79.5
	3	78.7	80.0	80.1	80.3	82.1	80.1	80.0	80.0	79.9	80.2	79.5	80.1
	2	79.4	81.0	81.3	81.3	81.3	81.0	80.9	80.8	80.4	81.0	---	80.8
	1	83.1	82.5	82.9	83.4	82.6	---	82.4	82.4	82.2	82.4	80.9	82.5
	平均値	79.7	80.7	80.7	80.8	81.0	80.0	80.4	80.3	80.1	80.4	79.6	80.4
			セパレータNo.										
後列 高さ	5	76.6	79.2	78.9	79.4	79.4	79.2	79.1	79.0	79.0	78.7	77.1	78.7
	4	---	---	79.4	---	79.5	79.3	78.7	79.1	79.2	79.3	15.4	71.2
	3	---	79.5	79.9	79.9	80.0	79.9	79.5	79.5	79.5	79.6	77.8	79.5
	2	---	79.8	---	80.5	80.7	80.0	79.9	80.5	80.5	80.1	---	80.3
	1	79.4	81.6	82.0	81.9	81.9	81.6	81.8	81.8	81.7	81.6	79.4	81.3
	平均値	78.0	80.0	80.1	80.4	80.3	80.0	79.8	80.0	80.0	79.9	62.4	78.5

表 3.3.1-7 2,500cm²10 セル積層電解槽の電圧分布

-電流密度 3A/cm²-

(単位：V)

測定位置		セルNo.										平均
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
前側 面 高さ	5	1.744	1.747	1.788	1.727	1.796	1.733	1.715	1.731	1.751	1.737	1.747
	4	1.752	1.744	1.786	1.725	1.797	1.734	1.715	1.729	1.749	1.746	1.748
	3	1.750	1.742	1.786	1.724	1.797	1.735	1.716	1.727	1.746	1.747	1.747
	2	1.744	1.744	1.791	1.723	1.794	1.739	1.716	1.724	1.750	1.745	1.747
	1	1.734	1.748	1.791	1.729	1.788	1.742	1.718	1.721	1.752	1.74	1.746
	平均	1.745	1.745	1.788	1.726	1.794	1.737	1.716	1.726	1.750	1.743	1.747
後側 面 高さ	5	1.743	1.748	1.787	1.727	1.797	1.732	1.715	1.732	1.749	1.738	1.747
	4	1.750	1.743	1.785	1.724	1.800	1.732	1.716	1.731	1.745	1.745	1.747
	3	1.749	1.740	1.788	1.722	1.800	1.733	1.717	1.728	1.744	1.748	1.747
	2	1.746	1.742	1.791	1.723	1.795	1.736	1.719	1.724	1.748	1.747	1.747
	1	1.736	1.747	1.792	1.725	1.793	1.737	1.721	1.722	1.750	1.740	1.746
	平均	1.745	1.744	1.789	1.724	1.797	1.734	1.718	1.727	1.747	1.744	1.747

表 3.3.1-8 2,500cm²10 セル積層電解槽の温度分布
-電流密度 3A/cm²-

(単位 °C)

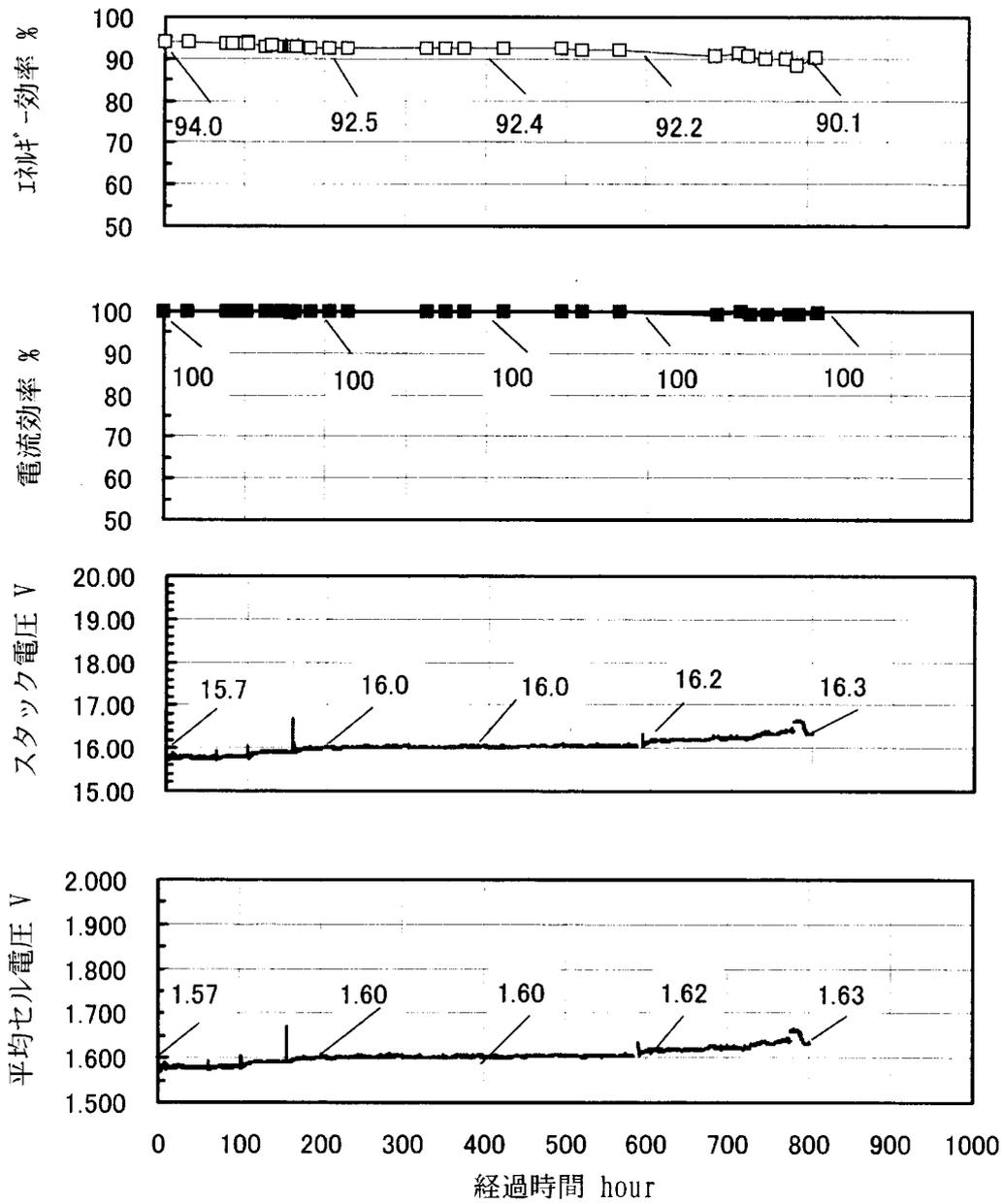
		セパレータNo.											平均値
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
前列 高さ	5	77.6	80.5	81.0	81.0	81.2	80.7	80.4	—	80.3	80.6	78.1	80.1
	4	77.5	80.7	81.5	81.4	81.6	81.4	—	80.3	80.7	81.0	78.6	80.5
	3	78.6	81.1	81.6	81.6	81.5	81.9	80.9	80.9	80.9	81.3	81.4	81.1
	2	79.2	81.2	—	82.3	81.7	80.6	81.2	81.1	81.0	81.0	80.5	81.0
	1	79.8	81.6	81.4	81.7	81.1	81.4	81.4	81.3	81.4	81.8	80.9	81.3
	平均値	78.5	81.0	81.4	81.6	81.4	81.2	81.0	80.9	80.9	81.1	79.9	80.8
			セパレータNo.										
中央 高さ		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	平均値
	5	78.7	—	81.3	81.3	81.4	81.2	81.2	81.0	80.5	80.8	79.6	80.7
	4	79.7	81.2	81.9	82.0	82.0	81.6	81.2	80.7	81.0	81.4	79.8	81.1
	3	79.3	81.5	81.8	81.9	83.8	81.8	81.4	81.3	81.3	81.4	80.2	81.4
	2	79.8	81.9	82.5	82.3	82.5	82.1	81.8	81.6	81.2	81.9	—	81.8
	1	83.8	82.7	83.2	83.6	82.6	—	82.4	82.2	82.3	82.5	81.5	82.7
	平均値	80.3	81.8	82.1	82.2	82.5	81.7	81.6	81.4	81.3	81.6	80.3	81.5
		セパレータNo.											平均値
後列 高さ		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	平均値
	5	76.0	80.4	79.6	80.8	81.0	80.7	80.3	80.3	80.1	79.4	76.7	79.6
	4	—	—	80.6	—	80.9	80.7	79.9	80.4	80.3	80.1	—	80.4
	3	—	79.9	81.0	81.1	81.3	81.1	80.5	80.6	80.5	80.3	76.5	80.3
	2	—	80.3	—	81.6	81.8	81.0	80.8	81.4	81.3	80.8	—	81.1
	1	79.1	82.2	82.8	82.7	82.8	82.5	82.5	82.4	82.3	82.3	78.7	81.8
	平均値	77.6	80.7	81.0	81.6	81.6	81.2	80.8	81.0	80.9	80.6	77.3	80.6

3.4.2 連続電解特性試験結果と考察

大気圧下、80°C、電流密度 1 A/cm² の条件で 800 時間以上、連続電解が継続された。

図 3.3.2-1 に測定結果を示すが、電圧は初め、1.5 7V であったが、次第に上昇し 800 時間後に 1.63V となった。電流効率は初め 100%、その後も変化することなく 100% に保たれた。

エネルギー効率は初め 94.0% であったが次第に低くなり 800 時間後には 90.1% になった。図 3.3.2-2 に水素中の酸素濃度の変化を示すが、0.1 から 0.4% まで上昇した。また図 3.3.2-3 に酸素中の水素濃度の変化を示すが 1 から 1.8% まで上昇した。このように陽極室と陰極室のクロスリークを示す値は、膜電極接合体がセルに組み込まれた際に損傷を受け、電解質膜に穴が明いたことを示唆している。



電解条件
セル温度：80℃
圧力：大気圧
電流密度：1A/cm²

図 3.3.2-1 2,500cm²10 セル積層電解槽の連続電解特性

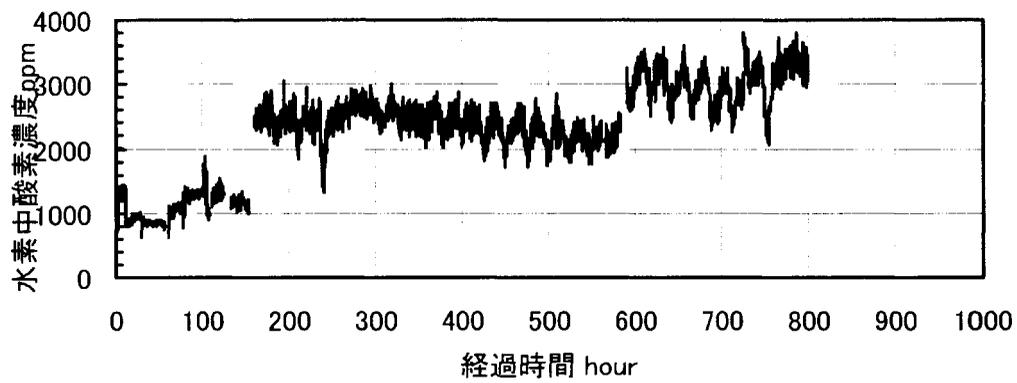


図 3.3.2-2 水素中の酸素濃度の変化

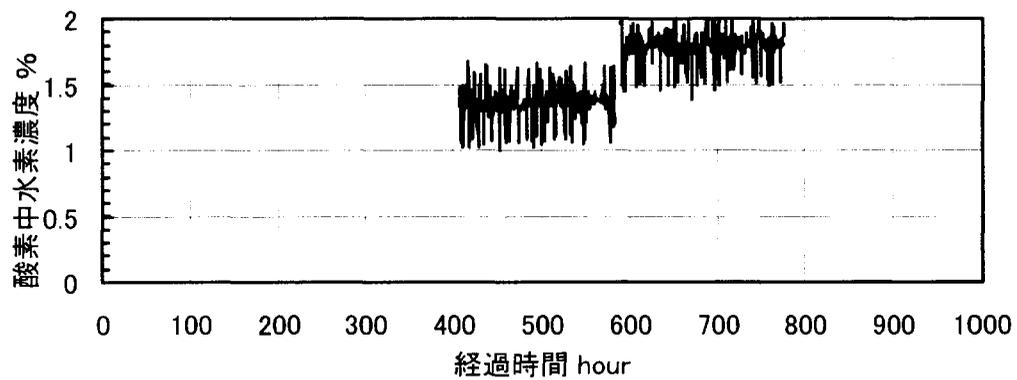


図 3.3.2-3 酸素中の水素濃度の変化

4. 高温高压運転技術の研究

4.1 目的

電解温度を高くすることにより理論分解電圧が低くなるが、そればかりでなく過電圧の低下と電解質膜の電気抵抗の低下による損失電圧の減少効果が得られる。このように電解電圧が切り下げられることにより、これまでにない高電流密度下においてもエネルギー効率の向上が期待できる。一方、高温の条件下では固体高分子電解質膜は膨潤度が高くなり、強度が低下する。このため高温下で、固体高分子電解質膜の耐久性が問題となる。また電解槽及び純水供給ガス排出装置の内部を高圧とする高温高压運転技術が必要となる。本研究では、これらの基礎技術の開発を目的とし電極面積が $1,000\text{cm}^2$ セルを 3 セル積層した電解槽を試作し、この電解槽の特性の評価を実施した。

4.2 $1,000\text{cm}^2$ 3 セル積層電解槽の試作

4.2.1 積層電解槽の構造

表 4.2.1-1 に仕様を示すが、試作した電解槽は電極面積が $1,000\text{cm}^2$ のセルを 3 セル積層した複極通電式フィルタープレス型とした。図 4.2.1-1 に外観写真、図 4.2.1-2 に複極板の外形を示す。この電解槽は純水が陽極側端板と陰極側端板の下部の口より供給され、反対極の端板の上部から流れ出る構造とした。

4.2.2 構成部品の製作

(1) 膜電極接合体

膜電極接合体は厚さ $52\mu\text{m}$ の固体高分子電解質膜に触媒の担持量の均一度を高めた 2.1 項で示された方法により製作した。

(2) 給電体

給電体は $2,500\text{cm}^2$ セル用の給電体の長さを $1,000\text{mm}$ から 420mm に縮小した形として製作した。

(3) セパレータ

$2,500\text{cm}^2$ セル用のセパレータの電極面の幅は同じだが長さともニホルドの大きさを $1,000\text{cm}^2$ セル用に縮小した形として製作した。

(4) パッキン

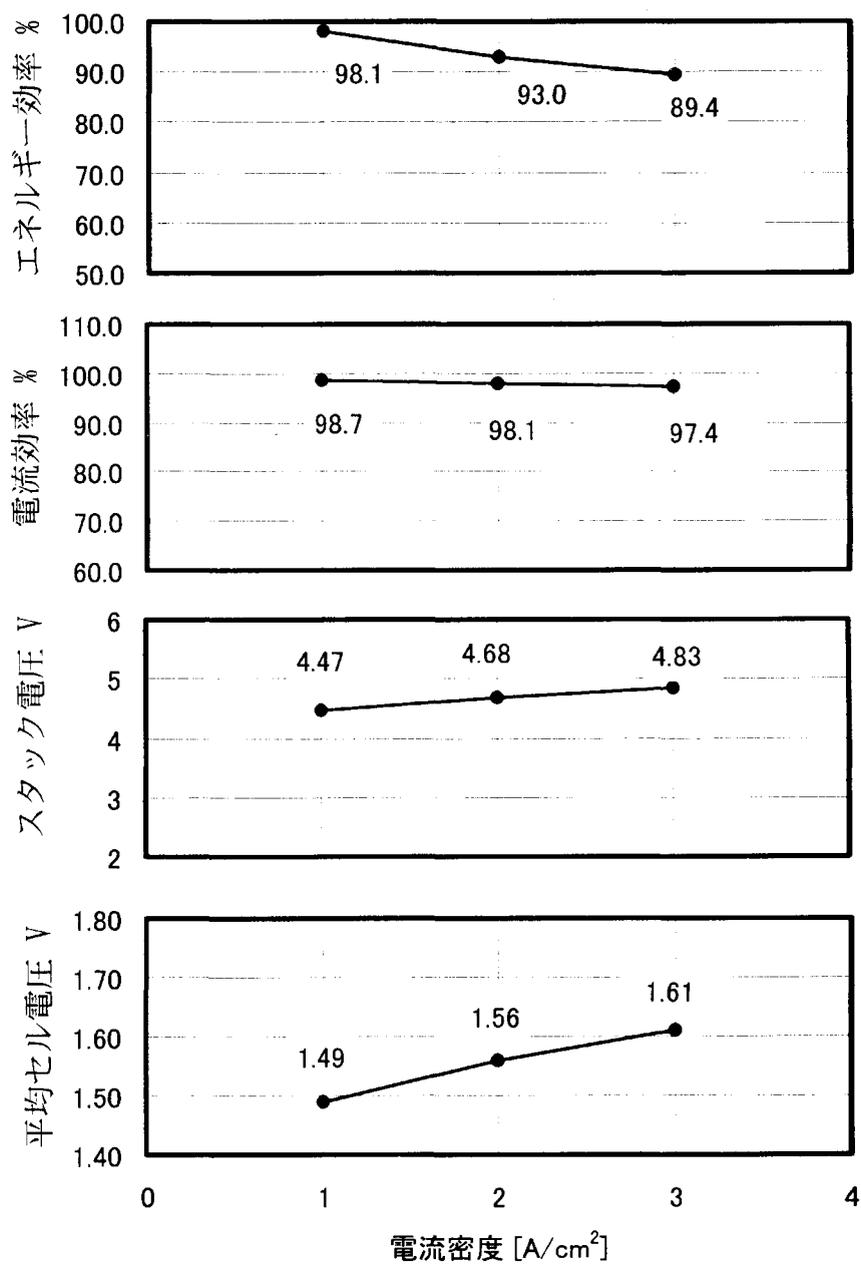
高圧でのシール力を確保するため耐熱性のフッ素ゴム製とし潰し代は 0.6mm とした。

水の沸点が上昇し高温での電解ができた。

- (3) 電気浸透により陽極側から電解質膜を透過して陰極側に水が移動する。この量だけ陰極側の気液分離器の水位が上昇する。陰極側の気液分離器の水位を一定に保つため返送用ポンプを運転して電気浸透により増加する水は陽極側の気液分離器へ戻した。

表 4.3-1 高温高圧運転装置の仕様

項 目		仕 様		
性 能	最高使用温度	180℃		
	最高使用圧力	1.0MPa		
方 式	圧力制御	ダイヤフラム方式		
	温度制御	PID 制御		
純水供給		ポンプによる強制循環		
構 成 部 品	気液分離器	材 質	純チタン	
		耐 圧	2.0MPa	
		寸 法	φ139.8×L380	
	冷却用熱交換器	形式	全溶接式	
		材 質	チタン	
		伝熱面積	水素側 1.0m ² 、酸素側 0.7m ²	
	純水循環供給ポンプ	形式	マグネットポンプ	吐出圧 0.1 MPa
		耐 圧	1.2MPa	モータ 400W
		耐 熱	280℃	インペラ SCS14
	直流電源	電源方式	スイッチング式定電流定電圧電源	
出力電流		300~3000A		
出力電圧		1.0~10V		
純水加熱器	耐圧	2.0MPa		
	寸法	外形 □154×L575	通水管 φ24×L4500×1本	
	ヒータ	240V×5250W×4本		
ガス貯槽	材料	鉄鋼 容量 38L		
温度調節器	方式	PID 制御 SSR 出力		
温度センサ	白金測温抵抗体			
圧力調整弁	材質	SUS316	調整圧力 0~0.7MPa	
	方式	ダイヤフラム		
	使用温度	-40~74℃		
安全弁	材質	SUS316、バイトン		
	圧力	1.1MPa		
圧力計	方式	ステンレスダイヤフラム付半導体センサ		



積層電解槽：電極面積 1,000cm²/セル 電解条件：電流密度 1A/cm²
 積層数 3 圧力 0.3MPa
 電解温度 120℃

図 4.4.1-1 初期特性試験結果

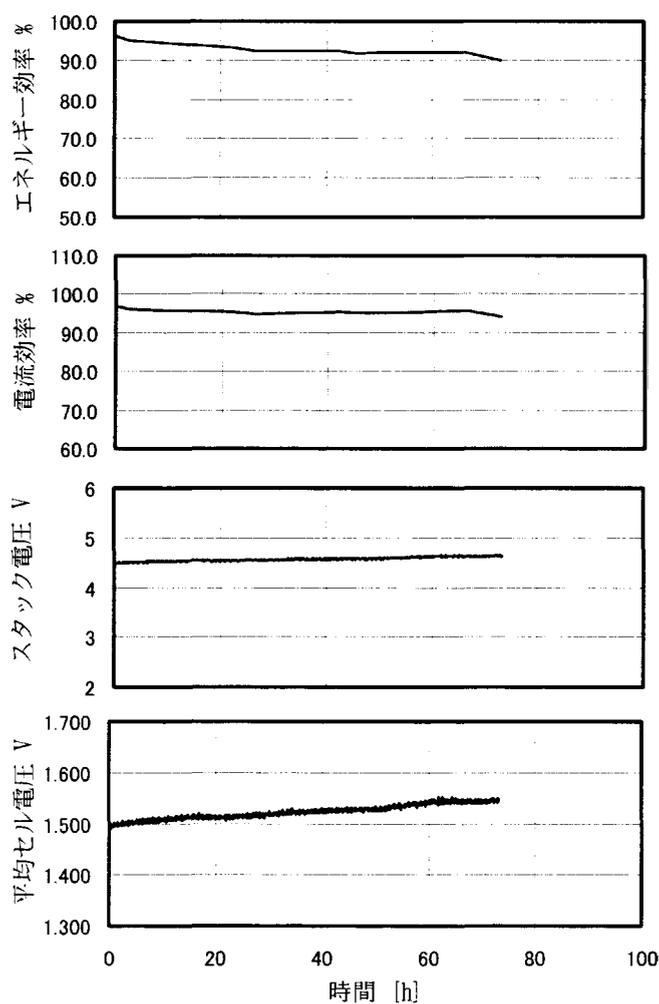
4.4.2 連続特性試験

初期特性試験終了後、120℃、0.3MPa で電流密度を 1A/cm²として連続して電解を行った。図 4.4.2-1 に試験結果を示すが、電圧は始め 1.49Vであったが少しずつ上昇し 73 時間後に 1.54V となった。電流

効率は初め、97%であったが少しずつ低下して73時間後に94%となった。この時のエネルギー効率は90%であった。酸素中の水素が次第に増加して73時間ごとには10%以上になった。これまでの調査では、膜電極接合体の電極部は変化がなかったが、給電体とパッキンの境目に当たる部分の電解質膜に破損が認められている。

4.5 結論

高温高圧 1,000cm² 3セル積層電解槽は電解温度を120℃とすると電流密度 1 A/cm² では電圧が1.49Vとなり、高温になる電圧が低下する効果が確認できた。但し、80℃でのエネルギー効率が小型セルのデータより低かった。この連続した電解では膜電極接合体の電極部の熱劣化はなかったが次第に周縁の電解質膜の損傷が進んだ。解体検査において給電体とパッキンの隙間に電解質膜が入りこむために破損した跡が確認されている。



積層電解槽：電極面積 1,000cm²/セル 電解条件：電流密度 1A/cm²
 積層数 3 圧力 0.3MPa
 電解温度 120℃

図 4.4.2-1 連続電解特性試験結果

5. 低コスト化技術の研究（セパレータの低コスト化）

フォトエッチングで溝や穴を取付けた 5 枚の薄板を重ね合わせて真空加熱炉で拡散接合して電極面積が 1,000cm²セル用複極板(図 4.2.2-2)を製作する場合のコストを検討した。重ねる 5 枚の板は順に陽極側パッキン枠板、陽極側給排出溝板、仕切り板、陰極側給排出溝板、陰極側パッキン枠板である。外形寸法は 290 mm×600 mm×1 mmとした。この方法だと機械加工で製作する場合の約 50%で製作できる見積もりが得られた。費用の内訳は、次の通りであった。

フォトエッチング板製作	89.2%
圧着治具	6.0%
圧着組立	2.4%
エッチング原版	1.2%
組立治具	1.2%

6. 耐久性試験

6.1 目的

耐久性試験では、給電体の表面が次第に膜電極接合体に食い込んで損傷を与えることによる、電流効率の低下が問題となっていた。このために、膜電極接合体に損傷を与えない給電体が検討されてきた。本試験では、検討された中で、表面粗さが優れた陽極給電体を電極面積が 50cm²に組み込んで電解試験を行い、電流効率に対する影響を調べた。

6.2 方法

表 6.2-1 に耐久性試験に用いたセルの仕様を示す。陽極側給電体は No1 セルは白金メッキチタン粉末焼結板、No2 セルはシリカ粉末充填白金メッキ帯状極細チタン繊維焼結板とした。陰極側給電体は No1 セルは金メッキステンレス繊維焼結板、No2 セルはステンレス繊維焼結板とした。膜電極接合体は厚さ 52μm の電解質膜に陽極として二酸化イリジウム、陰極として白金黒をホットプレスを用いて接合したものとした。これらの 2 個のセルは締め付け圧力 1 MPa として組み立てられ試験装置に設置され、80℃、1A/cm²の条件下で連続電解実験が実施された。

表 6.2-1 耐久性試験用セルの仕様

		No.1 セル	No.2 セル
膜電極接合体	電極面積 (cm ²)	50	50
	陽極触媒種	IrO ₂	IrO ₂
	陽極担持量 (mg/cm ²)	4	4
	陰極触媒種	Pt	Pt
	陰極担持量 (mg/cm ²)	3	3
	電解質膜厚さ (μm)	52	52

陽極側 給電体	種類	白金メッキチタン粉末焼結板 粉末粒径 74~105 μm	白金メッキ帯状極細チタン繊維焼結 板/シリカ粉末充填 粉末種類：シリカ（品番 AZ-200） 充填方法：水分散、200℃加熱
	厚さ (mm)	0.5	1.0
	表面粗さ Rmax (μm)	8	52
陰極側 給電体	種類	金メッキステンレス繊維焼結板	ステンレス繊維焼結板
	厚さ (mm)	1.0	1.0
セパレータ		白金メッキチタン板	白金メッキチタン板

6.3 試験結果

6.3.1 No.1 セル（陽極側給電体：白金メッキチタン粉末焼結板）の試験結果

図 6.3.2-1 に No1 セルについて 80℃、電流密度 1A/cm²、大気圧下で行った電解特性試験結果を示すが、経時変化の状況は下記の通りであった。

(1)電流効率

1,175 時間で 99%以上を維持していた。過去のチタン粉末焼結板（105~149 μm ）を用いた連続電解実験結果（平成 10 年度 成果報告書）では、1,012 時間で 98.3%まで低下したが、今回は粉末粒径 74~105 μm と細かい上、表面が平滑となるよう研磨してあるため、膜電極接合体への給電体の食い込みが少なく、損傷が抑えられたためと考えられる。

(2)セル電圧

試験開始時は 1.535V であったが徐々に上昇し 250 時間で 1.566V になった。セルから膜電極接合体と給電体を取外して酸洗浄し、セルを再組立して試験を再開した。セル電圧は 1.538V に下がったが再び上昇し 1,175 時間で 1.600V であった。

(3)エネルギー効率

開始時は 96.4%であったが、セル電圧の上昇が続いたので 210 時間では 94.6%になった。250 時間の膜電極接合体と給電体の酸洗浄後、電圧が低下し 96.2%になった。その後は次第に電圧が上昇したので 1175 時間で 91.6%になった。

6.3.2 No.2 セル（陽極側給電体：白金めっきチタン繊維焼結板粉末充填）の試験結果

図 6.3.2-2 に No 2 セルについて 80℃、電流密度 1A/cm²、大気圧下で行った電解特性試験結果を示すが、経時変化の状況は下記の通りであった。

(1)電流効率

試験開始時 100%であったが、徐々に低下し、950 時間で 99.1%になった。

(2)セル電圧

試験開始時は 1.522V であったが、約 70 時間で 1.545V に達した。その後の電圧上昇は僅かで、停電前の 290 時間では 1.550V であった。停電後、徐々に電圧が上昇し、950 時間で 1.590V になった。

(3)エネルギー効率

試験開始時は 97.2%であったが、徐々に低下し 950 時間で 91.8%になった。

6.4 まとめ

表面が平滑なチタン粉末焼結板あるいはシリカ粉末充填帯状極細チタン繊維焼結板を陽極側給電体としたことにより、電流効率の低下速度が小さくできた。一方、電圧は、各セルについて差はあったが、徐々に上昇する傾向が認められた。また停電により一時運転が停止した後は電圧の上昇速度が増加した。これらの原因の解明には、実際に上昇があったセルに付着した物質の発生源の特定とその影響の把握及びその他の推定される電圧上昇要因の影響確認実験を実施する必要がある。

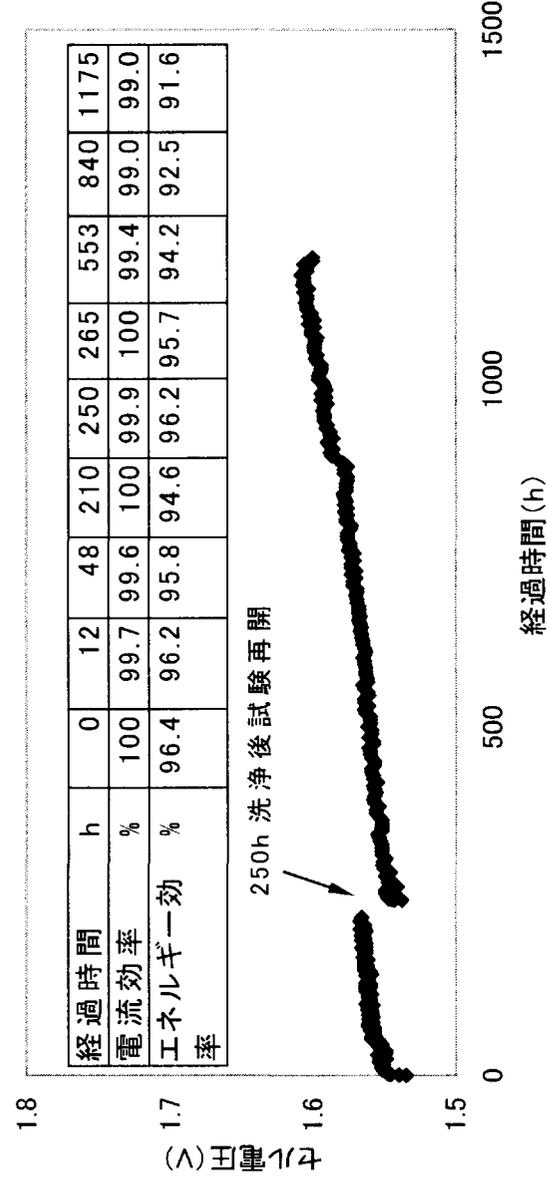


図1 No.1セルの連続電解特性試験結果

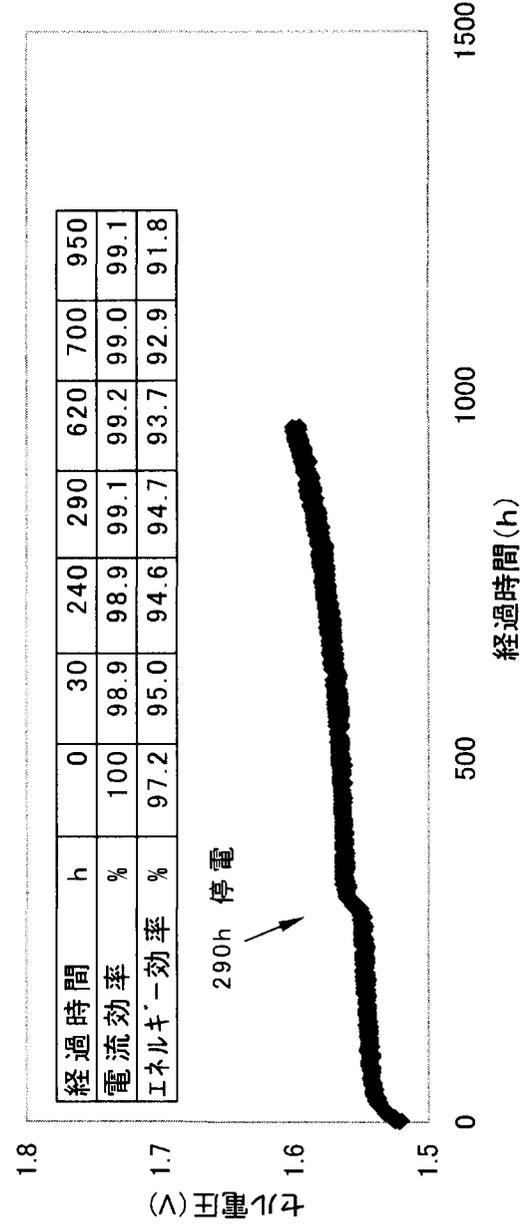


図2 No.2セルの連続電解特性試験結果

7. 今後の課題

大型セルの製作技術の研究開発、大型積層技術の研究開発、高温高圧運転技術の研究開発、低コスト化技術及び耐久性試験により実用化に必要な基礎技術を検討することができた。今後は次の課題について研究開発を実施する必要がある。

- (1) 大型セルの製作技術の開発
 - ① 大型膜電極接合体の特性向上の研究
 - ② 大型給電体の特性向上の研究
- (2) 大型積層技術の開発
 - ① 長期高効率電解実験
 - ② 高圧シール技術の開発
- (3) 高温高圧運転技術の開発
 - ① 電解運転条件の最適化技術の開発
 - ② 電解質膜の破損の防止技術の開発
 - ③ 電解質膜の耐久性実験
- (4) コスト低減技術の開発
 - セル部品の合理的製作技術の開発
- (5) 小型セルによる研究開発
 - ① 電圧上昇原因の特定と対策
 - ② 陽極側給電体の平滑化技術開発
 - ③ 陰極側給電体の開発
 - ④ 膜電極接合体製作プロセスの検討
 - ⑤ セル部品の低コスト化材質検討
 - ⑥ セル部品の耐久性試験

Ⅲ.再委託研究開発
三井造船株式会社

(水素製造プラントの経済性)

1. 緒言

第1期で計画した大型水素製造プラント(水素生産量:32,000Nm³/h)の概念設計及びコスト検討、平成11年度に実施した中型水素製造プラント(水素生産量:3,000Nm³/h)の概念設計、コスト検討を参照し、今年度は水素生産量:10,000Nm³/hプラントの概念設計及びコスト検討を実施した。さらに、固体高分子電解質水電解法による水素製造プラント全体のエネルギー効率を推算すると共にアルカリ水電解法との比較検討も実施した。これらより、中型～大型に至る固体高分子電解質水電解法による水素製造プラントの特徴を把握し、実用化に必要な開発要素等の提言としてまとめた。

2. 10,000Nm³/h 水素製造プラントの概念設計

2. 1 水素製造プラント概念設計の前提条件

水素製造プラントの概念設計を実施するためには基本的な前提条件を設定する必要がある。表 2.1-1 に水素製造能力、電解槽の構成、主要機器の構成、運転条件、電解槽性能等試算に必要な基本条件を示した。現在 2,500cm² の電極が開発されているが、概念設計では実用規模を前提とするため 10,000cm² を採用した。

表 2.1-1 概念設計の基本条件

条 件	仕 様	備 考
水素発生量	10,000 Nm ³ /h	
電極面積	10,000 cm ² /セル	
電流密度	2.5 A/cm ²	
運転温度	120 ℃	
運転圧力	0.44MPa(ゲージ圧)	注 1)
セル電圧	1.705 V	注 2)
セル総数	976 セル	
スタック構成	122/スタック	
スタック数	8	
整流器構成	2 基 /変圧器 1	
整流器	1 基 /4 スタック	

注1) 120℃の運転温度で電解槽の熱収支がバランスする圧力を若干上回る圧力を設定。

注2) 小型セルによる運転データを多重回帰解析法により求めた電圧。

(平成 11 年度成果報告書 p112 参照)

2. 2 プラント構成と物質収支

図 2.2-1 に水素製造量 10,000 Nm³/h プラントのフローを示す。2 基のスタックを 1 ユニットとし酸素ガス側、水素ガス側気液分離器を配置し、全体としては 4 ユニットで構成する。受水槽、純水製造ユニット、純水貯槽、クーリングタワー等は共通設備とする。このフロー図を基に、各構成要素における物質の流れを示したものが図 2.2-2 である。ライン中の各番号は表 2.2-2 に示した物質収支及び熱収支の計算結果(例)の各番号に対応する。試算に当たっては表 2.2-1 に示した設計条件を用いた。

これらの設計条件は電解条件の内、水素発生量、セル(エレメント)数等を除いて 32,000Nm³/h プラントの概念設計と同一条件を設定した。このように基本条件を決定することにより物質収支、熱収支が計算できる。一例として、表 2.2-1 に示す条件での計算結果を表 2.2-2 に示す。

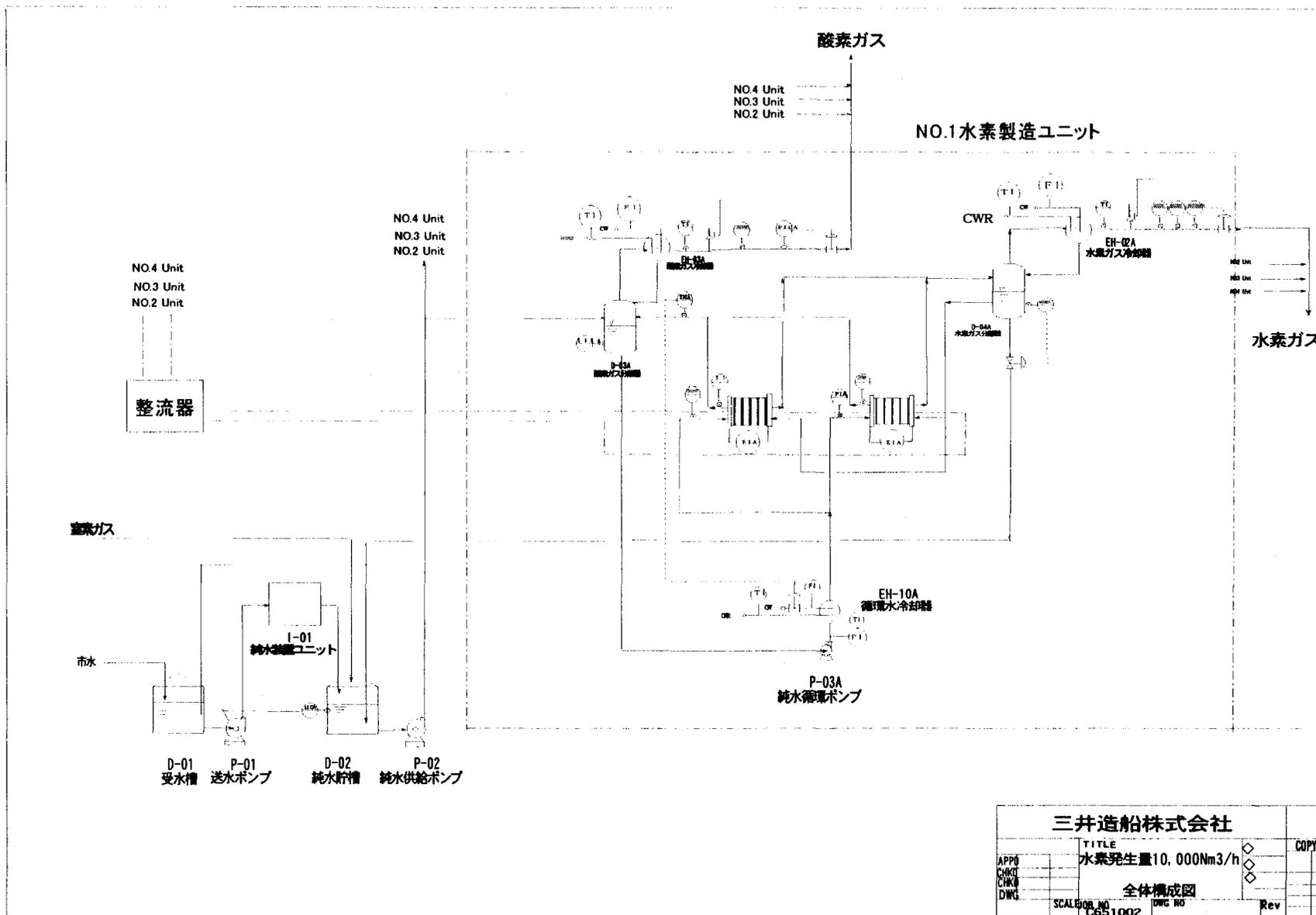


図 2.2-1 10,000 Nm³/h 水素製造プラントフロー

表 2.2-1 10,000Nm³/h プラントの設計条件

	項 目	設定値	単 位
1	ユーティリティー条件		
a	冷却水		
	供給温度	32.0	°C
	返送温度	38.0	°C
	供給圧力	0.49	MPa(ゲージ圧)
	返送圧力	0.44	MPa(ゲージ圧)
b	純水		
	温度	20.0	°C
	圧力	0.49	MPa(ゲージ圧)
2	電解条件		
a	水素ガス生産量	10,000	Nm ³ /h
b	合計エレメント数	976	エレメント
c	槽数	8	槽
	エレメント数/槽	122	エレメント
d	有効電解面積/エレメント	10,000	cm ²
e	電流効率	98	%
f	設計電流密度	2.50	A/cm ²
	計算電流値	25.02	KA
	計算電流密度	2.50	A/cm ²
G	電解温度	120.0	°C
H	ガス圧力		
	H ₂	0.44	MPa(ゲージ圧)
	O ₂	0.44	MPa(ゲージ圧)
I	水の蒸気圧	1,483.83	MmHg at 120° C
J	使用イオン交換膜		
	膜種		—
	標準電圧	1.704	At 2.45A/cm ²
	水の透過率	3.0	mol-H ₂ O/mol-H
K	陽極純水循環倍率	10.0	
L	ガス冷却		
	水素ガス	40	°C
	酸素ガス	40	°C

表 2.2-2 物質収支の計算結果 (例)

番号	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		
	流体名	モル重量	純水		純水		純水		分解水		膜透過水		酸素ガス		酸素ガス		酸素ガス		酸素ガス ドレン		水素ガス		
			kg/h	Wt%	kg/h	Wt%	kg/h	Wt%	Kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	Kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h
H ₂ O(L)	18.015	8,208.4		56,352.8		82,083.8		82,083.8		8,042.5		48,255.0		23,482.0						2,249.0		43,646.5	
液合計		8,208.4		56,352.8		82,083.8		82,083.8		8,042.5		48,255.0		23,482.0		0.0		0.0		2,249.0		43,646.5	
H ₂	2.016													7,142.6	75.6	7,142.6	75.6	7,142.6	99.2			899.9	16.3
O ₂	31.999																						
CO ₂	44.010																						
N ₂	28.013																						
Ar	39.948																						
H ₂ O(G)	18.015												2,304.3	24.4	2,304.3	24.4	55.3	0.8			4,608.5	83.7	
ガス合計	Kg/h	0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	9,446.9	100.0	9,446.9	100.0	7,197.9	100.0	0.0		5,508.4	100.0	
		8,208.4		56,352.8		82,083.8		82,083.8		8,042.5		48,255.0		32,928.9		9,446.9		7,197.9		2,249.0		49,154.9	
流量	M ³ /h	8.2		58.8		85.9		85.8								2,112.5		1,084.3		2.3		4,225.0	
	Nm ³ /h															7,865.1		5,068.7				15,730.2	
密度	Kg/m ³	998.3		958.8		955.5		956.5												992.3			
温度	°c	20.0		99.1		103.5		102.2												40.0		120.0	
圧力	MPa												120.0		120.0		40.0		40.0		40.0		120.0
比熱	Kcal/kg°c												0.44		0.44		0.44		0.44		0.44		0.44
熱容量	Kcal/h	164,520.2		5,590,242.6		8,502,473.7		8,395,710.0					4,504,188.3		1,681,840.9		33,987.4		89,883.7		8,595,438.9		
蒸気圧	MPa												0.196		0.196		0.0098		0.0098		0.196		0.196
熱交換	Kcal/h																						

番号	12		13		14		15		101		102		103		104		105		106			
	流体名	モル重量	水素ガス		水素ガス		水素ガス ドレン		陰極 回収水		冷却水 酸素ガス		冷却水 酸素ガス		冷却水 水素ガス		冷却水 水素ガス		冷却水 循環水		冷却水 循環水	
			kg/h	Wt%	kg/h	Wt%	kg/h	Wt%	Kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	Kg/h	wt%	kg/h	wt%
H ₂ O(L)	18.0152					4,498.0		48,144.4		260,774.6		260,774.6		519,174.2		519,174.2		17,870.2		17,870.2		
液合計		0.0		0.0		4,498.0		48,144.4		260,774.6		260,774.6		519,174.2		519,174.2		17,870.2		17,870.2		
H ₂	2.0158	899.9	16.3	899.9	89.1																	
O ₂	31.9988																					
CO ₂	44.0098																					
N ₂	28.0134																					
Ar	39.948																					
H ₂ O(G)	18.0152	4,608.5	83.7	110.6	10.9																	
ガス合計	Kg/h	5,508.4	100.0	1,010.5	100.0	0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
総計	Kg/h	5,508.4		1,010.5		4,498.0		48,144.4		260,774.6		260,774.6		519,174.2		519,174.2		17,870.2		17,870.2		
流量	M ³ /h	4,225.0		2,168.6		4.5		50.8		262.1		262.6		521.7		522.8		18.0		18.0		
	Nm ³ /h	15,730.2		10,137.5																		
密度	Kg/m ³					992.3		948.4		995.1		993.0		995.1		993.0		995.1		993.0		993.0
温度	°c	120.0		40.0		40.0		112.5		32.0		38.0		32.0		38.0		32.0		32.0		38.0
圧力	MPa	0.44		0.44																		
比熱	Kcal/kg°c																					
熱容量	Kcal/h	3,349,483.9		67,965.9		179,767.4		5,425,722.5		8,344,862.9		9,902,832.7		16,613,725.4		19,715,476.0		571,852.4		678,616.2		
蒸気圧	MPa	0.196		0.0098																		
熱交換	Kcal/h									1,557,969.8				3,101,750.5				106,763.7				

2. 3 10,000Nm³/h 水素製造プラントの全体配置

10,000Nm³/h 水素製造プラントの全体配置は平成 9 年度に実施した 32,000Nm³/h プラント概念設計時に検討した配置図を参考に決定した。図 2.3-1 にその配置を示す。

1 スタックは 122 セルを積層し、そのサイズは 32,000Nm³/h プラントの場合とほぼ同じ大きさで 2,000H x 2,000W x 3,200L とする。

電力供給は変圧器 1 基に対し、整流器 2 基としそれぞれ 4 基のスタックを接続する。

プラント全体の設置面積は 750m²、建屋は約 320m² とする。これらの数値は後述のプラント建設費、水素製造コスト計算に用いる。

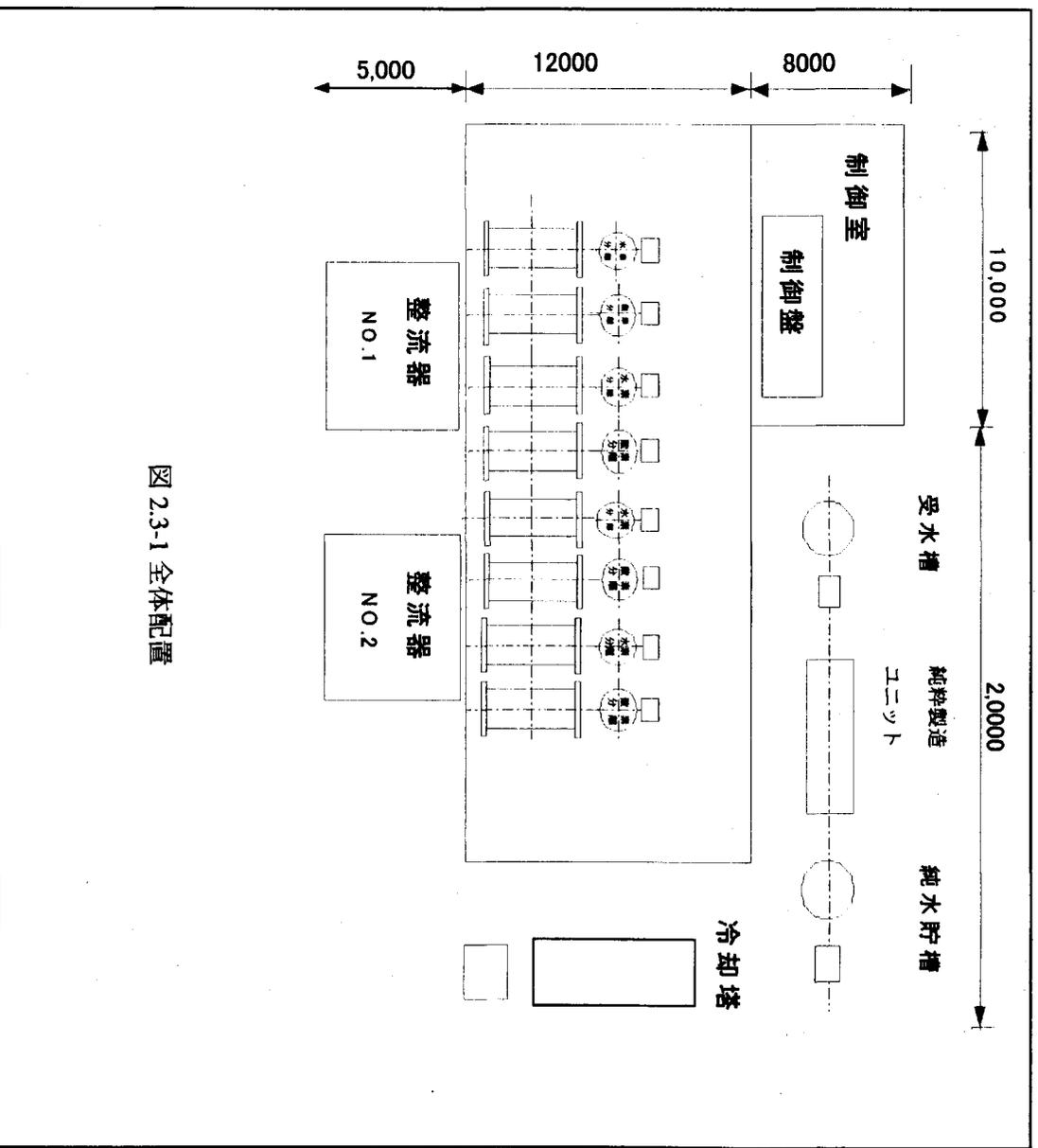


図 2.3-1 全体配置

2. 5 水素製造価格の推算
 水素製造価格を算出するためには、基準プラント建設費算出に用いた因子に加えて、以下の因子を設定した。
 ・電解質膜・触媒単価：電解槽コスト全体に占める電解質膜・触媒コストを30%として消耗品扱いとする。
 ・電解質膜寿命指数：膜の寿命については現在も確定していない。従って電流密度によって影響されると仮定して以下の設定をした。

これまで実施した概念設計で得られたプラント建設費との比較を図2.4-1に示す。但し300Nm³/hプラントは建屋、土建が含まれていないので参考値である。

合計	21.8 億円
・電解槽	8.2 億円
・受電・整流器	3.5 億円
・土地、建物、土建等共通部分	1.9 億円
・プラント部分	5.3 億円
・その他	2.9 億円

電解槽の主要項目の内訳は以下の通りである。
 積算した。受電設備・整流器についてはkW当たりの単価を32000Nm³/hプラント設計時と同じ設定にして積算した。以上の条件の基に積算の結果、10,000Nm³/hの基準プラント(電流密度2.5A/cm²,操作温度120℃、セル価格120万円/セル)の建設費は21.8億円と見積もられる。建設費の主要項目の内訳は以下の通りである。

項目	内容	32,000Nm ³ /hと比較
1	主要機器	電解槽、受電・整流器、凝縮器、冷却器等
2	計装機器類	温度計、圧力計、流量計、液面計等各種センサー類
3	設計費	プロセス設計、機器設計、電気計装設計
4	材料費	配管材料、電気計装材料、架台等
5	現地工事費	基礎工事、掘付工事、配管工事、電気計装工事、保温、塗装
6	建屋	設備面積を削減
7	土木	同上
8	検査費	0.7乗則を採用
9	試運転調整費	0.7乗則を採用
10	一般管理費	1~9の合計の5%
11	営業利益	1~10の合計の10%

表2.4-1 水素製造プラント積算項目

2. 4 10,000Nm³/h水素製造プラントの建設費及び水素製造単価
 水素製造プラントの建設費算出は平成9年度に実施した32,000Nm³/hプラント概念設計を基に、表2.4-1に示す各項目にブレークダウンすると共に、規模乗数を仮定して積算した。

表 2.5-1 から水素製造単価に占める電解電力費は 73%となり、電気料金によって水素価格が大きく変動することがわかる。

試算結果の一例として、操作温度、セル単価、電気料金をそれぞれパラメータとして電流密度で展開した図を図 2.5-1,図 2.5-2,図 2.5-3 に示す。操作温度、セル単価についてはいずれも電流密度 2.5A 前後に極小が見られるが、電気料金については料金低下に従って極小部分が高電流密度側にシフトする傾向にある。平成 11 年度に実施した 3,000Nm³/h プラントの概念設計では水素単価に及ぼす各因子の影響をみるために感度分析を行っているが(平成 11 年度成果報告書 p125)、10,000Nm³/h プラントにおいてもほぼ同じ傾向で、電解電圧の変動は電力料金に影響を及ぼし、結果的に水素単価に大きな影響を与える。

3. 水素製造プラント全体のエネルギー効率

固体高分子電解質水電解技術の開発では、要素技術として電極触媒の開発、膜電極、セル構造など電解効率の効率向上を目指して開発が行われている。従ってこの効率向上が水素製造プラント全体のエネルギー収支(効率)とどのような関連を持っているのかを知ることが大変重要である。そこで、Feasibility Study の一環として、今後の開発の参考のためにプラント全体のエネルギー収支の試算を行った。

3. 1 水電解の一般特性

水電解による電解槽廻りのエネルギー収支は基本的には図 3.1-1 に示す投入エネルギーと持出(回収)エネルギーを推算することになる。

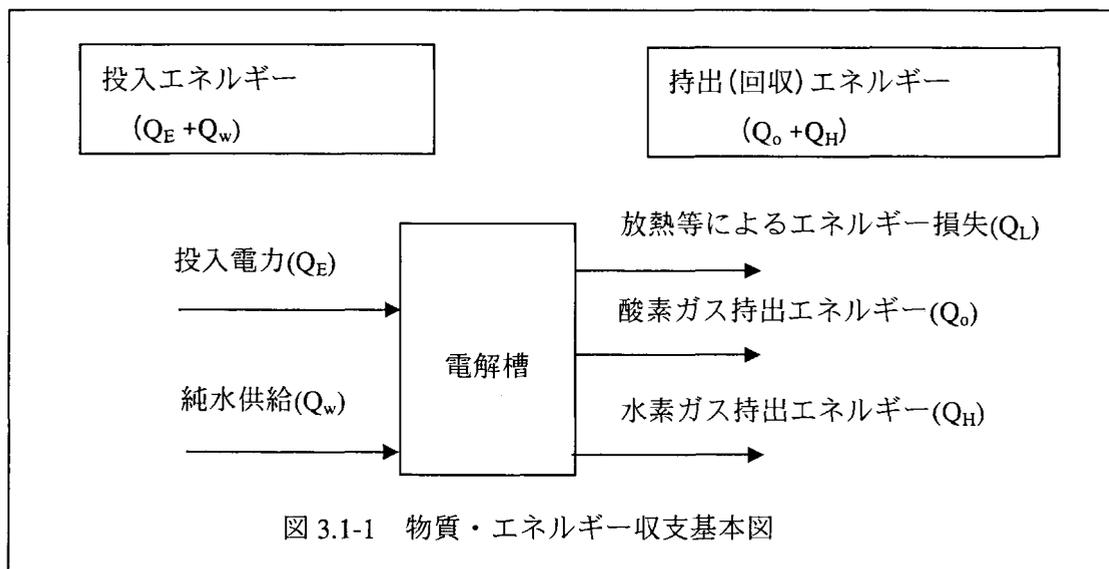


図 3.1-1 物質・エネルギー収支基本図

図 3.1-1 からエネルギー効率は次式で表される。

エネルギー効率(η)=

$$\frac{\text{回収エネルギー (酸素ガス}(Q_o)\text{)及び水素ガス持出エネルギー}(Q_H))}{(\text{投入電力}(Q_E)\text{)+純水供給}(Q_w))} \times 100 \quad \dots\dots(1)$$

3. 3 水素製造プラントのエネルギー効率

図 3.2-1 の結果を前述の (1) 式に代入すると (2) 式が得られる。

$$\text{エネルギー効率}(\eta) = \frac{(Q_2+Q_4+Q_5+Q_6+Q_7+\text{水素保有エネルギー})}{(Q_1+Q_3+Q_E)} \quad \dots\dots(2)$$

ここで、

- | | |
|-------------------------|------------------------|
| Q_1 : 純水の持ち込みエネルギー | Q_5 : 酸素凝縮器での冷却エネルギー |
| Q_2 : 循環水の冷却(加熱エネルギー) | Q_6 : 酸素ガス持ち出しエネルギー |
| Q_3 : 電解槽内での発生エネルギー | Q_7 : 水素凝縮器での冷却エネルギー |
| Q_4 : 水素ガスの持ち出しエネルギー | Q_E : 投入電解電気量 |

上式において、投入エネルギー(分母)に対して回収エネルギー(分子)が全て回収出来、有効利用出来るとすれば、エネルギー効率(η)は100%となる。しかし実際の水素製造プラント全体に拡張して(2)式を考察すると、プラントを運転するためには、純水を供給するためのポンプ、冷却水供給ポンプ、循環水ポンプ等のポンプ動力(Q_p で表示)、プラントの制御に必要なコントロールバルブ、各種計装機器等の所要動力(Q_c で表示)、交流を直流に変換するための変換ロス(Q_D で表示)等が投入エネルギーとして必要である。一方回収エネルギーでは Q_2 、 Q_4 、 Q_5 、 Q_6 、 Q_7 のエネルギーは低レベルであるため回収が困難である。従って(2)式は以下の(3)式で近似できる。

$$\text{プラントのエネルギー効率}(\eta) = \frac{\text{水素保有エネルギー}}{(Q_1+Q_3+Q_E+Q_p+Q_c+Q_D)} \quad \dots\dots(3)$$

Q_D 、 Q_p 、 Q_c を算出できればプラント全体のエネルギー効率を算出することができる。

表 3.3-1 に物質収支から算出した水流量から各種ポンプの所要動力を計算したものを示す。なお、 Q_D については整流器の変換効率を95%と仮定して変換エネルギー損失分を求めた。

表 3.3-2 にプラント全体のエネルギー効率を算出した総括表を示す。なお、電解槽のエネルギー効率を変化させた場合も同じ手法で求めて、表 3.3-2 に示したが、 Q_c 及び放熱分については今回の試算では無視した。

表 3.3-1 ポンプ所要動力の計算

ポンプ名称	流量 (kg/h)	揚程 (m)	所要動力 (W)	ポンプ効率 (%)	軸馬力 (W)
送水ポンプ	247.9	10	6.7	60	11.2
純水供給ポンプ	1701.9	50	231.6	60	386.1
純水循環ポンプ	2478.9	50	337.4	60	562.3
水素側冷却水ポンプ	15677.6	10	426.8	60	711.3
酸素側冷却水ポンプ	7874.0	10	214.3	60	357.2
循環液冷却水ポンプ	115.1	10	3.1	60	5.2
総計			1220.1		2033.4

所要動力(w) = $\rho_L \cdot q \cdot g \cdot h$ ここで流体密度 ρ_L : kg m^{-3}

流量 q : $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ 、重力の加速度 g : m s^{-2} 、揚程 h : m

表 3.3-2 は操作温度 120℃のケースの試算を示したものであるが、出熱において電解槽エネルギー効率 90%以上では Q_2 (循環水)がーとなっている。この原因は電解槽内の温度を 120℃に維持できないことを示しており、プラントの運転では外部より循環水を加熱すべき熱量である。従って投入熱量に Q_2 を加えてエネルギー効率を算出したものをプラントエネルギー効率覧に()で示した。

表 3.3-2 水素製造プラントエネルギー収支

(操作温度 120℃、電流密度 2.5A/cm²)

(単位 kWh)

項 目		電解槽エネルギー効率(120℃)					
		100%	95%	90%	87%	85%	80%
入熱	Q_1	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	Q_3 注1)	0.0	57.5	121.0	166.0	192.5	272.9
	Q_E	1069.6	1148.9	1212.3	1257.3	1283.9	1364.2
	Q_D	53.5	57.5	60.6	62.9	64.2	68.2
	Q_P	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2	2.8
小計		1130.8	1213.7	1280.7	1328.0	1356.0	1441.0
出熱	Q_2	-161.5	-103.9	-40.5	4.49	31.0	111.4
	Q_4	2.4	2.4	2.4	2.40	2.4	2.4
	Q_5	108.9	108.9	108.9	108.9	108.9	108.9
	Q_6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	Q_7	54.7	54.7	54.7	54.7	54.7	54.7
	水素ガス	1069.6	1069.6	1069.6	1069.6	1069.6	1069.6

注1) Q_3 は Q_E に含まれるので小計より除く

プラントエネルギー効率	94.6 (82.8) 注2)	88.1 (81.2)	83.5 (81.0)	80.5	78.9	74.2
-------------	--------------------	----------------	----------------	------	------	------

注 2)() は Q_2 のーを入熱に含めて計算

アルカリ水電解法(後述)では 80℃前後と比較的低い操作温度を採用するため、それらと比較のため操作温度 80℃についてもプラントのエネルギー効率を 120℃と同一方法で試算した。その結果を 120℃と共に示したものが図 3.3-1 である。

この図から、操作温度 120℃では電解槽エネルギー効率 87%以上ではプラントのエネルギー効率の増加が頭打ちになっている。この理由は電解槽でのエネルギー収支バランスが冷却領域から加熱領域への移行点にあるためである。一方操作温度 80℃ではこの移行点が電解槽エネルギー効率 95%以上の点にあるため電解槽の効率向上とともにプラントエネルギー効率も増加することを示している。但しこれは試算上でのことで、現実には操作温度 80℃、電流密度 2.5A/cm²においてはセルの端子電圧は 1.8V(膜厚 120μm)であるから電解槽エネルギー効率は 82%前後と推定される。従ってその場合のプラントのエネルギー効率は 76%程度と考えられる。表 3.3-3 にその比較を示す。

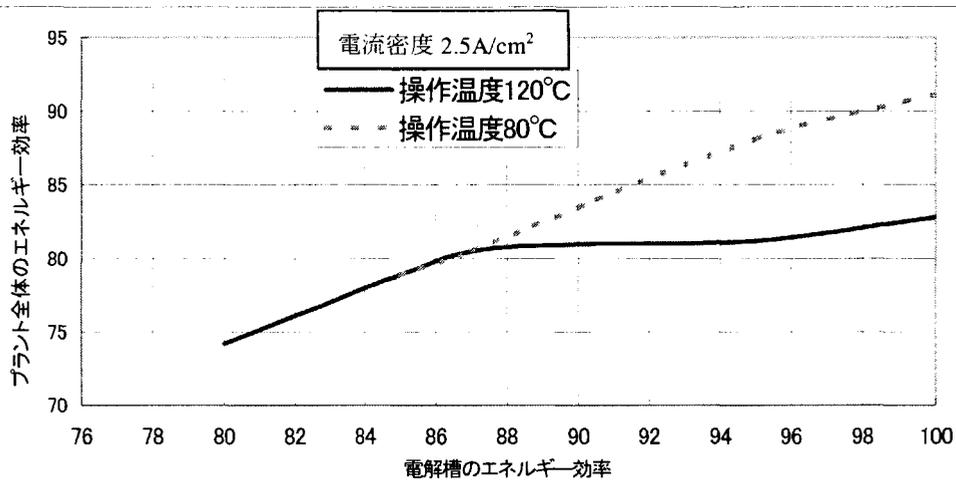


図3.3-1 水素製造プラントのエネルギー効率

表 3.3-3 プラントエネルギー効率の比較

運転温度	°C	80	120
電流密度	A/cm ²	2.46	2.46
電圧	V	1.791	1.705
電解槽エネルギー効率	%	82.7	86.9
プラントエネルギー効率	%	76.8	80.7

4. 水素製造法の比較検討(アルカリ水電解法)

水素ガスの製造法は化石燃料(石油、石炭、天然ガス等)の水性ガス化法又はアルカリ水電解法が工業的規模で実用化されている。

現在、WE-NET では固体高分子電解質水電解法の開発を進めているが、将来この方式が実用規模で採用されるには、上記方式と比較して技術的にも経済的にも優位でなければならない。そこで異なる方式を比較するには、運転性能、設置面積、装置寿命など各種の要

素を比較することも重要であるが、ここではプラントの概念設計の一環として、プラント全体のエネルギー効率を算出してその優劣を検討した。

4. 1 アルカリ水電解法の実施例

1986年にC社によってIndonesia Plaju Aromatics Centreに建設された水素製造量100Nm³/hプラントを参考例として示す。本装置は15年前のプラントであるがアルカリ水電解法の本質は現在も変わっていない。

表4.1-1に操作条件及び電解セルの仕様を、またプラント全体フローを図4.1-1に示す。

表 4.1-1 アルカリ水電解法実施例

水素製造量 :	106 Nm ³ /h (9.5kg/h)
電解槽仕様	
Type.	: Mono pole tank type
No.of electrolysis cell	18
Size. Height(mm)	1307
Width(mm)	606
Length(mm)	1118
Weight(operation)(kg)	1616
No. of anode per electrolyzer	7
No. of cathode per electrolyzer	8
Effective area per electrolyzer (m ²)	10.4
Operating temperature (°C)	65
Operating pressure (KPaG)	4.4
Cell performance (per electrolyzer)	
Current Load (KA)	14.3
Current Density (KA/m ²)	1.4
Cell Voltage (V)	2.1
Hydrogen Output (kg/h)	0.53
Oxygen Output (kg/h)	4.26

図 4.1-1 に示すアルカリ水電解法の主要機器は整流器、純水供給系、電解槽、圧力調整槽、ミスト分離器、水素ガスホルダー等より構成されている。電解槽は 18 槽が電氣的に直列接続されている。電解槽には 25%KOH の電解液が挿入され、水素ガス、酸素ガスに同伴して損失する量のみ補給する。また、各々の電解槽は Water Jacket が装備されており、冷却水で冷却される。14.3KA が 18 槽に供給され、電解が行われ、発生した酸素ガス及び水素ガスは圧力調整槽により圧力調整が行われる。なお、純水は自動的に自重で供給される。

図 4.1-2 に電解槽の鳥瞰図を、図 4.1-3 にプラント全体の配置図を示す。

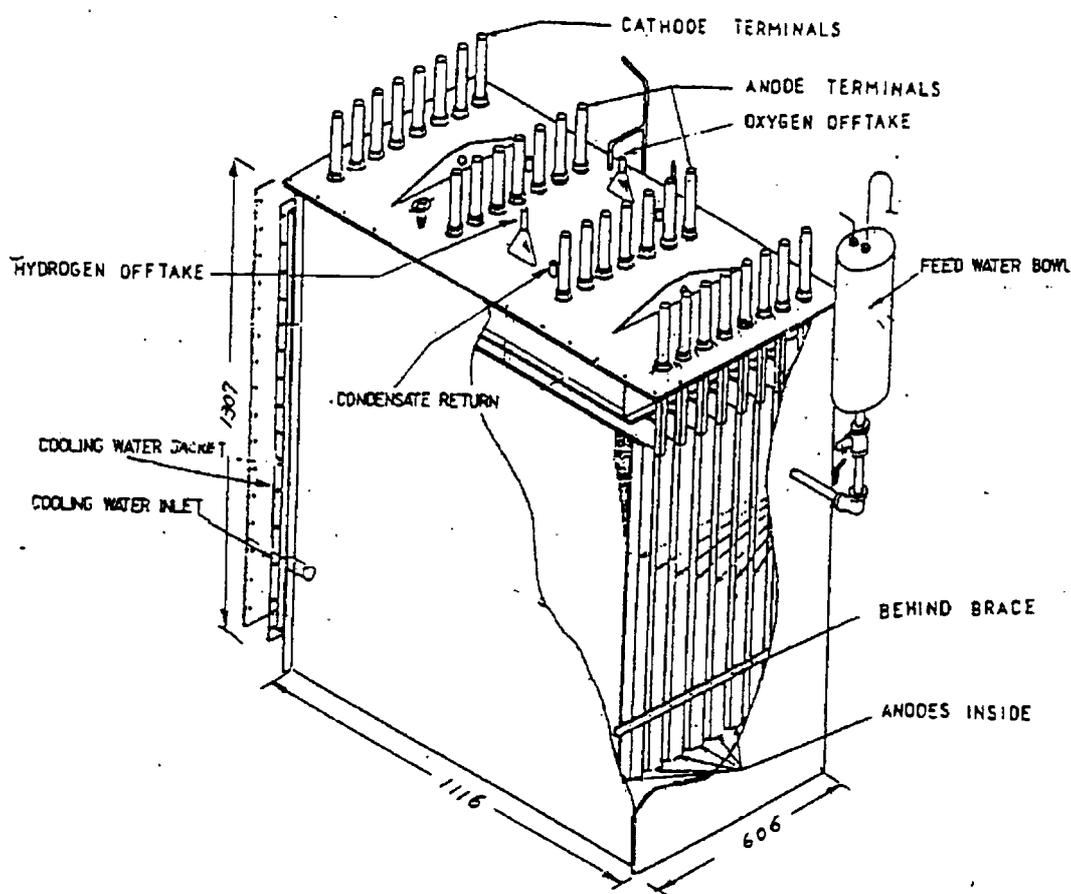
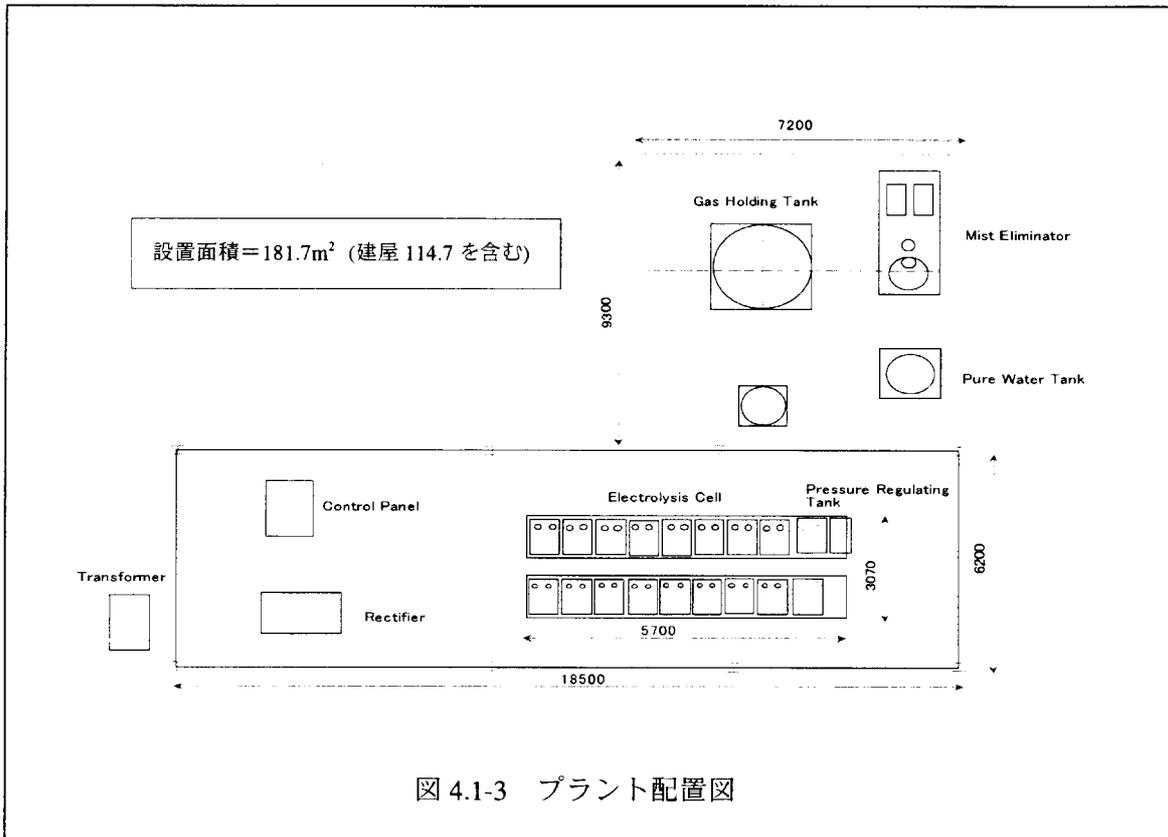


図 4.1-2 アルカリ水電解槽鳥瞰図



4. 2 アルカリ水電解プラントのエネルギー効率

計算方法は固体高分子電解質水電解法と同様次式によって計算した。

$$\text{プラントエネルギー効率(\%)} = \frac{\text{水素保有エネルギー}}{\text{水素製造電力量(投入電力量+整流器損失+ポンプ動力)}} \times 100$$

なお、計装動力、プラント各部からの放熱量は含めない。

上式において、図 4.1-1 の水素製造フローを参照して各項目の値を計算すると以下の結果が得られた。

$$\text{水素発生量} = 1.48(\text{V}) \times 18(\text{cell}) \times 14.3(\text{kAh}) = 380.95 (\text{kWh}) \quad (1)$$

$$\text{投入電力量} = 2.1(\text{V}) \times 18(\text{cell}) \times 14.3(\text{kAh}) = 540.54(\text{kWh}) \quad (2)$$

$$\text{整流器損失分} = \text{冷却水}(38^\circ\text{C}-32^\circ\text{C}) \times 7200\text{kg/h} = 43200(\text{kcal/h}) = 50.2(\text{kWh}) \quad (3)$$

$$\text{ポンプ動力} = 1.4(\text{kWh}) + 2.0(\text{kWh}) = 3.4(\text{kWh}) \quad (4)$$

従って、アルカリ水電解槽プラントのエネルギー効率は次式で計算される。

$$\text{プラントエネルギー効率(\%)} = \frac{(1)}{(2)+(3)+(4)} \times 100 = 64\%$$

このプラントのエネルギー効率 64%は WE-NET 方式である固体高分子電解質水電解法に比べてかなり低い効率である。この原因は操作温度 65℃、電流密度 0.14A/cm² の条件でセルの端子電圧が 2.1V と高いことに起因する。

しかし、最近のアルカリ水電解プラントも改良、改善が進み、N 社の例では Bipolar type のセル構造で操作温度 80℃、電流密度 0.31A/cm² で端子電圧 1.8V/cell を得ており、プラントエネルギー効率を推定すると約 75%となる。この値は必ずしも高い効率とは言えないが、アルカリ水電解の最大の利点は長寿命で 10 年以上が保証され、オーバーホールを行うことによって 30 年の稼働が可能と言われている。従って、経済性の観点からアルカリ電解法は優れた方式と言える。

5. まとめ

平成 9 年度から 4 年間、固体高分子電解質水電解法の水素製造量 300Nm³/h～32,000Nm³/h の各種の実用化規模における概念設計を実施すると共にアルカリ水電解法についても実用例を含めて調査した。得られた主な結果は以下の通りであり、これらは今後の実用化開発への提言としたい。

- (1) セル電圧、電流密度、運転温度、運転圧力等の操作条件においては電解槽内の熱収支がバランスする条件から若干冷却が必要な運転条件を選定することが好ましい。
- (2) プラント規模によらず、電力料金と電解電圧が水素製造コストに大きく影響を及ぼす。従って、電解槽のセル電圧を向上 (セル電圧の低下) させることはプラント全体のエネルギー効率改善に大きく寄与する。
- (3) セルの価格、操作温度によらず、水素製造単価を最適化する電流密度が 2A/cm²～2.5A/cm² の間に存在する。
- (4) 概念設計の精度向上にはセルの製造価格、膜寿命データが不可欠である。
- (5) プラント全体のエネルギー効率は整流器での損失が最も大きい。
- (6) 電流密度を同一とすれば操作温度の高い方がプラントのエネルギー効率は高い。
- (7) アルカリ水電解の特徴は長寿命である。また、バイポーラ方式では操作温度 80℃でセル電圧 1.8V(電解槽エネルギー効率 82%)を達成して実用化されており、セルの積層技術等は固体高分子電解質水電解法の実用化技術として参考になると思われる。

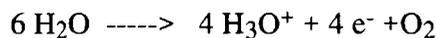
IV.再委託研究開発

財団法人 SRI インターナショナル

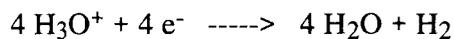
(耐高温高分子電解質膜の開発)

1. INTRODUCTION

Electrolysis is one of the best known and simplest methods for producing pure hydrogen, either on a small or large scale, from an abundantly available source - water. Water electrolysis plants operate with few moving parts, require little space, and are nonpolluting. Further, the products of the reaction, H₂ and O₂, are physically separated during their evolution at the electrodes. Proton-exchange membrane (PEM) water electrolysis technology is currently based on Nafion perfluorosulfonic acid membrane or other ion exchange membrane that performs the function of the electrolyte. Teflon-bonded finely divided metal electrodes are pressed onto the surface of the solid polymer electrolytes membrane to generate an intimate electrode-electrolyte contact. During electrolysis, the electrochemical reaction taking place at the anode of the solid polymer electrolytes cell is



while at the cathode the hydroxonium ions are discharged to produce H₂ gas as



The overall reaction is therefore represented by

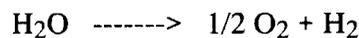


Figure 1 illustrates schematically an electrode-membrane electrolyte assembly. Charge carriers in the wet membrane are hydroxonium ions which migrate through the solid electrolyte by passing from one sulfonic acid group to the adjacent one. The sulfonic acid groups are chemically bound to the perfluorocarbon backbone and do not migrate through the membrane, thus the concentration of the hydrate ions remains constant within the solid polymer electrolytes membrane.

While operating proton exchange membrane (PEM) water electrolyzer, deionized pure water is circulated at a sufficient high flow rate (to remove the waste heat) over the anode where it is decomposed electrochemically, producing oxygen gas, hydroxonium ions, and electrons. The hydroxonium ions move through the solid polymer electrolytes membrane and then recombine with electrons, which pass via the external circuit, to form hydrogen gas at the cathode. H₂ and O₂ gases are generated at the stoichiometric ratio at any desired pressure. Depending upon the operating temperature and the differential pressure across the solid polymer electrolytes membrane, a small quantity of water, coupled with the hydroxonium ions, penetrates through the membrane and is finally discharged with the hydrogen gas evolved at the cathode.

Most commercial solid polymer electrolytes water electrolyzers operate at about 80°C. Temperature plays an extremely important role in improving the performance of a PEM water electrolyzer. Thus, at a normally operating current density of 1 A/cm², an improvement of ~ 150 mV in the cell voltage can be achieved by raising the operating temperature from 80°C to 149°C. Some technical hurdles need to be overcome to allow the operation of a PEM electrolyzer at high temperature. This includes the following:

- (a) The proton-exchange membrane needs to have demonstrated thermal and oxidative stability at the operating temperature.
- (b) Membrane with low gas permeability need to be used to prevent the diffusion of product gases across the proton exchange membrane, thus enhanced parasitic losses.
- (c) The solid polymer electrolytes mechanical properties need to be superior to prevent the membrane creep.
- (d) Chemically and mechanically stable materials for use as gaskets, sealant and cell frames need to be identified.

Nafion®, which has been so far largely used as polymer membrane in PEM water electrolyzers, is a copolymer of polytetrafluoroethylene and polysulfonylfluoride vinyl ether containing pendant sulfonic groups. To exhibit proton conductivity, Nafion® must be pre-swelled with water, usually by boiling it. In this state it has conductivity of 0.08 S cm⁻¹. The water uptaken into the fluorocarbon sulfonate is for the most part free and unbound and it is quickly lost once temperature exceeds 100°C. By pressurizing the system, one can increase the operating temperature. However, by the time temperature has been raised to 150°C, the thermal stability of the perfluorinated ionomer itself is brought into question. The normally light brown or clear membrane irreversibly becomes dark and brittle. Thus one cannot operate the electrolyzer above that temperature.

To meet high temperature requirements of PEM electrolytes electrolyzers, SRI is developing polymer electrolytes based on engineering polymers. Previous work was performed to study the hydrolytic stability at temperatures as high as 400°C for a number of high temperature polymers, including polyphenylene oxide, polyesters, polycarbonate, polyphenylene sulfide, polysulfone, polyethersulfone, polyketones of variable ether and carbonyl sequence, polyimides, polyetherimides, and polybenzimidazoles. These polymers were tested for their thermal stability under steam/H₂ and steam/O₂ at temperatures as high as 400°C. As a comparison, the thermal stability of Nafion® under similar conditions was studied. It was quickly found that Nafion® is not able to sustain elevated temperatures (i.e., 200°C) either under oxidizing or reducing conditions. On the contrary, several engineering polymers,

especially aromatic polymers, were found to have quite good stability at temperatures of 200° C or higher. Liquid crystal polymer, polyesters, polybenzimidazoles, and some polyimides were stable at 200° C.

Polyphenylenesulfide, polysulfones, polyethersulfones, various polyketones and some polyimides were stable at 300° C. None of the polymer tested was found to be stable at 400° C. While the thermal stability of these polymers appears to meet at least in part the requirement of high temperature PEM electrolyzers, they do not have any significant ionic conductivity. The objective of the work performed at SRI is to develop polymers with high thermal stability and high ionic conductivity.

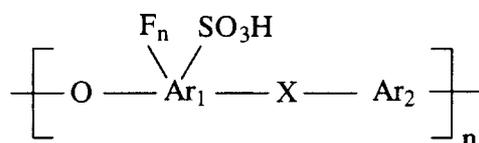
2. GOALS FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT

The use of proton exchange membranes in water electrolyzers offers several advantages. Proton exchange membranes combine in one material the function of electrolyte and separator. They are readily fabricated in thin flexible films and therefore allow the fabrication of thin devices with variable shape. In addition, development of polymer electrolyte membranes operating at moderate to high temperature will lead to significant increases in the efficiency of water electrolyzers, because the electrical efficiency of steam electrolysis increases with temperature, owing to the decrease in both thermodynamic (open circuit) potential and electrode polarization (so that the kinetics at the electrodes are considerably faster). Commercially available perfluorinated hydrocarbon sulfonate ionomers (e.g., Nafion®) are known to be chemically unstable at temperatures higher than 100°-150° C and therefore cannot be used for this application.

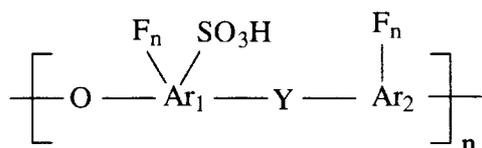
The ultimate goal of this program is to develop a PEM high-temperature electrolyzer that produces hydrogen more efficiently than existing electrolyzers. The basis of this cell is a solid polymer electrolyte (solid polymer electrolytes) that will operate at high temperatures (200° - 300° C). The solid polymer electrolytes performance goals include a conductivity of about 1-2 S cm⁻¹, chemical and electrochemical stability for at least 1000 hours of operation at 200° C and 300 A dm⁻², and minimal permeability to hydrogen or oxygen.

3. RESULTS

We have developed high temperature sulfonate polymer membranes that can be operated up to 200°C. The thermal stability of these polymers represents a tremendous improvement in comparison with commercially available perfluorinated hydrocarbon sulfonate ionomers presently used in electrolyzers, that usually cannot operate at temperatures higher than 80°C over a long period of time. During the past year we have developed polymers that can be fabricated in membranes with improved mechanical properties. Structures of the first generation of fluorinated sulfonated polymers in comparison with the new generation of polymers with improved mechanical properties are shown as follows.



Fluorinated Sulfonated Polymer



Improved new polymer structure with better mechanical properties

A more detailed description on these polymer electrolytes is reported in Section 1.0 of the Part II Proprietary Attachment.

Our polymer electrolytes are based on high temperature polymers, which are selected on the basis of their high temperature stability, hydrolytic stability and film forming properties. We have synthesized polymers with different degrees of sulfonation and fluorination to optimize their ionic conducting properties and membrane mechanical properties. Figure 2 illustrates our approach.

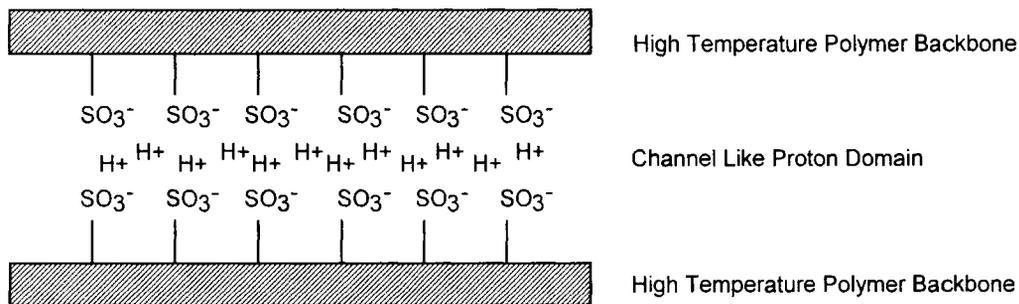


Figure 2. Approach to the development of high temperature polymer electrolytes.

We have synthesized several high temperature polymer electrolytes and prepared polymer membranes from them. The polymer membranes were tested for their thermal stability by thermal gravimetric analysis (TGA) and proton conductivity at variable temperatures by four-electrode AC impedance analysis. We have also tested the mechanical properties of the best polymer membranes.

3.1 MEMBRANE FABRICATION

Polymer membranes were prepared by solution casting. Casting and drying conditions were optimized to produce thin pinhole-free membranes. Polymer membranes as large as 25 cm² were fabricated with thickness varying from 100 to 175 microns. More details on polymer film fabrication as described in Section 2.0 of the Part II Proprietary Attachment.

3.2 THERMAL STABILITY

The polymer membrane temperature stability was studied by thermogravimetric analysis in air. Figure 3 shows the membrane weight as a function of temperature. The membrane was initially heated at 100°C and held at that temperature for 2.5 hours for complete drying. The initial weight loss, as reported in Figure 3, accounts for the loss of water from the membrane. Then the membrane was heated at 150°C and held at this temperature for over 66 hours. No significant weight loss was observed. Excellent polymer membrane stability is therefore observed for continuous operation at 150°C. More details on polymer membrane characterization are described in Section 3.0 of the Part II Proprietary Attachment.

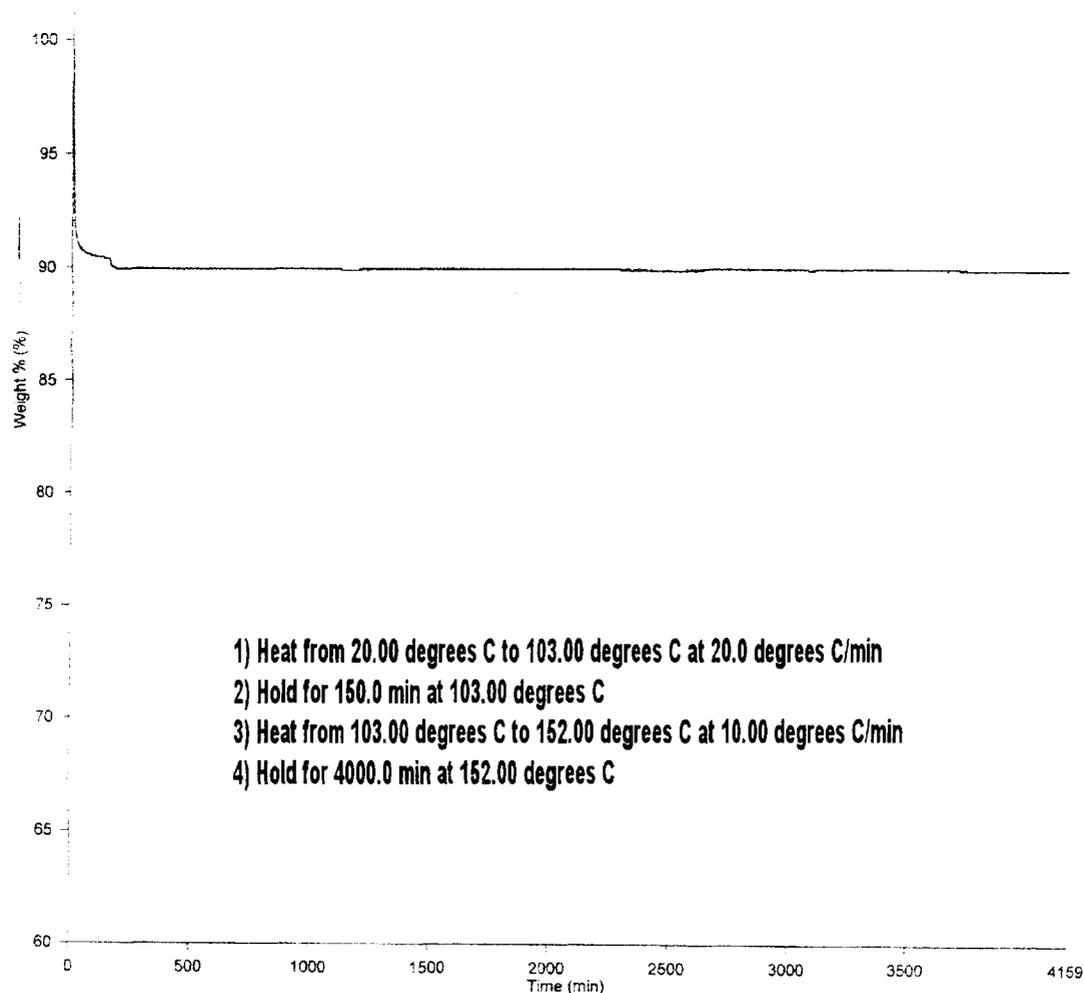


Figure 3. Thermogravimetric analysis of the polymer film.

3.3 CONDUCTIVITY TESTS

Proton conductivity was tested by four-electrode AC impedance method.

Conductivity Cell

Proton conductivity was tested on a four-electrode cell (Figure 4). The cell has a longitudinal geometry in which two Pt foil electrodes are used to apply current to the ends of a film sample of about 3 cm x 1 cm. Two platinum probe wires spaced about 1 cm apart were used to measure the voltage drop along the film near the center of the sample.

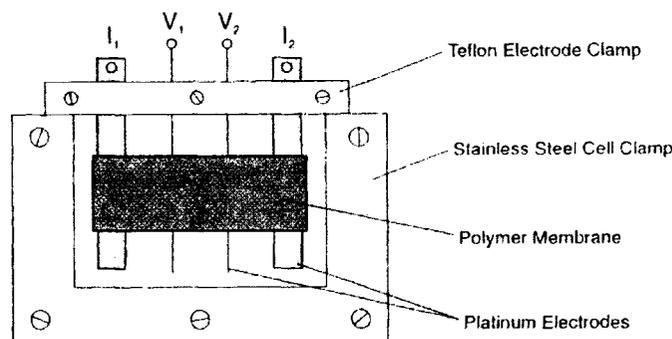


Figure 4. Conductivity cell.

The conductivity of the membrane was measured in the longitudinal direction, and was calculated using the equation

$$\sigma = l / RS$$

where σ , l , R and S denote the ionic conductivity, distance between the reference electrodes, the resistance of the membrane, and the cross-sectional area of the membrane. The current is passed between the electrodes I_1 and I_2 , while AC impedance data are gathered from the potential drop between the platinum wire electrodes V_1 and V_2 .

The impedance measurements were carried out in the frequency region from 10 mHz to 100KHz, using a Solartron 1250 frequency response analyzer under computer control.

Experimental Setup

The cell is inserted in a pressure vessel as described in Figure 5, suspended over some water present at the bottom of the vessel. The pressure vessel is heated by a heating mantle, while temperature is controlled inside and outside the pressure vessel with two thermocouples. A pressure gauge allows us to monitor the pressure inside the cell. The cell platinum wires are connected to a Solartron impedance analyzer SI 1260 and to an EG&G Potentiostat Mod. 283.

The membrane proton conductivity was typically tested from 80°C to 150°C at 100% relative humidity.

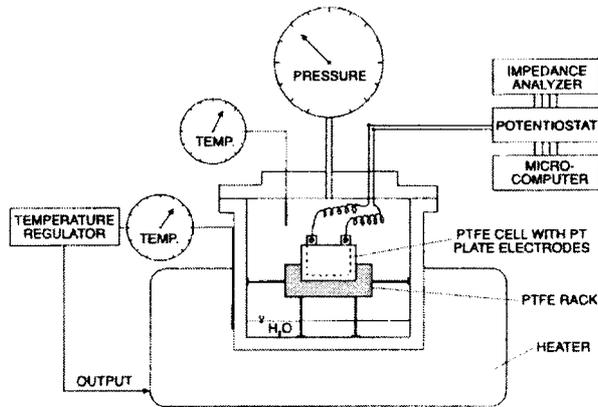


Figure 5. Experimental setup for conductivity tests.

Conductivity Results

Figure 6 compares the proton conductivity of two different polymer membranes, and for one polymer membrane (SRI polymer 1) two different degrees of sulfonation. As expected, higher degree of sulfonation results in higher proton conductivity. In general, however, proton conductivity differences are more pronounced at lower temperatures and tend to level off at 150°C. More details on polymer membrane characterization are described in Section 3.0 of the Part II Proprietary Attachment.

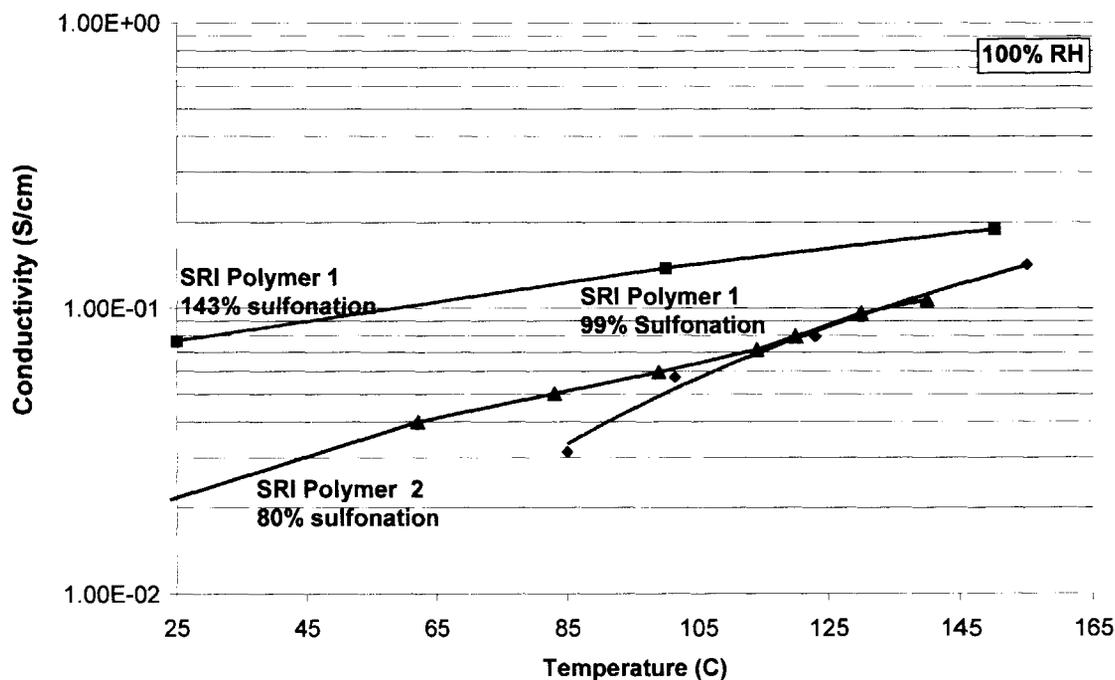


Figure 6. Proton conductivity as a function of temperature.

3.4 MEMBRANE MECHANICAL PROPERTIES

The polymer membrane showed excellent mechanical properties in the dry state with a tensile strength of 21,500 psi and a modulus of 500 kpsi. Both tensile strength and modulus were lower after the membrane was swollen in water. Table 1 summarizes mechanical properties of our polymer membrane in the dry and wet state. Some of our current membrane development work is focused on modifying the polymer electrolyte blend composition to reduce the membrane water uptake, while retaining high conductivity. This will allow us to achieve higher tensile strength of the wet membrane, and should lead to exceptional dimensional stability of the membrane under all expected operating conditions.

Table 1**MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES**

Polymer Sample	Break Stress (MPa)	Break Strain (%)	Modulus (MPa)
13320-53D	134.10	22.5	3812.12
13320-51D	133.48	25.6	3386.71
13320-51D after boiling in water	18.56	41.9	481.94
13230-71E	137.20	32.5	3228.13
13230-71E	119.69	26.7	3582.52
Dry Nafion117 MD	56.68	106.5	929.41
Wet Nafion-MD	46.14	152.9	77.91
Dry Nafion-TD	46.49	333.9	968.02
Wet Nafion-TD	26.35	123.6	318.54

4. CONCLUSIONS

We have synthesized new high temperature sulfonate polymer electrolytes that can be operated at 200°C. The thermal stability of these polymers represents a tremendous improvement in comparison with commercially available perfluorinated sulfonate ionomers presently used in electrolyzers, that usually cannot operate at temperatures higher than 80°C over a long period of time.

During the past year we have successfully developed a new polymer membrane that has mechanical properties superior to that of our previous membranes. We have demonstrated that the polymer membrane has good flexibility both at room temperature as well as after heating at 150°C with or without humidification. Improvement of the polymer membrane mechanical properties was achieved without compromising proton conductivity. The use of this polymer membrane in water electrolyzers promises to lead to optimized efficiency.

V.共同研究

産業総合技術研究所

(耐高温高分子電解質膜の評価)

1. 緒言

本研究は大量・高効率・低コストの水素製造技術として期待される固体高分子水電解技術において、高温下で作動する水電解技術の開発について実施している。水電解反応をより高温の条件下で行うことが可能になると、水素製造に必要とされる電気エネルギーを減少させることができる。

水電解において温度を高めたときの効果としては以下のように説明できる。水電解における全体に必要なエネルギー、つまり理論稼働電圧はほとんど変わらないものの、温度が高いほど電気エネルギーの必要量、つまり、理論電解電圧が低下する。理論稼働電圧から理論電解電圧を差し引いた残りのエネルギーについては、熱エネルギーの利用が可能となるので、外部に廃熱が利用可能の場合には、電解に必要とされる電気エネルギーは理論電解電圧に近づくので、エネルギー効率が向上する効果が得られる。低下した電気エネルギー分については、電流密度を高くして運転することができる。従って、電力原単位（単位水素量の製造に必要な電気量）を減らすことができる。

当所においては、(財)SRIインターナショナルで開発された耐高温高分子電解質膜のイオン伝導率評価、水電解性能の評価等を行っている。本年度では加圧条件下でイオン伝導度及び水電解性能評価を行える装置を試作するとともに、100℃を超える条件下での純水中での評価試験等を行った。水電解性能については、電流密度2A/cm²までの高電流密度域の評価を行った。

2. 耐高温高分子電解質膜のイオン伝導性評価

2. 1 供給された耐高温高分子電解質膜等サンプル

3.6mil、4.0mil 各1枚

2.8mil、2.0mil 各1枚

3.8mil、3.5mil 各1枚

2.6 mil 1枚 (1mil=0.0254mm)

高分子電解質溶液

2. 2 伝導率測定

評価項目：イオン伝導率

評価手法：純水中での電解中における電流遮断法による伝導率評価

評価セル：水電解条件下での膜のイオン伝導特性を評価するために図5に示す評価セルを使用した。

電極接合体：陰極、陽極にはPt黒電極及びIr黒電極を用いた。耐高温高分子電解質膜の両面に面積0.79cm²の電極を接合し、セルに組み込んだ。電極接合においては、高分子電解質溶液を用いた。

測定条件その他：給電体には白金メッキチタン焼結体、及びチタン焼結体を用いた。イオン伝導性、及び水電解特性は、室温から150℃程度で測定を行った。

電流密度範囲：0.01A/cm² -2.0A/cm²で測定を行った。

測定装置、測定方法：図6に示すような測定装置により、水電解作動条件下において、カレントパルス発生器により電流遮断を行い、内部抵抗を測定し、次式によりイオン伝導率を求めた。

$$\sigma \text{ (S/cm)} = \frac{L \text{ (cm)}}{R \text{ (\Omega \cdot cm}^2\text{)}}$$

ここで、 σ は導電率、Lは高分子電解質膜の厚さ、Rは内部抵抗である。電解質膜の厚さは室温において純水に浸して膨潤した状態において測定した結果を用いた。電極面積は測定中に変化していないものとして計算した。

2. 3 測定結果：

Pt/SRI3.6/Pt：3.6mil膜について、陰極・陽極にPtを用いた場合の結果を図1に示す。導電率は、各電流密度において、ほぼ一定の値を示すことがわかった。温度100℃において約0.025~0.033S/cm程度、150℃において、約0.055S/cmであった。なお、4.0mil膜については、100℃

4. サンプルの状態について：

接合体作成中や測定中に、ピンホールやクラックが生じることにより、それ以降の測定が困難になることがあった。より薄い膜ではよりその傾向が顕著であった。前年度に比較して、今回の評価測定においては、膜の破損する状況はかなり改善されたものの、さらに改良の余地はある。

5. 結言

耐高温高分子電解質膜の開発において、純水中にて 100℃以上 150℃程度までの温度領域でイオン伝導率評価・水電解性能評価を行った。本年度は昨年度よりさらに薄い膜(厚み：2.0mil～4.0mil)を開発した。3.6mil、2.5mil 膜については、150℃程度まで水電解特性も評価する事が可能となった。イオン伝導性は、約 150℃において、約 0.05～0.06S/cm であった。電流密度 1 A/cm²における槽電圧は、3.6mil、2.6mil 膜について、それぞれ 1.72V、1.59V であった。2.6mil 膜については、電圧効率 は 150℃にて約 90%を越える結果が得られた。

今後さらに高い温度領域、さらに高い電流密度域での検討や、機械的強度を含め膜の耐久性・信頼性の向上が望まれる。

VI.水電解文献調査報告

(1999年7月～2000年6月)

水電解文献調査報告書
(1999年7月～2000年6月)

2001年3月

社団法人 電気化学会
電解科学技術委員会

水電解に関する文献調査

21世紀を迎え、新時代に適応できる環境に優しいエネルギー源がますます注目を集めている。水電解は商業スケールでの純度の高い水素生成において長く定着した技術で安価に水素を製造することができる。水素をエネルギーとして用いる場合、液体水素などの形態に変換・輸送・貯蔵し、CO₂、SO_x、NO_xなどを排出しない水素燃焼タービンを用いた発電などの各種技術を組み合わせることにより、これからの時代に柔軟に対応しうるシステムとなりうる。そのような観点からも水電解に関連する研究状況を把握することは、非常に重要なことであると思われる。

そこで、最近の学会誌等で報告されている水電解に関する文献調査を実施した。調査対象として、今回は1999年7月～2000年6月の1年間に報告されたものとし、各論文の概要と主要な図あるいは表を示した。なお、ここでは研究の大きな流れの把握を主な目的としており、各論文についての詳しい内容は原報を参照していただきたい。

1. 文献調査の範囲

水電解の要素として、カソード（水素発生極）、アノード（酸素発生極）、電解質、隔膜の4要素があり、さらにはシステムを対象にした報告もある。ここでは、これらの中で特に多く見られた水溶液中における水素発生極および酸素発生極に関連した文献を中心に調査を行った。

調査対象としては、海外における研究の状況把握を主体とし、電気化学に関連した以下の雑誌である。

- *Electrochimica Acta*
- *International Journal of Hydrogen Energy* (*Int. J. Hydrogen Energy*)
- *Journal of Applied Electrochemistry* (*J. Appl. Electrochem.*)
- *Journal of Electroanalytical Chemistry* (*J. Electroanal. Chem.*)
- *Journal of the Electrochemical Society* (*J. Electrochem. Soc.*)

今回の調査の結果、43件に及ぶ文献が見られた。それぞれの雑誌における文献数の内訳は以下の表のようである。

表1 雑誌における文献数の内訳

雑誌名	文献数
<i>Electrochimica Acta</i>	9
<i>Int. J. Hydrogen Energy</i>	9
<i>J. Appl. Electrochem.</i>	8
<i>J. Electroanal. Chem.</i>	11
<i>J. Electrochem. Soc.</i>	6
計	43

水素発生極、酸素発生極に関連する文献が見られたが、電解質および隔膜に関する文献は見られなかった。

2. 文献の分類

今回、調査を行った文献について、項目別に分類すると以下のようになった。

表2 文献の項目別分類

雑誌名	分類項目			計
	水素発生極	酸素発生極	その他	
Electrochimica Acta	4	6	0	10
Int. J. Hydrogen Energy	9	0	0	9
J. Appl. Electrochem.	5	3	0	8
J. Electroanal. Chem.	11	0	0	11
J. Electrochem. Soc.	4	2	0	6
計	33	11	0	44

ここで、総数が43件に一致しないのは、水素発生極、酸素発生極の両方について報告がなされている文献があるためである。

分類数を見てみると、水素発生極に関する研究が酸素発生極と比較して倍以上となっている。この傾向は年々鮮明となってきている。その背景として冒頭に述べたように地球規模の環境問題を考えるうえで、クリーンなエネルギーとしての水素エネルギーの必要性が高まり、それに関連して効率のよい水素発生極の研究・開発が盛んに行われているためと思われる。しかし、水電解の効率向上のためにも、水素極だけではなく、対極の反応である酸素極の性能の向上も同様に重要であると考えられる。また、その他の項目としてはイオン交換膜を用いた燃料電池システムと併用された水電解システムについての研究も見られた。

3. 調査結果概要

今回調査した水電解に関する文献の多くは、酸あるいはアルカリ水溶液中での電極材料に関するもの、もしくは、水素あるいは酸素発生の反応機構の解明に関するものであった。

水素発生極では伝統的なNi電極、Ni合金電極またそれにPをドーピングするものに関するものが多く見られた。その他にもTiO₂系電極を光電極として用い、TiO₂上にVO₂、In₂O₃を電着させた電極に関するものも見られた。

一方、酸素発生極では、TiやPbを基体に、IrO₂をコーティングしたものやそれにマンガン・モリブデン酸化物を析出させた電極に関する研究が行われていた。アノード側では触媒活性や耐久性の向上を視野が主に研究されている。

ここで、今回調査した文献の中で、特に興味深かったものを紹介する。

日本のT.Ioroiらは燃料電池・水電解可逆セルに関する研究を行っている。超良質IrO₂粉末をコロイド状の前駆物質から合成し、酸素発生と酸素還元のための活性電極をIrO₂粉末と白金黒を混ぜることにより作製した。分析より合成したIrO₂は白金黒よりも大きい表面積であることが分かった。燃料電池作動中ではIrO₂の過電圧は僅かに増加する。しかしながら水電解中において、Pt-IrO₂触媒は酸素発生に対して非常に高い活性を示す。IrO₂の添加量は酸素側の電極に10-30mol%添加するだけで燃料電池・水電解可逆セルには十分であった。(J. Electrochem. Soc., 147(2000) 2018-2022)

以下に、該当する論文のタイトル、雑誌名、著者、論文概要、主要な図表を各雑誌別に示す。

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Pyrophosphoric acid as a source of hydrogen in cathodic hydrogen evolution on silver		
雑誌名	Electrochimica Acta		
巻/号	44(1999) 4073-4077		
著者	V. Marinović, A. R. Despić (<i>Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Science and Arts, Yugoslavia</i>)		
内容	<p>銀上でピロリン酸溶液から発生する水素を pH の関数として研究した。0.120-0.150V dec⁻¹ で見られる傾斜での直線的なターフェル要素が、電流密度の大きさが3次数以上となることが観察された。他のハイドロニウムイオンよりも水素供与体の関与が特徴的な基準であるということが pH 一定の電流密度の時にみられる分極依存によりわかった。H₄P₂O₇³⁻, H₃P₂O₇⁻, H₃P₂O₇²⁻, HP₂O₇³⁻ らのここに依存する全ての酸種が水素発生に関与するもの、それぞれ 4.3×10⁻⁴, 5.0×10⁻⁷, 4.6×10⁻¹⁰ のオーダーで減少する。それぞれの種が関与しており、その多くが pH に強く依存している。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 2, Fig. 4		

タイトル	Pyrophosphoric acid as a source of hydrogen in cathodic hydrogen evolution on silver
雑誌名	Electrochimica Acta

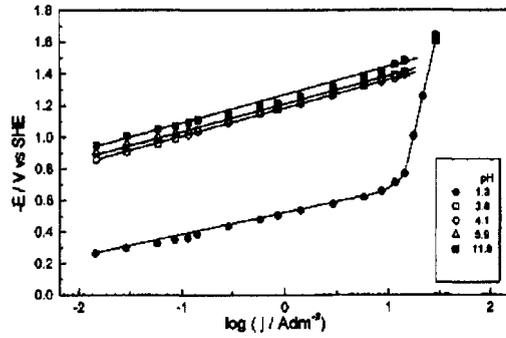


Fig. 1. Tafel plots for h.e.r. on silver in pyrophosphate-free 0.5 M perchlorate solutions in pH range between 1.3 and 11.9. Rotation speed 2000 rpm.

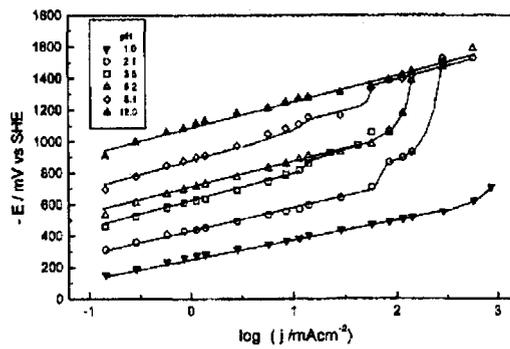


Fig. 2. Tafel plots for h.e.r. on silver in 0.5 M perchlorate solutions containing pyrophosphoric acid/pyrophosphate at different pH values. Rotation speed 2000 rpm.

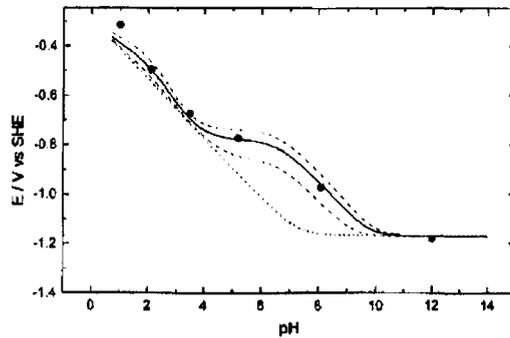


Fig. 4. The diagnostic plot of polarisation at a constant i_d (0.288 A dm^{-2}) vs pH. o, experimental values; —, fitted function; - - -, possible deviation due to errors in determining rate constants;, discharge of hydronium ions.

分類 1	実験	分類 2	水素発生極
タイトル	Complication associated with kinetic studies of hydrous Ir oxide films		
雑誌名	Electrochimica Acta		
巻/号	44(1999) 4515-4524		
著者	J. Segal, V. I. Birss <i>(University of Calgary, Canada)</i> H. Elzanowska <i>(University of Warsaw, Poland)</i>		
内容	<p>Ir フィルムを用いた電気化学的な酸化還元量を使用される限界電流、酸化物フィルムの厚さ、溶液の pH、酸化物の可逆老化(エネルギーの減少)の関数として表せるよう実験した。まず始めに、原則的な Ir(III)から Ir(IV)酸化還元反応の酸化物能は、アノードディックな CV のプレピーク A_0 中に発生するスロープ路セルを含むためにより低い電位電解が起こるとしても酸化溶液中で減少する。これと一致するようにアルカリ溶液ではプレピークが発生することはほとんどなく、可逆エージングは発生せず、エネルギーは低い電位限界に依存することはない。他の結果から Ir(III)/ Ir(IV)過程のエネルギーは酸性溶液中で膜厚に対して独立であるということがわかった。アノードステップで酸溶液 1.25V あるいはそれ以上であったとき、発生した Ir(V)/ Ir(VI)状態は中間に位置し、あるいは Ir(III)から Ir(IV)への酸化が促進される。それは j/t 過渡電流が通常でない形に見られるとおりである。</p>		
図表	Fig. 3, Fig. 8, Fig. 9, Table 3		

タイトル

Complication associated with kinetic studies of hydrous Ir oxide films

雑誌名

Electrochimica Acta

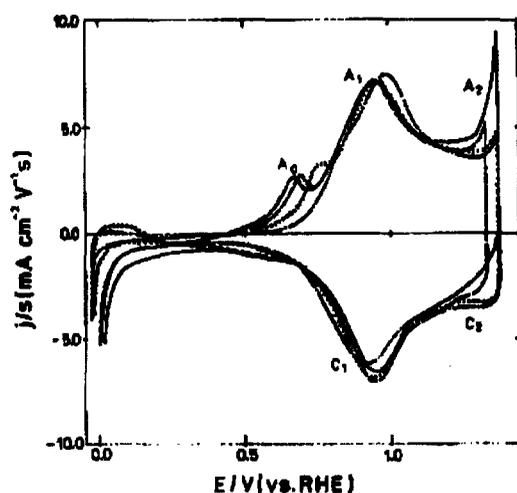


Fig. 3. Normalized CV response (j/s) of Ir oxide film (CEF=35), grown and cycled in 0.5 M H_2SO_4 at 10 (—), 20 (---), 50 (····) and 200 (-·-·) mV/s.

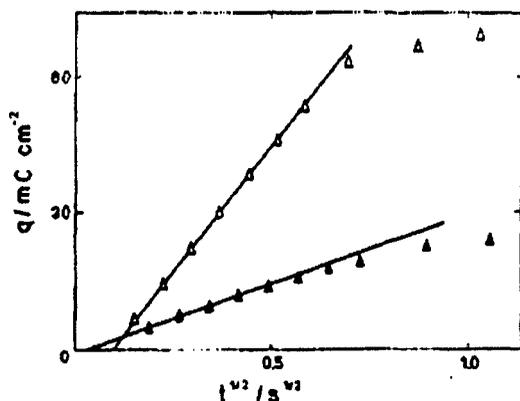


Fig. 9. $q/t^{1/2}$ data for oxidation of two Ir oxide films in 0.5 M H_2SO_4 , $E_- = -0.5$ V and $E_+ = 1.25$ V (CEF=400 (\blacktriangle), CEF=850 (\triangle)).

Table 2
 $D^{1/2}C'$ values for A_1 oxidation process in 0.5 M H_2SO_4

E_-/V (vs. RHE)	E_+/V (vs. RHE)	$D^{1/2}C'$ (mol s ^{-1/2} cm ⁻²)
0.68	0.86	0.5×10^{-7}
0.68	0.95 ^a	2.0×10^{-7}
0.68	0.98	3.6×10^{-7}
0.68	1.21	4.4×10^{-7}

^a $E_{PA1} = 0.95$ V.

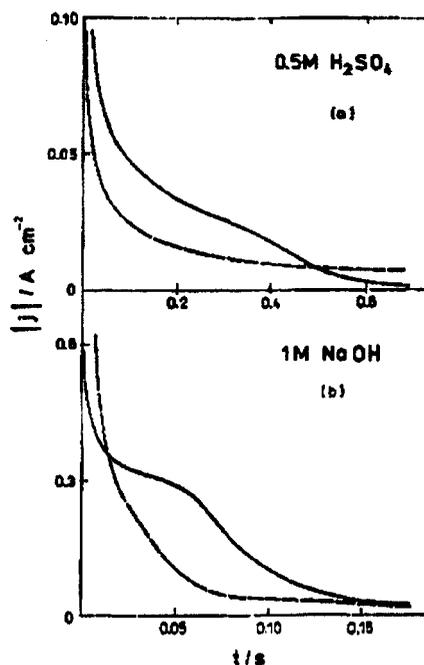


Fig. 8. j/t data for oxidation (---) and reduction (—) of Ir oxide film (CEF=850) in (a) 0.5 M H_2SO_4 , and (b) 1 M NaOH, using $E_- = -0.5$ V and $E_+ = 1.2$ V.

values increase again when the A_2 process commences, at ca. 1.2 V for these electrochemically formed films. In parallel work with sol-gel formed Ir oxide films [26], it is seen that peak A_2 occurs already at ca. 1.0 V.

分類 1	実験	分類 2	水素発生極
タイトル	Influence of hydrogen absorption in amorphous Ni-P electrodes on double layer capacitance and charge transfer coefficient of hydrogen evolution reaction		
雑誌名	Electrochimica Acta		
巻/号	44(1999) 4551 4558		
著者	Ivo Paseka (Academy of Science of the Czech Republic, Czech Republic)		
内容	<p>水素発生反応(HER)をあらかじめ作成したリン 3wt.%を含む無定形の Ni-P(3)層でインピーダンス分光学により研究した。2つの等価回路を決定するため、異なる低い電位(RHE で $E \geq -0.1V$)と高い電位($E \leq -0.150V$)で与えられた方法で行った。反応段階で一定速度にしたとき発生は見られなかった。インピーダンス分光学と電位減衰法によって観察した、これら以前発表した結果の分析により Ni-P(3)電極によって高い二重層容量(10 mF cm^{-2} 前後)を持つことが立証された。さらにこれらの電極での二重層容量が吸着した水素の総量に依存し、2桁の幅で変化することが明らかになった。吸収した水素含有量によると電荷移動係数βは 0.5-1 の間で変化することがわかる。チオ尿素により電極を被毒すると、吸着する水素の総量が減少し、主に高電流密度下で HER の過電圧が増加する。</p>		
図表	Fig. 2, Fig. 6, Table 2		

タイトル Influence of hydrogen absorption in amorphous Ni-P electrodes on double layer capacitance and charge transfer coefficient of hydrogen evolution reaction

雑誌名 Electrochimica Acta

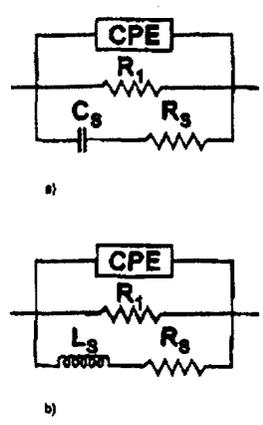


Fig. 2. Equivalent circuits obtained of the NLLS fit procedure on ac impedance data.

Table 2 Influence of absorbed hydrogen on the double layer capacitance C^d of Ni-P(3) electrode

E (V)	C^d (mF cm ⁻²)	Q_{H_2} (mC cm ⁻²)	H:Ni	Method	Remark
-0.143	6.1	0	0.57	decay	$j_t = 0$ at $j^0 = -6.1$ mA cm ⁻²
+0.013	6.5	0	0.57	charging	
+0.150	1.53	104.6	0.34	charging	
+0.235	0.17	209.2	0.11	charging	
+0.7	0.064	244.1	0.03	charging	
+0.9	0.04	258.1	0	charging	
-0.26	0.094	-	-	decay	after 20 s at $j^0 = -6.1$ mA cm ⁻²
-0.21	0.13	-	-	decay	after 1800 s at $j^0 = -6.1$ mA cm ⁻²

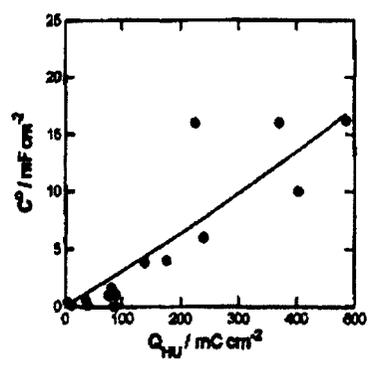


Fig. 6. Variation of capacitance C^d with oxidation charge of absorbed hydrogen Q_{H_2} .

分類 1	実験	分類 2	水素発生極、酸素発生極
タイトル	Some electrocatalytic properties of anodic iridium oxide nanoparticles in acidic solution		
雑誌名	Electrochimica Acta		
巻/号	45 (1999) 431-439		
著者	Th. Pauporeté, F. Andolfatto, R. Durand (<i>Domaine Universitaire, France</i>)		
内容	<p>電気触媒が活性である 2 種類の酸化イリジウム電極が室温で 1M の H_2SO_4 中で水素と酸素の発生できる能力を有するかについて研究した。始めの電極は O_2 と H_2 発生電位間でカーボンの上にイリジウム金属の極小粒子をサイクリック法で作成したアノード酸化イリジウム極小粒子(AIRONP)を用いた。TEM 観察と負荷した活性層の知識によりこれらの電極の活性界面領域を目指し、これらの活性が 2 つの反応中に存在していることを確認した。比較のためにイリジウム塩(TOIROF)を熱分解して制作した電極についても研究した。これらの真の電気活性領域界面は電荷測定によって決定した。あらかじめ、真の界面領域での相関要因をガス吸着実験により測定した。また、このあとの要因を規定した。2 つの発生反応について 2 つの異なる電極の機構を少ない我々の結果と既存のデータから考察した。</p>		
図表	Fig. 7, Fig. 10, Fig. 11		

タイトル	Some electrocatalytic properties of anodic iridium oxide nanoparticles in acidic solution
雑誌名	Electrochimica Acta

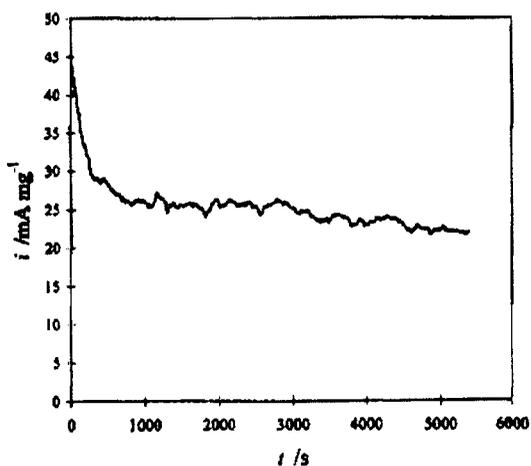


Fig. 10. Typical current reported to the total active layer loading versus time curve under oxygen evolution ($\eta = 0.35$ V).

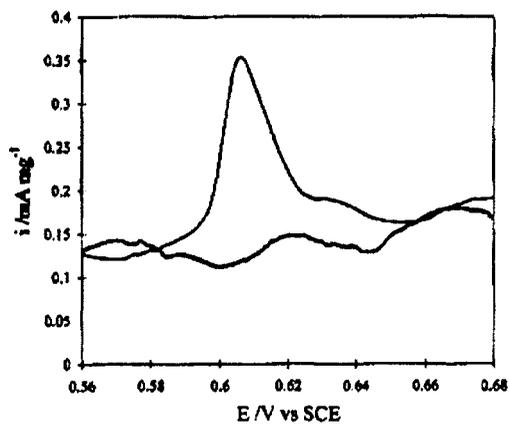


Fig. 7. CO experiment: typical voltammograms of 20 wt% Ir/C active layer after electrochemical oxidation and carbon monoxide bubbling (2 mV s^{-1} , $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$). Thin solid line: first scan; thick solid line: second scan.

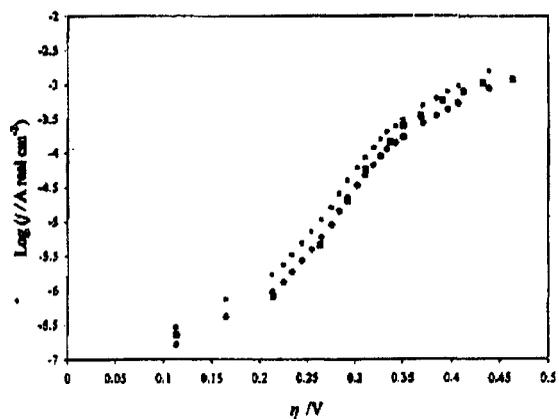


Fig. 11. Quasi-stationary current densities reported to the real surface electrode areas versus overvoltage under oxygen evolution in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. (■) AIRONP; (●, □) TOIROF reported to the real surface area calculated from our data (●) and from Ref. [31] (□).

分類1	実験	分類2	酸素発生極
タイトル	Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes		
雑誌名	Electrochimica Acta		
巻/号	45(1999) 713-720		
著者	R. Amadelli <i>(Dipartimento di Chimica, Italy)</i> L. Armelao <i>(Università di Padova, Italy)</i> N. V. Nikolenko, D. V. Girenko, S. V. Kovalyov, F. I. Danilov <i>(Ukrainian State Chemical Technology University, Ukraine)</i>		
内容	<p>本研究ではイオウ酸中での O_2 と O_3 発生プロセスについて β-PbO_2 で修正したフッ素電極の挙動を見ることを目的として実験した。これらのプロセスでの電気化学量分析は準定常状態で分極とインピーダンスのデータを元に行った。2つの測定がよく一致したことにより、原則的な結論を導くことができた。特に O_2 発生プロセスは F をドーピングした PbO_2 電極で常に抑制され、インピーダンスの結果からメカニズムにおける変化の可能性を予測し、中間生成物が電極に吸着することがドーピング成分の濃度を増加させること、などが重要であることがわかった。正方向の電荷領域がほとんどないデータについては O_2 発生エネルギーに影響を及ぼす要素としての SO_4^{2-} 種の吸着を引き起こすものと解釈することができる。成長した PbO_2 溶液を加えた NaF の総量の関数として形成される O_3 の電流効率は濃度が 0.01 mol dm^{-3} のとき最大となる。濃度の高い領域が減少するというよくあるケースについては、吸着した SO_4^{2-} が放電され結局は過塩素酸となる。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 2, Table 3		

タイトル	Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes
------	---

雑誌名	Electrochimica Acta
-----	---------------------

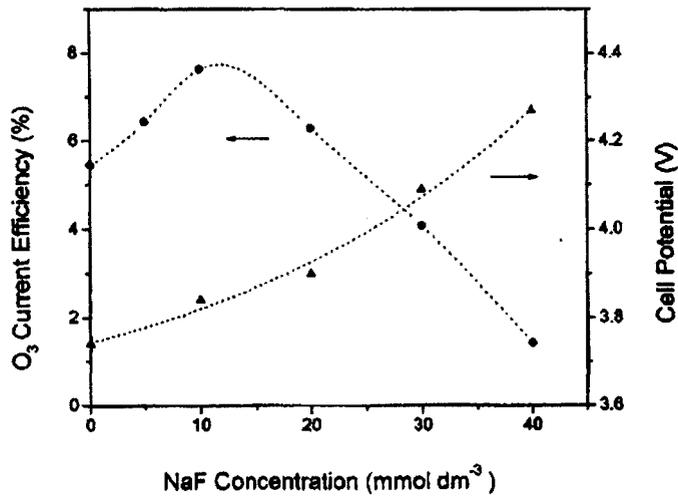


Fig. 1. Ozone formation at F-doped PbO₂ anodes in a solid polymer electrolyte (sPE) electrochemical cell: effect of the concentration of fluoride on the O₃ current efficiency of and cell potential.

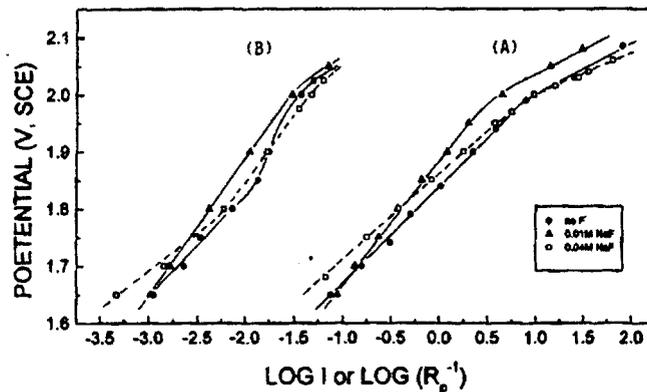


Fig. 2. Tafel plots for PbO₂ and F-PbO₂ anodes in 1 M H₂SO₄ at room temperature. Electrode area: 1.5 cm². (A) *E* vs. $\log i$ from quasi-steady-state data; (B) *E* vs. $\log 1/R_p$ from impedance data.

Table 3

Results of MNDO calculations using the cluster models given in Fig. 4 and showing the effect of fluorine substitution on the energy parameters of for O₂ evolution assuming the 'oxide path' mechanism

Step	$\Delta(\Delta H)$, (kcal mol ⁻¹)	
	Pb ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂ (Cluster I)	Pb ₃ (OH) ₁₀ F ₂ (H ₂ O) ₂ (Cluster II)
S(OH ⁻) ₂ → S(OH ⁺) ₂ + 2e	163.8	167.8
S(OH ⁺) ₂ → S(O) ₂ + 2H ⁺ + 2e	170.3	178.0

分類 1	実験	分類 2	酸素発生極
タイトル	Sol-gel derived spinel $M_xCo_{3-x}O_4$ ($M = Ni, Cu; 0 \leq x \leq 1$) films and oxygen evolution		
雑誌名	Electrochimica Acta		
巻/号	45(2000) 1911-1919		
著者	R. N. Singh, J. P. Pandey, N. K. Singh, B. Lal (Banaras Hindu University, India) P. Chartier, J. -F. Koenig (Université Louis Pasteur, France)		
内容	<p>$M_xCo_{3-x}O_4$(ここで $M = Ni, Cu; 0 \leq x \leq 1$)との複合物であるコバルトとニッケル(あるいは銅)の尖晶石型二転移合金酸化物はゾル-ゲルルートによりフィルムに合成し、その物理化学的及び電気触媒的特性を SEM, XRD, サイクリックボルタモメトリー、ステショナリーボルタモメトリーらを用いて検討した。これらのフィルムにより作成された電極のラフネスファクターR_Fを AC インピーダンスとサイクリックボルタモメトリーにより決定した。これら2つの方法をよく比較し、酸素発生反応(OER)付近で、おおよそと本当(真)の電気活性の区別が可能になるようにした。真の表面積は小さかったが、中間生成物が高い活性を示した。また、70°Cで 30wt.%の KOH を用いて行った実験では実用的な良い挙動を見せた。</p>		
図表	Fig. 3, Fig. 4, Table 2		

タイトル	Sol-gel derived spinel $M_xCo_{3-x}O_4$ ($M = Ni, Cu; 0 \leq x \leq 1$) films and oxygen evolution
雑誌名	Electrochimica Acta

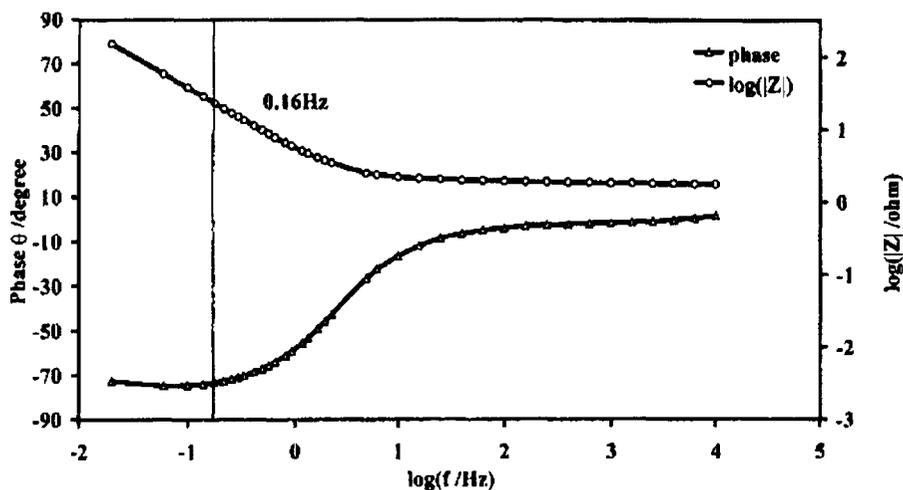


Fig. 3. Typical Bode plot: $CuCo_2O_4/KOH$ 1 M interface at 25°C (Ni support).

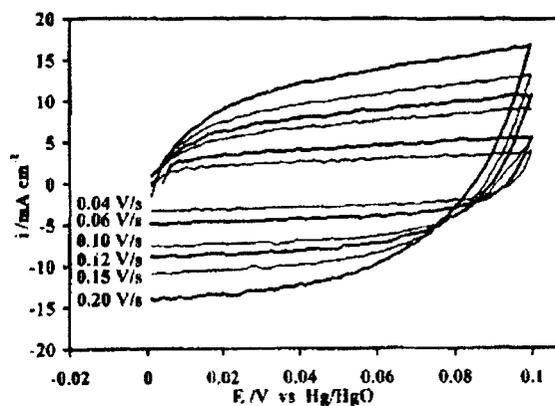


Fig. 4. Typical cyclic voltammograms in the double layer region: $CuCo_2O_4$ electrode in KOH 1 M at 25°C (Ni support).

Table 2
Electrode kinetic parameters for O_2 evolution on $M_xCo_{3-x}O_4$ ($M = Ni, Cu; 0 \leq x \leq 1.0$) in 1 M KOH at 25°C

Electrode	Tafel slope ($mV \text{ dec}^{-1}$)		E (mV) at i_{app} ($mA \text{ cm}^{-2}$)		i ($mA \text{ cm}^{-2}$) at E (mV) (Hg/HgO)			
	b_1	b_2	650		700			
			100	300	i_{app}	i_r (10^2)	i_{app}	i_r (10^2)
Co_3O_4	57	103	685	766	40	3.1	133	10.3
$Ni_{0.2}Co_{2.8}O_4$	57	99	667	714	57	7.9	248	34.5
$Ni_{0.5}Co_{2.5}O_4$	47	104	667	712	55	7.4	251	34.0
$NiCo_2O_4$	52	80	650	695	102	4.7	324	15.0
$Cu_{0.2}Co_{2.8}O_4$	57	121	701	773	29	7.1	101	25.3
$Cu_{0.5}Co_{2.5}O_4$	60	106	700	756	25	4.8	104	20.4
$CuCo_2O_4$	65	103	694	762	34	3.0	114	10.3

分類 1	実験	分類 2	酸素発生極
タイトル	Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes		
雑誌名	Electrochimica Acta		
巻/号	45(2000) 2111-2120		
著者	C. A. Morozzi, A. C. Chialvo (<i>Universided National del Litoral, Argentina</i>)		
内容	<p>マクロポーラスにより純ニッケル電析物を 0.2M の NiCl_2 と 0.25 から 4M に濃度を変化させた NH_4Cl とで電気分解した溶液により作成した。電析電流密度と表面の NH_4Cl の濃度ら効果について検討した。電析物の断面における表面積、ファラデー効率、フラクタル次元についても評価してみた。これらの結果から、非常に高いラフネスファクターと機械的抵抗が非常に高くてもポーラス金属マトリックスが観察された。また非常に高い電着電流密度(5A cm^{-2})電析浴と同型のものを用いることで、反応物の電極表面へのつきやすさが改善されたラネーニッケル電極が作成できると思われる。</p>		
図表	Fig. 6		

タイトル	Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes
雑誌名	Electrochimica Acta

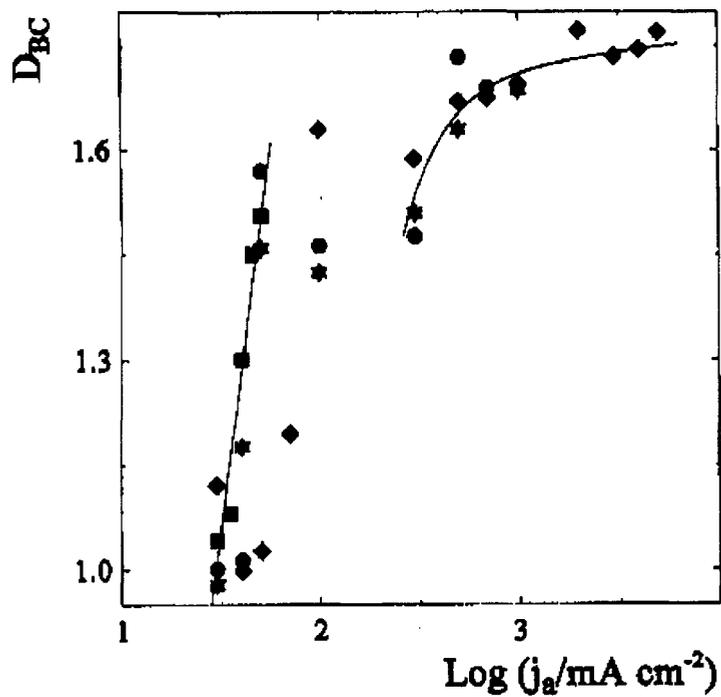


Fig. 6. Dependence of the fractal dimension on the logarithm of the apparent current density of electrodeposition, 0.2 M NiCl_2 , NH_4Cl concentration: (■) 0.25 M; (●) 1 M; (◆) 2 M; (★) 4 M.

分類 1	実験	分類 2	酸素発生極
タイトル	Electrodeposition of $\text{PbO}_2 + \text{CoO}_x$ composites by simultaneous oxidation of Pb^{2+} and Co^{2+} and their use as anodes for O_2 evolution		
雑誌名	Electrochimica Acta		
巻/号	45(2000) 2279-2288		
著者	S. Catarin, I. Frateur, M. Musiani (IPELP CNR, Italy) P. Guerriero (ICTIMA CNR, Italy)		
内容	<p>$\text{PbO}_2 + \text{CoO}_x$ 複合物はPb^{2+}とCo^{2+}イオンを含むスルファミン酸塩をアノード化する際に析出する。全てのCo^{2+}とPb^{2+}濃度や$\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Pb}^{2+})$の比、電位、pH やアノードのアグラスピードらの複合物においての実験条件を様々に変化させた。これらの結果を考察すると、合金のカソード析出を発展させた理論と一致し、このシステムが不規則の析出の傾向をもつと思われる。XRD と XPS 分析により、析出物が無定形であるが、PbO_2 に析出する複合物を含む Co の性質を解明することはできなかった。NaOH 溶液中でアノードを酸素発生させるのに使用させた場合、$\text{PbO}_2 + \text{CoO}_x$ 複合物はターフェルスロープ上でカソードにおいては $60 \text{ mV decade}^{-1}$ であり、反応次数は OH^- に対して 1 であることがわかった。これらの過電圧は懸濁液をアノード化することで作成させる $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 複合物と類似していた。カソードで3日間連続して酸素発生させることで、$\text{PbO}_2 + \text{CoO}_x$ 電極の活性化は Co 界面濃度の結果より説明でき、XPS とインピーダンスデータにより示される。</p>		
図表	Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8		

タイトル	Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes
------	--

雑誌名	Electrochimica Acta
-----	---------------------

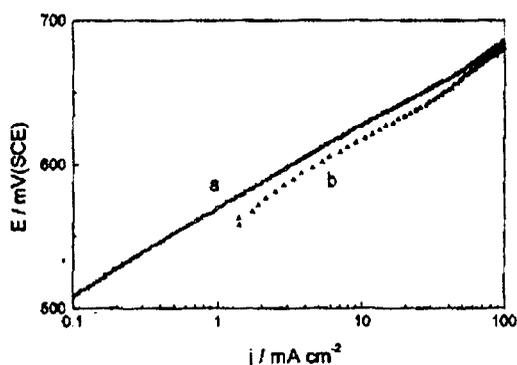


Fig. 5. Tafel plot for the oxygen evolution reaction on either $\text{PbO}_2 + \text{CoO}$, obtained by simultaneous oxidation of Pb^{2+} and Co^{2+} (a) or $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ obtained according to [17] (b). Ohmic drop is corrected.

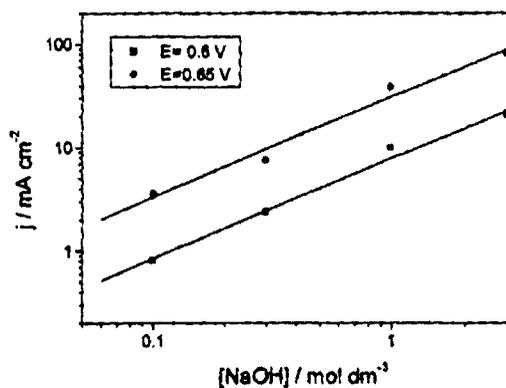


Fig. 6. Dependence of the oxygen evolution current density on the NaOH concentration.

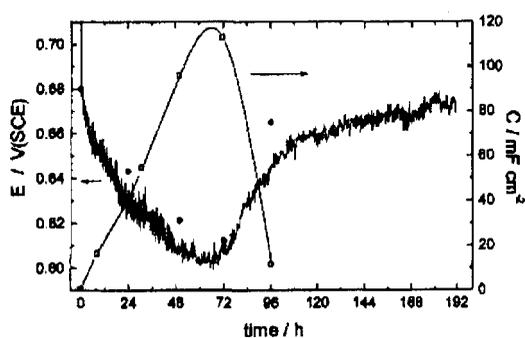


Fig. 7. Time dependence of the potential (continuous line) and capacitance (---) of a $\text{PbO}_2 + \text{CoO}$, electrode (Co 15 at.%) during oxygen evolution at $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ from 1 mol dm^{-3} NaOH. The solid circles represent the potential measured just before measuring the capacitance. Ohmic drop is corrected.

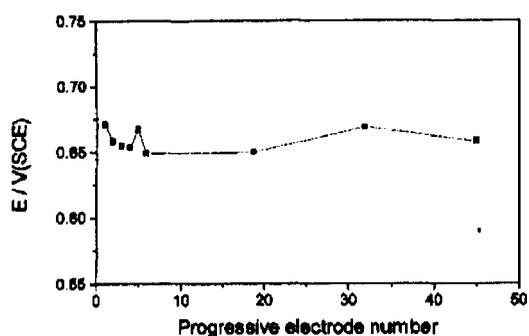


Fig. 8. Dependence of the oxygen evolution potential (after 30 min at 100 mA cm^{-2} in 1 mol dm^{-3} NaOH) on the progressive number of the deposit prepared from 0.3 mol dm^{-3} $\text{Pb}^{2+} + 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$ Co^{2+} (pH = 1.5) at $E = 1.5 \text{ V}$ and $\Omega = 1500 \text{ rev min}^{-1}$.

分類 1	実験	分類 2	酸素発生極
タイトル	The durability of manganese-molybdenum oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis		
雑誌名	Electrochimica Acta		
巻/号	45(2000) 2297-2303		
著者	K. Fujimura, T. Matsui, H. Habazaki, A. Kawashima (Tohoku University, Japan) N. Kumagai (Daiki Engineering Co., Japan) K. Hashimoto (Tohoku Institute of Technology, Japan)		
内容	<p>MnO₂ 型のマンガン-モリブデン酸化物はチタン基質をコートした IrO₂ でいくつかの条件下の時アノードに析出し、そこで海水電解質中で、酸素発生する酸化物アノードの耐久性を試験した。十分な厚さの酸化物が析出する場合、8%以上のモリブデンカチオンを含む全ての酸化物アノードで、30℃で pH12 の 0.5M NaCl 溶液に電流密度 1000A m⁻² を一定にかけたとき、ほぼ 100%の効率で初期の酸素発生挙動を示した。しかしながら、酸素発生効率は電解質中で、主に酸化物が剥離することにより徐々に減少していく。90℃での高温、600mA m⁻² の高い電流密度、pH が 0 の低い濃度の電解質の条件下で強力な酸素発生が起こり、酸化物が析出するとき、剥離が際だって抑制されることがわかった。このような状態で作成されたアノードは 1000A m⁻² で 1500 h 電解したときでさえ、酸素発生効率が 99.6%以上となることがわかった。50℃以下の低温度のアノードでの析出物が電解の過程で過マンガン酸塩イオンとして電気化学的溶解をもたらす。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 3, Fig. 6		

タイトル

The durability of manganese-molybdenum oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis

雑誌名

Electrochimica Acta

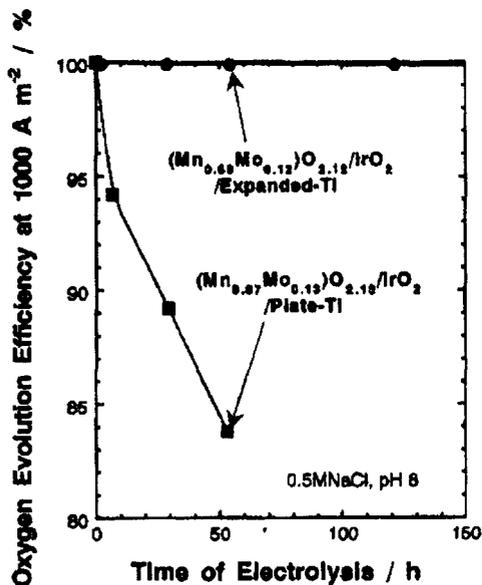


Fig. 1. Change in the oxygen evolution efficiency of the anodically deposited manganese-molybdenum oxide anodes with time of the electrolysis at 1000 A m^{-2} in 0.5 M NaCl at 30°C and $\text{pH } 12$. The manganese-molybdenum oxides were deposited at 600 A m^{-2} in 0.2 M MnSO_4 - $0.03 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ solution at 90°C and $\text{pH } 0.5$ on IrO_2 -coated plane and expanded titanium substrates.

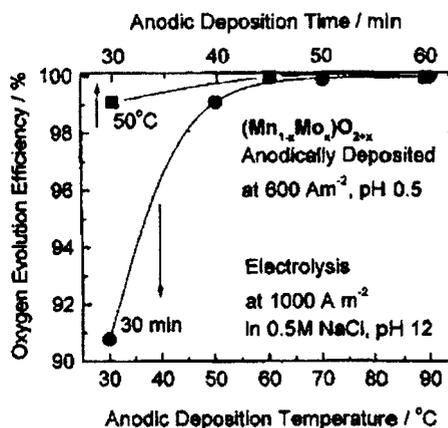


Fig. 3. Change in the oxygen evolution efficiency, measured at 1000 A m^{-2} in 0.5 M NaCl solution at 30°C and $\text{pH } 12$, for the manganese-molybdenum oxides anodically deposited on the IrO_2 -coated titanium substrate at 600 A m^{-2} in 0.5 M NaCl solution at $\text{pH } 0.5$ with deposition temperature (deposition time: 30 min) and deposition time (deposition temperature: 50°C).

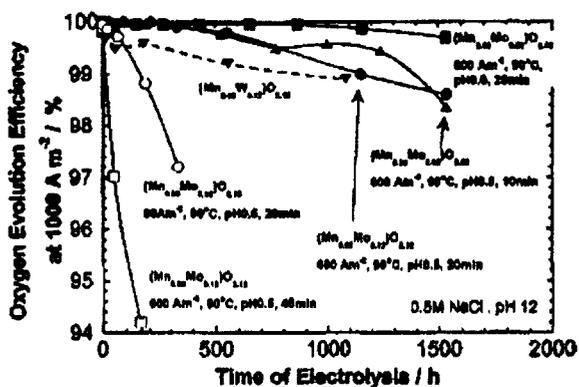


Fig. 6. Change in the oxygen evolution efficiency for the manganese-molybdenum oxides anodically deposited on IrO_2 -coated expanded titanium substrate under the various conditions with time of the electrolysis at 1000 A m^{-2} in 0.5 M NaCl at 30°C and $\text{pH } 12$. The change in the oxygen evolution efficiency of $(\text{Mn}_{0.63}\text{Mo}_{0.12})\text{O}_{2.12}$ [12] with time of the electrolysis is also shown for comparison.

分類 1	実験	分類 2	水素発生極
タイトル	Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis		
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy		
巻/号	25(2000) 111-118		
著者	Weikang Hu (Stockholm University, Sweden)		
内容	<p>MmNi_{3.6}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.27} 合金(Mm≡misch metal)、LaNi_{4.9}Si_{0.1} 合金、Ti₂Ni 合金、ニッケル・モリブデンコーティングのような水素吸蔵合金からなる新しい電極触媒を準備した。これらの水素放出に対する活量と時間的安定性は 30wt.%KOH, 70°Cで調査された。その結果は、水素放出に対する活量がモリブデン含量の増加とともに増加し、電極表面組成によって支配されることを示す。これらの電極触媒は低い水素過電圧をもつだけでなく、連続的、断続的な電気分解の両方の状況下で優れた時間的安定性をもっている。</p>		
図表	Fig. 3, Fig. 4		

タイトル	Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy

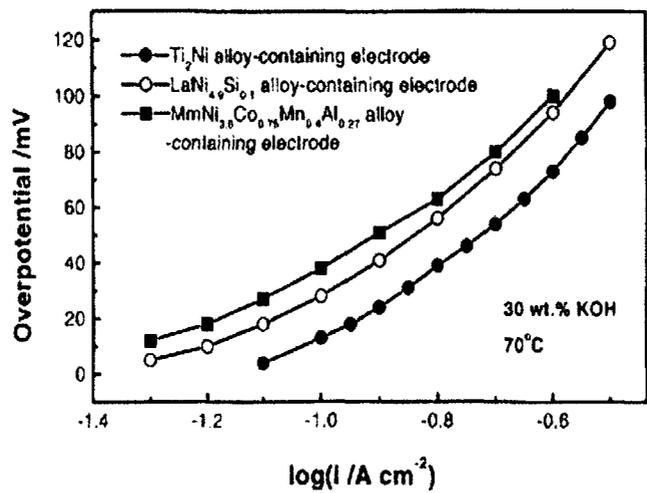


Fig. 3. Polarization curves of three electrodes at 70°C in 30 wt% KOH.

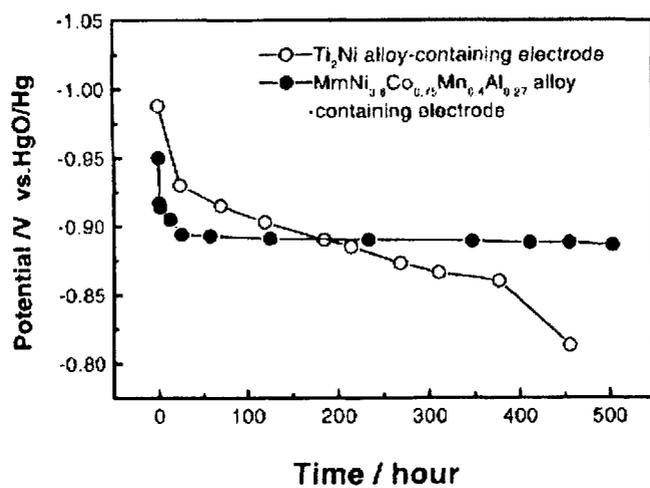


Fig. 4. Potential change of electrodes during power interruptions.

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	The hydrogen evolution reaction on NiP _x alloys		
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy		
巻/号	25(2000) 627-634		
著者	Trygve Burchardt (Agder College, Norway)		
内容	<p>電着により準備された 15~27%の P を含む NiP_x 電極上における水素放出反応(HER)を調査した。合金中の P の量は析出電位によって変化した。電極の活性は P の濃度、不動膜の形成に依存した。析出した Ni 中の P により HER に対する反応機構は著しく変化する。これは、おそらく NiP_x 合金への水素の吸蔵により引き起こされる。陰極領域から陽極領域までの電位ステップにより吸蔵された水素の拡散に対する情報が得られた。また、電極の活性と吸蔵された水素の量との相関がわかり、最も高い活性をもつ電極は最大の水素吸蔵量を示した。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 7, Fig. 9		

タイトル	The hydrogen evolution reaction on NiP_x alloys
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy

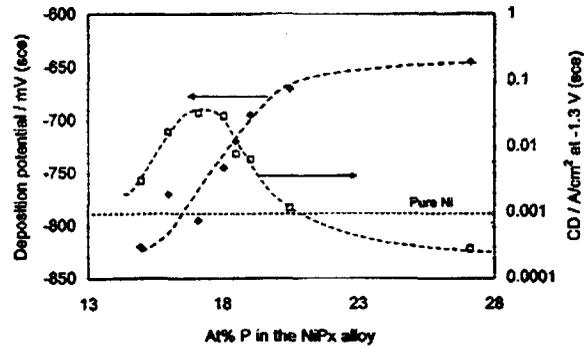


Fig. 1. The effect of deposition potential and current density for the hydrogen evolution reaction on the P concentration in a NiP_x alloy.

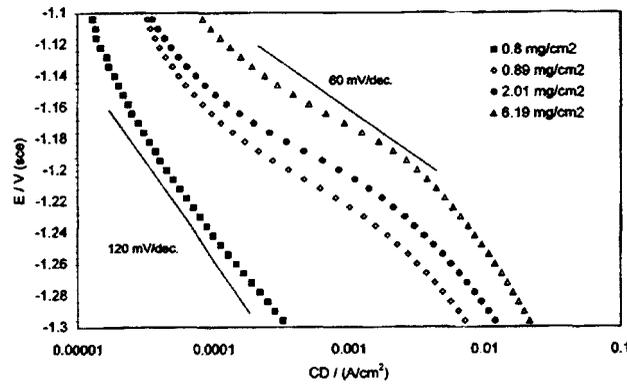


Fig. 7. Polarisation sweeps on NiP_x electrodes with various amounts of deposited alloy, in a 1 M KOH solution at 25°C with a sweep rate of 1 mV/s.

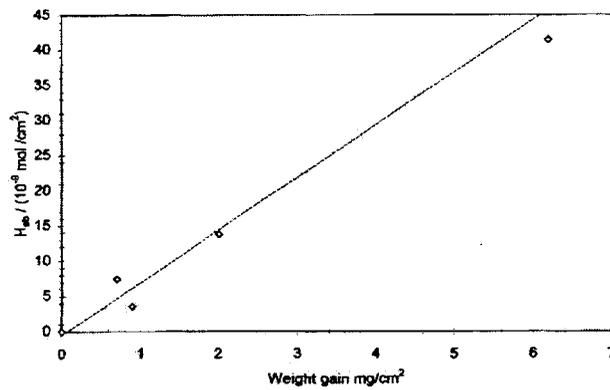


Fig. 9. The amount of absorbed hydrogen as a function of the weight gain due to the deposition of the NiP_x alloys.

分類 1	実験	分類 2	水素発生極
タイトル	Photoassisted hydrogen generation by integrated electroactive SPE membrane system		
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy		
巻/号	25(2000) 327-332		
著者	Shilpa Khare, S.K.Tiwari, Nisha Gontia, S.K.Nema (<i>Macromolecular Centre, R.D. University, India</i>)		
内容	<p>TiC₄-メタノールを用いたパーフルオロイオノマー中へのTiO₂の取り込みを述べる。白金は電極触媒として用いられた。電気伝導性を増すために、電極はポリピロール(PPy)で改良された。ピロールの光重合はピロール溶液中にTiO₂-Pt-NaFを浸漬することで行われた。可視 UV と FT-IR 分光研究は Nafion マトリックス内のTiO₂、Pt、PPyの構造に関して行われた。我々は、この集積システム構造と評価を示し、その水素生成の可能性を確立する。</p>		
図表	Fig. 4		

タイトル	Photoassisted hydrogen generation by integrated electroactive SPE membrane system
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy

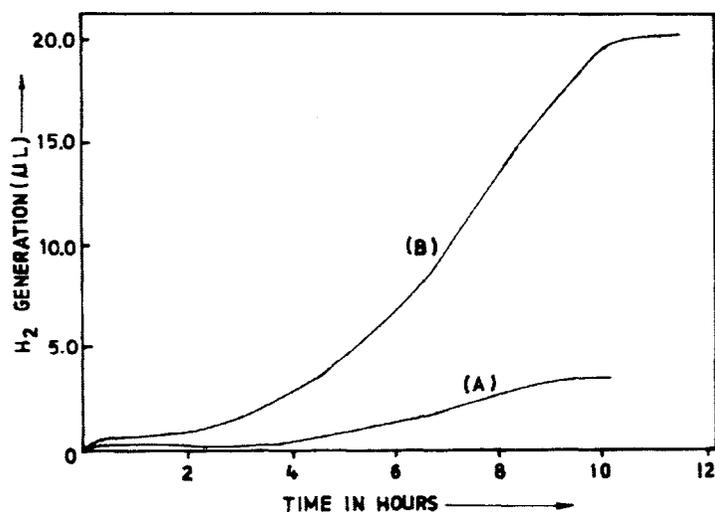


Fig. 4. The rate of H₂ formation dependence on time: Ti concentration on NAF 0.5 mg cm⁻² and Pt 0.5 mg cm⁻²; film area = 3.75 cm². (A) TiO₂-Pt-NAF system. (B) PPY-TiO₂-Pt-NAF H⁻ system.

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	NiFeZn codeposit as a cathode material for the production of hydrogen by water electrolysis		
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy		
巻/号	25(2000) 621-626		
著者	M.J.Giz, S.C.Bento, E.R.Gonzalez (<i>Instituto de Química de São Carlos/USP, Brazil</i>)		
内容	<p>本研究は NiFeZn 合金の電着後、KOH 溶液中への浸出により作製された NiFeZn コーティング複合材料の開発を述べる。硫酸浴を温和なスチール基体上への NiFeZn 合金(55, 1, 44atom%)の電着に対して用いた。水素放出反応に対する電極触媒としてのこの試料の評価は、アルカリ溶液中での定常分極曲線によって行われた。135mA cm⁻³での長期間の運転は200hまで十分な安定性を示した。このカソードの特徴は、試料の分極挙動が25~80℃の温度範囲に関して1つのターフェル曲線を示すことである。</p>		
図表	Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5		

タイトル	NiFeZn codeposit as a cathode material for the production of hydrogen by water electrolysis
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy

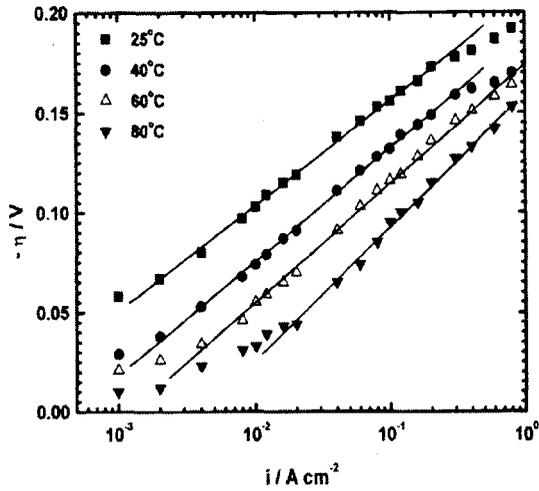


Fig. 3. Tafel plots in 1 M NaOH for different temperatures for NiFeZn.

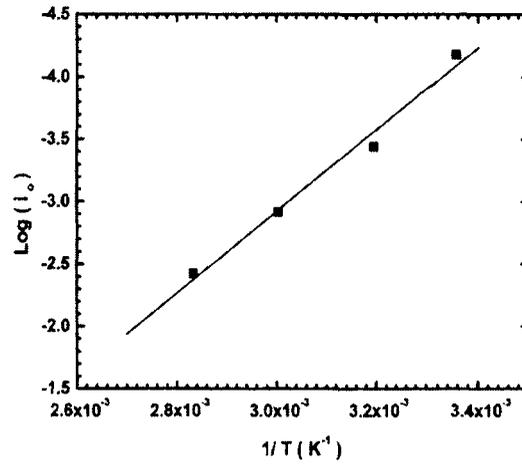


Fig. 4. Arrhenius plot from the values of i_0 obtained from the plots of Fig. 3.

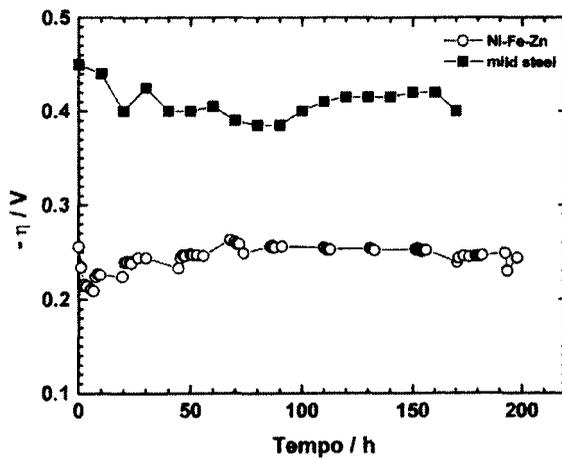


Fig. 5. Potential-time characteristics for (O) Ni-Fe-Zn in 1 M NaOH at 25°C and (■) mild steel in 6 M KOH at 70°C, under a cd of 135 mA cm^{-2} .

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	The determination of kinetics parameters of the hydrogen evolution on Pd-Ni alloys by ac impedance		
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy		
巻/号	25(2000) 635-641		
著者	N.V.Krstajic, Lj.M Vracar, S.Burojevic (<i>University of Belgrade, Yugoslavia</i>)		
内容	<p>Pd-Ni 電着合金電極での水素放出反応(HER)はac インピーダンス測定や 0.5M NaOH 水溶液中での dc 分極電流の挙動によって研究されてきた。対応ステップの正反応と逆反応の速度定数は非線形フィティング法により見積もられた。全反応は Volmer-Heyrovsky 機構によって進行することがわかった。その被覆率と電位の関係は、ac インピーダンス計算結果と電位減衰測定結果を比較することで議論される。</p>		
図表	Fig. 2		

タイトル	The determination of kinetics parameters of the hydrogen evolution on Pd-Ni alloys by ac impedance
------	--

雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy
-----	-------------------------

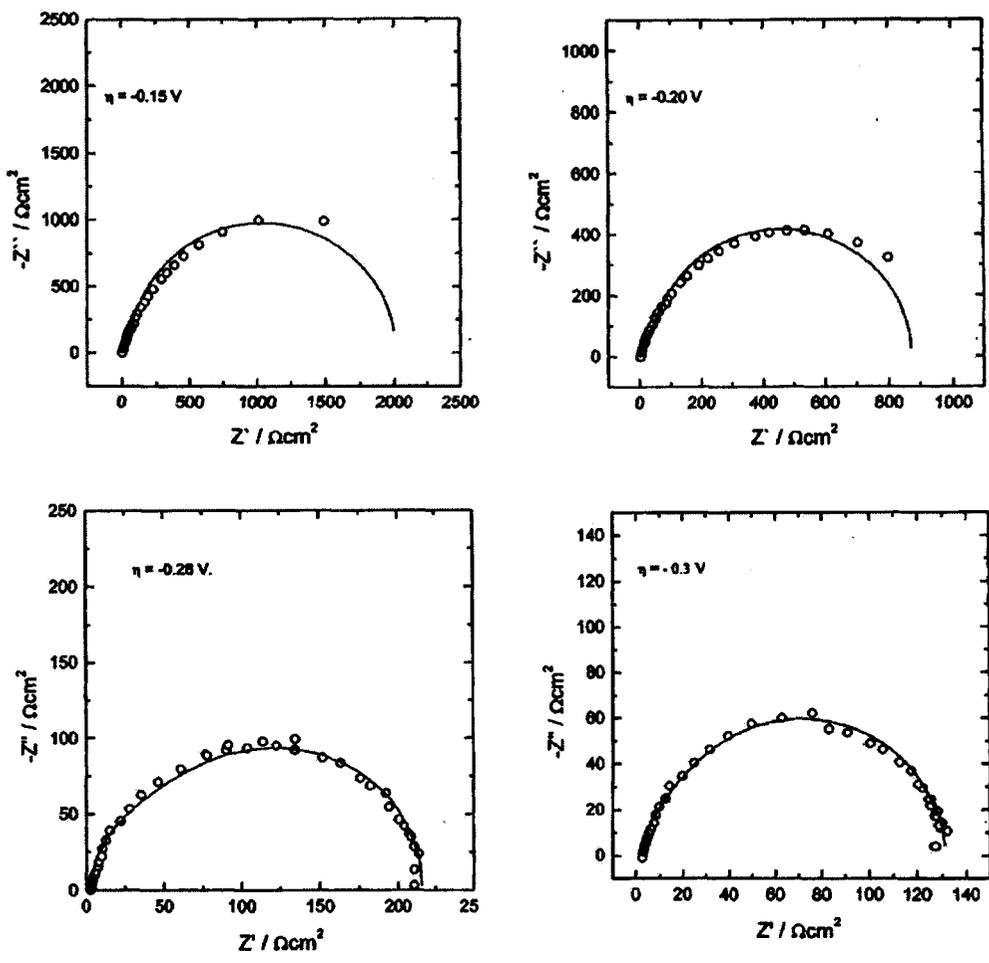


Fig. 2. Experimental (circled points) and solid lines calculated from evaluated k_t values complex plane diagrams for the HER on a Pd-Ni electrode in 0.5 mol dm^{-3} NaOH solution at 25°C , at several overpotentials.

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	On the synthesis and photochemical studies of nanostructured TiO ₂ and TiO ₂ admixed VO ₂ photoelectrodes in regard to hydrogen production through photoelectrolysis		
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy		
巻/号	24(1999) 965-971		
著者	R.K.Karn, O.N.Srivastava (Banaras Hindu University, India)		
内容	<p>水の photoassisted 電解に対する新しい TiO₂(ns)-VO₂ 光電解システムを述べる。ナノ構造を持つ TiO₂ 光電極はチタン-tetraisopropoxide の加水分解後、スピンコーティングによる薄膜の電着によって準備された。TiO₂(ns)-VO₂ 光電極を準備するためにバナジウム膜が TiO₂(ns)膜上に電着され、その後 O₂ 雰囲気中で酸化された。TiO₂(ns)は光電圧 540 mV、光電流 3.2 mA cm⁻² を示したのに対して、TiO₂(ns)-VO₂ 光電極は光電圧、光電流それぞれ 680mV, 11.0 mA cm⁻² と増加した。X線と S.E.M 研究が TiO₂(ns)-VO₂ 光電極の表面とバルクの特性を見るために行われた。光電解下での水素生成の割合は、TiO₂(ns)に対して 6 l h⁻¹ m⁻²、TiO₂(ns)-VO₂ 光電極に対して ~13.0 l h⁻¹ m⁻² であることがわかった。TiO₂(ns)光電極は、試料の構造的性質から結果として生じる高い収量によって PEC 特性において向上を示す。TiO₂(ns)-VO₂ 光電極における PEC の向上は吸収範囲の増加とエネルギーギャップの減少によるものである。</p>		
図表	Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8		

タイトル

On the synthesis and photochemical studies of nanostructured TiO₂ and TiO₂ admixed VO₂ photoelectrodes in regard to hydrogen production through photoelectrolysis

雑誌名

Int. J. Hydrogen Energy

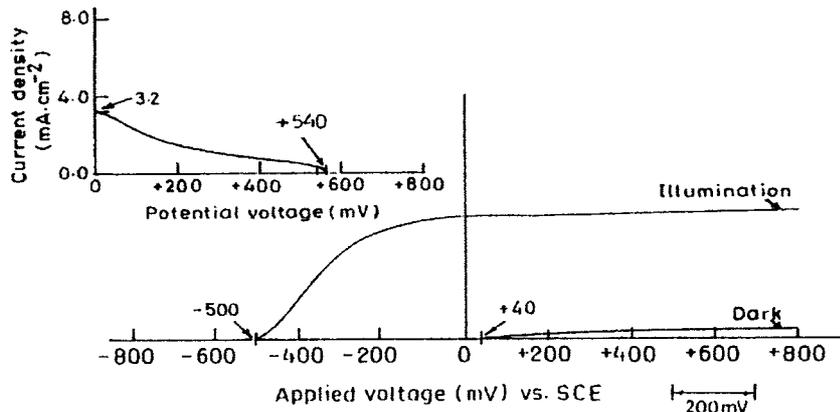


Fig. 6. Current-potential characteristic of TiO₂(ns) under dark and illumination condition in 1 M NaOH.

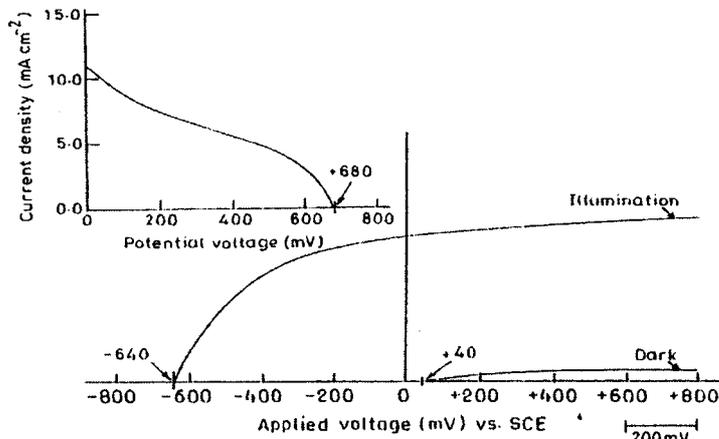


Fig. 7. Current-potential characteristic of TiO₂(ns)-VO₂ under dark and illumination condition in 1 M NaOH.

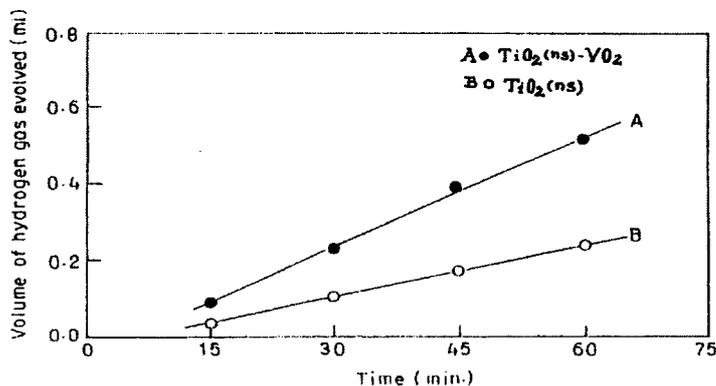


Fig. 8. Volume of evolved gas as a function of irradiation time at an applied bias of (light source-1000 W Xe-Hg lamp).

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	H ₂ production of (CdS-ZnS)-TiO ₂ supported photocatalytic system		
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy		
巻/号	24(1999) 957-963		
著者	S.V.Tambwekar, D.Venugopal, M.Subrahmanyam (<i>Indian Institute of Chemical Technology, India</i>)		
内容	<p>MgO, CaO, γ-Al₂O₃, SiO₂ や改良された MgO, CaO のような異なった担体上への混合半導体(CdS-ZnS)-TiO₂(1:1:1)混合システムを準備し、特性を与え、S²⁻/SO₃²⁻混合溶液中での水素生成に対して試験を行った。TiO₂が Degussa(D)試料からとられる MgO 担体上の(CdS-ZnS)-TiO₂(D)は、206.7 μ mol/h の水素生成を与え、この触媒は長期間水素生成を維持する。Li₂O, Cs₂O あるいは K₂O のような dopants は、それらがドーピングされ、順々に光触媒活性が増加すると、MgO や CaO 担体は超塩基性酸化物のように働く。TiO₂が 20wt.%Li₂O でドーピングされた CaO で担持された Ti isopropoxide からとられた(CdS-ZnS)-TiO₂(I)系は、209.8 μ mol/h の水素生成を得ることがわかった。UV-Visible スペクトル、XRD スペクトル、SEM 写真のような特性研究がすべての触媒に対して行われ、これらの試料上で生成されたデータは見積もられた。S²⁻/SO₃²⁻ substrate 存在中での異なった担体に関する ZnCdS-TiO₂(D/I)の H₂S 光触媒分解の計画は、このヘテロ接合でのチオ硫酸塩の形成を示しながら提案される。</p>		
図表	Table 2		

タイトル	H ₂ production of (CdS-ZnS)-TiO ₂ supported photocatalytic system
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy

Table 2
Variation H₂ evolution vs irradiation time for 10 wt% (CdS-ZnS)-TiO₂(1 : 1 : 1) for the best catalytic systems reported in Table 1

S. No.	Name of catalyst	Irradiation time (h)	Catalytic activity for 1M S ²⁻ alone (μmol/h)	Catalytic activity for 1M S ²⁻ + 0.1M SO ₃ ²⁻ (μmol/h)
a	CdS-ZnS-TiO ₂ (D)/MgO			
1		5	18.6	206.7
2		10	4.7	84.7
3		15	3.2	28.12
4		20	2.3	2.14
b	CdS-ZnS-TiO ₂ (I)/20wt% Li ₂ O-CaO			
1		5	60.4	209.8
2		15	3.9	14.6
3		20	0.80	10.5

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Semiconductor-septum photoelectrochemical solar cell for hydrogen production		
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy		
巻/号	25(2000) 495-503		
著者	O.N.Srivastava, R.K.Karn, M.Misra (Banaras Hindu University, India)		
内容	<p>最近の研究において、半導体セプタム光電気化学太陽電池に基づく $\text{TiO}_2(\text{ns}), \text{TiO}_2(\text{ns})\text{-In}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ セプタムの新しい型の光電気化学と水素放出の特性が研究された。SCE/1M NaOH/$\text{TiO}_2(\text{ns})/\text{Ti}/\text{H}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Pt}_{\text{CE}}, \text{Pt}_{\text{WE}}$ の配置での SC-SEP 電池は、光電圧 0.72V、光電流 8.6mA cm^{-2} を示す。$\text{TiO}_2(\text{ns})$ が混合された In_2O_3 光電極を用いた SC-SEP 電池 SCE/1M NaOH/$\text{TiO}_2(\text{ns})\text{-In}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{H}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Pt}_{\text{CE}}, \text{Pt}_{\text{WE}}$ は、光電圧 0.92V、光電流 14.6mA cm^{-2} を示す。$\text{TiO}_2(\text{ns})/\text{Ti}$ 光電極に基づかれた SC-SEP 電池に対する水素ガス放出は、8.2l/h m^2 であるとわかった。一方、In_2O_3 で改良された $\text{TiO}_2(\text{ns})$ は、11.8l/hm^2 の高い水素ガス放出割合を示した。TiO_2 上の In_2O_3 の存在がシステムにコロイド光システムの利点をもたせることを示すことが提案されている。新しい光電極のよりよいパフォーマンスは、水素ガス放出の速度論に関して、In_2O_3 の触媒活性と改善されたスペクトル応答によるものと考えている。</p>		
図表	Fig. 5, Fig. 7		

タイトル	Semiconductor-septum photoelectrochemical solar cell for hydrogen production
------	--

雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy
-----	-------------------------

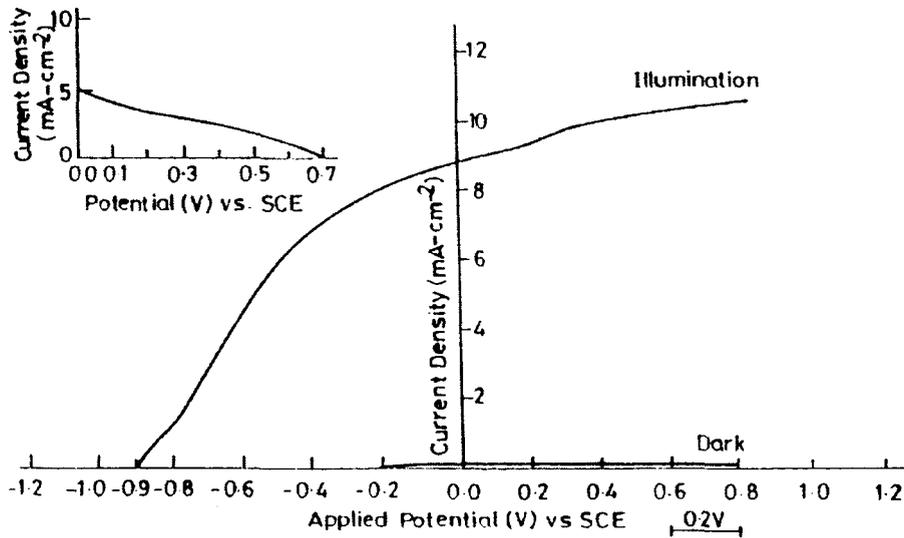


Fig. 5. Current-voltage (I - V) characteristics of Pt/1 M NaOH/TiO₂/Ti, PEC solar cell (inset showing short-circuit power characteristics).

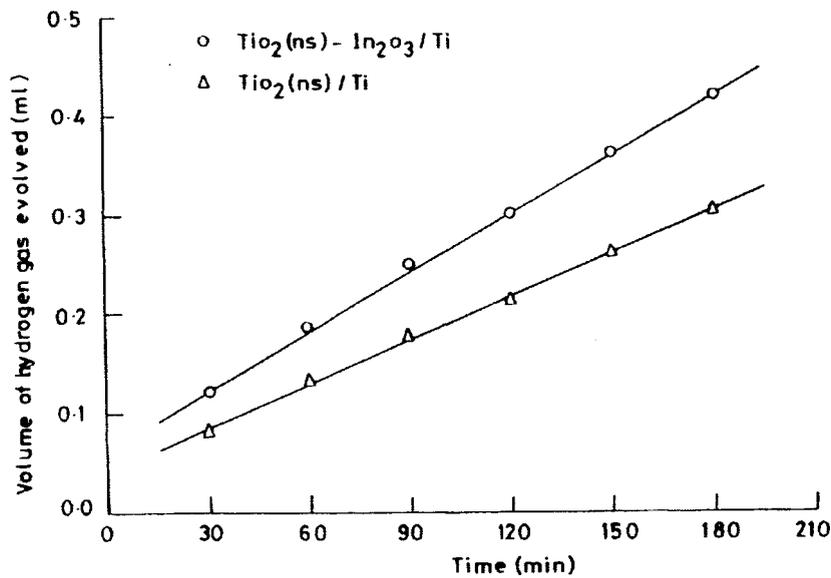


Fig. 7. Hydrogen evolution from the SC-SEP cell in the configuration SCE, 1 M NaOH, TiO₂(ns)/Ti/5 M H₂SO₄ Pt_w Pt_C and SCE, 1 M NaOH, TiO₂(ns)-In₂O₃/5 M H₂SO₄ Pt_w Pt_C.

分類 1	実験	分類 2	水素発生極
タイトル	Hydrogen discharge on electrodeposited Ni-Mn-Fe coatings in 30 w/o KOH		
雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy		
巻/号	24(1999) 1059-1066		
著者	A. Stephen,, V.Ravichandran (<i>University of Madras, India</i>) D.Kalpana, M.V.Ananth (<i>Central Electrochemical Research Institute, India</i>)		
内容	<p>水素放出反応(HER)は、30°C, 30w/o KOH 中での Ni-Mn-Fe 電気コーティングカソード上で研究された。Ni-Mn-Fe 合金は、添加物として硫酸アンモニウムを含む suiphate 浴から薄いコーティングとして温和なスチール上に電着された。そのカソードは、カソード電流密度 i_c を 500mA cm^{-2} で 30 分の条件下で HER の速度パラメーターが決められる前に前電解された。高電流密度での Ni rich 電解液からめっきされた Ni-Mn-Fe コーティングは、交換電流密度における増加により、30w/o KOH 中で HER 方向へ活性を向上させたことを示した。微細構造の研究は、高い析出電流密度で得られたコーティング中に見られる優れた電気触媒活性が多繊維の存在によるものであることを示した。</p>		
図表	Fig. 6, Fig. 7		

タイトル	Hydrogen discharge on electrodeposited Ni-Mn-Fe coatings in 30 w/o KOH
------	--

雑誌名	Int. J. Hydrogen Energy
-----	-------------------------

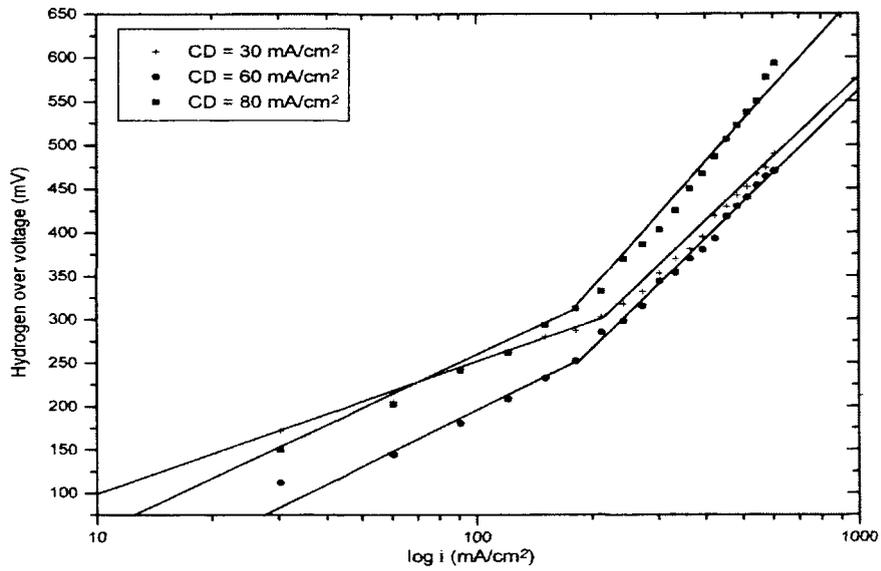


Fig. 6. Influence of deposition CD on Tafel lines for hydrogen evolution on Ni-Mn-Fe co-deposits obtained from bath B.

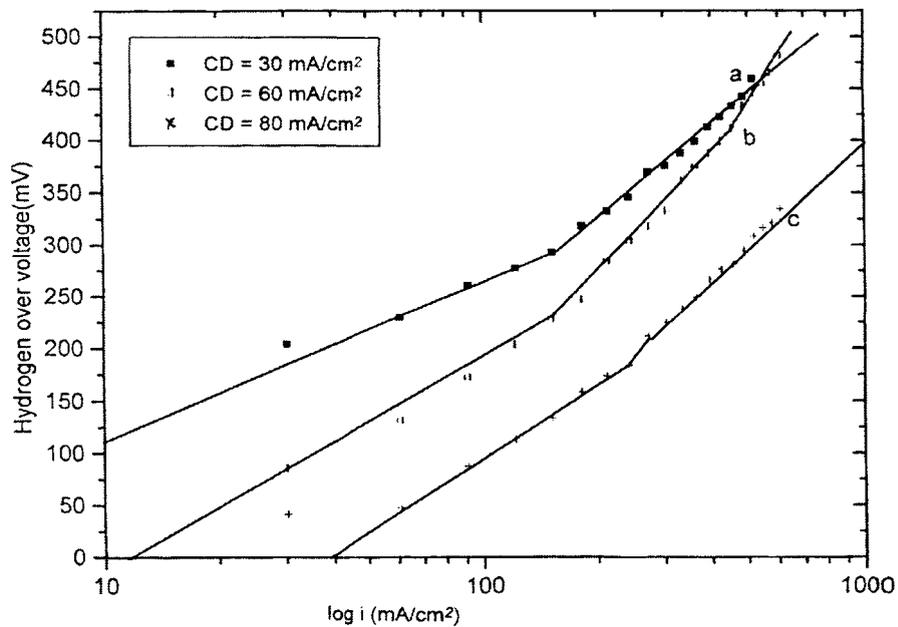


Fig. 7. Tafel lines for HER on Ni-Mn-Fe co-deposits obtained from bath C.

分類 1	実験	分類 2	水素発生極
タイトル	On the pH sensitivity of the galvanic tungsten-water interaction product		
雑誌名	J. Electroanal. Chem.		
巻/号	472 (1999) 178-181		
著者	S. K. Kovach, S. N. Olifirenko, A. T. Vas'ko (Ukrainian National Academy of Sciences, Ukraine)		
内容	<p>この研究で一般に用いられるW、W微結晶電位よりも低い電位での電氣的タングステン-水和物 (GTWIP) の生成が起こることを発見した。GTWIP 電位は pH と $p\text{WO}_4^{2-}$ に対し直線的な関係にある。GTWIP の pH 感度は W(3+)受容体、電気活性な $\text{WO}_2 + \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合物、$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_x\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混合物、イオン選択 $\text{H}_x\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 膜、これらの多様な相と層により説明する事ができる。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 2		

タイトル	On the pH sensitivity of the galvanic tungsten-water interaction product
雑誌名	J. Electroanal. Chem.

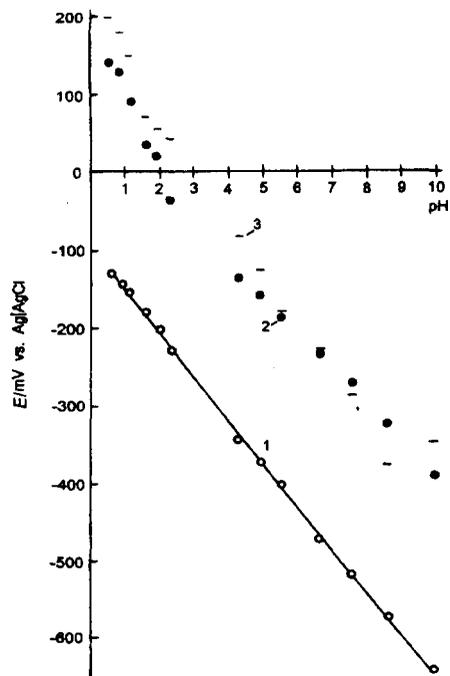


Fig. 1. Plots of potential vs. pH in buffer solutions for GTWIP (1), commercial W (2), and high-purity monocrystalline W (3).

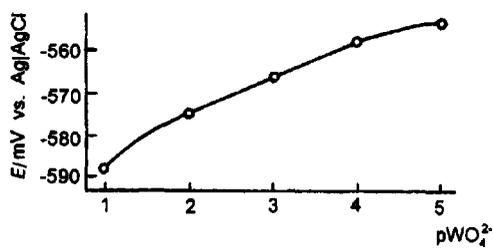


Fig. 2. Potential as a function of $p\text{WO}_4^{2-}$ in Na_2WO_4 solutions for GTWIP.

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	The study of hydrogen sorption in palladium limited volume electrodes (Pd-LVE) I. Acidic solutions		
雑誌名	J. Electroanal. Chem.		
巻/号	471(1999) 190-195		
著者	ANDRZEJ CZERWINSKI, IWONA KIERSZTYN, MICHAL GRDEN, JUSTYNA CZAPLA (Warsaw Universty, Poland)		
内容	<p>パラジウム LVE への水素、重水素の電気的吸着を調べた。水素の吸蔵量 $H(D)/Pd$ は電気化学的に測定し、それが CV の走査速度と LVE の厚さに依存していることが判った。Pd-LVE を用いて測定する水素吸蔵の 2 つの異なる機構、即ち電気化学による酸化と電気化学を用いずに再結合される方法について仮定した。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 2		

タイトル

The study of hydrogen sorption in palladium limited volume electrodes (Pd-LVE) I. Acidic solutions

雑誌名

J. Electroanal. Chem.

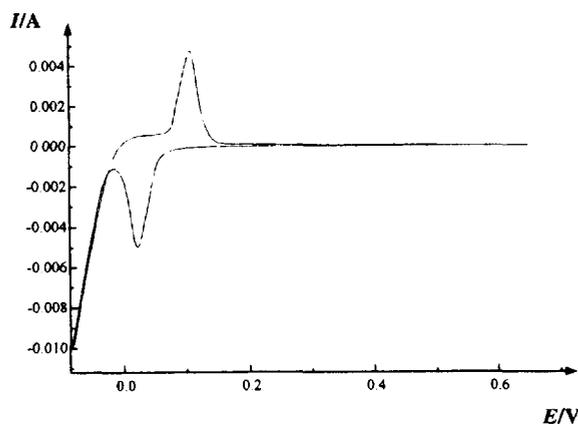


Fig. 1. Cyclic voltammograms, at 5 mV s^{-1} , of a limited volume ($0.2 \mu\text{m}$) palladium electrode (Pd-LVE) in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution. The potential range of electrode polarization: -0.10 to 0.64 V versus RHE. Before the positive scan the electrode was held for 5 min at -0.16 V .

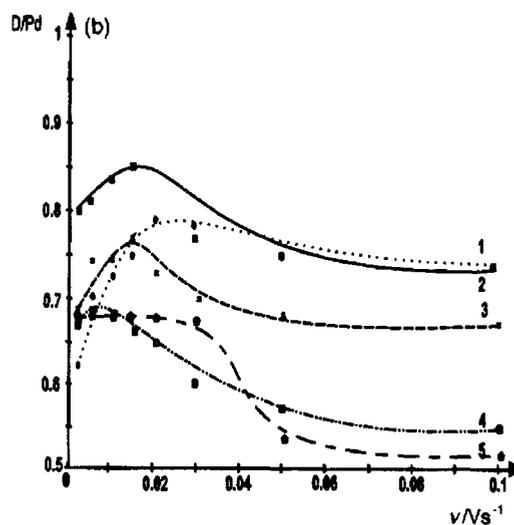
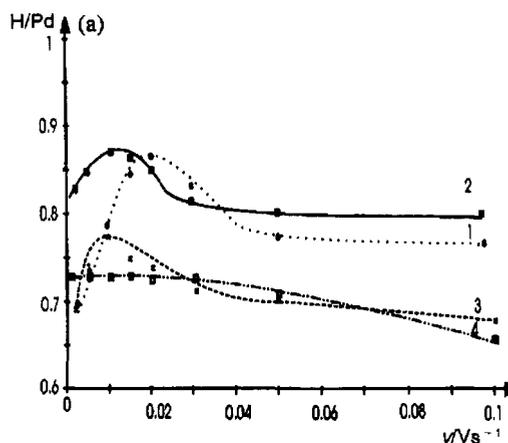


Fig. 2. (a) H/Pd ratios versus sweep rate for palladium electrodes of various thicknesses: (1) $0.2 \mu\text{m}$; (2) $0.8 \mu\text{m}$; (3) $1.6 \mu\text{m}$; (4) $3.2 \mu\text{m}$ in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. (b) D/Pd ratios versus sweep rate for palladium electrode polarisation of various thicknesses: (1) $0.2 \mu\text{m}$; (2) $0.8 \mu\text{m}$; (3) $1.6 \mu\text{m}$; (4) $3.2 \mu\text{m}$, (5) $6.4 \mu\text{m}$. Solution $0.5 \text{ M D}_2\text{SO}_4$.

分類 1	実験	分類 2	水素発生極
タイトル	Electrochemical nitration of naphthalene in the presence of nitrite ion in aqueous non-ionic surfactant solutions		
雑誌名	J. Electroanal. Chem.		
巻/号	470(1999) 157-165		
著者	MARINA N. CORTONA, NELIO R. VETTORAZZI, JUANA J. SLIBER, LEONIDES E. SERENO (Universidad Nacional de Rio Cuarto, Argentina)		
内容	<p>Brij 35 を用い非イオン性界面の有無による Pt 電極上における NaNO_2 溶液中でのナフタレンの硝酸化の研究を行った。ナフタレンと NaNO_2 の最適な混合比を求めるため CV を用い測定を行った。ナフタレンの減少ピークは NaNO_2 を増加させていったときの NO_2 イオンとナフタレンカチオンラジカルの生成を示している。定電位酸化 CPE の後 HPLC で分析された。ミセル中の主生成物は 1-nitronaphthalene, 2-nitronaphthalene, 1,2-naphtoquinone, 1,4-naphtoquinone であった。Brij35 無しの状態では naphtoquinone が生成するが硝酸化された生成物はない。2つの条件でマスバランスから未知物質が推察される。ミセル、水溶液中の 1,1'-binaphtyl の酸化によるナフタレンカチオンラジカル 2 量体と考えられる。NO_2 のナフタレンカチオンラジカルに対する攻撃による硝酸化は説明された。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 2, Fig. 4, Fig. 6		

タイトル

Electrochemical nitration of naphthalene in the presence of nitrite ion in aqueous non-ionic surfactant solutions

雑誌名

J. Electroanal. Chem.

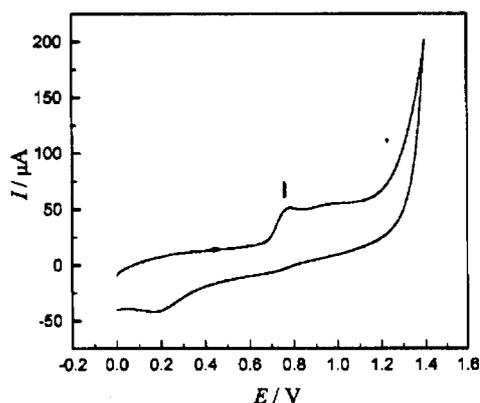


Fig. 1. Cyclic voltammogram of an aqueous NaNO_2 solution. $[\text{NaNO}_2] = 1 \times 10^{-3}$ M, $[\text{NaClO}_4] = 0.4$ M. Working electrode: Pt disk (0.03 cm^2); $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

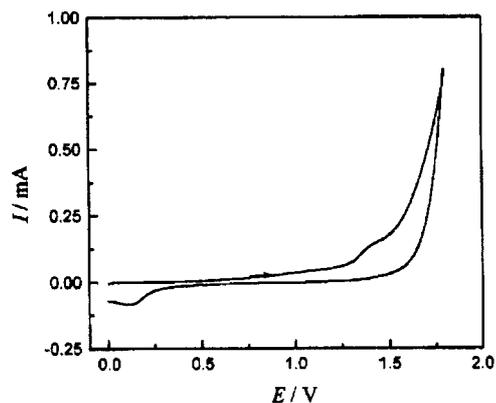


Fig. 2. Cyclic voltammogram of Naph aqueous surfactant solution. $[\text{Naph}] = 5.5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Brij 35}] = 2.5 \times 10^{-2}$ M, $[\text{NaClO}_4] = 0.4$ M. Working electrode and sweep rate as in Fig. 1.

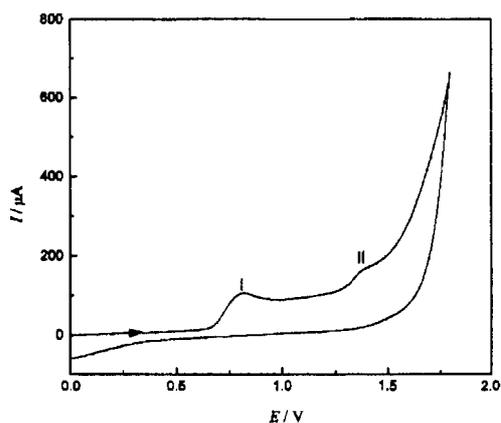


Fig. 4. Cyclic voltammogram of Naph and NaNO_2 aqueous surfactant solution. $[\text{Naph}] = [\text{NaNO}_2] = 5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Brij 35}] = 2.5 \times 10^{-2}$ M, $[\text{NaClO}_4] = 0.4$ M. Working electrode and sweep rate as in Fig. 1.

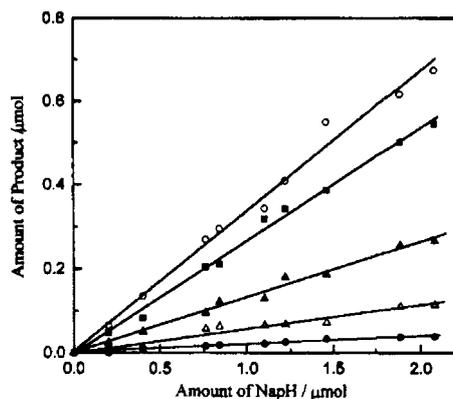


Fig. 6. Distribution of products in CPE as a function of amount of Naph consumed. $[\text{Naph}] = 1.75 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Brij 35}] = 2.5 \times 10^{-2}$ M, $[\text{NaNO}_2] = 2 \times 10^{-1}$ M, $[\text{NaClO}_4] = 0.4$ M. (■) BinapH products; (Δ) 1,2-NaphQ; (▲) 1,4-NaphQ; (○) 1- NO_2 Naph; (●) 2- NO_2 Naph.

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Graphite photochemistry 2. photoelectrochemical studies of highly oriented pyrolytic graphite		
雑誌名	J. Electroanal. Chem.		
巻/号	476(1999) 118-131		
著者	ALEXANDER D. MODESTOV, JENNY GUN, OVADIA LEV (<i>The Hebrew University of Jerusalem, Israel</i>)		
内容	<p>水溶液中におけるグラファイト (HOPG) 電極での酸素の光電気化学的還元とその他物質の電気化学的な生成について比較を行った。光電流は pH0(0.5M H₂SO₄)~pH14(1M NaOH)で測定された。光電流電位、静電容量電位、光電流の活性波長の測定は HOPG 電極の先端と基部の間に光電流が発生していることを確認するために行った。光電流は熱電子と熱空孔の発生によって生じる。光で生成した熱電子と熱空孔は電荷層空間 (scl) 中の電場によって電極-電解質界面に移動される。カソードからアノードへの光電流の変化に対する電位の一致はフラットバンドポテンシャル (EFB) のためであると考えられる。電極基部の EFB は SHE 基準で 0V であり、pH に依存しない。一方で電極先端部の電位は pH に対し 54mV の勾配で変化していた。</p>		
図表	Fig. 4, Fig. 5		

タイトル

Graphite photochemistry 2. photoelectrochemical studies of highly oriented pyrolytic graphite

雑誌名

J. Electroanal. Chem.

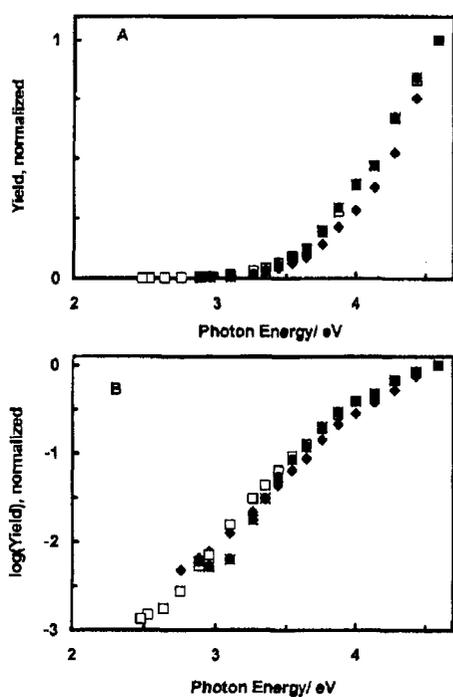


Fig. 4. (A) Dependence of the normalized cathodic photocurrent yield on photon energy measured with the basal plane HOPG electrode in 0.25 M KH_2PO_4 (pH 4.5): (x) $E = -0.18$ V; (\bullet) $E = -0.48$ V; (\square) $E = -0.58$ V; (\blacklozenge) $E = -0.68$ V. (B) The same as (A) but the Y-axis in logarithmic scale.

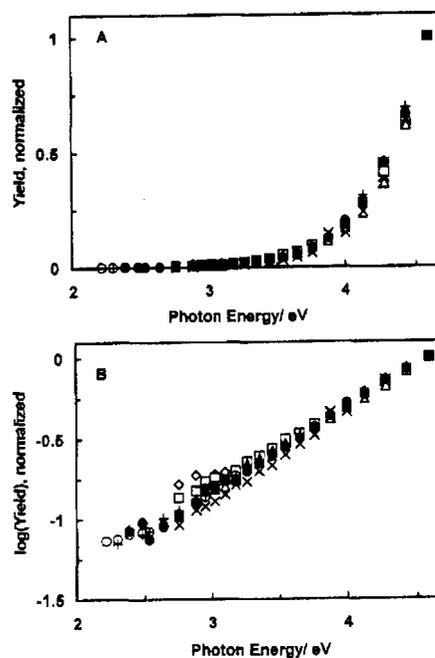


Fig. 5. (A) Dependence of the normalized anodic photocurrent yield on photon energy measured with the basal plane HOPG electrodes in 0.5 M H_2SO_4 : (\diamond) $E = 0.62$ V; (\square) $E = 0.72$ V; (\triangle) $E = 0.82$ V; (x) $E = 0.92$ V; (\circ) $E = 1.02$ V; (\bullet) $E = 1.12$ V; (+) $E = 1.22$ V. (B) The same as (A) but the Y-axis in logarithmic scale.

分類 1	実験	分類 2	水素発生極
タイトル	Electrochemical quartz crystal microbalance study of electrodeposited ruthenium		
雑誌名	J. Electroanal. Chem.		
巻/号	474(1999) 167-173		
著者	MARIJAN VUKOVIC, DUNJA CUKMAN (<i>Ruder Boskovic Institute, Croatia</i>)		
内容	<p>電子的、電気化学的な石英結晶平衡の測定は 0.5M スルホン酸溶液中でのルテニウム電析の表面電気化学的特性評価に用いられた。電析ルテニウム層の安定性と表面電気化学反応の偽容量は電位窓の関数とサイクル回数として測定された。初めの電位力学的サイクルのサイクリックボルタモグラムとサイクリックボルトアソグラムを用いて酸化物の生成と還元の6つの段階について考察した。質量の増減は溶液から層へ、あるいは溶液からバルク溶液への消費に依存しているかどうかによって測定された。複雑なボルタモグラムと質量の変化は電位を連続走査したときに見られた。様々な種類のルテニウムオキシハイドロオキサイド層と水を含むこれら化学量論的ではない表面反応が存在する。電析層の安定性は金属ルテニウムの減少か単に電気化学的な Ru(III)/Ru(IV)遷移なのかどうかによって決まる。1サイクルあたり Ru/RuO₂ 遷移により電析したルテニウム 26ng が溶出した。電位が 0V から 1.0V の範囲で安定性が大幅に向上した。このケースでは 0.5Hz5400 サイクル後でわずか 18ng 溶解しただけだった。</p>		
図表	Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4		

タイトル	Electrochemical quartz crystal microbalance study of electrodeposited ruthenium
雑誌名	J. Electroanal. Chem.

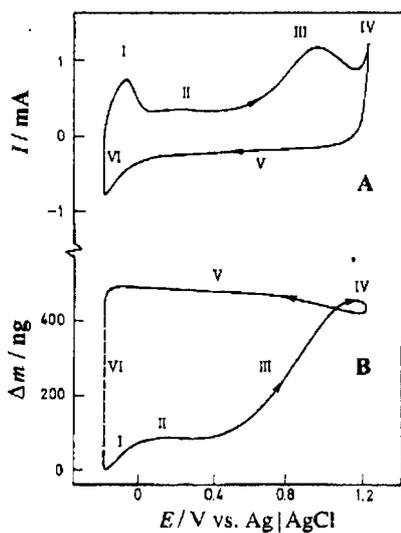


Fig. 2. (A) Cyclic voltammogram at a sweep rate of 50 mV s^{-1} in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ of electrodeposited ruthenium ($20.1 \mu\text{g}$), and (B) simultaneously recorded cyclic voltammogram.

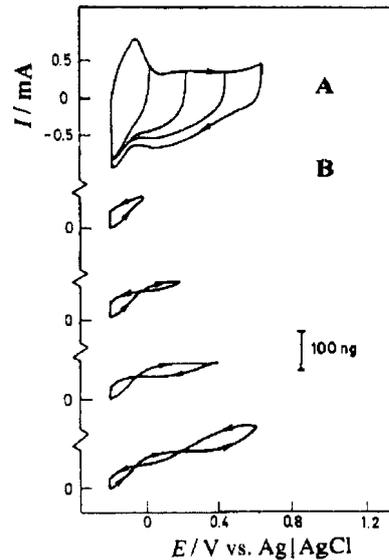


Fig. 3. (A) Cyclic voltammograms at a sweep rate of 50 mV s^{-1} in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ of $20.1 \mu\text{g}$ of electrodeposited ruthenium with successive shift of the upper limit for 200 mV , and (B) simultaneously recorded cyclic voltammograms.

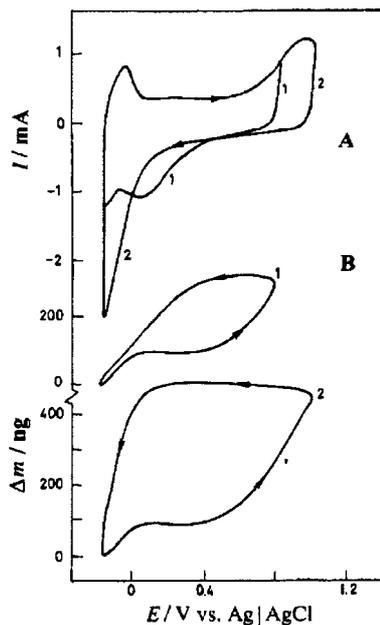


Fig. 4. Same as Fig. 3, but with further shifts of the upper limits.

be the case. Indeed, our previous thermogravimetric measurements have shown that the electrodeposited ruthenium layer contained about 50% of water [19]. Therefore, the electrooxidation reaction of ruthenium can be also written as:

分類 1	実験	分類 2	水素発生極
タイトル	Hydrogen electrosorption in nanocrystalline Ti-based alloys		
雑誌名	J. Electroanal. Chem.		
巻/号	480(2000) 64-73		
著者	Lionel Roué, Daniel Guay (INRS-Énergie et Matériaux, Canada) Robert Schulz (Institut de Recherche d'Hydro-Québec, Canada)		
内容	<p>高エネルギーボールミルにより調整した Ti:Ru:Fe:O(2:1:1:2) 微小結晶のアルカリ溶液 (1M NaOH) 中の電気化学反応を、幅広い電気活性分野、特に水素発生反応について調査した。また Ti:Ru:Fe(2:1:1) と Ti:TiO:Ru:Fe₂O₃(3/2:1/2:1:1/2) 合金の比較も行った。水素発生中におこる電極の水素吸着をサイクリックボルタンメトリー、開回路電圧降下、及びクロノポテンシオメトリーにより示した。Ti:Ru:Fe:O(2:1:1:2) 微小結晶の電気化学反応は Ti:Ru:Fe(2:1:1) の電気化学的性質にほとんど従っているが、Ti:TiO:Ru:Fe₂O₃(3/2:2/1:1:1/2) とは根本的に異なっている。これは前者二つの混合物が B2 相を含み (それぞれ 59、97wt.%)、後者は含んでいないためである。定常状態において Ti:Ru:Fe:O(2:1:1:2) 微小結晶の H/B2 相の比は 0.15 であり、O が含まれない微小結晶の 2/3 以下である。Ti:Ru:Fe:O(2:1:1:2) 微小結晶の水素の拡散係数は $2.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、Ti:Ru:Fe(2:1:1) 微小結晶の 1/3 以下である。両者の微小結晶における水素吸着特性の相違点は、それらの B2 相が異なる化学量論を持つ事実から探し出される。</p>		
図表	Fig. 2, Fig. 5, Fig. 6, Fig. 10		

タイトル

Hydrogen electrosorption in nanocrystalline Ti-based alloys

雑誌名

J. Electroanal. Chem.

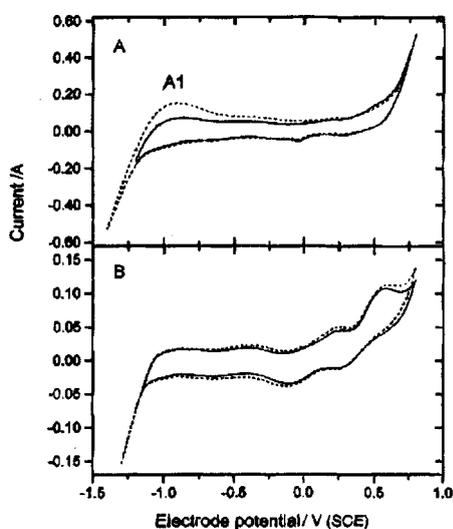


Fig. 2. Successive cyclic voltammograms of (A) nanocrystalline Ti:Ru:Fe:O (2:1:1:2), and (B) Ti:TiO:Ru:Fe:Fe₂O₃ (3/2:1/2:1:1/2) in 1 M NaOH (scan rate is 10 mV s⁻¹). The lower limit of the sweep was made more negative from the first (full line) to the second (dashed line) sweep, while the upper limit was kept constant at +0.8 V (SCE).

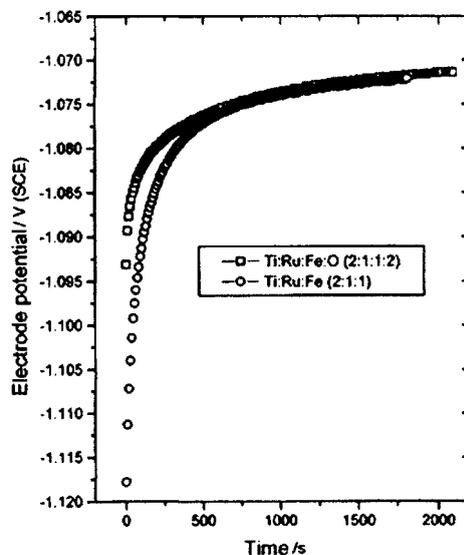


Fig. 5. Decay of open-circuit potential of nanocrystalline Ti:Ru:Fe:O (2:1:1:2) and Ti:Ru:Fe (2:1:1) after 10 min of H₂ discharge at -250 mA cm⁻² in 1 M NaOH.

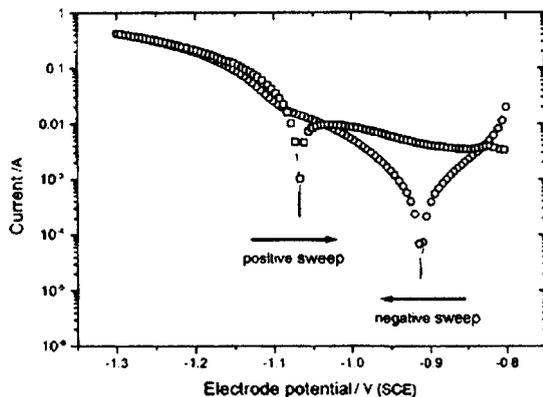


Fig. 6. IR-corrected polarization curves for hydrogen evolution on nanocrystalline Ti:Ru:Fe:O (2:1:1:2) in 1 M NaOH.

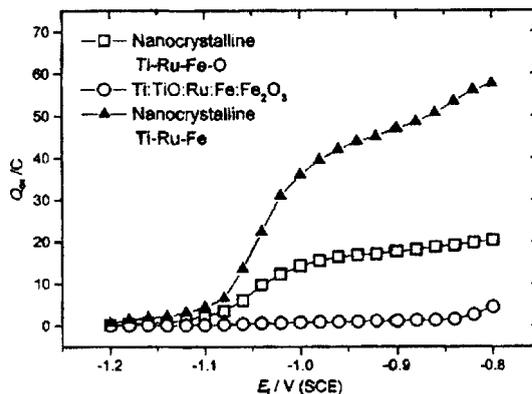


Fig. 10. Anodic charge (Q_{ox}) following a potential step from $E_i = -1.33$ (600 s) to E_f .

分類 1	実験	分類 2	水素発生極
タイトル	Oxygen reduction and hydrogen evolution-oxidation reactions on Cu(<i>hkl</i>) surfaces		
雑誌名	J. Electroanal. Chem.		
巻/号	480 (2000) 219-224		
著者	G. Brisard, N. Bertrand (<i>Université de Sherbrooke, Canada</i>), P. N. Ross, N. M. Marković (<i>University of California, USA</i>)		
内容	<p>銅のディスク単結晶を用いた回転電極の環捕集特性を利用し、硫酸中の Cu(111), Cu(100)表面上での酸素還元反応と水素発生、酸化反応は構造的に敏感な過程であることを示した。構造敏感性の解釈を、硫酸水素塩が構造的に敏感な吸着をするという根拠を基に示した。我々は Cu(<i>hkl</i>)上の硫酸水素塩の反応次数が、酸素還元反応のメカニズムにおいて重要な役割を果たしていることを示した。</p>		
図表	Fig. 2, Fig. 3		

タイトル

Oxygen reduction and hydrogen evolution-oxidation reactions on Cu(*hkl*) surfaces

雑誌名

J. Electroanal. Chem.

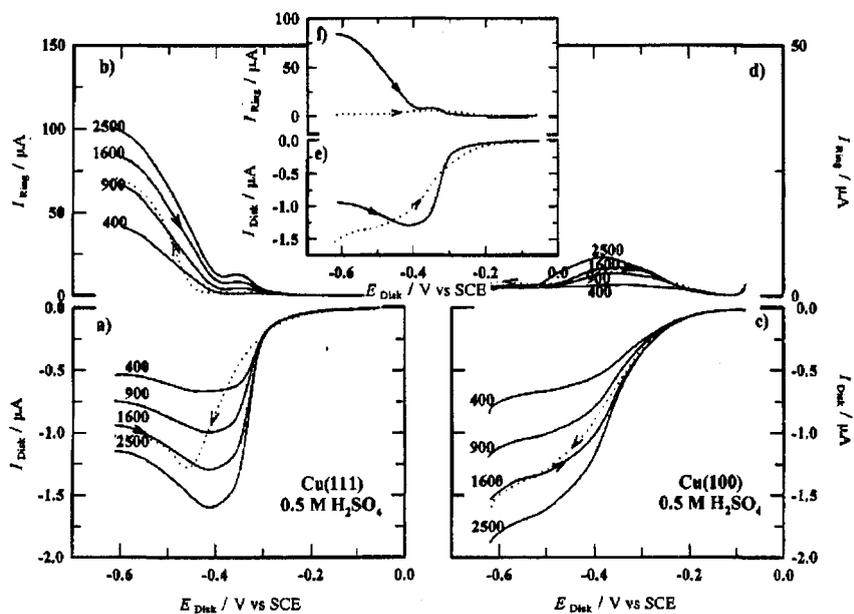


Fig. 2. Oxygen reduction on Cu(*hkl*) in 0.5 M H₂SO₄ at 10 mV s⁻¹: (a) Cu(111) at 400, 900, 1600 and 2500 rpm and (c) Cu(100) at 400, 900, 1600 and 2500 rpm. The positive (solid line) going sweeps are represented for all rotation speeds and the negative (dotted line) is represented for 1600 rpm. Detection of H₂O₂ oxidation on the Pt ring ($E_r = 0.95$ V) during the potential scan on (b) Cu(111) and (d) Cu(100). The insert is the comparison of the orr on the Cu(111) solid line and Cu(100) dotted line (e) disk current (f) ring current.

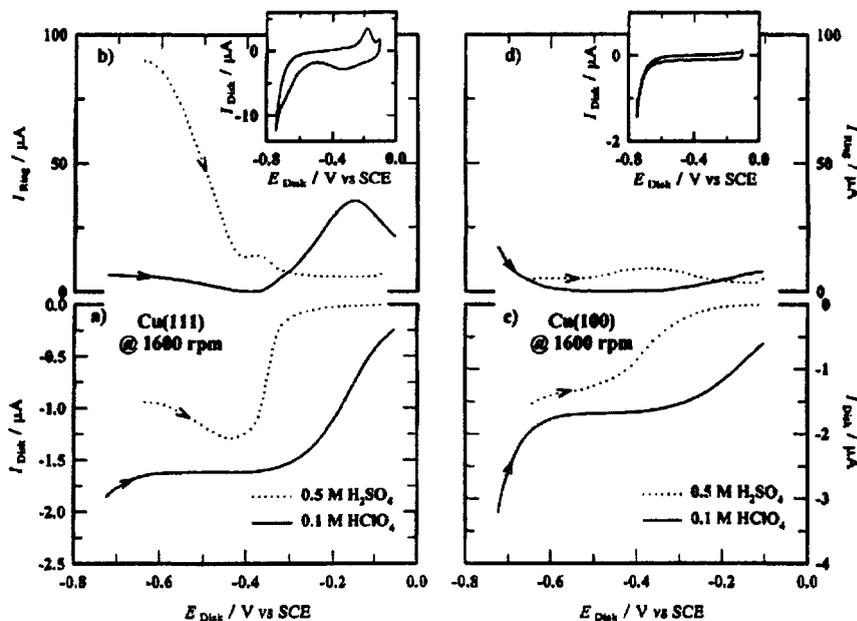


Fig. 3. Comparison of the orr in H₂SO₄ (dotted line) and HClO₄ (solid line) solution on Cu(*hkl*) at 1600 rpm and 10 mV s⁻¹ (a) Cu(111) and (c) Cu(100). Detection of H₂O₂ oxidation on the Pt ring ($E_r = 0.95$ V) during the potential scan on (b) Cu(111) and (d) Cu(100). The inserts show the basic voltammetry in 0.01 M HClO₄ for (e) Cu(111) and (f) Cu(100).

分類 1	理論	分類 2	水素発生極
タイトル	Effects of temperature on hydrogen absorption into palladium hydride electrodes in the hydrogen evolution reaction		
雑誌名	J. Electroanal. Chem.		
巻/号	481(2000) 13-23		
著者	Wu-Shou Zhang, Zhang-Liang Zhang, (<i>Chinese Academy of Sciences, China</i>) Xin-Wei Zhang (<i>Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, China</i>)		
内容	<p>水素発生におけるボルマー・ターフェルの理論、及び H-H 間の相互作用と β-PdH_x 中の水素応力場を含む熱力学的考察に基づいて、定電流及び定電圧下での PdH_x β 相電極への水素吸蔵の充填比、充填速度、自己応力における温度の分析的、数値的影響を議論した。各温度における充填比、過電圧、電流密度の変化が4つの変数で説明できることがわかった。言い換えれば、吸着エンタルピー、パラジウムへの水素吸収、ボルマー・ターフェル反応の交換電流密度における見かけ上の活性化エネルギー、さらに温度や過電圧などのような通常使う物理量が付け加えられるが、実際の過程ではさらに多くの要素が含まれている。温度が上がるにつれて吸収過程は表面反応と定電流充填における自己応力の減少により支配される。しかしながら定電圧充填では、吸収時間は変化するが自己応力はわずかに変化するだけである。最後に、我々の理論は有用な実験結果と一致している。</p>		
図表	Fig. 2, Fig. 4		

タイトル

Effects of temperature on hydrogen absorption into palladium hydride electrodes in the hydrogen evolution reaction

雑誌名

J. Electroanal. Chem.

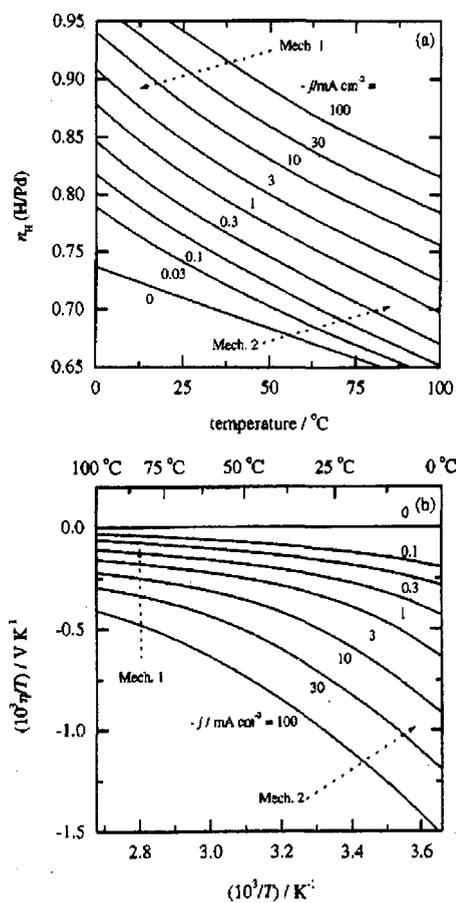


Fig. 2. Effects of temperature on (a) the loading ratio and (b) the overpotential for H absorption into a β -phase Pd/H electrode under galvanostatic charging conditions. Current densities are shown beside each curve. Mech. 1 and Mech. 2 represent the fast Volmer-slow Tafel mechanism and coupled Volmer-Tafel mechanism, respectively. The parameters: $A_{+v}a_{H_2} = 4.13 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $A_{-v}a_O = 1.60 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $A_{+T}A_{+C}/A_{-C} = 6.24 \times 10^{11} \text{ cm}^2 \text{ atm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $A_{-T} = 3.51 \times 10^{23} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $A_{+P} = 1.25 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $A_{-P} = 1.58 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $U_{+v} = 94$, $U_{-v} = 0$, $U_{+T} + U_{+C} - U_{-C} = 27$, $U_{-T} = 83$, $U_{+P} = 42$, $U_{-P} = 20$, $U_s = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$; $r = 1$, $f_{H_2} = 1 \text{ atm}$.

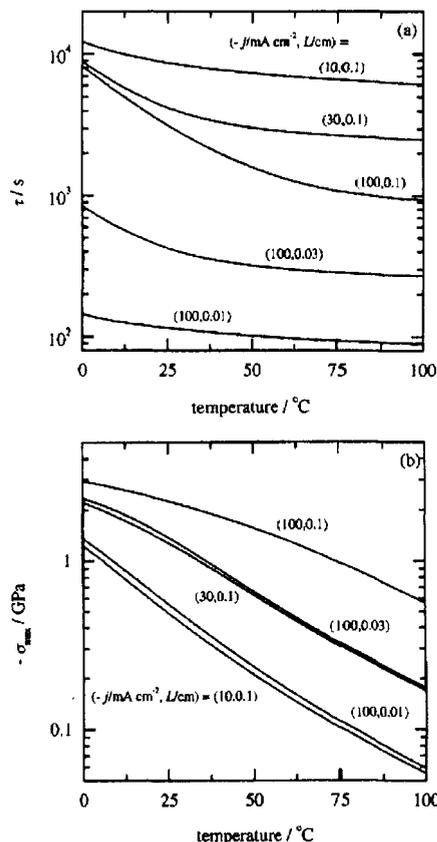


Fig. 4. Effects of temperature on (a) the half absorption time τ and (b) the maximum self-stress under galvanostatic charging conditions. The current density and plate thickness are shown beside each curve, the initial condition is the equilibrium state, the other parameters are the same as those of Fig. 2.

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Adsorption of atomic hydrogen on a polycrystalline Pt electrode surface studied by FT-IRAS: the influence of adsorbed carbon monoxide on the spectral feature		
雑誌名	J. Electroanal. Chem.		
巻/号	485(2000) 128-134		
著者	Noritoshi Nanbu, Fusao Kitamura, Takeo Ohsaka, Koichi Tokuda (Tokyo Institute of Technology)		
内容	<p>白金多結晶電極表面上の水素吸着について赤外吸光分光を用いて研究した。電極電位を水素が形成する析出アンダーポテンシャルの範囲に合わせたとき、不純物のない 0.1M H₂SO₄ 溶液でさえわずかな CO₂ の還元により形成された CO 振動の吸収バンドが約 2010cm⁻¹ に現れる。通常の酸溶液におけるヒドロニウムイオンが還元することによりおこる水素発生反応の直前、約 0.1V の狭いポテンシャル範囲に関する H による吸収バンドが約 2070cm⁻¹ に観測される。一方 1mM H₂SO₄ と 99mM Na₂SO₄ を含む溶液に関しては、ヒドロニウムイオンが還元して水素分子が形成される広いポテンシャル範囲で H バンドが明確に観測される。KCl のような中性溶液でさえ H の弱い吸収バンドが観測される。ヒドロニウムイオンの濃度と電極電位の適用におけるスペクトル特性の依存性は、H の吸収バンドがヒドロニウムイオンの電気化学的な還元中の中間体であることを示唆している。我々は 0.1M H₂SO₄ 溶液中において、吸着した CO は CO₂ の還元により直ちに形成されることを示した。</p>		
図表	Fig. 2, Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6		

タイトル

Adsorption of atomic hydrogen on a polycrystalline Pt electrode surface studied by FT-IRAS: the influence of adsorbed carbon monoxide on the spectral feature

雑誌名

J. Electroanal. Chem.

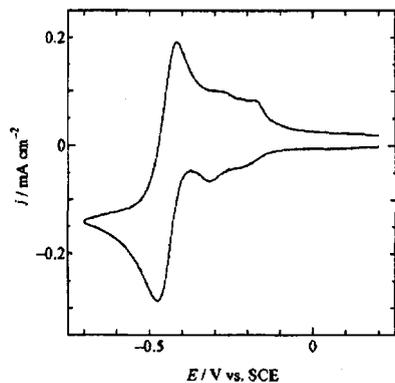


Fig. 2. SNIFTIR spectra for 0.1 M H_2SO_4 solutions on a polycrystalline platinum electrode measured with p-polarized light. Reference potential (E_R) was +0.2 V vs. SCE, and sample potentials (E_S) are also indicated. The solutions were saturated with gaseous (a) Ar and (b) CO_2 , respectively.

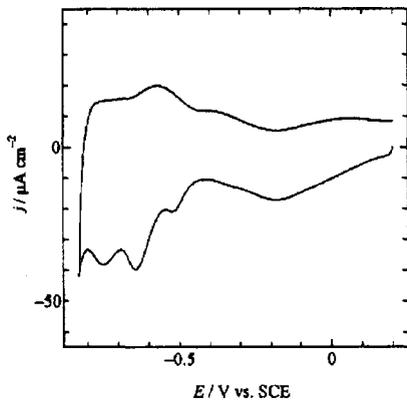


Fig. 5. Cyclic voltammogram for a 0.1 M KCl solution. Scan rate was $0.1 V s^{-1}$.

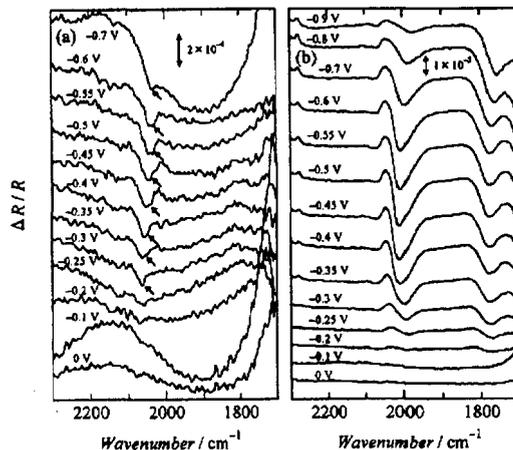


Fig. 4. SNIFTIR spectra for solutions containing 1 mM H_2SO_4 + 99 mM Na_2SO_4 . E_R was +0.2 V vs. SCE, and E_S values are also indicated. The solutions were saturated with gaseous (a) Ar and (b) CO_2 , respectively.

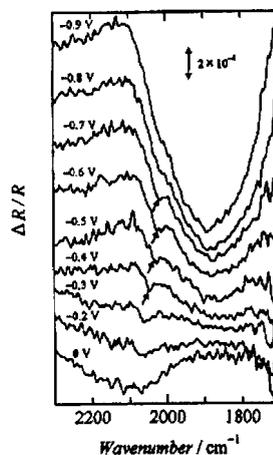


Fig. 6. SNIFTIR spectra for a 0.1 M KCl solution. E_R was +0.2 V vs. SCE, and E_S values are also indicated. The solution was deaerated by bubbling Ar.

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Electroless deposition of Pt on Ti — catalytic activity for the hydrogen evolution reaction		
雑誌名	J. Electroanal. Chem.		
巻/号	486(2000) 48-55		
著者	Georgios Kokkinidis, Achilleas Papoutsis (<i>University of Thessaloniki, Greece</i>) Dimitar Stoychev, Alexander Milchev (<i>Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria</i>)		
内容	<p>K_2PtCl_6 を含む 0.1M $HClO_4$ 溶液からの開回路電圧におけるチタン上の白金析出を研究した。磨いたチタン上では、溶解している Pt(IV) と Ti(0) の置換反応を通して Pt が自然析出する。短時間の析出では白金結晶のよい分散がチタン上で形成する。長時間の析出では、Pt の大きさは増加するのに対しその数はアグロメレーションのために減少する。薄い酸化膜に覆われた Ti 上では、析出速度は遅くなり光触媒反応による白金の析出が置換反応とともに同時に TiO_2 表面上で起きる。触媒活性と析出条件を試すために水素発生反応を調査反応として用いた。これらは Pt 結晶の水素発生反応の活性が、結晶サイズの減少とともに増加するという証拠である。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 3, Fig. 5, Fig. 9		

タイトル

Electroless deposition of Pt on Ti — catalytic activity for the hydrogen evolution reaction

雑誌名

J. Electroanal. Chem.

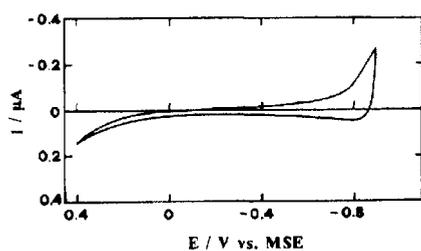


Fig. 1. Voltammogram of a Ti-disc electrode ($S_{Ti} = 7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) in aqueous 0.1 M HClO_4 solution. Scan rate $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

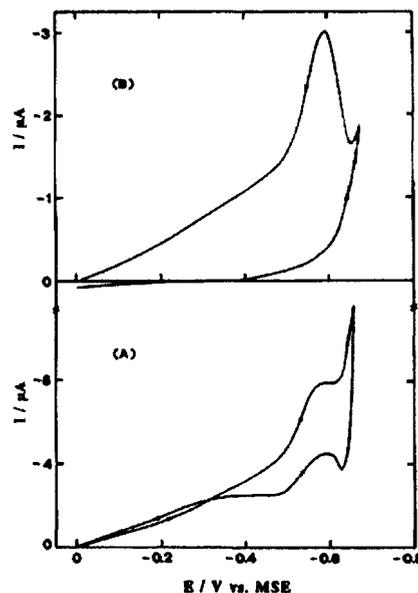


Fig. 3. Voltammograms of (A) freshly polished Ti and (B) Ti covered by oxides in aqueous 0.1 M $\text{HClO}_4 + 2 \times 10^{-3} \text{ M K}_2\text{PtCl}_6$ solution ($S_{Ti} = 7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$). Scan rate $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. The voltammograms were recorded after the electrode was held for 10 s at open-circuit potential.

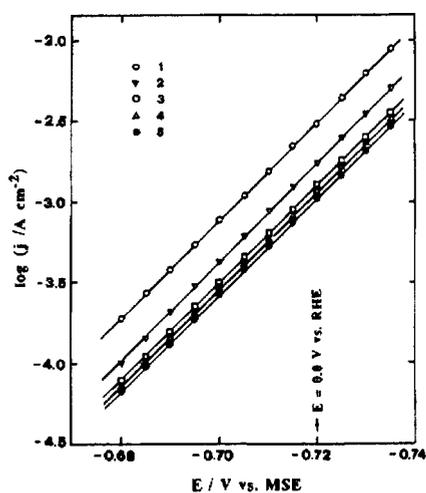


Fig. 5. Tafel plots for the her on Ti/Pt and smooth Pt electrodes in aqueous 0.1 M HClO_4 solution. (1) Ti/Pt ($t_d = 2 \text{ s}$); (2) Ti/Pt ($t_d = 4 \text{ s}$); (3) Ti/Pt ($t_d = 10 \text{ s}$); (4) Ti/Pt ($t_d = 60 \text{ s}$); (5) smooth Pt. Current densities are referred to the real surface area of the Pt crystals.

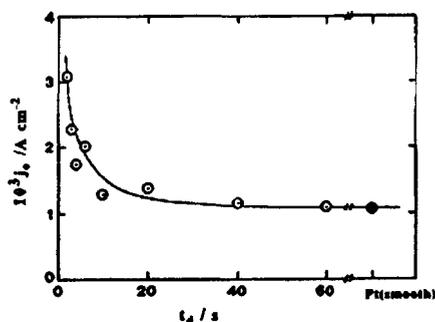


Fig. 9. Exchange current density for the her on Ti/Pt electrodes vs. time of platinum deposition at open-circuit potential.

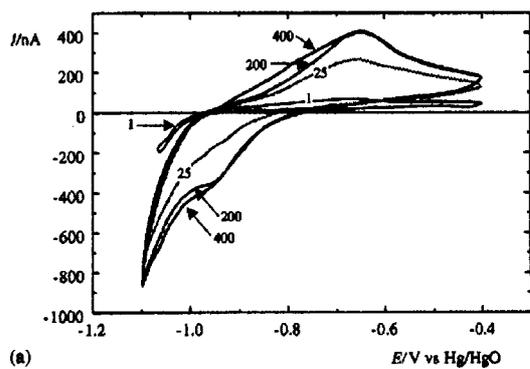
分類 1	実験	分類 2	水素発生極
タイトル	Electrocatalytic hydrogenation of alkenes on LaNi ₅ electrodes		
雑誌名	J. Electroanal. Chem.		
巻/号	487(2000) 31-36		
著者	G. M. R. van Druten, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guégan (Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares, France) E. Labbé, J. Périchon, (Laboratoire d'Electrochimie Catalyse et Synthèse Organique, Francr)		
内容	<p>この文献ではLaNi₅電極に基づいた新しい水素化過程の電気化学触媒反応を報告する。他の緩衝溶液や水素化有機物の媒体と同様なKOH中で、粉末電極を用いたサイクリックボルタメトリーを通して金属間化合物における水素の吸着、発生を観測した。ほとんどのボルタグラムは、水素化反応が起こっていることを示す不飽和化合物の存在中において修正された。予備段階における電気化学触媒的水素化を、モデルとして三つの不飽和化合物（メチルビニルケトン、1-デセン、5ヘキセン-2オン）について行い、C=C結合のみがファラデー効率の100%まで水素化されることがわかった。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 3, Table 1		

タイトル

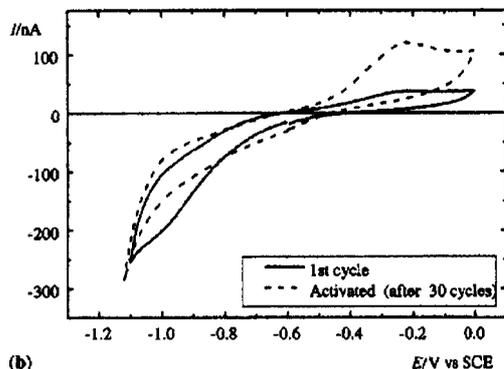
Electrocatalytic hydrogenation of alkenes on LaNi₅ electrodes

雑誌名

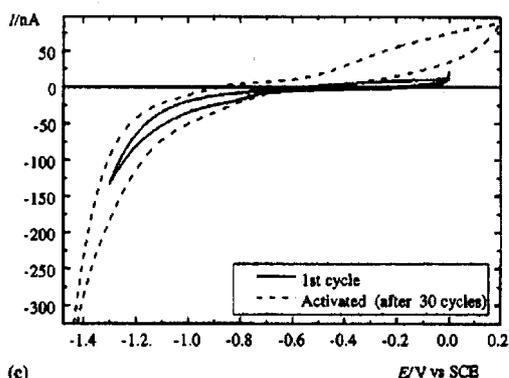
J. Electroanal. Chem.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Voltammograms for LaNi₅, 25 μm diameter cavity microelectrode; scan rate = 50 mV s⁻¹; T = 298 K. (a) in 9 M KOH; (b) in 0.01 M CH₃COOH + 0.1 M CH₃COO⁻Na⁺ + H₂O; (c) in 0.01 M CH₃COOH + 0.1 M CH₃COO⁻Na⁺ + ethanol 96%.

Table 1

Electrocatalytic hydrogenation with LaNi₅ at room temperature^a

Grid	Organic compound	Solvent	η _c ^b /%	E/V vs. SCE ^c
Al	Methyl vinyl ketone	H ₂ O	90-100	-0.6
Fe	Methyl vinyl ketone	H ₂ O	65	-0.9
Ni	Methyl vinyl ketone	H ₂ O	95	-0.8 → -0.9
Al	1-Decene	Ethanol (96%)	100	-0.7 → -0.8
Fe	1-Decene	Ethanol (96%)	10-15	-0.7 → -0.8
Ni	1-Decene	Ethanol (96%)	50-65	-0.6 → -0.8
Ni	5-Hexen-2-one	Ethanol (96%)	45-70	-0.8 → -1.0

^a I = 5 mA. Acetic buffer: 0.2 M CH₃COO⁻Na⁺ + 0.1 M CH₃COOH.

^b η_c: current efficiency, when several measurements have been performed the range of current efficiencies found is given.

^c When two potential values are given, the first one indicates the potential at the beginning of the experiment and the second the potential when the experiment was stopped (typically after 4-6 h).

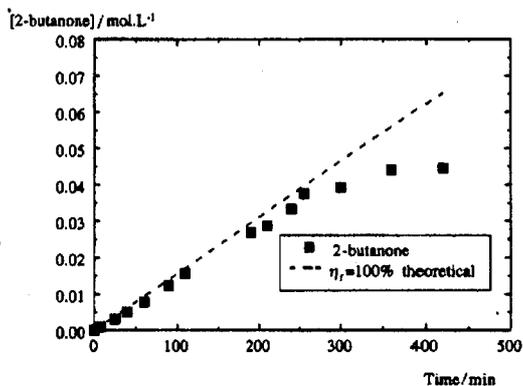


Fig. 3. The product formation vs. time for the electrocatalytic hydrogenation of MVK with LaNi₅ on Al grid in 10 ml 0.2 M CH₃COOH + 0.1 M CH₃COO⁻Na⁺ + H₂O. I = 5 mA; V = -0.6 V.

分類 1	実験	分類 2	酸素発生極
タイトル	Iridium Oxide/Platinum Electrocatalysts for Unitized Regenerative Polymer Electrolyte Fuel Cells		
雑誌名	J. Electrochem. Soc.		
巻/号	147(2000) 2018-2022		
著者	Tsutomu Ioroi, Kazuaki Yasuda, Hiroyasu Takenaka (Osaka National Research Institute, Japan) Naohisa Kitazawa, Yoshifumi Yamamoto (Ritsumeikan University, Japan)		
内容	<p>燃料電池・水電解可逆セルの水電解能力向上のために、超良質 IrO₂ 粉末をコロイド状の前駆物質から合成し、酸素発生と酸素還元のための活性電極を IrO₂ 粉末と白金黒を混ぜることにより作成した。分析の結果、合成した IrO₂ は白金黒よりも大きい表面積であることを示した。燃料電池作動中では、IrO₂ の過電圧はわずかに増加する。しかしながら水電解中において、Pt-IrO₂ 触媒は酸素発生に対して非常に高い活性を示す。IrO₂ の添加量は酸素側の電極に 10-30 mol % 添加するだけで燃料電池・水電解可逆セルには十分であった。</p>		
図表	Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 7		

タイトル

Iridium Oxide/Platinum Electrocatalysts for Unitized Regenerative Polymer Electrolyte Fuel Cells

雑誌名

J. Electrochem. Soc.

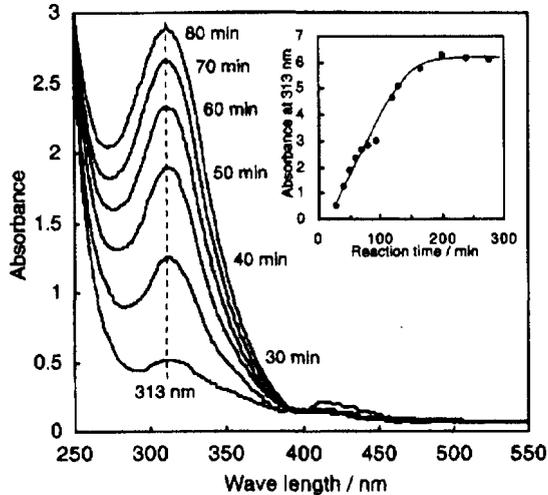


Figure 2. UV-visible spectrum of $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{3-}$ in NaOH solution after various reaction time: (inset) time dependence of absorbance at 313 nm of the solution.

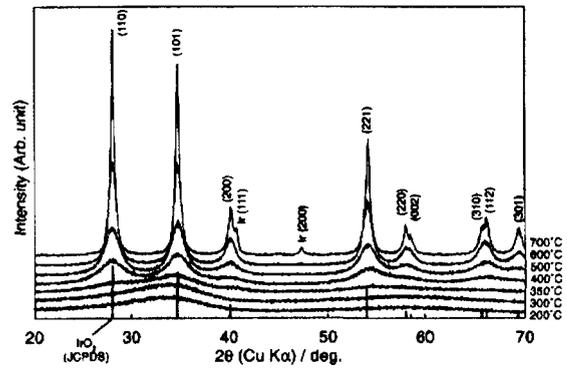


Figure 3. X-ray diffraction patterns of precipitates calcined at various temperatures for 1 h in air.

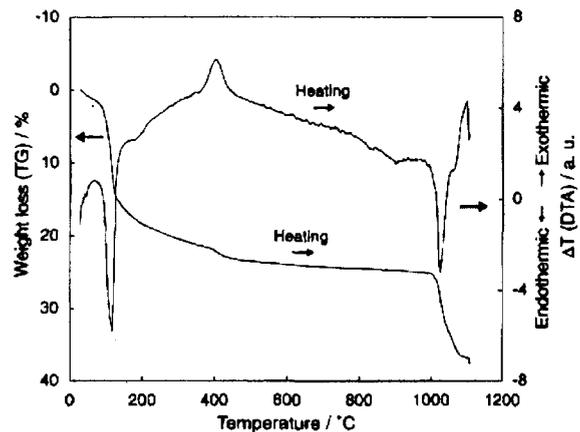


Figure 4. TGA and DTA curves of the IrO_2 precursor.

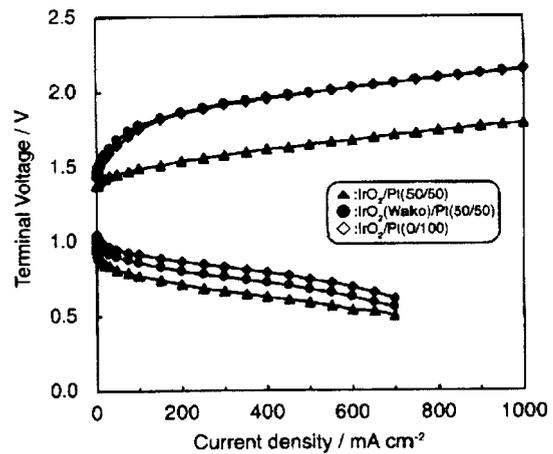


Figure 7. Terminal voltage vs. current density curves of URFCs. \blacktriangle : $\text{IrO}_2/\text{Pt}(50/50)$ cell, \bullet : $\text{IrO}_2(\text{Wako})/\text{Pt}(50/50)$ cell, \diamond : $\text{IrO}_2/\text{Pt}(0/100)$ cell.

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Calculation of the Hydrogen Surface Coverage and Rate Constants of the Hydrogen Evolution Reaction from Polarization Data		
雑誌名	J. Electrochem. Soc.		
巻/号	147(2000) 2148-2150		
著者	M. H. Abd Elhamid, B. G. Ateya, K. G. Weil, H. W. Pickering (<i>The Pennsylvania State University, USA</i>)		
内容	<p>水素吸着率と水素透過性が低く、ボルマー・ターフェル再結合機構で水素発生が生じる金属の水素反応速度定数と再結合反応を計算することで、水素発生反応の分極を分析した。分析は銅と鉄の水素発生反応結果を用いた。両者の金属のために、この分極分析は文献の値と比較可能な交換電流密度と、文献に詳しく書かれている方法でポテンシャルとともに変化する吸着率に従っている。鉄の結果は Iyer, Pickering, Zamanzadeh らの分析を用いた他の研究の結果と、よく一致した速度定数を生じた。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5, Table 1		

タイトル

Calculation of the Hydrogen Surface Coverage and Rate Constants of the Hydrogen Evolution Reaction from Polarization Data

雑誌名

J. Electrochem. Soc.

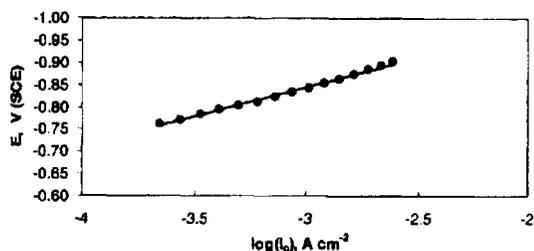


Figure 1. The relation between the cathodic current and the electrode potential obtained on copper in 0.1 N H₂SO₄ + 0.9 N Na₂SO₄.

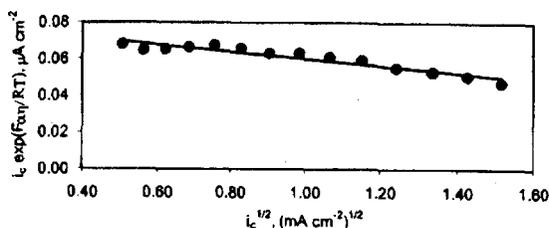


Figure 2. The relation between the charging function and the square root of the cathodic current obtained on copper in 0.1 N H₂SO₄ + 0.9 N Na₂SO₄.

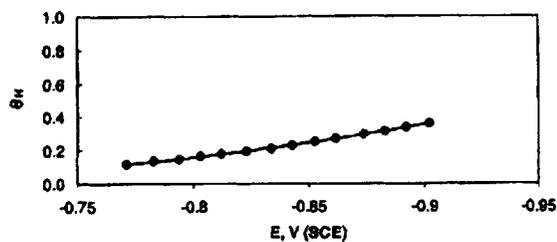


Figure 3. The relation between the hydrogen surface coverage and the electrode potential obtained on copper in 0.1 N H₂SO₄ + 0.9 N Na₂SO₄.

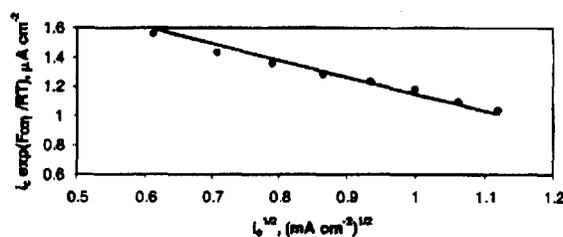


Figure 4. The relation between the charging function and the square root of the cathodic current obtained on iron in 0.1 N H₂SO₄ + 0.9 N Na₂SO₄.

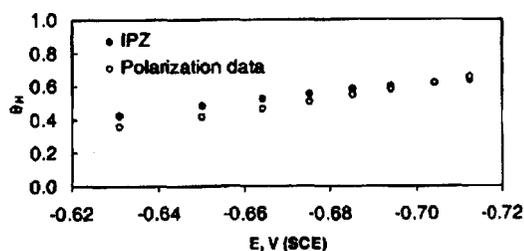


Figure 5. The relation between the hydrogen surface coverage and the electrode potential obtained on iron in 0.1 N H₂SO₄ + 0.9 N Na₂SO₄ using the IPZ analysis and the analysis developed in this paper which uses polarization data.

Table I. Comparison of the exchange current density, discharge and recombination rate constants, and the transfer coefficient for iron in 0.1 N H₂SO₄ + 0.9 N Na₂SO₄ obtained from the IPZ analysis^{35,36} and the above polarization data analysis. The same quantities were also obtained for copper using the polarization data analysis.

Analysis	i_0 (A cm ⁻²)		k_2 (mol cm ⁻² s ⁻¹)		k_1 (cm s ⁻¹)		α	
	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
IPZ	2.0×10^{-6}	—	2.6×10^{-8}	—	1.3×10^{-6}	—	0.5	—
Polarization data	2.0×10^{-6}	8.0×10^{-8}	3.0×10^{-8}	1.8×10^{-7}	1.3×10^{-6}	5.0×10^{-8}	0.5	0.5

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Effect of Ni-Al Precursor Alloy on the Catalytic Activity for a Raney-Ni Cathode		
雑誌名	J. Electrochem. Soc.		
巻/号	147(2000) 2242-2245		
著者	Shin-ichi Tanaka <i>(Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, Japan)</i> Norimitsu Hirose, Toshiyuki Tanaki <i>(Tokyo Metropolitan Eastern District Small and Medium-Size Business Promotion Center, Japan)</i> Yukio H. Ogata <i>(Kyoto University, Japan)</i>		
内容	<p>ラネーニッケルカソードを Ni-Al 前駆物質合金からアルミニウムを浸出して準備した。水素発生反応の触媒活性を 303K、1M NaOH 中において調査した。NiAl₃、Ni₂Al₃ から得られるラネーニッケル電極の水素過電圧は、ニッケルが豊富な合金 (NiAl、Ni₃Al) の水素過電圧よりも低い。特に NiAl₃ が最も活性なラネーニッケルカソードを生み出す。これは NiAl₃ 相からの高速 Al 浸出により、電極の大きな表面積、細孔の形成、Ni 相の出現が生ずるためである。</p>		
図表	Fig. 2, Fig. 3, Table 1, Table 2		

タイトル

Effect of Ni-Al Precursor Alloy on the Catalytic Activity for a Raney-Ni Cathode

雑誌名

J. Electrochem. Soc.

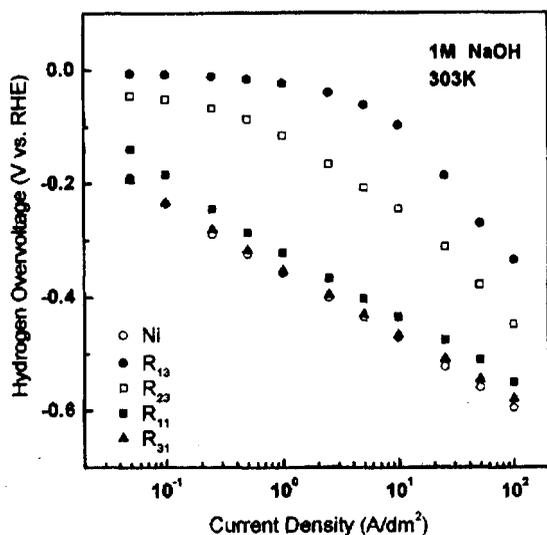


Figure 2. Cathodic polarization curves for H₂ evolution reaction in 1 M NaOH at 303 K on a Ni and an electrode obtained from various Ni-Al precursor alloys after leaching.

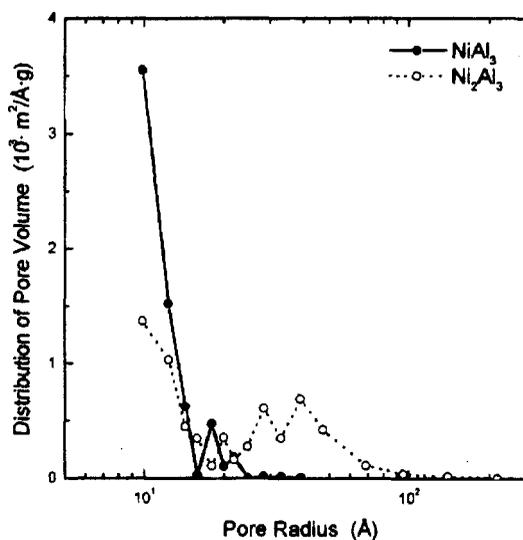


Figure 3. Micropore distribution in NiAl₃ and Ni₂Al₃ after leaching Al in 6 M NaOH at 343 K for 1 h.

Table I. Kinetic parameters of H₂ evolution reactions on Ni and Raney-Ni electrodes prepared from various Ni-Al precursor alloys in 1 M NaOH at 303 K: *i*₀, exchange current density; *b*, Tafel slope; α_c, charge transfer coefficient; η₂₅, H overpotential at 25 A/dm².

Specimen	<i>i</i> ₀ (A/dm ²)	<i>b</i> (V/decade)	α _c (-)	η ₂₅ (V)
Ni	1.09 × 10 ⁻³	0.120	0.50	0.522
R ₁₃	—	—	—	0.186
R ₂₃	—	—	—	0.316
R ₁₁	2.55 × 10 ⁻³	0.121	0.50	0.475
R ₃₁	9.19 × 10 ⁻⁴	0.115	0.52	0.509

Table II. Relative surface area of Raney-Ni electrodes determined by ac impedance in 1 M NaOH at -0.1 V vs. RHE. *C*_{dl} is double layer capacitance.

Specimen	<i>C</i> _{dl} (μF/cm ²)	Relative surface area (-)
Ni	52	1
R ₁₃	836 × 10 ³	12667
R ₂₃	617 × 10 ³	9348
R ₁₁	55	1.1
R ₃₁	58	1.1

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	The Effect of Iodide Ion on the Kinetic of Hydrogen Absorption by Iron		
雑誌名	J. Electrochem. Soc.		
巻/号	147(2000) 2258-2262		
著者	M. H. Abd Elhamid, B. G. Ateya, H. W. Pickering (The Pennsylvania State University, USA)		
内容	<p>鉄膜上での水素発生反応と水素吸着反応速度論のヨウ化物イオンの影響について、電気化学的水素透過セルを用いて調査した。ヨウ化物イオンはプロトン発生の速度定数を減少させることにより水素発生反応を抑制する。ヨウ化物は水素吸着反応を増大させ、その結果金属内部の水素濃度が増加するが、表面の水素が減少する。増加した水素吸着反応速度は金属表面における水素吸着段階の合成速度定数の増加によるためである。</p>		
図表	Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5, Fig. 7		

タイトル

The Effect of Iodide Ion on the Kinetic of Hydrogen Absorption by Iron

雑誌名

J. Electrochem. Soc.

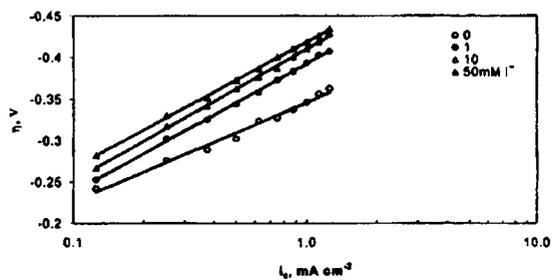


Figure 3. Tafel plots obtained on an iron membrane 0.25 mm thick in 0.1 N $H_2SO_4 + 0.9 N Na_2SO_4$ at different iodide ion concentrations.

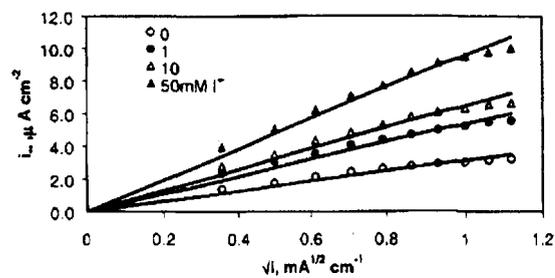


Figure 4. Relationship between the steady-state hydrogen permeation current, i_s , and the square root of the hydrogen recombination current, $\sqrt{i_p}$, obtained on an iron membrane in 0.1 N $H_2SO_4 + 0.9 N Na_2SO_4$, at different iodide ion concentrations.

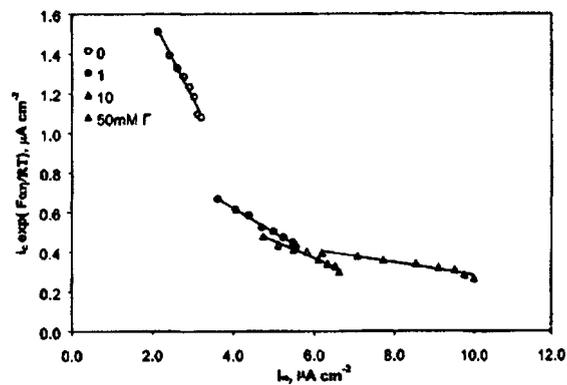


Figure 5. Relationship between the charging function, $i_c \exp(\alpha F \eta / RT)$, and the steady-state hydrogen permeation current, i_s , for an iron membrane 0.25 mm thick in 0.1 N $H_2SO_4 + 0.9 N Na_2SO_4$, at different iodide ion concentrations.

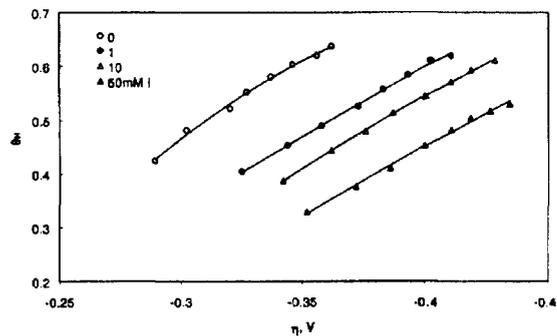


Figure 7. Variation of the hydrogen surface coverage, θ_{H_2} , with the overpotential of the HER obtained on an iron membrane 0.25 mm thick in 0.1 N $H_2SO_4 + 0.9 N Na_2SO_4$, at different iodide ion concentrations.

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Reaction of Hydrogen/Water Mixtures on Nickel-Zirconia Cermet Electrodes II. AC Polarization Characteristics		
雑誌名	J. Electrochem. Soc.		
巻/号	45(2000) 2297-2303		
著者	P. Holtappels <i>(Ris ϕ National University, Germany)</i> I. C. Vinke, L. G. J. de Haart, U. Stimming <i>(Technische Universität München, Germany)</i>		
内容	<p>開回路電圧でのニッケル-酸化ジルコニウム電極のインピーダンスを水素と水の分圧を変化させ、温度の関数になるように研究した。水/水素反応のインピーダンススペクトルは3つの類似した反応の手順を示している。それらはおおまかには、(i)電荷の移動と吸着を含む三重層領域での反応 (ii)一連のワーバークインピーダンスとともに抵抗器によって表される拡散経路、である。890℃以下の温度で電荷移動の抵抗が真のインピーダンススペクトルにおける吸着寄与の可能性について考察した。仮に拡散経路がニッケル/電解質らの界面領域での電気化学反応に起因するものとする、電解質層内のプロトンの拡散が制限される。この過程で計算される活性エンタルピーは120~160kJ mol⁻¹ である。</p>		
図表	Fig. 2, Fig. 3, Fig. 10		

タイトル	Reaction of Hydrogen/Water Mixtures on Nickel-Zirconia Cermet Electrodes II. AC Polarization Characteristics
雑誌名	J. Electrochem. Soc.

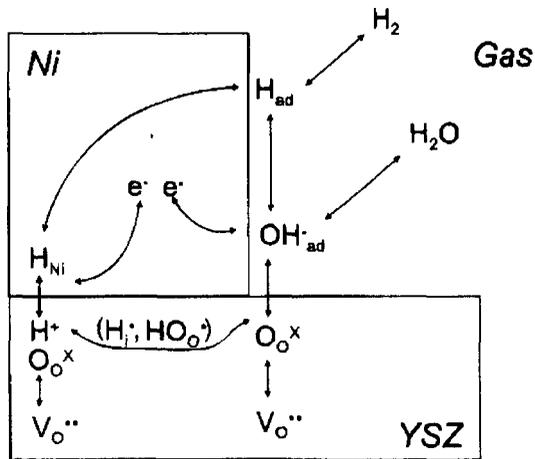


Figure 2. Model for the electrochemical reaction of gaseous hydrogen and water at the triple-phase boundary and in the area of the Ni/YSZ interface in a Ni-YSZ cermet electrode.

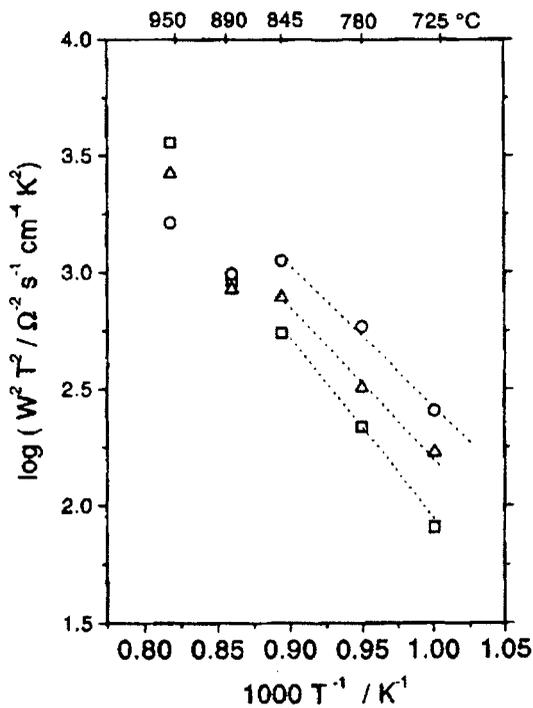


Figure 10. Temperature dependence of $W^2 T^2$ at OCP: (O) $p_{H_2} = 0.19$ bar, $p_{H_2O} = 0.05$ bar; (□) $p_{H_2} = 0.48$ bar, $p_{H_2O} = 0.05$ bar; (Δ) $p_{H_2} = 0.48$ bar, $p_{H_2O} = 0.12$ bar.

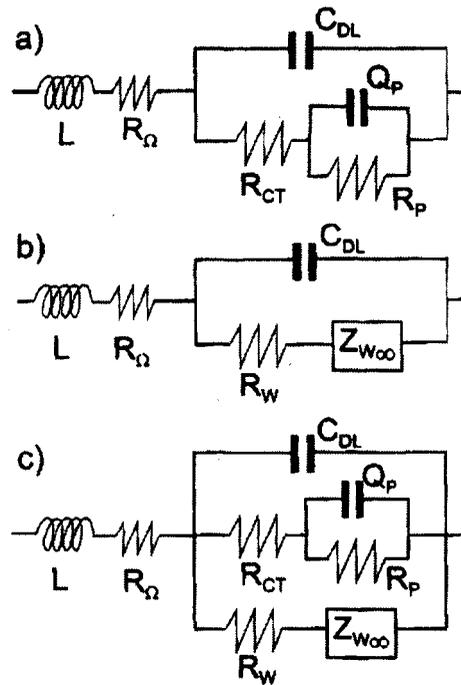


Figure 3. Equivalent circuits derived from the reaction model Fig. 2: (a) electrochemical reaction controlled by charge transfer and adsorption, (b) electrochemical reaction controlled by diffusion, (c) overall equivalent circuit for a parallel arrangement of (a) and (b).

分類1	実験	分類2	酸素発生極
タイトル	A Study of Hydrogen Evolution at Irradiated p-InP Electrodes in Nitric Acid Solutions		
雑誌名	J. Electrochem. Soc.		
巻/号	146(1999) 4514-4516		
著者	KENNETH P. QUINLAN (<i>Air Force Research Laboratory, USA</i>)		
内容	<p>最近の研究で、硝酸溶液中での p-InP の光電気化学エッチングをすると金属インジウムの生成と水素の発生が無いという特異な現象が見られた。照射された p-InP 電極での水素の発生が減少した原因の調査を目的として、硝酸還元阻害の研究を行った。スルファミン酸は完全に硝酸の還元を阻害した。スルファミン酸を混合すると硝酸溶液中で照射された p-InP 電極から水素が発生した。PEC エッチングによる水素発生への欠如は、p-InP 上で生成した水素原子の反応と硝酸還元を含む活性領域が原因である。スルファミン酸存在下では水素原子同士が結合し水素が発生する。今回の実験で硝酸の還元と硝酸溶液中での p-InP の PCE エッチングには何ら影響ないことが判った。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 2		

タイトル

A Study of Hydrogen Evolution at Irradiated p-InP Electrodes in Nitric Acid Solutions

雑誌名

J. Electrochem. Soc.

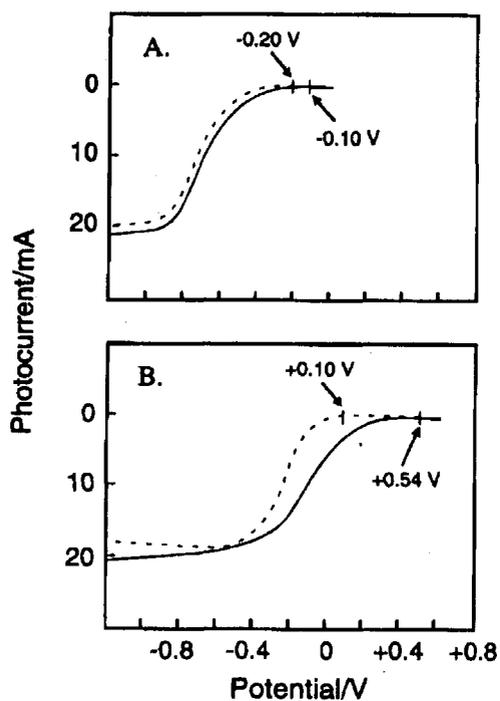


Figure 1. Voltammograms of p-InP in (A) 5 M HNO₃ and (B) 12 M HNO₃ (---) with and (—) without sulfamic acid. Sulfamic acid conc. in 5 M HNO₃ 0.1 M, and in 12 M HNO₃ sat. <0.3 M. Light source, tungsten lamp (0.25 W/cm²). Scan rate (0.02 V/s), initial scan from positive to negative potentials.

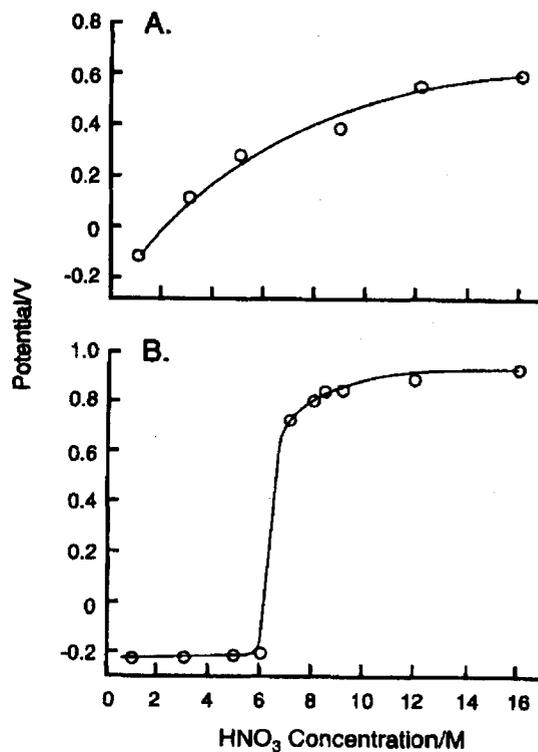


Figure 2. Comparison of onset potentials vs. HNO₃ concentrations for cathodic currents at (A) irradiated p-InP and (B) smooth platinum electrodes. Onset potentials for p-InP determined from reverse scan. Light source tungsten lamp (0.23 W/cm²).

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Hydrogen evolving activity on nickel-molybdenum deposits using experimental strategies		
雑誌名	J. Appl. Electrochem.		
巻/号	30 (2000) 499-506		
著者	C.-C. HU, C.-Y. WENG (<i>National Chung Cheng University, Taiwan</i>)		
内容	<p>多々の Ni-Mo 上での水素発生を FFD (fractional factorial design)と RSM (response surface methodology)で系統的に比較した。pH, Ni / Mo 原子比、クエン酸濃度といったいくつかのメッキ条件の違いは、FFD の調査から水素発生活性の重要な原因であることが分かった。Ni - Mo 原子比とメッキ浴のクエン酸濃度は見かけ上の電流密度、交換電流密度、水素発生の特有の活量(i/q^*)、析出物中の Mo / (Ni + Mo)比から回帰モデルを用いて調査した。Response surface contour plots のようなこれらのモデルでは、pH = 8、Ni / Mo 原子比 = 3.3、クエン酸濃度 = 40g l⁻¹ 条件下でメッキされた Ni - Mo を用いると水素発生活性が最大になることが分かった。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 5, Table 7		

タイトル	Hydrogen evolving activity on nickel-molybdenum deposits using experimental strategies
------	--

雑誌名	J. Appl. Electrochem.
-----	-----------------------

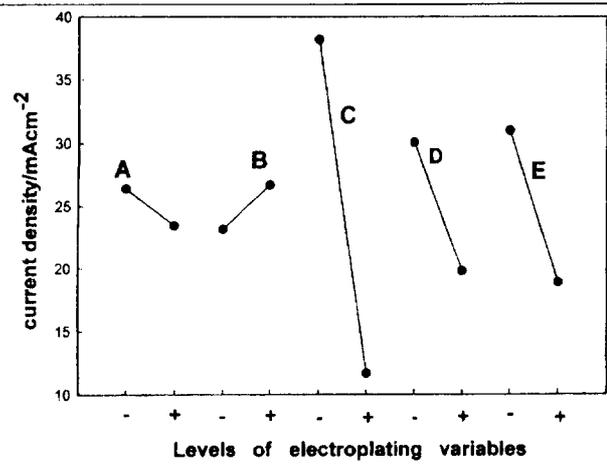


Fig. 1. Main effects of electroplating temperature (A), electroplating current density (B), pH (C), Ni/Mo ratio (D) and sodium citrate concentration (E) of the plating baths on the hydrogen-evolving activity of Ni-Mo deposits. (+) and (-) indicate the high and low levels of these factors, respectively.

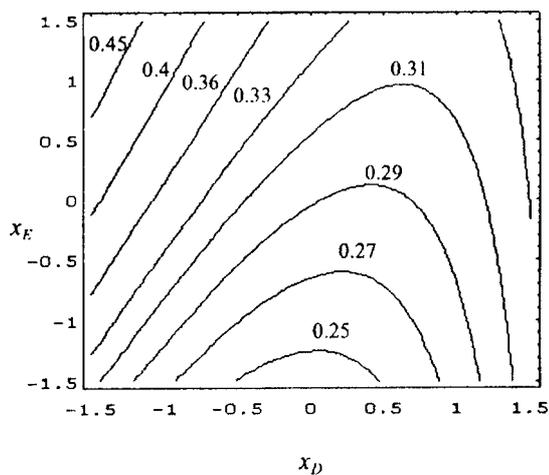


Fig. 5. Contour lines for constant Mo/(Ni + Mo) ratio within Ni Mo deposits against the Ni/Mo ratio (x_D) and the sodium citrate concentration (x_E) in plating baths.

Table 7. Points of confirmation for Ni Mo deposits possessing the maximum activity for hydrogen evolution

Run	Ni/Mo ratio	Sodium citrate/g l ⁻¹	$i/\text{mA cm}^{-2}$
1	3.3	50	119.37
2	3.3	45	127.89
3	3.3	40	141.53
4	3.3	35	126.41
5	3.3	30	119.89

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Effect of oxygen and titanium contents on the stability of nanocrystalline Ti-Ru-Fe-O cathode materials for chlorate electrolysis		
雑誌名	J. Appl. Electrochem.		
巻/号	30 (2000) 491-498		
著者	L.ROUE, M. – E. BONNEAU, D.GUAY (INRS – Energie et Matériaux, Canada) M.BLOVIN, R. SCHULZ (Institute de recherché d'Hydro-Quebec)		
内容	<p>微結晶性 Ti : Ru : Fe (2-y : 1+y/2 : 1+y/2; y は 0 から 1 まで 0.25 きざみ)、Ti : Ru : Fe : O (2 : 1 : 1 : w; w は 0 から 2 まで 0.5 きざみ) から成る電極を用意し、典型的な塩素酸塩電解の条件における水素発生反応のカソードで試験を行った。この電極は水素発生(HER)と OCP の連続サイクルからなるエージングテストで使用された。エージングテスト中にカソード過電圧をモニターすることに加えて安定性を調査するためにテストの最後に電極の質量欠損を測った。Ti : Ru : Fe (2 : 1 : 1) のとき 20 サイクル後に大きいカソード過電圧増加が見られた。組成に O を加えると長期における著しい電極安定性の改良が見られた。長期テストで Ti : Ru : Fe : O (2 : 1 : 1 : w) に 10atm% の O を加えたものは HER / OCP50 サイクル後に絶対的な減少は見られず、酸素量は十分であった。さらに O を加えてもさらなる改良は見られなかった。このテスト下で微結晶性 Ti : Ru : Fe (2-y : 1+y/2 : 1+y/2, y>0) でも良い安定性が得られた。しかしこの場合改良レベルは y の値に依存する。y = 0.75 で一番良い結果が得られた。低い Ti 含有量または O 量によって安定性が改良されると言う仮説が提案されている。微結晶性 Ti : Ru : Fe の安定性の改良方法による類似点と相違点についても議論した。</p>		
図表	Fig. 4, Fig. 5, Table 2		

タイトル

Effect of oxygen and titanium contents on the stability of nanocrystalline Ti-Ru-Fe-O cathode materials for chlorate electrolysis

雑誌名

J. Appl. Electrochem.

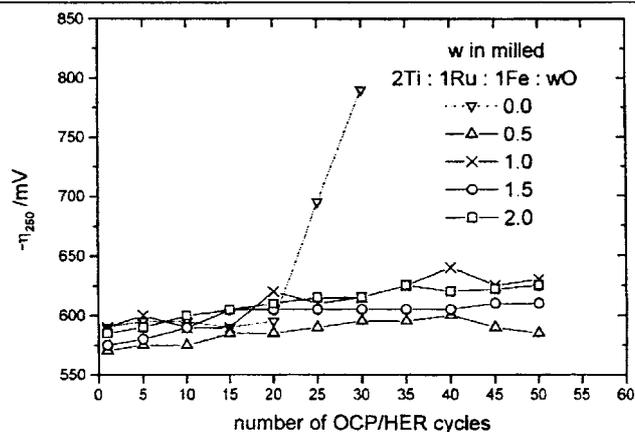


Fig. 4. Variation of the overpotential for the hydrogen evolution reaction at -250 mA cm^{-2} as a function of the number of OCP/HER cycles for various nanocrystalline Ti:Ru:Fe:O (2:1:1:w) materials.

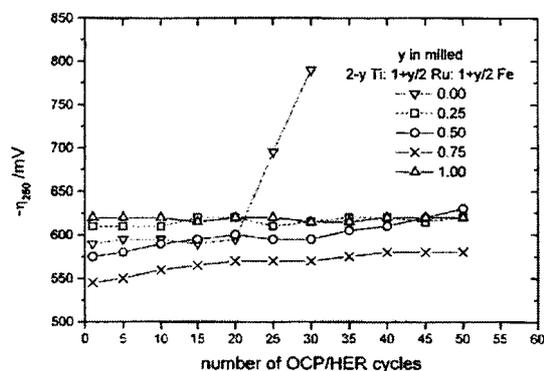


Fig. 5. Variation of the overpotential for hydrogen evolution reaction at -250 mA cm^{-2} as a function of the number of OCP/HER cycles for various nanocrystalline Ti:Ru:Fe ($2-y:1+y/2:1+y/2$).

Table 2. Evaluation of the deterioration of the electrodes after an accelerated aging test

Nominal composition	Damaged surface [†] /%	Mass loss [†] /%
Ti:Ru:Fe:O		
2:1:1:0	100	~100
2:1:1:1/2	5	0
2:1:1:1	0	0
2:1:1:3/2	0	0
2:1:1:2	0	0
Ti:Ru:Fe		
2:1:1	100	100
1.75:1.175:1.175	90	67
1.5:1.25:1.25	80	57
1.25:1.375:1.375	20	20
1.0:1.5:1.5	50	43

[†] The figures indicate the percentage of the surface which appear damaged after the test

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Evaluation of the surface roughness of microporous Ni – Zn – P electrodes by in situ methode		
雑誌名	J. Appl. Electrochem.		
巻/号	29 (1999) 979-986		
著者	R. KARIMI, SHERVEDANI, A. LASIA (Universite de Sherbrooke, Canada)		
内容	<p>多孔質 Ni – Zn – P 電極の表面粗度は in site 電気化学技術(分極、電流密度の比、電気化学インピーダンス、サイクリックボルタンメトリー、表面の酸化電気量、CO 分子プローブの新技术を用い、1M NaOH 中で研究した。</p> <p>その結果、表面粗度は約 5.5×10^3 であった。他の測定法より得られた結果と良い相関を示した。</p>		
図表	Fig.1, Fig.8, Table 3		

タイトル	Evaluation of the surface roughness of microporous Ni - Zn - P electrodes by in situ method
雑誌名	J. Appl. Electrochem

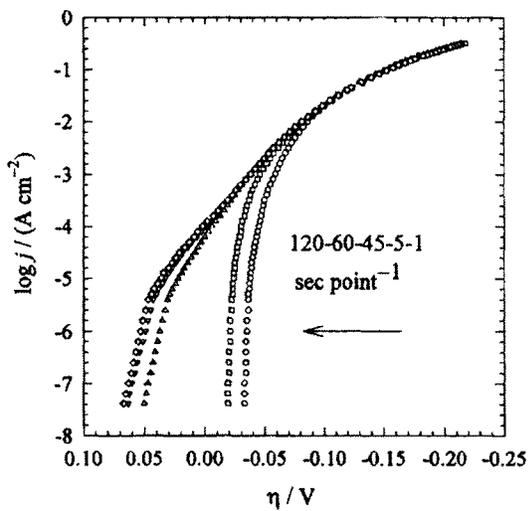


Fig. 1. Steady-state polarization curves obtained for the HER on $\text{Ni}_{66}\text{Zn}_{14}\text{P}_{20}$ electrode in 1 M NaOH at 70°C in N_2 atmosphere at times after application of a constant current.

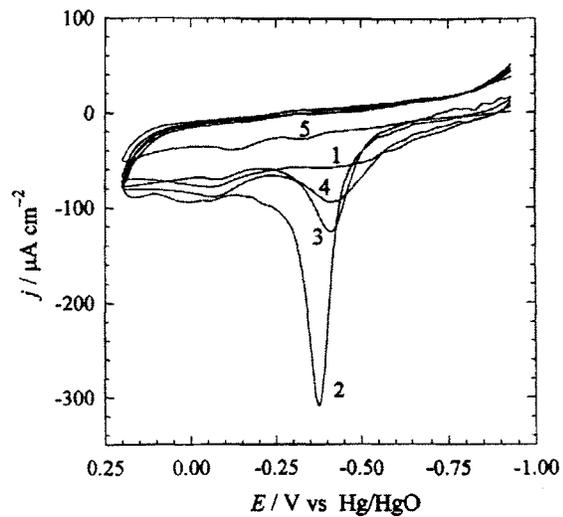


Fig. 8. Cyclic voltammograms obtained on polycrystalline nickel electrode at 25°C in 1 M NaOH, scan rate 20mV s^{-1} ; (1) the first cycle in the absence of CO, (2) in the solution saturated with CO, (3) after 25 min bubbling with CO followed by 25 min bubbling with N_2 , (4) after 25 min bubbling with CO followed by 100 min bubbling with N_2 or replacing the solution by a new and deoxygenated pure 1 M NaOH and (5) the second cycles for all the cases.

Table 3. Charges of CO and Ni electrooxidation and surface roughness obtained on $\text{Ni}_{66}\text{Zn}_{14}\text{P}_{20}$ electrode in 1 M NaOH at 25°C

Conditions	$Q_1/\text{C cm}^{-2}$ from a'-b'	$Q_2/\text{C cm}^{-2}$ from a-b	Q_1/Q_{01}	Q_2/Q_{02}	R	R/R_{EIS}
Deoxygenated solution	$Q_{01} = 2.03$	$Q_{02} = 1.56$	1.0	1.0	4.4×10^3	0.69
CO saturated	5.70	4.69	2.8	3	6.2×10^3	0.96
CO + replacing with deoxygenated solution	3.88	3.09	1.9	2	4.2×10^3	0.66

分類 1	理論、実験	分類 2	酸素発生極
タイトル	Electrochemical treatment of waste solutions containing ferrous sulfate by anodic oxidation using an undivided reactor		
雑誌名	J. Appl. Electrochem.		
巻/号	30 (2000) 399-404		
著者	J. M. BISANG (PRELINE, Facultaded de Ingenieria Quimica, Argentina)		
内容	<p>本報は硫酸鉄(Ⅱ)を含む消費溶液の再生のため電気化学未分割リアクターの挙動分析について論述した。リアクターの利点の特徴についてアノード極反応である酸素発生について研究した。結果としてアノードポテンシャルが空間時間の増加と特殊エネルギー消費の増加間の妥協点を表している。</p> <p>実験結果は攪拌槽に基づいた数学的処理で補正されている。</p>		
図表	Fig.2, Fig.4, Fig.6, Fig.7		

タイトル

Electrochemical treatment of waste solutions containing ferrous sulfate by anodic oxidation using an undivided reactor

雑誌名

J. Appl. Electrochem

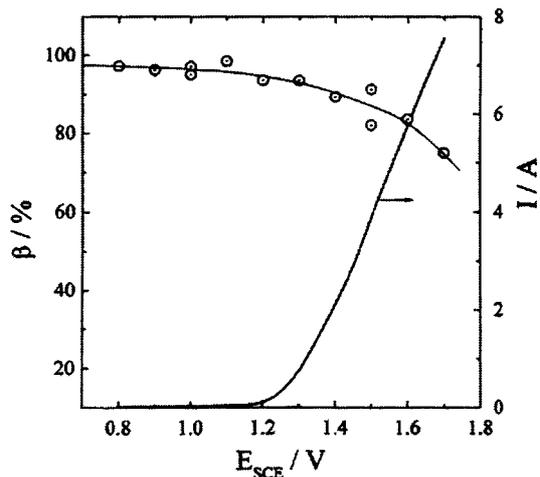


Fig. 2. Current efficiency as a function of the applied potential for the batch reactor. Thick line: polarization curve of oxygen evolution from 0.5 M H₂SO₄, T = 30 °C.

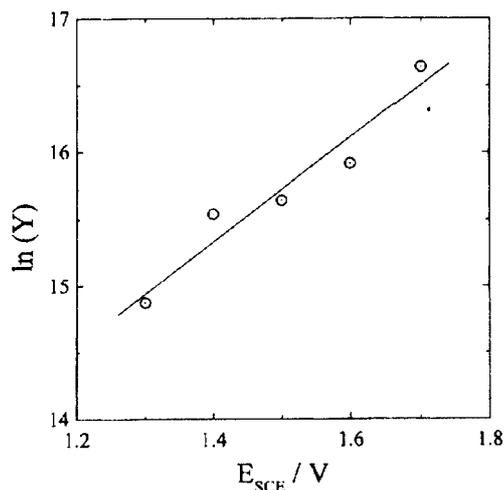


Fig. 4. Linearized representation of the fractional conversion data according to Equations 17 and 18.

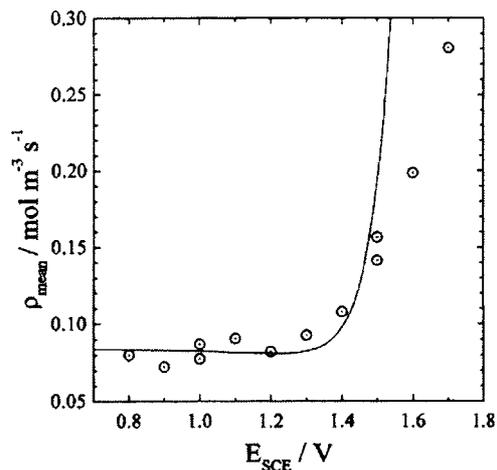


Fig. 6. Mean space time yield as a function of the applied potential for the batch reactor. Full line: prediction of Equation 14 with the fitting parameter of Figure 4.

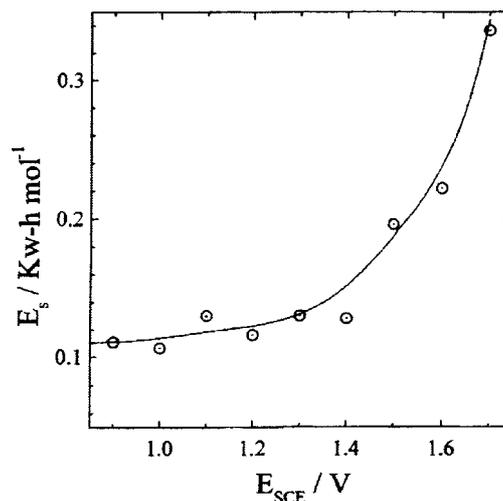


Fig. 7. Specific energy consumption as a function of the applied potential for the batch reactor.

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Hydrogen evolution incorporation and removal in electroless nickel composite		
雑誌名	J. Appl. Electrochem.		
巻/号	29 (1999) 837 – 843		
著者	I. APACHITEL, J. DUSZCZYK (<i>Delft University of Technology, The Netherlands</i>)		
内容	<p>Ni-P 層での水素発生を条件で無電解ニッケル析出機構を調査した。本研究ではアルミニウム(6063-T6)上に析出させた NiP-X (X= SiC, Al₂O₃, ホウ素粒子)無電解複合コーティング上での水素発生について固体抽出法を用いて調査した。</p> <p>粒子析出は実際に吸着容量を水や水素自身への粒子の親密性を補正した上でも層中への水素吸蔵を促進させる働きがある。熱処理後(130, 160, 190℃, 1-5h)、水素放出効率は温度上昇により増加した。同じ熱処理温度(190℃,1-5h)では大部分の合成コーティングは NiP 層よりも(80%)低い放出効率(35-54%)を示し、合成コーティング中での水素量が増加すると、その放出効率は増加した。</p>		
図表	Fig.3, Fig.4, Table 2, Table 3		

タイトル

Hydrogen evolution incorporation and removal in electroless nickel composite

雑誌名

J. Appl. Electrochem.

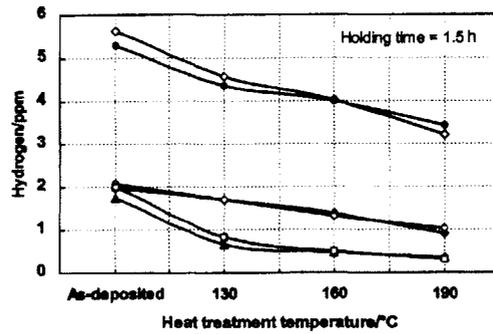


Fig. 3. Coating hydrogen evolution against heat treatment temperature. Key: (▲) NiP; (●) NiP-SiC; (○) NiP-Al₂O₃-I; (□) NiP-Al₂O₃-S; (◇) NiP-Al₂O₃-F; (●) NiP-B.

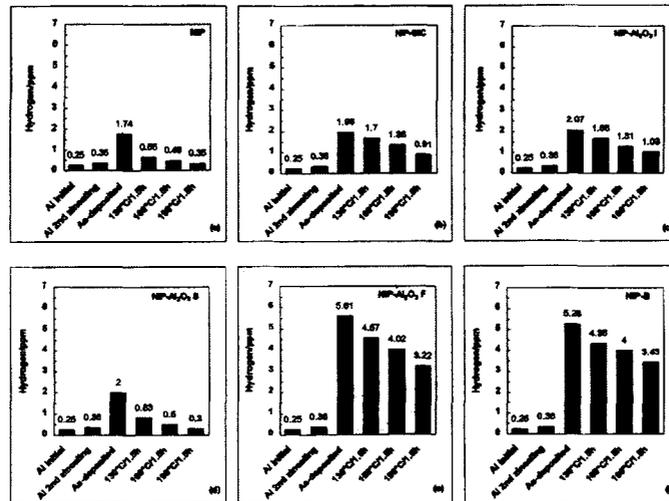


Fig. 4. Amount of hydrogen incorporated during plating and released by heat treatment: (a) NiP; (b) NiP-SiC; (c) NiP-Al₂O₃-I; (d) NiP-Al₂O₃-S; (e) NiP-Saffil δ -Al₂O₃ and (f) NiP-B.

Table 2. Hydrogen content in the Al-6063 substrate and as-deposited coatings

Sample	Hydrogen content/ppm	
	Values	Average
Al-6063 initial	0.24	0.25
	0.25	
Al-6063 2nd zincating	0.40	0.36
	0.31	
NiP	1.81	1.74
	1.66	
NiP-SiC	1.93	1.98
	2.03	
NiP-Al ₂ O ₃ -I	2.14	2.07
	1.99	
NiP-Al ₂ O ₃ -S	1.90	2.00
	2.10	
NiP-Saffil δ -Al ₂ O ₃	5.79	5.61
	5.43	
NiP-B	5.47	5.28
	5.09	

Table 3. Hydrogen content in particles

Particle type	Hydrogen content ppm
SiC	3.23 \pm 0.42
Al ₂ O ₃ -I	1.52 \pm 0.27
Al ₂ O ₃ -S	0.57 \pm 0.20
Saffil δ -Al ₂ O ₃	1.74 \pm 0.23
Boron	1773 \pm 18

分類 1	実験	分類 2	酸素発生極
タイトル	Spinel – type oxides $\text{LiMn}_{2-x}\text{MxO}_4$ [M = Co, Fe, (CoFe)] as electrocatalyst for oxygen evolution / reduction in acid solution		
雑誌名	J. Appl. Electrochem.		
巻/号	29 (1999) 1351-1354		
著者	N. Li, Y. Yan, Y. JIN, S. LI, B. LIN (<i>Institute of Physical Chemistry, Peking University, China</i>)		
内容	<p>2 次金属-空気電池は高いエネルギーのために出力装置として期待されている。しかし二官能性空気極の理想的な電極触媒の不足のために広く使用されていない。理想の電極は高い活性、低価格、アルカリ溶液中での安定性が必要となる。基本的に特に大きい表面積を持った電極触媒は高い触媒を得る必要がある。スピネル型酸化物はアルカリ溶液中で酸素発生における高い活性のために空気極の良い電極触媒活性を持つ。スピネル型複合酸化物($\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$(A series $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ (B series $x = 0.2 - 0.8$) $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_{x/2}\text{Fe}_{x/2}\text{O}_4$ Cseries $x = 0.2 - 0.8$))を IACP 法で合成し、電気触媒挙動をガス拡散電極で評価した。</p> <p>IACP 法は酸化物の粒子の分散させ、特有の表面を増加させる。その結果はスピネル型酸化物(特に $\text{LiMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$)は酸素発生や還元に対して高い電気化学活性を示した。複合酸化物を使用することで亜鉛-空気システムのエネルギー効率を 10%程度増加させる可能性があることが分かった。</p>		
図表	Fig. 2, Fig. 5, Fig. 7, Fig. 8		

タイトル

Spinel - type oxides $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ [M = Co, Fe, (CoFe)] as electrocatalyst for oxygen evolution / reduction in acid solution

雑誌名

J. Appl. Electrochem.

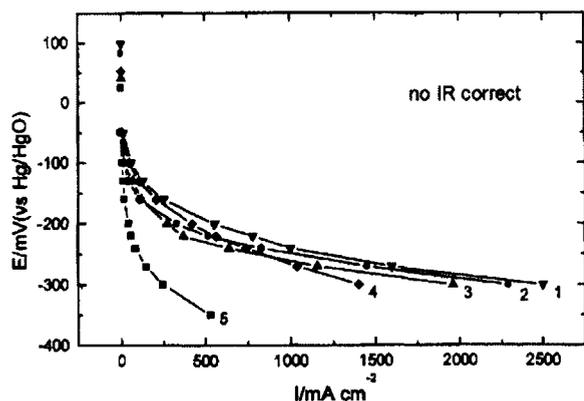


Fig. 2. Cathodic polarization curves (for oxygen reduction) of gas-diffusion carbon electrodes loaded with $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ with different x values: (1) $x = 0.6$, (2) $x = 0$, (3) $x = 0.2$, (4) $x = 0.8$, (5) carbon only.

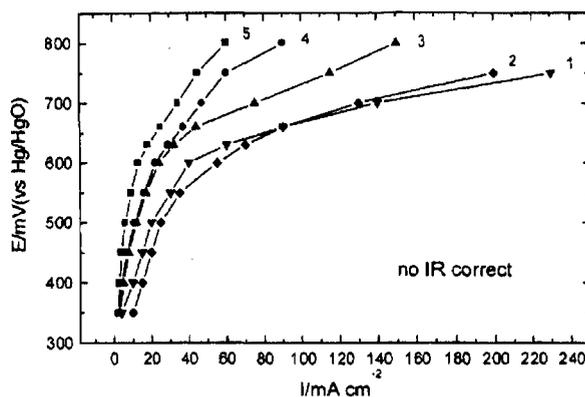


Fig. 5. Anodic polarization curves (for oxygen evolution) of gas-diffusion carbon electrodes loaded with $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ with different x values: (1) $x = 0.6$, (2) $x = 0.8$, (3) $x = 0.2$, (4) $x = 0$, (5) carbon only.

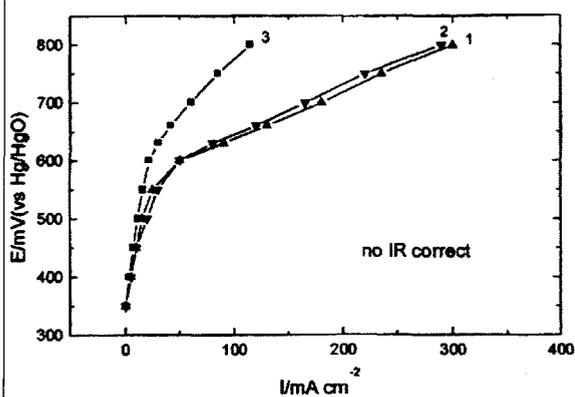


Fig. 7. Anodic polarization curves (for oxygen evolution) of gas-diffusion carbon electrodes loaded with $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_{x/2}\text{Fe}_{x/2}\text{O}_4$ with different x values: (1) $x = 0.6$, (2) $x = 0.8$, (3) $x = 0.2$.

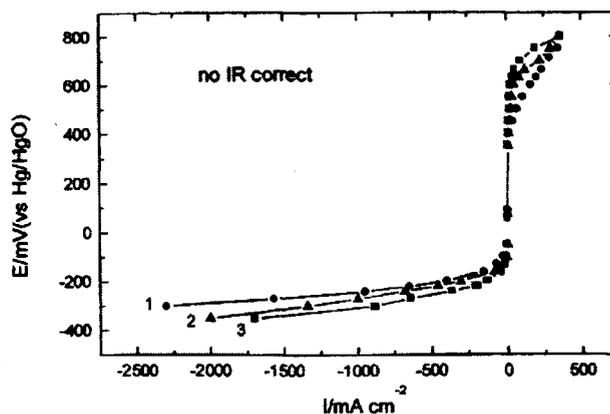


Fig. 8. Cathodic and anodic polarization curves of gas-diffusion carbon electrodes: (1) loaded with 25% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$, (2) loaded with 25% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$, (3) loaded with 25% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$.

分類1	実験	分類2	水素発生極
タイトル	Preparation and characterization of microporous Ni coating as hydrogen evolving cathode		
雑誌名	J. Appl. Electrochem.		
巻/号	30 (2000) 107-111		
著者	I. J. BROWN, S. SOTIROPOULOS (School of Chemical, Environmental and Mining Engineering, Nottingham University, Great Britain)		
内容	<p>Ni はアルカリ溶液中や熔融炭酸塩型燃料電池のアノード電極として NiO は Ni-H₂, Ni-Cd のカソード電極、有機物の水素化やアルカリ水電解の水素発生として Ni カソードが使用されている。今回は Ni カソードワイヤーをプリカーサー乳剤に浸漬させ最後に重合後の PHP に導入するという技術改良を紹介する。またメッキ後ポリマー分解したポーラス Ni の予備同定とアルカリ溶液中での水素発生に関して述べた。Ni はカソードにマイクロポーラスポリマーの細孔にメッキされその後に熱分解されポーラス Ni となる。このカソードは焼結 Ni の部分で水素発生に対して有望な電流密度を示した。このマイクロポーラスコーティングはポリマーの熱分解に関係していて、ある意味バインダーの分解に固有な焼結 Ni 電極コーティングの精製の一段階目に似ている。しかし焼結 Ni 製造がないためにこれらは高温を必要としなかった。我々は最近予備実験で析出状態の変化やサブミクロンニードルの発生を予知しているので高密度 Ni / PHP 電極の精製について調査した。</p>		
図表	Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4		

タイトル	Preparation and characterization of microporous Ni coating as hydrogen evolving cathode
雑誌名	J. Appl. Electrochem.

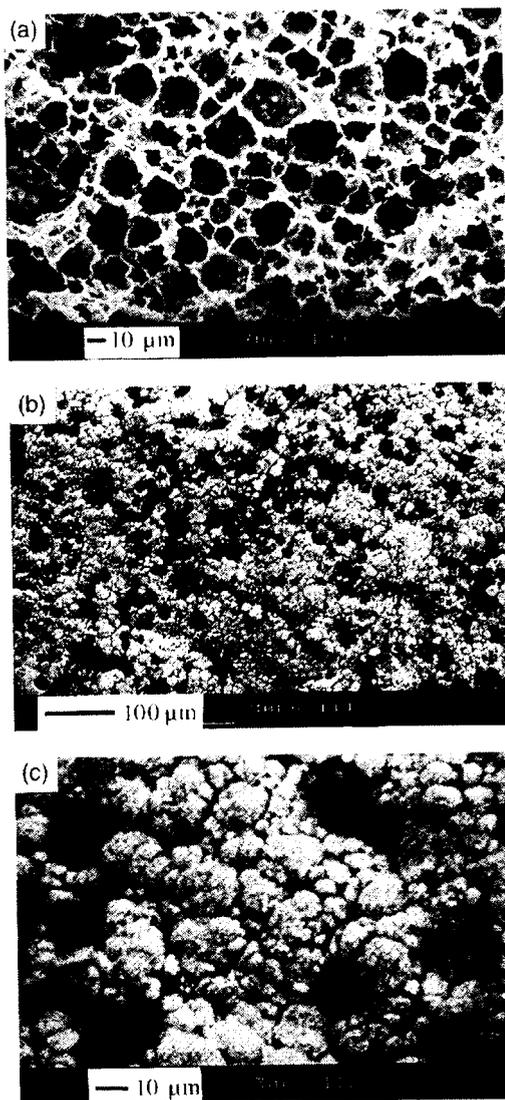


Fig. 2. (a) SEM micrograph of a PolyHIPE polymer (PHP) sample at a 350 \times magnification; (b) SEM micrograph of a porous Ni coating on a Ni wire at a 160 \times magnification; (c) SEM micrograph of the Ni coating of the previous micrograph at a 800 \times magnification.

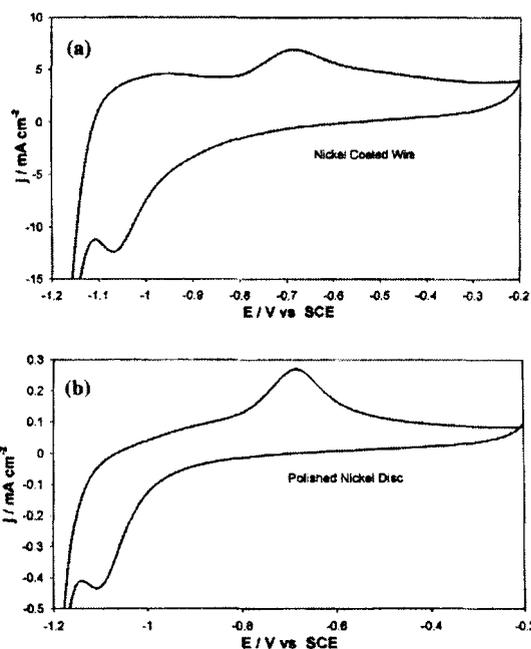


Fig. 3. (a) Voltammogram recorded at a porous Ni coating on a Ni wire in a deaerated 0.5 M NaOH solution at a potential scan rate of 50 mV s⁻¹; (b) same as before but for a smooth Ni disc electrode.

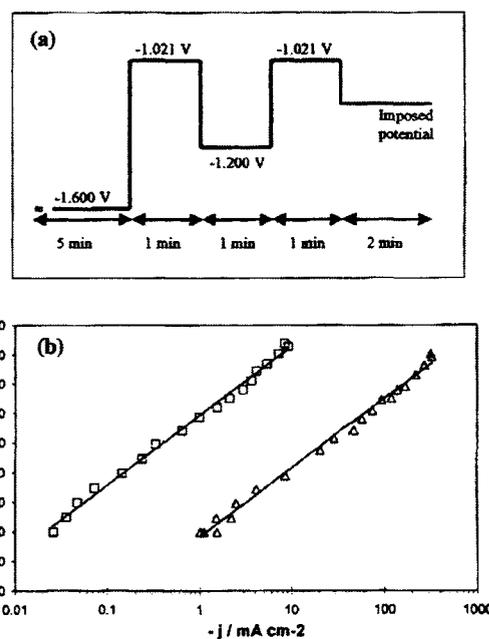


Fig. 4. (a) Potential sequence for electrode activation during collection of steady state polarization data; (b) Tafel plots for hydrogen evolution at smooth (\square) and porous (\triangle) Ni-coated electrodes.

分類 1	実験	分類 2	酸素発生極
タイトル	Catalysis of oxygen evolution on IrO _x / Pb anodes in acidic sulfate electrolytes for zinc electrowinning		
雑誌名	J. Appl. Electrochem.		
巻/号	29 (1999) 1347-1350		
著者	C. LEPARE-REROLLE, R. WIART (<i>University Pierre et Marie Curie, France</i>) M. A. PETIT (<i>Laboratoire d'Environnement et de chimie Analytique, France</i>)		
内容	<p>銀-鉛合金は酸素過電圧を減少させたり鉛の腐食速度を減少させたり物質の機械的な抵抗を増加させる。それに加えて酸素反応に対していくつかの酸化反応が鉛アノード上で起こる。それは Mn⁺, MnO₄⁻ 錯イオン電解質中で発生する。そして析出したスライム状の MnO₂ が続々と全セルで確認される。酸化イリジウム膜は酸素発生に対する高い電極触媒活性のために 20 年前から注目を浴びてきた。熱的にチタニウム上に析出した酸化イリジウム皮膜は特にそのアノード安定性や電解触媒活性にはめざましい物があった。今回は鉛上への IrO_x の析出方法と亜鉛電解採取のための電解質中の酸素発生特性について調査した。IrO_x は電気化学的に酸化物である IrCl³ によって Pb と Pb - Ag 上に析出させる。これらの析出物は硫酸塩電解質中で亜鉛電解採取のための酸素発生に対して優れた電極触媒活性を示す。この触媒効果は本質的に反応の移動係数に関係する。析出特性(再現性と安定性)の改良は IrO_x 析出状態と析出の熱処理の最適化から期待される。</p>		
図表	Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 6		

タイトル	Catalysis of oxygen evolution on IrO_x / Pb anodes in acidic sulfate electrolytes for zinc electrowinning
------	---

雑誌名	J. Appl. Electrochem.
-----	-----------------------

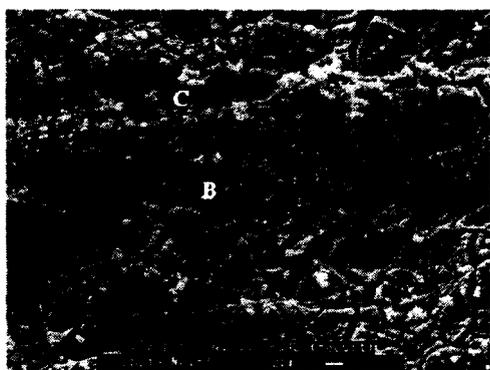


Fig. 1. Typical SEM morphology of IrO_x deposit on lead: the Ir:Pb ratio decreases from region A to region C.

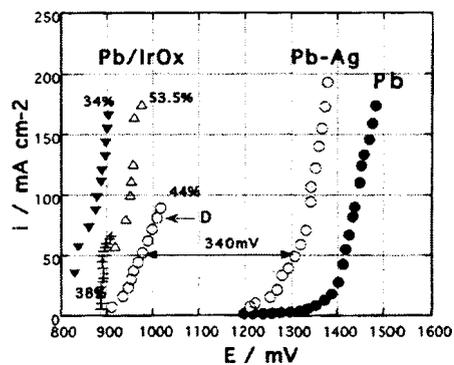


Fig. 2. Polarization curves for various anode materials: Pb, Pb-Ag (0.56%), and different IrO_x deposits on Pb. The percentages on curves indicate the Ir content on the surface of the electrodes.

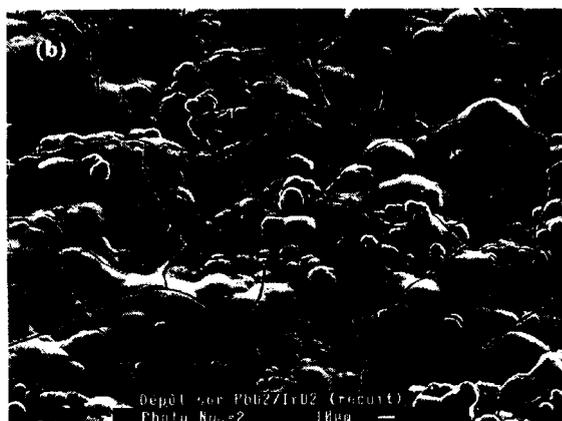


Fig. 3. SEM morphology of lead anode covered with IrO_x after use in the zinc electrowinning electrolyte.

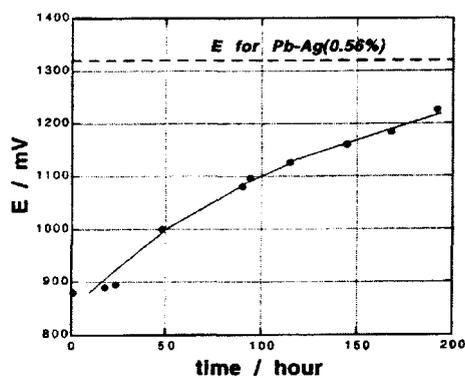


Fig. 6. Time dependence of the potential of a lead anode covered with IrO_x , at $i = 55 \text{ mA cm}^{-2}$. Dashed line corresponds to a Pb-Ag (0.56%) anode.

むすび

水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET)
第Ⅱ期研究開発 タスク 8. 『水素製造技術の開発』委員会
委員長 伊藤 靖彦 (京都大学大学院エネルギー科学研究科長
エネルギー基礎科学専攻 教授)

以上、平成 12 年度に実施した「水素製造技術の開発」に関する研究開発の結果について述べた。固体高分子電解質水電解法による電解セルの開発は、無電解メッキ法とホットプレス法の 2 方式に絞り、要素技術の開発とともに、大型セルによる積層化 (電極面積: 2,500cm²、10 セル程度) 技術の開発に重点を置き、膜電極、給電体等構成材料の改良等が進められている。また、水素ステーション用の電解セル (電極面積: 1,000cm²、25 セル) の開発研究にも着手し、いずれも、WE-NET の目標値である電流密度 1A/cm² 以上で、90% のエネルギー変換効率を上回る性能が確認されている。

また、実用プラントを想定した最適運転条件 (電流密度、温度、圧力) 及び概念設計の検討では、水素製造に影響を及ぼす各因子と水素製造コストとの関連を調査し、今後の開発の方向性を見極めるための重要な情報が得られている。一方、耐高温固体高分子電解質の研究開発では、各種高分子を合成し、高温 (150℃) におけるプロトン伝導度が 0.1S/cm まで上昇したことが確認された。今後も、膜の柔軟性、触媒担持性能、高温時における電解特性等の向上にむけた研究が期待される。

WE-NET プロジェクト第Ⅱ期計画の 2 年目の本年度は予想どおりの成果が得られているが、今日の水素エネルギーによせられている期待と注目度は高まる一方であり、今後より早い段階での実用化技術の確立を願うものであり、第Ⅰ期計画からの蓄積された技術、経験、知識を活用し、より一層の研究成果を期待するものであります。

最後に、ご多用中にも拘わらず、終始熱心に本研究開発に取り組んで頂いた委員、研究員ならびに事務局の各位に、心から御礼を申し上げ、本報告書のむすびとしたい。

平成 13 年 3 月

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ新エネルギー・
産業技術総合開発機構水素・アルコール・バイオマス技術開
発室の許可を受けて下さい。

電話 03-3987-9483