

# アニオン交換膜 (AEM) 型水電解装置への 金属多孔体セルメットの適用

Application of Porous Metal Celmet to AEM Water Electrolyzers

鵜木 亮\*

Makoto Unoki

水原 奈保

Naho Mizuhara

沼田 昂真

Koma Numata

塚本 賢吾

Kengo Tsukamoto

西村 淳一

Junichi Nishimura

土田 齊

Hitoshi Tsuchida

アニオン交換膜 (AEM) 型水電解は、従来の水電解方式と比べ低コストで高効率な水素製造が可能であり、近年注目が集まっている。筆者らは、富山住友電工(株)の製品であるニッケル (Ni) セルメットが、AEM型水電解装置の多孔質輸送層に適用できると考え、これに適した積層セルメットを開発した。本論文では、開発した積層セルメットの各種物性や電解特性を評価した結果を報告する。加えて、積層セルメットは双極板に流路がない水電解セルにも適用できることが判明したため、その結果についても報告する。

Anion exchange membrane (AEM) water electrolysis offers the low-cost and high-efficiency hydrogen production compared to conventional methods and has attracted significant attention. The authors developed a layered nickel (Ni) Celmet, which is a product of Sumitomo Electric Toyama Co., Ltd., for the application of porous transfer layers in AEM water electrolyzers. This paper evaluates its physical properties and electrolysis performance, and demonstrates its applicability to water electrolysis cells without flow channels in bipolar plates.

キーワード：AEM型水電解、セルメット、金属多孔体、多孔質輸送層、双極板

## 1. 緒 言

水素は、石油に代わる新たなエネルギーキャリアとして、燃料電池、水素ガスバイン、水素ボイラーなどの分野で応用が進んでいる。特筆すべきは、再生可能エネルギー由来の電力を利用した水電解により、化石燃料を使わずに水素製造が可能な点である。このように生成された水素は「グリーン水素」と呼ばれ、二酸化炭素を排出しない観点から、脱炭素社会の基盤技術として期待されている<sup>(1)、(2)</sup>。

水電解には複数の方式が存在し、それぞれが技術的特性、適用対象、経済性といった観点で比較検討されている。その中で近年注目を集めているのが、隔膜にアニオン交換膜 (AEM)<sup>※1</sup>を用いるAEM型水電解である。この方式は、アルカリ環境下で動作するため、非貴金属触媒を利用できることが利点であり、水素製造コストを抑えられるとともに、貴金属資源の有効利用の観点からも有望である。また、同じアルカリ環境で動作するアルカリ水電解と比較しても、高電流密度化が可能という利点があり、より小型のシステムで効率的に水素を生成することができる。このように、AEM型水電解は経済面と性能面の両方で優れた方式であるが、AEMの耐久性等の課題も残されており、世界中の研究機関で研究開発が進められている。

一般的なAEM型水電解セルの概略を図1に示す。AEMの両側には触媒層が存在し、ここで水電解反応が進行する。触媒層の外側には、多孔質輸送層<sup>※2</sup>と呼ばれる多孔質基材が配置される。多孔質輸送層は、触媒層へ溶液を適切に輸送するとともに、発生したガスをスムーズに排出する役割を有することから、高い気孔率が求められる。さらに外側

には、流路が彫られた双極板<sup>※3</sup>が配置され、多孔質輸送層へ電気を通電し多孔質輸送層から排出されたガスを搬送する役割を担っている<sup>(3)</sup>。

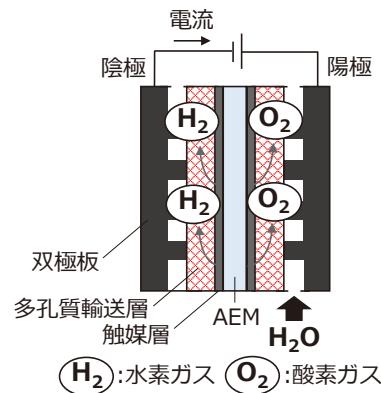


図1 AEM型水電解セルの概略図

富山住友電工(株)が製造するセルメットは、三次元網目構造を有する気孔率90%以上の金属多孔体シートであり、その気孔率の高さからニッケル水素電池の集電体をはじめ、燃料電池の集電体<sup>(4)、(5)</sup>、触媒担持体<sup>(6)</sup>等に応用されてきた。この構造は多孔質輸送層に適していると考えられ、筆者らはNiセルメットを多孔質輸送層に適用すべく検討を開始した。

しかし、多孔質輸送層には高い気孔率だけでなく、複数の特性が求められる。表1に一般的な多孔質輸送層に求められる特性、それを実現するための物性、その評価指標についてまとめる。1つは、高い気孔率が求められる根拠となる溶液やガスの輸送性であり、これを実現するにはシート厚み方向に流体が通りやすい必要がある。2つ目は表面の触媒の保持性である。表面の凹凸が大きい場合、触媒が凹部に落ち込み有効な触媒量が減少するため、表面の凹凸が少なく平滑性が高いことが求められる。3つ目はAEMを損傷しないことであり、突起が少ない、突起の形状が丸い、骨格が柔らかい等の複合的な要因で実現されると考えられる。これらの特性は、単にセルメットを多孔質輸送層に適用しただけでは実現できなかった。そこで筆者らは、セルメットの厚みや組み合わせを検討し、AEM型水電解装置の多孔質輸送層に適したセルメットを開発した。本論文では、開発したセルメットの各種物性及び電解性能について報告する。

表1 多孔質輸送層に求められる特性

求められる物性	実現するための物性	評価指標
1 溶液やガスの輸送性	厚み方向に流体が通りやすい	圧損
2 触媒の保持性	表面の平滑性が高い	表面粗さSa
3 AEMを損傷しない	突起が少なく骨格が柔らかい等	短絡圧測定

## 2. 実験方法

### 2-1 積層セルメットの作製

金属多孔体シートは、一般的に薄く圧延するほど表面の平滑性は向上するが、同時に骨格の密度が上がり圧力損失(圧損)<sup>\*4</sup>が上昇してしまう。そのため、これらの特性を両立させるのは極めて難しい。そこで筆者らは、多孔体の表と裏で役割を分担させるコンセプトを考案した(図2)。具体的には、AEMと接する側に薄く圧延した孔径の小さいセルメットを配置することで、高い平滑性を確保している。一方双極板側には、厚めに圧延した孔径の大きいセルメットを配置することで、低圧損を確保している。

セルメットは、発泡ウレタン<sup>\*5</sup>基材に導電処理を行い、電気めっきを施した後に熱処理によって発泡ウレタンを焼き飛ばすことで作製される。このとき、発泡ウレタンの孔径を変更することで、セルメットの孔径も変えることがで

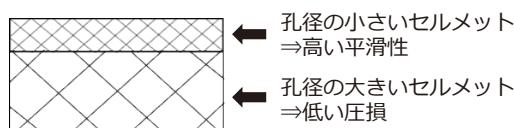


図2 積層セルメットのコンセプト

きる。今回は、孔径の大きいセルメットと孔径の小さいセルメットを用意し、それらを重ね合わせることで積層セルメットが作製された(図3)。全体の厚みは、一般的な多孔質輸送層の厚みである0.30mmに調整した。この試料の気孔率を評価すると76%であり、圧延前には劣るが、十分な気孔率を有していることが確認できた。

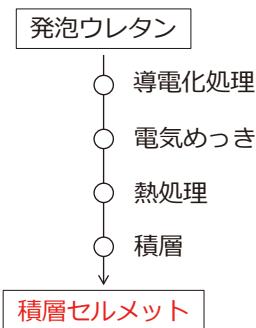


図3 積層セルメットの製造工程

今回の検討では、開発した積層セルメットの多孔質輸送層としての実力を把握するため、以下に示す2-2章から2-6章の評価を実施した。その際、比較対象として、多孔質輸送層に用いられることが多いNi不織布を用意した。この基材を同様に測定し比較することで、開発品を相対的に評価できると考えた。

### 2-2 圧損の測定方法

図4に示すように、多孔質輸送層の表面から給気管で空気を所定の流量で流し、多孔質輸送層内を通った空気が裏面から排気される治具を作製した。この治具において、多孔質輸送層を配置して空気を流した場合と、配置せずに空気を流した場合の圧力を測定し、その差を圧損と定義した。

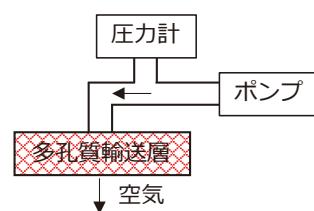


図4 圧損測定治具の概略図

この給気管のサイズはΦ20mmである。空気の流量は0-0.8L/minの範囲で調整した。この流量範囲は、水素発生側で換算すると電流密度を0-40A/cm<sup>2</sup>程度流した場合のガ

ス発生量であることから、現実的な運用条件を網羅していると言える。

### 2-3 表面粗さの測定方法

多孔質輸送層の表面粗さは、面算術平均高さ  $S_a^{*7}$  によって評価した。シート表面への触媒の保持性は、AEMへの接触面積と相関すると考えられるが、接触面積の定量化が難しいことから今回は  $S_a$  で代用した。測定装置にはレーザー顕微鏡（キーエンス社製、VK-X100）を用いた。×5 の観察倍率において、基材表面のランダムな 10 視野を測定し、 $S_a$  の平均値をその基材の  $S_a$  と見なした。

### 2-4 短絡圧の測定方法

評価治具の概略を図5に示す。本検討では、ハンドリング性が低い AEM の代わりとして、厚み 0.05 mm の PTFE シートを用いた。PTFE シートを 25 × 25 mm サイズに打ち抜き、同サイズに切断した多孔質輸送層をはめ込んだ。その上にもう一枚の PTFE シートを載せ、多孔質輸送層に接触させた。その積層体を上下から金属板及び絶縁材で挟み込み、荷重を印加した。荷重印加前は上部の金属板と多孔質輸送層は PTFE シートを介して接しておらず、完全に絶縁されている。しかし荷重を印加していくと、多孔質輸送層表面の骨格によって PTFE シートが損傷し、上部の金属板と多孔質輸送層が短絡する。この時の圧力を短絡圧と呼ぶ。この短絡圧が大きいほど PTFE シートを傷つけにくいと言え、AEM の損傷しにくさの指標になる。この評価を 5 回試行し、その平均値を基材の短絡圧と見なした。

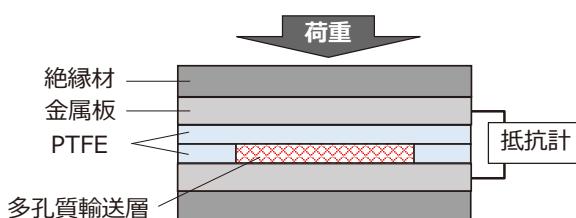


図5 短絡圧評価治具の概略図

また、短絡圧の考察において、多孔体骨格のビッカース硬度<sup>\*9</sup>測定を行った。まず基材をエポキシ樹脂<sup>\*10</sup>に埋め込み、研磨を行うことで骨格の断面を露出させた。次に先端形状が正四面体であるダイヤモンド圧子を、適切な試験荷重で 10 秒間押し当てた。この際、骨格の周辺や背後の樹脂が測定結果に影響を与える可能性があるため、試験荷重を複数検討し、各試料において最も測定値のバラつきが小さくなる荷重を選定した。最後に試験荷重除去後に残った圧痕の 2 本の対角線の長さを、光学顕微鏡を用いて測定した。その平均の値を以下の式に代入することで、ビッカース硬度が求められる<sup>(7)</sup>。

$$\text{ビッカース硬度 (HV)} = 0.1891 \times F/d^2 \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

F: 試験荷重 [N]

d: 圧痕の対角線の平均長さ [mm]

### 2-5 厚み方向の電気抵抗の測定方法

基材を 25 × 25 mm に切断し、同サイズの金めっきステンレス材 2 枚を用いて挟み込んだ。その積層体に荷重を印加し、金めっきステンレス材間の電気抵抗を測定した。この試行を 5 回繰り返し、その平均値を基材厚み方向の電気抵抗と見なした。印加する圧力は、水電解セルの締め付けと発生したガスによって多孔質輸送層にかかり得る、0-10 MPa の範囲を選定した。

### 2-6 電解電圧の測定方法

電解評価は、当社で設計した AEM 型水電解セルを用いて実施した。陰極の多孔質輸送層にはカーボンペーパー<sup>\*11</sup>、陽極の多孔質輸送層には積層セルメットおよび Ni 不織布を適用した。触媒は陰極に Pt 触媒、陽極に IrO<sub>x</sub> 触媒を用い、CCS 法<sup>\*12</sup> と呼ばれる基材側への触媒塗布を実施した。電解手順としては、初めに一定時間定電流を印加するコンディショニングを行い、その後本電解を開始した。本電解では、各電流密度で 3 分間保持した時点での電解電圧をプロットした。

また本検討では、2 種類の水電解セルを用いた。一つは双極板に流路が彫られているセル、もう一つは双極板に流路が彫られていないセルである（図6）。AEM 型水電解には、通常流路ありのセルが使用されるが、流路の形成にコストがかかる、対極から圧力がかかると流路内に多孔質輸送層が落ち込み電解性能が低下する等の課題がある。そのため今回は、これらの課題を解決できる流路なしのセルに関しても評価を行った。一般的に流路なしのセルでは、発生したガスがセル外へ排出されにくく電解性能が大幅に低下することが知られている。しかし、積層セルメットは圧損が低いことから、流路なしでも十分に機能すると予想した。

①流路あり双極板 ②流路なし双極板

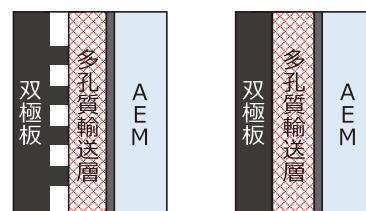


図6 今回評価した2種類の水電解セル

## 3. 結果と考察

### 3-1 圧 損

圧損の測定結果を図7に示す。いずれの流量においても

積層セルメットは不織布より非常に低い圧損を示した。

結果の考察のため、積層セルメットの低圧損の機能を付与した面（双極板側）の表面SEM<sup>※13</sup>像を図8に示す。セルメットは、厚み方向にも面内方向にも発泡ウレタン由来の孔が連結していることがわかる。この連結部をスムーズに流体が流れることで、低圧損が実現されたと考えられる。

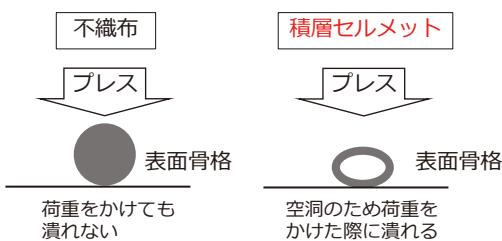


図9 骨格の構造による圧延時の違い

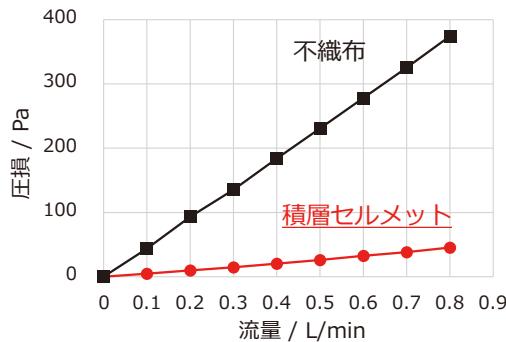


図7 圧損の測定結果

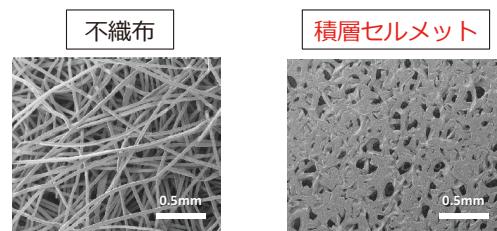


図10 表面SEM像 (AEM側)

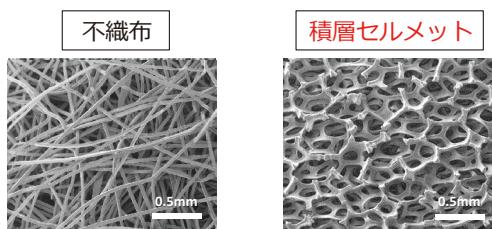


図8 表面SEM像 (双極板側)

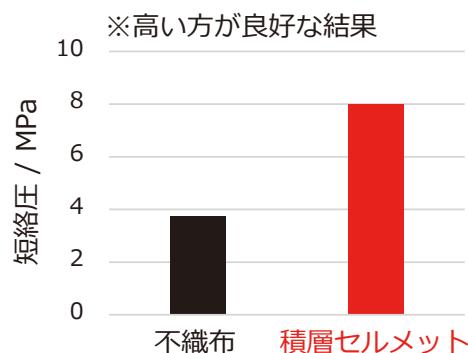


図11 短絡圧の測定結果

### 3-2 表面粗さ

次に、レーザー顕微鏡を用いて、積層セルメットおよび不織布の表面粗さ  $S_a$  の評価を行った。このとき、積層セルメットは平滑性の機能を付与した面（AEM側）の測定を行った。その結果、不織布は  $S_a = 28\mu\text{m}$  であった一方、積層セルメットは  $S_a = 13\mu\text{m}$  であり、より高い平滑性が確認された。積層セルメットの平滑性が高い理由は、骨格の構造によって説明される。積層セルメットは、図3で示したように製造時に下地のウレタンを焼き飛ばすため、骨格が中空になっている。そのため、ロールプレスで圧延した際に、最表面の骨格自体がつぶれて、その分さらに平滑性が高まると考えられる（図9）。表面のSEM像においても、積層セルメットの表面骨格が潰れ、平滑な面が形成されていることがわかる（図10）。

### 3-3 短絡圧

次に、短絡圧を評価した結果を図11に示す。積層セルメットは、不織布の2倍以上の短絡圧を示した。これは、それだけAEMを傷つけにくいことを意味する。

積層セルメットの短絡圧が高い理由に関しては、2つの説が考えられる。1つは、3-2章で示したように積層セルメットの平滑性が高いため、その分膜を傷つけるような突起が少ない、もしくはAEMへの接触面積が大きく圧力が分散されたからという説である。

もう1つは、積層セルメットは図3で示したように高温の熱処理工程を経るため、結晶粒径が増大し骨格の硬度が低いからという説である。この説を確かめるため、骨格のビックアース硬度を測定した結果を図12に示すが、仮説通り積層セルメットの硬度の方が低い結果が得られた。

これらの積層セルメットの特徴が複合的に作用し、今回の短絡圧の差につながったと考察している。

### 3-5 厚み方向の電気抵抗

次に0-10MPaの圧力範囲における基材厚み方向の電気抵抗を測定した。その結果を図13に示す。いずれの圧力においても、積層セルメットは不織布より厚み方向の電気抵

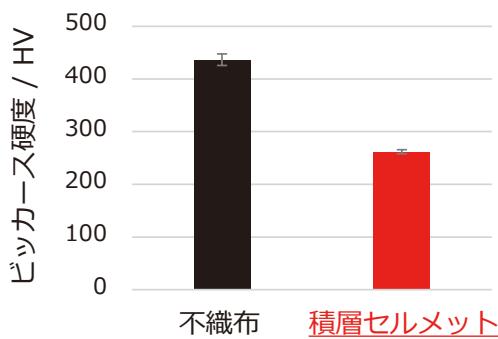


図12 ビッカース硬度測定結果

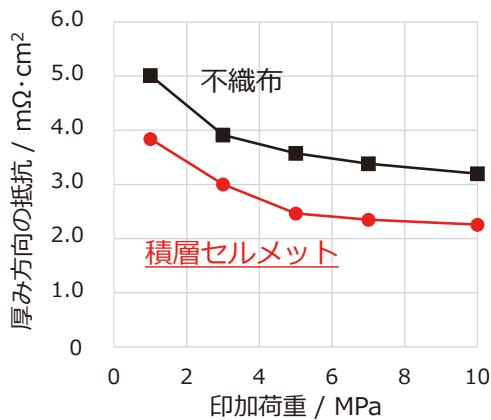


図13 基材厚み方向の電気抵抗

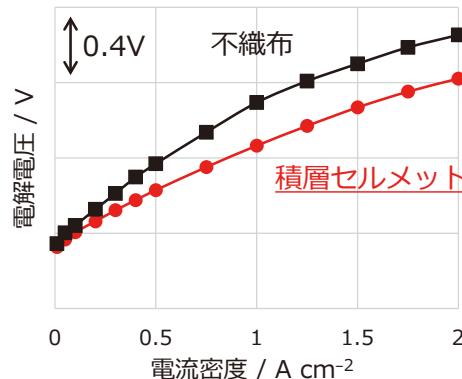


図14 流路あり双極板での電解結果

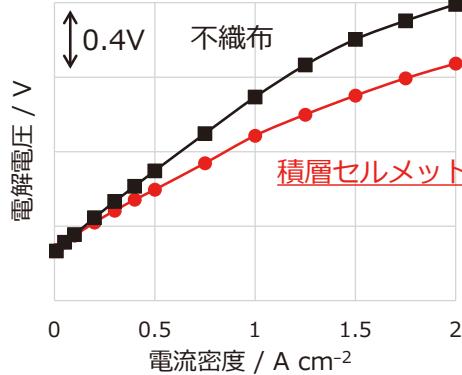


図15 流路なし双極板での電解結果

抗が低いことがわかる。不織布は纖維間に界面が多く存在し、それらの接触抵抗が積算されることで抵抗が高くなるのに対し、積層セルメットは骨格が全て繋がっていることから抵抗が低くなったと考えられる。

### 3-6 電解電圧

最後に電解電圧の測定結果を図14と図15に示す。具体的な電解電圧の値は伏せているが、図14と図15の縦軸は同じ値であり、これらは直接比較することができる。

まず、流路あり双極板の水電解セルにおいて電解評価を行った結果を図14に示す。低電流密度側、高電流密度側のいずれにおいても積層セルメットの電解電圧の方が低いことが確認された。この結果はそれぞれ、積層セルメットの触媒保持性の高さおよび低い圧損に由来するものと考えられる。

次に流路なし双極板の水電解セルにおいて電解評価を行った結果を図15に示す。不織布は高電流密度領域での電解電圧がさらに上昇した。これは、多孔質輸送層だけでは発生したガスをセル外に排出できず、有効反応面積が減少したことによるものと考えられる。一方で、積層セルメットは電解電圧がほとんど上昇していないことがわかる。この結果から、積層セルメットを適用した場合、双極板に流路が無くても、ガスを十分に排出できることが示唆された。

## 4. 結 言

本論文では、AEM型水電解装置の多孔質輸送層向けに開発した積層セルメットの評価を行い、多孔質輸送層として良好な性能を示すことが確認された。加えて、双極板に流路がない水電解セルでの評価も行い、積層セルメットを用いることで流路なしでも十分に機能することが示唆された。

現在セルメットは、AEM型水電解用途で多くの引き合いをいただいている。今後は、ユーザーのセル構造や触媒に適したセルメット構造をご提案できるよう、セルメットの使いこなしを目指した検討を進めていく。

## 用語集

### ※1 アニオン交換膜 (AEM)

陰イオンを選択的に透過する膜。

### ※2 多孔質輸送層

水電解において、反応液やガスを輸送し反応の場となる多孔質材料。

**※3 双極板**

電気化学デバイスにおいて、電流を伝達し反応液やガスを分配させる役目を持つ板状の構造体。

**※4 圧力損失（圧損）**

流体が管内を流れる際に発生する抵抗により、流体の圧力が減少する現象。

**※5 発泡ウレタン**

ポリウレタン合成時に発泡剤を添加することで製造される発泡材料で、断熱材やクッション材に用いられる。

**※6 ロールプレス**

材料をローラーで圧縮成形する加工方法で、均一な厚みや密度を得るために利用される。

**※7 面算術平均高さ  $S_a$** 

表面の凹凸の絶対値の平均値を表し、表面粗さを評価する1つの指標。

**※8 PTFE**

フッ素樹脂の一種で、高い絶縁性や滑り性を有する。

**※9 ピッカース硬度**

材料の硬さを測る指標。四角錐型の圧子で基材表面を押し、変形抵抗を測定して数値化する。

**※10 エポキシ樹脂**

エポキシ基を有する樹脂材料。加熱によって硬化する特性があることから、基材の埋込等に用いられる。

**※11 カーボンペーパー**

炭素繊維で構成された紙状の導電性材料。

**※12 CCS**

Catalyst Coated Substrate の略で、触媒を多孔質輸送層側に塗工する方式。触媒を膜に塗工する Catalyst Coated Membrane と区別される。

**※13 SEM**

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope)。電子線を照射することで放出される二次電子や反射電子を検出し試料の表面を観察する。

・セルメットは住友電気工業株の登録商標です。

**参考文献**

- (1) 光島重徳、日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす、101、713-719 (2022)
- (2) 高木英行、Journal of Japan Solar Energy Society 46 (6) 48-54 (2020)
- (3) 伊藤博、電気化学、89、247-251 (2021)
- (4) 沼田昂真、真嶋正利、宮元一成、塚本賢吾、西村淳一、土田斉、「高耐熱性金属多孔体の応用展開」、SEIテクニカルレビュー第196号 (2020)
- (5) 沼田昂真、奥野一樹、細江晃久、塚本賢吾、真嶋正利、土田斉、「金属多孔体を集電体に適用した固体酸化物形燃料電池の性能」、住友電工テクニカルレビュー第202号 (2023)
- (6) 俵山博匡、野田陽平、奥野一樹、細江晃久、真嶋正利、土田斉、「多孔質金属体セルメットの触媒担体への応用」、住友電工テクニカルレビュー第201号 (2022)
- (7) 谷垣健一、までりあ、62 (12)、739-801 (2023)

**執筆者**

鶴木 亮\*：エネルギー・電子材料研究所



水原 奈保：エネルギー・電子材料研究所 主席



沼田 昂真：エネルギー・電子材料研究所 グループ長補佐



塚本 賢吾：富山住友電工株 課長



西村 淳一：富山住友電工株 部長補佐



土田 斎：富山住友電工株 取締役



\*主執筆者