

変動電源に対する50 kWプロトン交換膜形 水電解槽スタックの性能と劣化特性

長澤兼作^{1,2}・小島宏一¹・轟直人³・松井敏明⁴・伊藤良一^{5,6}

¹産業技術総合研究所再生可能エネルギー研究センター、²横浜国立大学先端科学高等研究院、³東北大学大学院環境科学研究科、⁴京都大学大学院工学研究科、⁵筑波大学数理物質系、⁶筑波大学高等研究院
¹〒963-0298 福島県郡山市待池台2-2-9、²〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5、
³〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02、⁴〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂、
⁵〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1、⁶〒305-8577 茨城県つくば市天王台1-1-1

Evaluation of performance and durability using fluctuating power source for 50 kW proton exchange membrane water electrolyzer

Kensaku NAGASAWA^{1,2}, Hirokazu KOJIMA¹, Naoto TODOROKI³, Toshiaki MATSUI⁴,
Yoshikazu ITO^{5,6}

¹Renewable Energy Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and
Technology, 2-2-9 Machiikedai, Koriyama, Fukushima, 963-0298, Japan

²Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku,
Yokohama, 240-8501, Japan

³Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Sendai, 980-8579, Japan

⁴Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto
University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

⁵Institute of Applied Physics, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-
1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8573, Japan

⁶Tsukuba Institute for Advanced Research (TIAR), University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba,
305-8577, Japan

Scaling up water electrolyzers for green hydrogen production poses challenges in predicting megawatt- to gigawatt (MW/GW)-class system behavior under renewable energy power fluctuations. A fundamental evaluation is warranted to connect the characteristics of W- to kW-class laboratory electrolyzers with those of MW- to GW-class systems in practical applications. This study evaluates a 50 kW-class proton exchange membrane water electrolyzer with 30 cells using an accelerated degradation test protocol, a simulated renewable energy power and a constant current of 800 A (1.33 A cm^{-2}), and the results show average degradation rates per cell of 40.4, 27.2, and $5.6 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$, respectively. Evidently, a voltage as approximate indicator exists for each cell to effectively suppress degradation. Durability tests reveal reductions in anode catalyst loading on the membrane electrode assemblies and inhomogeneous oxidation of the anode current collector. The findings contribute to predicting the stacking performance of electrolyzers for practical applications.

Keywords: 50-kW proton exchange membrane water electrolyzer, Renewable energy, Fluctuating power source, Accelerated durability test, Electrolyzer degradation

1. 緒言

水素社会実現の為に再生可能エネルギーを利用したグリーン水素製造法として、水電解槽開発は、社会実装に向けて急速に発展している[1-3]。プロトン交換膜形水電解 (PEMWE) において、現在の触媒をはじめとした電解槽要素開発の為に性能評価は、そのほとんどが実験室レベルの数Wから数kW程度のハーフセルや小型電解槽を用いている[4-10]。これらの実験は、電極面積が小さい(セルあたり1~100 cm²) ため、触媒担持量、圧力、温度、流速などにおいて面内均一性に優れ、スムーズな物質輸送と均一な電流分布をもたらす理想的な条件下で実施されている。一方、電極面積の大きい実用的な電解槽(セル当たり数百~数千cm²) では、面内均一性、物質輸送、電流分布がセル内で不均一になり、更に数~数十セルの積層した電解槽スタックはしばしば不均一な水供給(部分的な水供給不足) やそれに伴う電極面内電流の不均一性をもたらす[11-13]。これは、電解槽要素である膜-電極接合体 (MEA)、集電体、バイポーラプレート、ガスケット/スペーサー、エンドプレート等の形状的な不均一性、またはセル組みにおける不均一な締結に起因する。一方、大型電解槽に対して安定した系統電力ではなく、変動する再生可能エネルギー電力を投入すると、触媒[14]やナフィオン膜[15,16]の劣化、発生ガス(水素、酸素)の膜透過[17]が促進される。特に、ナフィオン膜の劣化とガス透過の促進は、水素爆発の危険性を増大させる[18]。

このように、セルサイズをスケールアップした場合、大型電解槽スタックの挙動は、ハーフセル、小型電解槽の挙動とは大きく異なる。したがって、ハーフセル、小型電解槽で得られた研究データや経験だけでは、実用大型電解槽スタックの特性や劣化挙動を正確に予測することはできない[19]。実際、実用的な電解槽の特性や劣化挙動を予測するための基礎評価研究として、少なくとも50 kW程度の電解槽スタックが採用されている[20-22]。また、大型電解槽スタック運転後に本体を分解し、電解槽スタック内の各部品の劣化挙動や劣化メカニズムを特定するためには、触媒だけでなく、スタック全体の部材を対象とした詳細な分析が必要である。このような実験や研究は、電解槽や電解槽運転にかかるコスト、設備要件、安全性の問題[22]がネックとなり、研究例が非常に限られている。我々の知る限り、50 kWもしくはそれ以上のクラスの電解槽スタックを用いて、スタックを構成する個々

のセルの挙動を対象とした詳細な性能や耐久性の調査、更には電解槽スタックを分解し、各部材の微視的な分析も含めて調査した実験報告はない。その為、PEM水電解開発における重要な課題のひとつとして、再生可能エネルギーによる電力変動が大型電解槽スタックの劣化を加速させる現象を理解することが重要となる。学術的な観点からは電解槽スタックの劣化メカニズムを解明し、実用的な観点からは水電解システム全体のコスト低減を図ることである。

電力変動などの電氣的過渡条件下における電解槽スタックの劣化挙動に関して、いくつか先行研究例が報告されている。Liu等[23]は電解槽スタック(2スタック、電極面積:56 cm²/セル)にステップ電流を与えて評価を行い、過渡状態の電流変化に対する制御を理解し運用する事が水電解槽スタックの劣化軽減に繋がると報告している。Wang等[24]は小型電解槽スタック(10スタック、電極面積:4 cm²/セル)に太陽光や風力発電模擬の変動電力を与え、耐久試験後、アノード触媒の溶出やアノード触媒層の剥離が起きていることを報告している。Lu等[25]は電解槽スタック(50スタック、電極面積200 cm²/セル)の三次元モデルシミュレーションによって、電解槽運転の頻繁な起動停止スイッチングはセル電圧劣化に大きな影響を与えると述べている。

一方、近年、PEM水電解で用いる加速劣化試験 (ADT) プロトコルがいくつか提案されている[26-28]。それらの一部のADTプロトコルは、再生可能エネルギーによる電解時と停止時の特徴的なパターンを抽出することで構築されている。これらのADTプロトコルは、再生可能エネルギー電力による実際の運転状態を模擬することができる。例えば、Weiß等[29]は、高電流密度 (3 A cm⁻²)、低電流密度 (0.1 A cm⁻²)、電流遮断 (0 A cm⁻²) を10分間隔で繰り返すADTプロトコルを提案している。McLeod等[30]は、100% (1.8 A cm⁻²)、75% (1.35 A cm⁻²)、100%、50% (0.9 A cm⁻²)、100%、25% (0.45 A cm⁻²)、100%、0%から100%、25%と戻っていく電流密度変化のサイクルを60秒間隔で繰り返すADTプロトコルを提案している。これらの電流制御プロトコルは、再生可能エネルギー電力使用時の電解槽の高負荷、低負荷、シャットダウンをシミュレートすることが可能である。Kozlova等[31]は、セル電圧を1.9 Vから2.2 Vの間で、3秒間隔で矩形波状に変化させるサイクルを持つADTプロトコルを提案している。これらの電圧制御プロトコルは、再生可能エ

エネルギー電力を用いた電解プロセスにおける実用的なセル電圧変化をシミュレートすることが可能である。このような加速劣化試験は、様々な実験条件下での劣化メカニズムを調べ、劣化速度（すなわち単位時間当たりの一定電流値に対する電圧上昇値）を見積もることができると共に、電解槽寿命評価の為に有用なデータの取得を可能とする。また、ADTプロトコルは耐久性試験の運転時間を短縮できるため（運転経費のコストダウン）、電解性能やスタック寿命のデータの質と実験に係る費用の実用的なバランスを獲得するためのシステム設計の方向性（過剰スペックの防止によるコストダウン、触媒量の最適化や設備全体（BOP）の簡素化など）を提案することができる。しかし、耐久性試験によって得られた電解槽の劣化率に関する複数の既報は、同じ電解槽スタックや実験条件で実施されてないため、それらの取得データの相関関係が不明確で関連性が薄い。つまり、取得データ元にした予想を実践的に水電解へ応用しようとする、同じ電解槽スタックや実験条件で比較されていないデータの有用性が制限される可能性が高い。

本研究では、一般財団法人トヨタ・モビリティ基金の支援を受けて購入した50 kW級スタック電解槽に対し、電解性能、スタック寿命、電極面積のスケールアップの影響、再生可能エネルギー変動電力運転時のスタック劣化解析、およびその劣化機構を総合的に理解するため、複数の電力変動パターンを入力し、電解性能と劣化特性について系統的に調べた。本実験では、30セルを持つ2つの電解槽スタックを用意した。一つ目は、各セルの初期セル電圧が比較的均一なスタック1を用意し、複数の電力パターンから推定されるセル電圧の劣化率を評価した。二つ目は、各セルの初期セル電圧にばらつきがあるスタック2を用意し、スタックの各セルに対する劣化挙動解析を行うと共に、耐久性試験後に電解槽スタックを分解し、スタック構成部材の分析調査を実施した。これらの実験により、スタックの電解性能と劣化特性を総合的に評価し、電解槽のスケールアップによる劣化メカニズムへの影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1. PEM水電解システム

50 kW級PEM水電解水素製造システム（（株）エノア製）は、水素発生能力 $10 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ 、水素製造側供給圧力0.8

MPa、電極面積 600 cm^2 、セル数30、縦置きスタック、定格電流800 Aの仕様を用いた。図1.に水電解システムの全体像とスタックの写真、図2.に水電解システムの概略図を示す。電解槽スタックは、膜電極接合体（MEA）、ガスケット、Ti製集電体（白金メッキ無）、Ti製メッシュ流路（白金メッキ無）、バイポーラプレートで構成されるセルを1つのユニットとし、30のセルが積層されている。水電解運転時は、循環水を温度 60°C 、流量 25 L min^{-1} の条件とし、アノード側にのみ循環水を循環させた。カソードは随伴水排出の為電解槽スタックにおいて出口配管のみ設けられた。循環水は、アノード側に供給する前にイオン交換樹脂を通して電気伝導率 $1.0 \mu\text{S cm}^{-1}$ 以下となるように制御した。運転中は循環水の減少に応じて純水を追加するシステムとした。

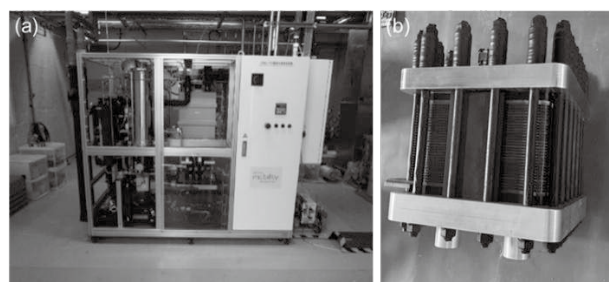


図1. (a)50 kW級PEM形水電解システムと(b)電解槽スタック

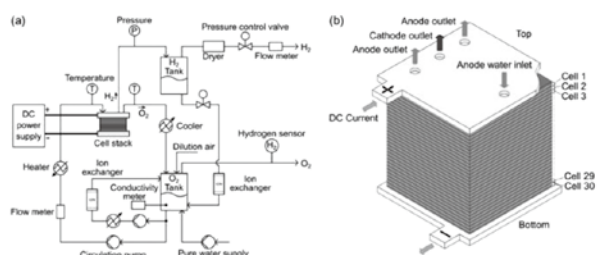


図2. (a)50 kW級PEM形水電解システムと(b)電解槽スタックの概略図

2.2. 電解槽システムの調整、メンテナンス

50 kWクラスの規模の水電解システムは設備構造が複雑化する為、装置導入後、現場にていくつかの調整が必要となった。中でも膜-電極接合体由来と想定される循環水の電気伝導率の制御に多くの調整が必要となった。本研究では、耐久性試験を行う為、水の管理は極めて重要であるが、設備導入当初は循環水の電気伝導率が規定値として設定した $1.0 \mu\text{S cm}^{-1}$ 以下を上回り、200 A印加時で

2.5 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、400 A印加時ではスタック水温の上昇と共に6-10 $\mu\text{S cm}^{-1}$ まで電気伝導率が上昇した(図3.)。陽極タンク内の一部の水をイオン交換樹脂に通すことにより純度を保つ構成であり、電解開始前は機能していたが電解状態では能力不足となった。純度低下の要因を調べたところ、陰極タンク内のフッ素イオン濃度が高く、これを陽極タンクへ戻すことによって水の電気伝導度が上昇することがわかった。対応策として、陽極タンク内の水をイオン交換樹脂に流すラインにおけるポンプの増設および陰極タンクから陽極タンクに水を戻すラインへのイオン交換樹脂の新規設置により、電気伝導率を規定値以下に下げる措置を行った。その他、この装置では酸素中のクロスオーバー水素対策として発生酸素を空気により希釈するが、設置後に配管の圧力損失が想定を上回っていることが判明したためブロワの交換を行った。さらに水素背圧力の安定化の為に調整を行った。設備導入後、試験開始まで各種対応に約9ヵ月費やした。

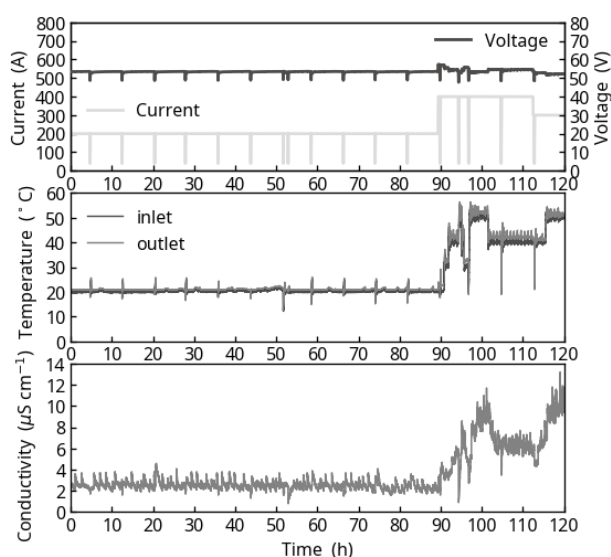


図3. 電解槽システム導入初期における電流、温度、循環水伝導率の経時変化

2.3. 電気化学測定

2.3.1. I-V測定

電気化学測定は、直流安定化電源(PAT80-100T×10、菊水電子工業)と電子負荷装置(SDL1020X、Siglent)を用いて行った。スタックの電流-電圧(I-V)評価は、クロノポテンシオメトリー法を用いて、6 A(下限)から800 A(上限)の電流範囲で14点行った。電圧は目標の電流に

おいて5分間保持した後の値を記録した。電解槽耐久性試験は、ADTプロトコル、再生可能エネルギー模擬電力、800 Aの定電流(1.33 A cm^{-2})の3つの異なる電力パターンを適用して実施した。

2.3.2. 耐久試験用電力パターン

本研究にて適用したADTプロトコルは、電流制御と電圧制御の組み合わせで1サイクルとしたHaleem等[32]の報告プロトコルのパラメータを修正して構築した(図4. a-b)。

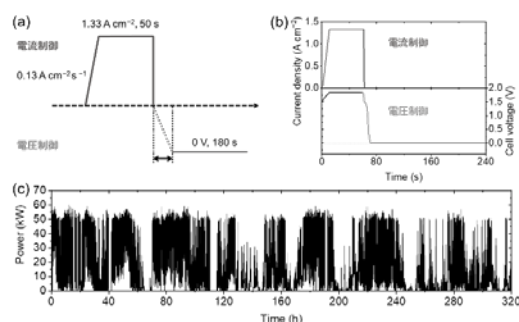


図4. 耐久性評価試験に用いた変動電力パターン

(a)ADTプロトコルパラメータおよび(b)1サイクルの電流と電圧の変化の実測データ。(c)定格300 kW風力発電を1/6出力に補正した再生可能エネルギー模擬電力データ。

このADTプロトコルは、電流制御部は再生可能エネルギー電力発電時の電解プロセス、また、電圧制御部は再生可能エネルギー電力停止時の電解停止プロセスをシミュレートしている。電圧制御の10秒間は、電解停止直後から電圧安定までの過渡状態を模擬している。本ADTプロトコルは、電解槽システム仕様上の制約から、0 Aから800 A (1.33 A cm^{-2})まで $0.13 \text{ A cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で上昇、定電流を50秒間保持、 1.33 A cm^{-2} 時の電圧から0 Vまで10秒で降圧、0 Vの定電圧(閉回路制御)を180秒保持のプロセスで1サイクルとした。なお、降圧プロセスにおいて電解槽停止直後は、単セルや小型電解槽と異なり、電極面積が大きいため、充電されている静電容量が大きい。その為、0 Vに降圧するプロセスでは、降圧制御を阻害する蓄積電荷を除去する為、電子負荷装置を使用した。

再生可能エネルギー発電データは、国立研究開発法人産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所(FREA)に設置された定格出力300 kWの風力発電データを用いてシミュレートされた(図4. c)。実発電データは、2015年1月から3月までの発電稼働率の高い日を選定

し、無風時や装置停止時の期間は除かれた。選定した320時間の間の発電稼働率は約33%であった。実機の風力発電の定格300 kWに対して水電解システムの定格50 kWの差に対応する為、再生可能エネルギー発電データは、実発電量データを単純に1/6に正規化し、耐久試験では0から320時間の定格50 kWの電力模擬データとして320時間分入力した。

800Aの定電流耐久試験は、7時間の定電流運転と17時間の停止を1サイクルとして実施した。

2.3.3 耐久性試験

ADTプロトコル、再生可能エネルギー模擬電力、定電流の異なる電力パターンによる耐久試験において、実験環境や実験条件を可能な限り変えずに電解性能を正確に評価するため、これらの試験を同一の電解槽を用いて連続で実施した。スタックの劣化速度および劣化挙動は、二つのスタック（スタック1、スタック2：両スタックは初期セル電圧のバラつき以外、基本仕様は同じ）を用いて別々に調査した。スタック1は、ADTプロトコル、再生可能エネルギー模擬電力、800 A定電流（ 1.33 A cm^{-2} ）による耐久試験を実施し、それぞれの電力パターンに対するセル電圧の劣化率および劣化速度を見積もった。耐久試験は、ADTプロトコルを93日間（実際の電解時間：280時間）、再生可能エネルギー模擬電力を130日間（実際の電解時間：320時間）、800 A定電流（ 1.3 A cm^{-2} ）を79日間（実際の電解時間：255時間）それぞれ実施した。これらの耐久試験後実施後、劣化要因を特定する予定であったが、スタック1は複数の電力条件の耐久性試験に使用された為、複数の電力条件による耐久試験の劣化の要因が混ざり合ってしまうと判断し、別のスタックを用意することにした。そこで、スタック2として新たに初期セル電圧のばらつきが大きい電解槽スタックを準備し、ADTプロトコルが初期セル電圧のバラつきのあるスタックの劣化挙動にどのような影響を与えるかを追加調査した。これは、実際のスタックは製造時に初期電圧にバラつきのある特性を持つことが多いことを想定してのことである。スタック2では、ADTプロトコルによる耐久性試験を89日間実施した（電解時間：296時間）。

2.4 耐久試験後の電解槽スタック部品の分析

スタック2は、ADTプロトコルを用いた耐久試験後に販売元の許可を得たうえで解体し、各部品（触媒、MEA、

集電体、バイポーラプレートなど）を分析した。30セルのうち、劣化が小さい挙動と大きい挙動を示した特徴的なセルを選定し、詳細な分析を行った。MEA上のカソードまたはアノード触媒は、MEA表面をスクラッチすることで回収した。得られたカソードおよびアノード触媒は、XRD（D2 PHASER、BRUKER）、STEM-EDS（Titan 60-300、FEI）およびXPS（AXIS ultra DLD、（株）島津製作所）で分析した。MEAの表面および断面は、SEM-EDS（FE-SEM：NVision 40、Carl Zeiss-SIINT、EDS：X-Max、Oxford Instruments）とXRF（FT110A、（株）日立ハイテク）を用いて分析した。同様の分析を、同じ仕様の初期MEAに対して実施した。また、スタック2の循環水は耐久試験中に採取され、イオンクロマトグラフィー（Prominence、（株）島津製作所）を用いてフッ化物イオンの定量分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 各種電力パターンを用いた耐久試験におけるスタック1の電流—電圧特性と劣化率

スタック1の60℃における各セルの（耐久性試験の実施前）初期I-Vカーブを図5.(a)に示す。電解槽スタックの端部セル（No.1とNo.30）は、図5.(b)に示すような分厚いエンドプレートとの接触により放熱が大きく、設定値の60℃より低下していると想定され、他のセルより高いセル電圧を示した（No.1とNo.30はそれぞれ 1.00 A cm^{-2} で1.834 Vと1.831 V、 1.33 A cm^{-2} で1.918 Vと1.911 V）。一方、他のセルの性能は概ね均一で、初期電圧は 1.00 A cm^{-2} で1.764–1.776 V、 1.33 A cm^{-2} で1.824–1.837 Vの範囲であった。端部セルを含む全セル平均の初期セル電圧は、 1.00 A cm^{-2} で1.774 V、 1.33 A cm^{-2} で1.836 Vであった（図5.(b)）。これは、60 kWクラスのPEM水電解装置を使用した既報論文の結果[25]と同等の性能であった。

ADTプロトコルを用いて耐久試験を実施し、4066 サイクル後の各I-Vカーブ及びセル電圧を測定した結果を図5.(c)に示す。ADTサイクルの初期段階（0～300 サイクル）においてセル電圧の急激な上昇が見られた（図5.(c)）。既報では、PEMWEセルの耐久性試験における電圧上昇は、可逆的（見かけ上）および不可逆的な二種の劣化に起因すると報告されている[33,34]。初期段階の劣化は可逆的であり、主に物質移動、特に単一セル内におけるアノード触媒層の空孔内への気泡の蓄積に関連して

いると考えられている[35]。したがって、ADT サイクルの初期段階で観察された電圧上昇もこの可逆的劣化に起因する可能性が大きい。本研究では 50kW 電解槽スタックを使用しているが、小型単セルで発生する初期段階の電圧上昇がより大型の電解システムでも発生する事を示唆している。ADT 後の端部セル (No.1 と 30) の電圧はそれぞれ初期電圧に対して 1.000%および 1.461%増加した一方、他のセルの ADT 後の電圧の初期電圧に対する電圧上昇は最大で 1.407%、最小で 0.931%であった。4066 サイクル後の 1.00 A cm^{-2} および 1.33 A cm^{-2} における全セルの平均初期セル電圧は、端部セルを含めてそれぞれ 1.791 V と 1.858 V であった (図 5.(b))。一方、再生可能エネルギー電力模擬試験や定電流電解においては、電解開始した初期に可逆的劣化がほぼ見られず、両者のセル電圧は時間とともに線形増加した (図 6.)。過去に報告

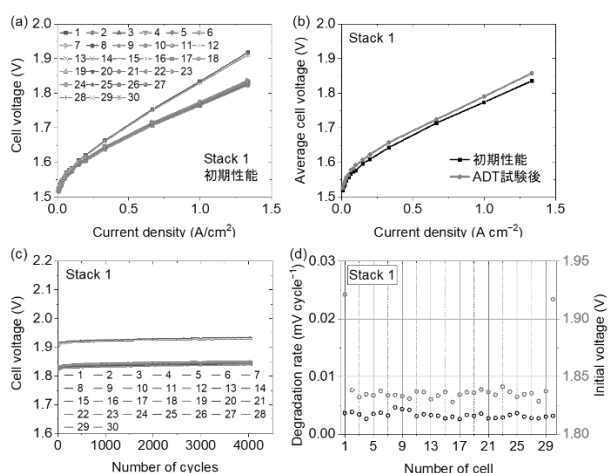


図5. スタック1の電解性能：(a) 典型的なI-V曲線、(b) ADT試験前後のスタック1のI-V曲線、(c) 1.33 A cm^{-2} におけるセル電圧、(d) 初期セル電圧とセル電圧劣化率の関係

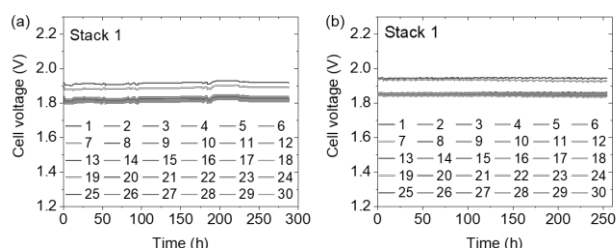


図6. スタック1の (a)再生可能エネルギー電力模擬と (b)定電流耐久試験の 1.33 A cm^{-2} におけるセル電圧の電解時間変化。電解停止しているときのデータは除いた。

されている電流-電圧サイクルおよび試験時間による耐久試験においても劣化特性は線形傾向を示す[30, 36-37]。したがって、本実験における同じスタックで連続的に耐久試験を行い、セル電圧劣化率を推定する方法は、セル電圧が線形変化する範囲内で有効であるといえる。

各セルに対する初期セル電圧と ADT プロトコルを用いた耐久試験のサイクル数当たりのセル電圧劣化率を調べた (図 5.(d))。各セルのセル電圧劣化率は耐久試験前後のセル電圧の差とサイクル数を元に計算した。スタック 1 はセル電圧劣化率が各セルでほぼ均一 ($0.00268\text{--}0.00464 \text{ mV/cycle}$) であり、各セル間の初期セル電圧のパラつきが少ないスタックでは、各セルはほぼ同じスピードでセル電圧が劣化していくことが示唆された。また、これらの調査から、スタック内のセルの位置はセル電圧劣化率に影響しないことがわかった。

ADT プロトコル、再生可能エネルギー模擬電力、定電流の各電力パターンの耐久試験における単位時間当たりの劣化速度を比較した (図 7.)。 0.15 A cm^{-2} の電圧値において、端部セルを含む平均セル電圧の劣化速度は、ADT プロトコルで $40.4 \mu\text{V h}^{-1}$ 、再生可能エネルギー模擬電力で $27.2 \mu\text{V h}^{-1}$ 、定電流で $5.6 \mu\text{V h}^{-1}$ であった (劣化率の算出においてはあらゆる影響が含まれるセル全体の特性ではなく触媒劣化の違いに注目するために抵抗成分が小さい 0.15 A cm^{-2} に着目した)。劣化速度算出においては、運転時にスタック温度が $1\text{--}2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 変わると数十 mV レベルでセル電圧に影響を与える事を考慮し、温度補正した。つまり、スタック入力部の水の温度を実際の電解槽温度とみなして、目的温度 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ に対する水の計測温度のずれを電圧換算し、セル電圧を補正した。ADT 試験初期に見られる急激な上昇は可逆的な変化と想定されているが、本実験では ADT 試験の最後に電解性能が元に戻ることはなかったため、ADT 試験中に、全体として不可逆な劣化が進行していると考え、初期の急激な劣化の影響を含めて劣化率を算出することにした。ADT プロトコルの定電流に対する加速率は 7.2 倍であり、耐久試験において本 ADT プロトコルを PEMWE に適用することは加速劣化法として有効であることが分かった。これは、定電流、再生可能エネルギー模擬電力から得られたセル電圧劣化率が、電解槽の寿命を予測するための指標として利用できることを意味する。つまり、ADT プロトコルによる耐久試験を行うことは電解試験時間を短縮させ、(定電流や再生可能エネルギー模擬電力など) 他の電力

パターンとのセル電圧劣化率の相関関係、つまり劣化倍率を用いる事でスタックのおおよその寿命を見積もることが可能となる。

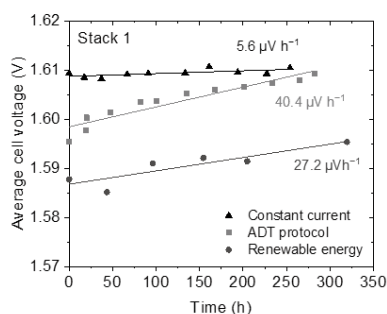


図7. スタック1におけるADTプロトコル、再生可能エネルギー模擬電力、定電流の各電力パターンの耐久試験における劣化速度

3.2. 各種耐久性試験におけるスタック2のI-V性能と劣化率

60℃におけるスタック2の各セルの初期（耐久性試験の実施前）I-Vカーブを図8.(a)に示す。電解槽スタックの端部セル（No.1とNo.30）は、スタック1と同様にエンドプレートの熱放出により温度が60℃より低下し、セル電圧が他のセルより高くなった（No.1とNo.30はそれぞれ1.0 A cm²で1.849 V, 1.871 V, 1.33 A cm²で1.913 V, 1.940 V）。一方、他のセルでは各セル間で初期セル電圧に大きな差が生じていることを確認した（1.0 A cm²で1.776–1.820 V, 1.33 A cm²で1.817–1.869 V）。端部セルを含む平均初期セル電圧は、1.0 A cm²で1.801 V, 1.3 A cm²で1.847 Vであった（図8.(b)）。

ADTサイクルに対する各セルの電圧推移を示す（図8.(c)）。スタック1のADTサイクルの初期段階で観察されたセル電圧上昇は、スタック2では観察されなかった。前述の通り、スタック1における初期の電圧上昇は可逆的な劣化に起因すると考えられ、アノード触媒層における気泡の蓄積など物質輸送と関連している可能性がある。このような現象は、セル組みの僅かな違い、表面凹凸、触媒層の厚さや均一性、触媒の親疎水性、および電解槽の運転条件等の要因が複合し、少しの違いにより、スタック2ではスタック1のような初期電圧上昇が見られなかったと考えられる。ADTプロトコルを用いた耐久試験後、端部セル（No.1と30）の電圧は初期電圧に対してそれぞれ2.078%および5.521%増加し、他のセルの電圧は初期電圧に対して最小で0.582%と最大で5.531%増加し

た。4268サイクル後の1.00 A cm²および1.33 A cm²における平均初期セル電圧はそれぞれ1.834 Vと1.896 Vであった（図8.(b)）。

ADTプロトコルにおける各セルの初期電圧とサイクル当たりのセル電圧劣化率を調べた（図8.(d)）。初期セル電圧とセル電圧劣化率の最大値と最小値の差はそれぞれ0.050 Vと22.3 μV cycle⁻¹（端部のセルを除く）となり、特にスタック2のセル電圧劣化率は0.00242–0.0248 mV/cycleとスタック1と比較し範囲の大きな分布を示した。耐久性試験前の初期電圧が最も低いセル（1.812 V, No.5）は、最小の劣化率（0.00242 mV/cycle）を示した一方、初期電圧が最も高いセル（1.860 V, No.27）は、最大の劣化率（0.0248 mV/cycle）を示した。また、スタック1と同様に、スタック2でもセル性能（初期セル電圧と劣化率）とセル位置に相関は見られず、スタック内のセルの位置はセルの劣化に影響を与えていないことが明らかとなった。

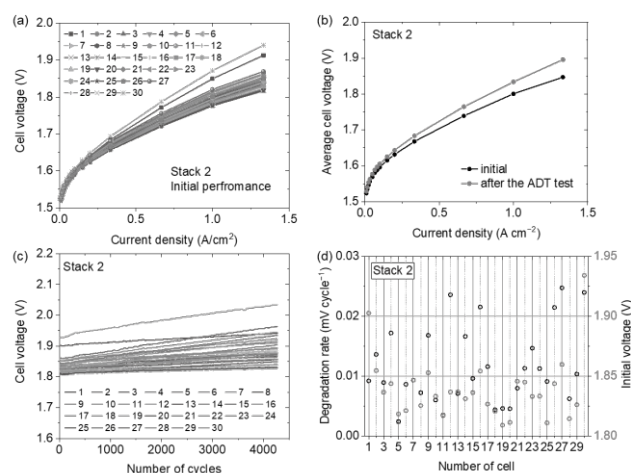


図8. スタック2の電解性能：(a)I-V曲線、(b)ADT試験前後のスタック2のI-V曲線、(c)ADTサイクルに対する1.33 A cm²におけるセル電圧の推移、(d)各セルの初期セル電圧とセル電圧劣化率。

3.3. 耐久試験におけるシステム効率

スタック1に対して実施した再生可能エネルギー模擬電力および定電流耐久試験の運転時間全体に対して、入力電力に対するBOP、整流器、電解、除湿器、水素それぞれのエネルギー（kWh）の割合を求め、水電解システム効率を算出した（図9.）。水素のエネルギー（kWh）は高位発熱量286 kJ/molを用いて換算した。生成水素に対するシステム効率は、再生可能エネルギー模擬電力耐久試験において約47%、定電流耐久試験において約54%であ

った。定電流耐久試験の方が優位に高く、これは再生可能エネルギー模擬電力では稼働率が低い為、整流器や補器の損失が相対的に大きくなる事が要因であると考えられる。いずれにしても再生可能エネルギー模擬電力および定電流電力共にシステム効率は低く、補器類等の電解槽本体以外の消費電力が大きいことが明確になった。本解析により、電解槽スタックのみでなく、水電解システム全体の電力効率の改善が重要である事が浮き彫りとなった。

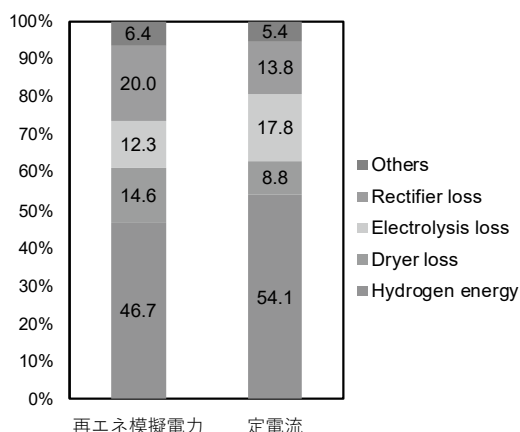


図9. 各種電力パターンにおけるシステム効率

3.4. 初期電圧とセル電圧劣化率の関係性

図10にスタック1とスタック2のすべてのセルの初期セル電圧と劣化率の関係をプロットした結果を示す。

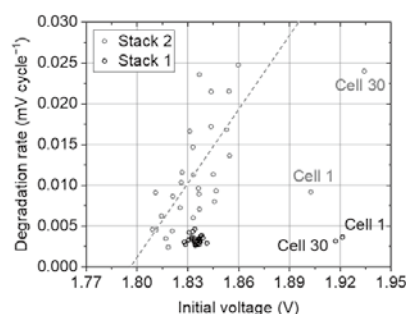


図10. スタック1およびスタック2の初期電圧とセル電圧劣化率の関係。

各セルの初期電圧に大きなばらつきがあるスタック2は、初期電圧とセル電圧劣化率の間に線形関係が見られた。このスタック2のプロットに対して、端部のセルのデータを除き、最小二乗法を用いて傾きを推定した。初期セル電圧を表す横軸との交点(切片)は約1.79Vであり、この値は劣化率が急激に上昇し始める電圧のおおよその指標になると考えられる。すなわち、スタック内の

各セルの初期電圧がこの指標値(約1.79V)以下であれば、電解槽スタックの劣化率は最小レベルとなり、耐久性が向上すると予想される。一方、スタック1は、初期セル電圧のバラつきが少なく、勾配および切片を決定できなかったが、その位置はスタック2の近似直線に対して初期電圧で0.02V高い値であった。これは、同じ仕様の電解槽スタックを用い、同じ実験条件下で試験した場合でも、スタックの個体ごとに性能を決定づける固有の指標がそれぞれ存在していることを示唆している。この指標値には、電解槽固有の要素による要因と線形近似プロセスによる要因の二つの不確実性が内包されている為、複数のスタックを用いて統計的な指標電圧を調べる必要がある。この指標が得られれば、電解槽スタックの設計において、より高性能で高耐久となる初期電圧基準を提供する事が可能になると期待される。

3.5. ADT試験後の電解槽スタックの分析

3.5.1. 微視的アプローチによるADT試験後の触媒分析

初期セル電圧とADTプロトコルによる劣化速度の相関関係の原因を調べるため、試験後のスタック2を分解し、低劣化セル(No.5)と高劣化セル(No.27)の各部材を詳細に分析した。ADT試験後の低・高劣化MEAと初期MEA(未使用)からスクラッチしたPt/C触媒(カソード)およびIrO_x触媒(アノード)のXRDおよびXPSを測定、比較した(図11および図12)。

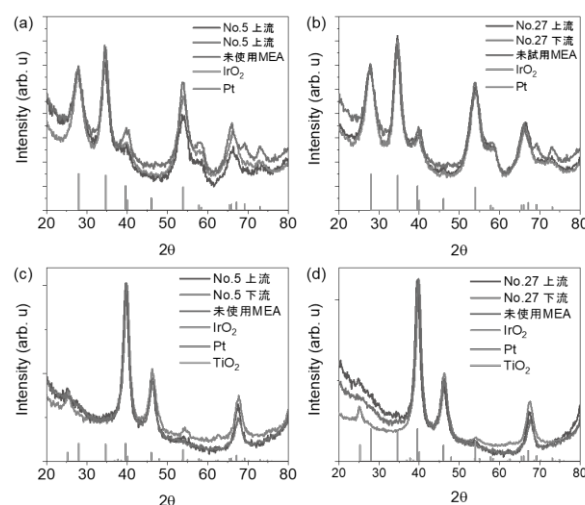


図11. スタック2における高劣化MEAと低劣化MEAの流路上流(入口側)と下流(出口側)におけるIr(a-b)とPt(c-d)のXRD測定結果

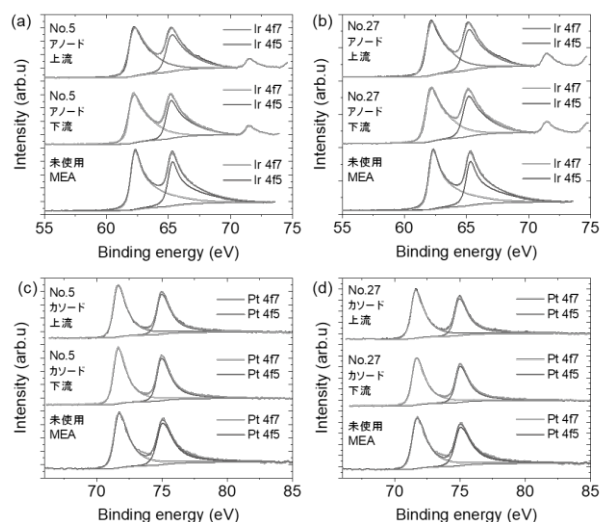


図12. スタック2における高劣化MEAと低劣化MEAの流路上流（入口側）と下流（出口側）におけるIr(a-b)とPt(c-d)のXPS測定結果

XRDの結果から、Pt/C触媒および IrO_x 触媒の結晶構造および粒子径に、これらのMEA間で有意な差は見られなかった。またXPSから得られた、Pt/C触媒表面における束縛エネルギーおよび電子状態にも、有意な差は認められなかった。しかし、 IrO_x 触媒では低劣化および高劣化MEAの両方で Ir_{4f} の線幅のブロード化が認められ、ADT試験後の IrO_x 触媒の劣化が示唆された。

次に低・高劣化MEAからスクラッチしたPt/C触媒および IrO_x 触媒の原子構造および元素マッピングをSTEM-EDSを用いて調べた。Pt/C触媒（図13.）および IrO_x 触媒（図14.）の形態に、MEA間の違いによる有意な差は見られなかった。特にアノード触媒である IrO_x の初期品のナノ構造（形状および粒径）はサンプリングするMEAのロット毎に大きく異なり、耐久性試験による構造変化を議論することができなかった。一方、低・高劣化MEAの両方で、 IrO_x 触媒上にTiとPtが検出され、Pt/C触媒上ではTiが検出された。アノードおよびカソード側のTiは、集電体またはバイポーラプレート（もしくは両方）の劣化に由来する可能性があり、その検出は、前述の集電体の接触抵抗に悪影響を及ぼす劣化が起こっている事を意味する。アノード側のPtは、循環水によってカソード側からアノード側に移動したと考えられる。なお、TiとPtは IrO_x 触媒を失活させるが、低劣化MEAと高劣化MEAの間でそれらの量に大きな違いは見られなかった。また、初期品には一部の視野にNi酸化物と思われる粗大ナノ粒子が観察された。Ni酸化物は、触媒もしくはMEAの製造工程で混入

した可能性があるが、この不純物の触媒劣化への影響も本研究では明らかにすることができなかった。スタック間もしくはセル間での触媒等の材料の差があると、材料側の劣化要因の特定が困難になる。このため、劣化要因の詳細を明らかにする上では、比較的大規模な電解槽の評価であっても各部材の製造法からセル組み上げまでのプロセスが精密に制御され、かつ材料や製造プロセスの詳細な情報が求められる。

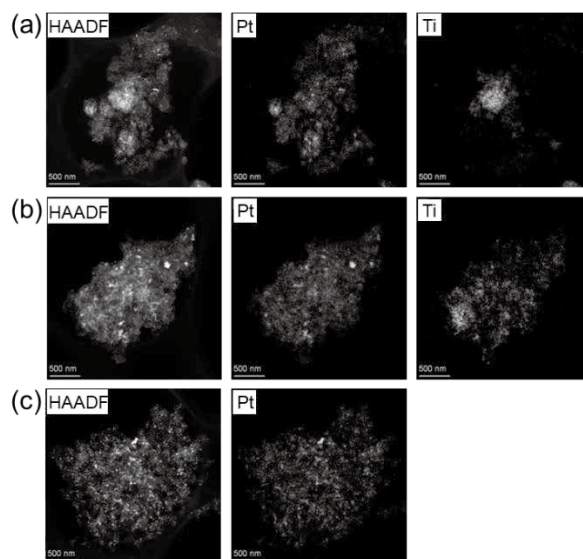


図13. スタック2の(a)低劣化MEAと(b)高劣化MEA、および(c) 初期MEAから収集したカソード触媒のSTEM-EDS分析結果。スケールバーはすべて500 nm。

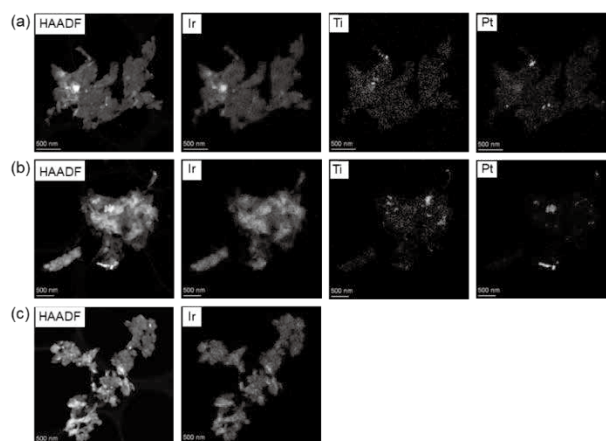


図14. スタック2の(a)低劣化MEAと(b)高劣化MEA、および(c) 初期MEAから収集したアノード触媒のSTEM-EDS分析結果。スケールバーはすべて500 nm。

3.5.2. ADT試験後のスタック部材のマクロ分析

上述のようにミクロな視点から触媒を評価した結果、

低劣化MEA、高劣化MEA、および初期MEAの間で大きな差は見られなかった。その為、マクロな視点からの評価により劣化メカニズムを検討した。

各MEAの電極表面の断面SEM画像を図15.に示す。なお、本電解槽スタックは電極面積が大きい (22×29 cm) ため、純水の流路入口側 (上流側) と出口側 (下流側) 付近に着目し、形態を観察した。本実験条件では、燃料電池評価で報告されているNafion膜中の溶存金属イオンに由来する金属再析出 (バンド) 現象は観察されなかった。一方、高劣化MEAの下流側の触媒層は、最も薄かったが低劣化MEAの上流側も比較的薄く、系統的な結果は得られなかった。ADT試験後のNafion膜の厚さは、初期MEAのそれと比較して明確に減少していたが、低劣化MEAと高劣化MEAの間に有意な差は認められなかった。尚、ADT試験中、電解槽スタック入口の循環水の電気伝導度はイオン交換樹脂により $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ 以下に制御されたが、スタック出口の循環水は $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ を超えた電気伝導度が観測された (このうち、イオン交換フィルターへ通しているため、金属イオンやフッ素イオンが電解槽へ注入されることはない)。このため、アノード側の採取液を採取し、イオンクロマトグラフィー測定を行った結果、電気伝導度の変動はフッ化物イオン量と強い相関関係が見られる事が分かった (図16.)。これはADT試験中の電解質膜の劣化を示唆すると共に、循環水の電気伝導度の上昇は膜劣化によるフッ化物イオン量の増加が主要因と考えられる。尚、ADT試験中の電圧上昇は時間軸に対して一定であり、フッ化物イオン濃度の変動との相関は見られなかった。

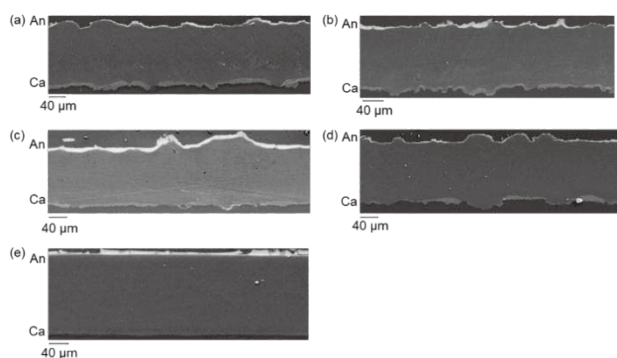


図15. スタック2における低劣化MEAの流路の (a) 上流側および (b) 下流側、高劣化MEAの流路の (c) 上流側および (d) 下流側、および (e) 初期MEAの断面SEM像。

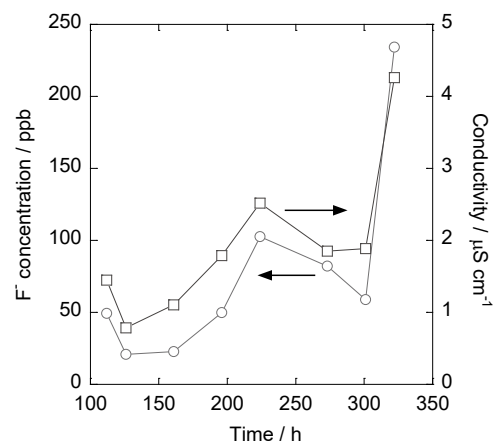


図16. ADT試験時間に対する循環水のフッ化物イオン濃度と電気伝導率の推移

MEAのカソードおよびアノード触媒層面全域の触媒担持量を評価するため、XRF測定を行った結果を図17.および表1.に示す。カソードの平均Pt担持量は、初期MEAで 0.30 mg cm^{-2} 、低劣化MEAで 0.35 mg cm^{-2} 、高劣化MEAで 0.32 mg cm^{-2} でADT試験に伴う減少が見られなかった。一方、平均Ir金属担持量は、初期MEAで 1.10 mg cm^{-2} 、低劣化MEAで 0.77 mg cm^{-2} (約30%損失)、高劣化MEAで 0.41 mg cm^{-2} (約62%損失) でADT試験に伴う減少が確認された。さらに、 IrO_x 担持量の標準偏差は、初期MEA、低劣化MEA、高劣化MEAでそれぞれ0.21、0.19、0.09 mg cm^{-2} であった。 IrO_x 触媒の劣化が進行するにつれて (0~62%損失)、触媒層の面内不均一性が低下したことを示唆している (表1.)。

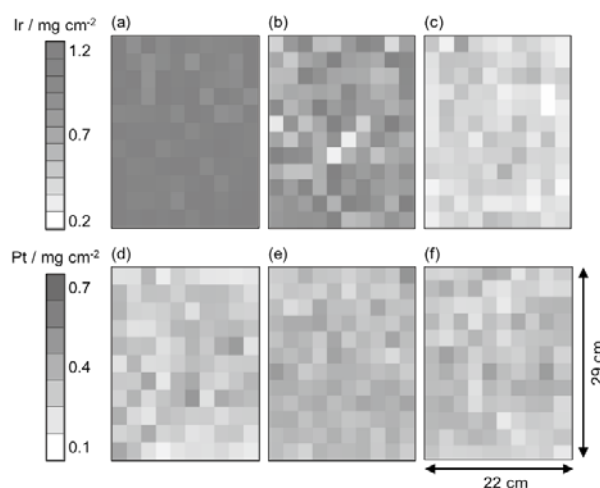


図17. (a)初期MEA、(b)低劣化MEA、および(c)高劣化MEAのIr金属担持量と、(d) 初期MEA、(e) 低劣化MEA、および(f)高劣化MEAのPt金属担持量のXRFマッピング測定結果。

表1. 触媒担持量、触媒層の厚さと標準偏差のまとめ

| | Ir loading (mg cm ⁻²) | | Catalyst layer thickness (μm) | |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| | Average | Standard deviation | Average | Standard deviation |
| (a) As-received MEA | 1.10 | 0.21 | 12 | 2.3 |
| (b) Low degradation MEA | 0.77 | 0.19 | 8 | 2.1 |
| (c) High degradation MEA | 0.41 | 0.09 | 4 | 1.0 |

| | Pt loading (mg cm ⁻²) | | Catalyst layer thickness (μm) | |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| | Average | Standard deviation | Average | Standard deviation |
| (d) As-received MEA | 0.30 | 0.07 | 11 | 2.5 |
| (e) Low degradation MEA | 0.35 | 0.05 | 12 | 1.8 |
| (f) High degradation MEA | 0.32 | 0.06 | 11 | 2.1 |

これらの結果は、触媒層の粗さの均一性は電解性能に大きな影響を与えず、触媒担持量が電解性能を強く支配していることを示唆している。

次に、スタック2のADT試験後の低劣化MEAおよび高劣化MEAの両極の集電体表面を観察した。カソード側では、どちらの表面も目立った変色は見られなかった (図18.)。

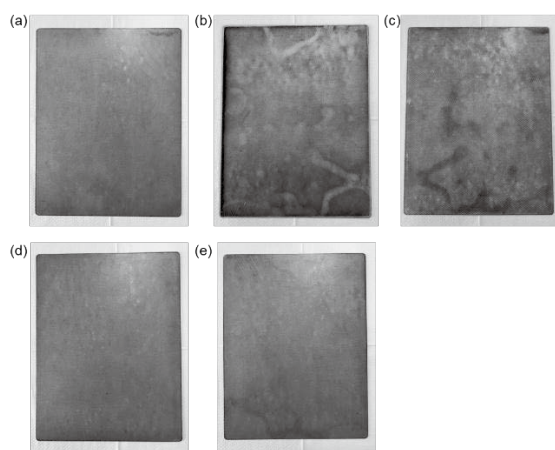


図18. スタック2の耐久試験後の集電体の写真。アノード側(a) 低劣化MEA、および高劣化MEAの(b)MEA 側と(c) バイポーラプレート側。カソード側(d) 低劣化MEA、および高劣化MEAの(e) MEA 側。

アノード側では、低劣化MEAの表面はほとんど変色しなかったが、高劣化MEAの表面は両面で大きく不均一な

変色が見られた (図11.)。これはセル部材の面内不均一性により、電流集中およびそれに伴う集電体の表面酸化 (すなわち腐食) が起こっていることを示している[36]。この電流集中部で集電体が表面酸化し接触抵抗は増加すると共に、触媒量の減少をもたらし、最終的にスタック2の高劣化MEAにおける劣化要因となったと考えられる[36]。

3. 6. 50 kW級のPEM水電解槽のスケール効果

スタック2のADT試験後の電解槽スタックの分解調査において、STEM-EDS, XRD, SEM及びXPS測定を用いた触媒に対する微視的調査では、低劣化MEAと高劣化MEAとの間に目立った違いがないことが明らかとなった。一方で、巨視的調査では、XRF測定によりMEA上のアノード触媒の減少と集電体の表面腐食による明確な劣化の特徴が観測された。これらの劣化現象は電極サイズやセルのスタック数の増加に伴うスケール効果に起因すると考えられる。

スケール効果は、巨視的要因 (例えば、均一な触媒塗布に関わる定量的な精度、セル組みにおけるセル部材の位置的精度、セル部材自体の形状や寸法精度) によって、セル性能やセル電圧の劣化速度のバラつきを増幅させる。これらの差は、電解槽をスケールアップしたときに顕著に現れる。具体的には、触媒層の凹凸やスタック内にある全ての部材の形状および寸法に関する面内の不均一性は、触媒層と集電体間の面接触に不均一性を生み、電流密度の面内不均一性をもたらす。これに加えて、アノード触媒層の面内不均一性は、電流が流れない電気化学的不活性領域と高電流が流れる活性領域をそれぞれ生み出す。電解槽仕様を超える過剰な部分的な高電流密度は酸化イリジウムの溶出を促し[38-41]、ガス溜まりを発生させる要因となり、触媒層の利用をさらに阻害してセル電圧を上昇させることに繋がる。上記の単独もしくは複合的な要因により、スタック2の初期セル電圧の違いを生み出すと共に、耐久試験における各セルの劣化速度の違いを導いていると考えられる。本実験で得られた初期性能が低いセル (=初期過電圧が高いセル) が劣化速度も速くなる現象に対するメカニズムに関して更なる調査が必要であると考えられる。

初期セル電圧が一番低いセル (No.5) は、劣化速度 0.00242 mV cycle⁻¹を示し、セル電圧は1.812 Vから1.828 Vへ上昇した (上昇率 : 0.91 %)。一方で、初期セル電圧

が一番高いセル (No.27) は、劣化速度 $0.0248 \text{ mV cycle}^{-1}$ を示し、セル電圧は 1.860 V から 1.963 V へ上昇した (上昇率: 5.49%)。本実験から、電解槽、セル部材やセル構成などは同じ仕様であるにも関わらず、セル組みやセル部材などの不均一性に起因する初期セル電圧のバラつきがセル電圧の劣化速度に大きく影響を与えていることが分かった。これらのスタック特有の複雑さを考慮に入れると、実際の運用環境で電解性能や劣化挙動を正確に評価するためには、中規模もしくは大規模PEM水電解槽を用いた更なる評価が必要である。

4. 結論

本研究は、再生可能エネルギー電力をPEM水電解槽へ適応するため、 50 kW 級のPEM水電解槽を用いた電解性能および劣化挙動を包括的に調査した。スタック内の各セル電圧は、本実験で使用した3種類の電力パターンによる耐久試験とそれらの実験条件において全て線形的にセル電圧が上昇することが分かった。この特徴は電解槽の性能や寿命を予測するうえで役に立つことが期待される。

各セルの初期セル電圧のバラつきが少ないスタック1の試験では、ADTプロトコル、再生可能エネルギー電力模擬と 800 A の定電流を用いた耐久試験条件で得られたセル電圧劣化速度はそれぞれ 40.4 、 27.2 および $5.6 \mu\text{V h}^{-1}$ であることが明らかとなった。これは、それぞれの電力パターン試験をスタック1として同じ電解槽を用いて実施していることから、スタックのセル組みや部材の不均一性の影響に関しても統一条件で反映しているため、相对比较可能な信頼性のある結果であると考えられる。初期セル電圧のバラつきが大きいスタック2の試験結果では、初期セル電圧が低いセル ($1.81\text{--}1.82 \text{ V}$) はセル電圧の劣化速度 ($2.42\text{--}4.61 \mu\text{V h}^{-1}$) が遅く、一方で、初期セル電圧が高いセル ($1.85\text{--}1.86 \text{ V}$) はセル電圧の劣化速度 ($13.63\text{--}24.75 \mu\text{V h}^{-1}$) が速い傾向を示した。これらの解析結果から、スタックの性能劣化を抑えるにはスタック内の初期セル電圧が持つべき初期性能の指標値として 1.79 V 以下となるべきことが求められることが分かった。

スタック2の分解調査により、高劣化MEAではアノード触媒 (酸化イリジウム) が劣化及び著しく減少していることが明らかとなった。これは、集電体等のセル部材の機械的平面性やセル組みの正確性に起因しており、更にこの面内不均一性がセル間のガス溜まりの発生や集電

体の酸化を引き起こし、セルの過電圧を上昇させたと考えられる。本 50 kW 級のPEM水電解スタック調査は、水電解槽の大型化が様々な不均一性や劣化速度のバラつきをもたらし、同仕様であってもセル間の劣化速度の違いを生み出すことを明らかにした。これらの特徴は、実用化に向けたPEM水電解槽の大型化における課題の抽出に大いに役立ち、再生可能エネルギー電力使用時の電解槽の寿命予測および高耐久電解槽の設計に繋がると期待される。

本研究では、実験に用いた電解装置システム一式で 7000 万円~ 1 億円の設備費が必要 (研究者へ支給した研究費、人件費、電気代、水道代、場所代などの運用費除く) であったことから、中規模以上のPEM水電解槽システムの評価は企業の支援なしではハードルが非常に高い実験といわざるを得ない。また、電解槽の寿命を正確に予測するには、本実験の様に同じ電解槽スタックを用いて、ADTプロトコル、再生可能エネルギー電力および定電流の様な複数パターンの耐久試験を実施すべきであるが、この要件はさらに電解実験の実施を困難とさせる。我々の知る限りでは、本実験が同じPEM電解槽スタック同じ電解システムを使用して3種の特徴的なパターンによるスタックの劣化速度を比較測定した初めての報告である。さらに、各セルの初期セル電圧に幅があるスタックを用いることで、セル電圧の劣化速度が急速に増大する電圧値の指標があること、およびその指標値の例を初めて明らかにした報告である。再生可能エネルギー電力を用いたグリーン水素製造の更なる発展には、より大型のPEM水電解槽を用いた更なる調査が必要であるが、本発見はスタックの劣化メカニズムの理解や実践的なPEM水電解槽の寿命予測に貢献すると確信する。

最後に、本技術報告は、*International Journal of Hydrogen Energy*誌上で出版した原著論文を日本語訳したものであるが、英語では伝えきれない細かいニュアンスやエンジニアリング的に重要であると考えられる情報を追記している。企業からは出てこない機密に近い情報も多く含んでいるため、日本の水素関連事業のますますの発展を願い、できるだけ多くの人に読んでいただきたい。

謝 辞

この研究は、一般財団法人 トヨタ・モビリティ基金 (TMF) の多大なる支援により実施されました。本稿をまとめるにあたり、多大なるご指導・ご助言を賜り

ました「水素社会構築に向けた革新研究助成」評価委員会委員長の国立大学法人九州大学 佐々木 一成 副学長・主幹教授・センター長（水素エネルギー国際研究センター、次世代燃料電池産学連携研究センター、I2CNER）をはじめ、委員である一般財団法人エネルギー総合工学研究所 坂田 興 アドバイザリー・フェロー、株式会社豊田中央研究所 志満津 孝 代表取締役所長兼CRO、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 高木英行 研究企画室長、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所 古谷 博秀 所長、国立大学法人東京大学 松橋 隆治 教授、国立大学法人 横浜国立大学 光島 重徳 教授、国立大学法人九州大学 水素エネルギー国際研究センター 中島良 客員教授 に感謝いたします（委員五十音順）。

参考文献

1. N. S. Hassan, A. A. Jalil, S. Rajendran, N. F. Khusnun, M. B. Bahari, A. Johari, M. J. Kamaruddin, M. Ismail; *Int. J. Hydrogen Energy* **52-B**, 420-441(2024).
2. M. El-Shafie; *Results Eng.* **20**, 101426 (2023).
3. W. Zhang, M. Liu, X. Gu, Y. Shi, Z. Deng, N. Cai; *Chem. Rev.* **123**, 7119-7192(2023).
4. H. Kojima, K. Nagasawa, N. Todoroki, Y. Ito, T. Matsui, R. Nakajima; *Int. J. Hydrogen Energy* **48**, 4572-4593(2022).
5. P. Aßmann, A. S. Gago, P. Gazdzicki, K. A. Friedrich, M. Wark; *Curr. Opin. Electrochem.* **21**, 225(2020).
6. S. H. Frensch, F. Fouda-Onana, G. Serre, D. Thoby, S. S. Araya, S. K. Kær; *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 29889-29898(2019).
7. A. Voronova, H. J. Kim, J. H. Jang, H. Y. Park, B. Seo. *Int. J. Energy Res.* **46**, 11867-11878(2022).
8. N. Briguglio, G. Brunaccini, S. Siracusano, N. Randazzo, G. Dispenza, M. Ferraro, R. Omelas, A. S. Arico, V. Antonucci; *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 11519-11529(2013).
9. S. Siracusano, A. Di Blasi, V. Baglio, G. Brunaccini, N. Briguglio, A. Stassi, R. Omelas, E. Trifoni, V. Antonucci, A. S. Arico; *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 3333-3339(2011).
10. S. Siracusano, V. Baglio, N. Briguglio, G. Brunaccini, A. Di Blasi, A. Stassi, R. Omelas, E. Trifoni, V. Antonucci, A. S. Arico. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 1939-1946(2012).
11. Ö. F. Selamet, F. Becerikli, M. D. Mat, Y. Kaplan; *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 11480-11487(2011).
12. S. A. Grigoriev, V. I. Porembskiy, S. V. Korobtsev, V. N. Fateev, F. Auprêtre, P. Millet; *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 2721-2728(2011).
13. P. Millet, R. Ngameni, S. A. Grigoriev, N. Mbemba, F. Brisset, A. Ranjbari, C. Etiévant; *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 5043-5052(2010).
14. A. Voronova, S. Kim, D. Kim, H.-Y. Park, J. H. Jang, B. Seo; *Energy Environ. Sci.* **16**, 5170-5184(2023).
15. M. Chandesris, V. Médeau, N. Guillet, S. Chelghoum, D. Thoby, F. Fouda-Onana; *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 1353-1366(2015).
16. F. Fouda-Onana, M. Chandesris, V. Médeau, S. Chelghoum, D. Thoby, N. Guillet; *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 16627-16636(2016).
17. M. Bernt, J. Schröter, M. Möckl, H. A. Gasteiger; *J. Electrochem. Soc.* **167**, 124502(2020).
18. P. Millet, A. Ranjbari, F. de Guglielmo, S. A. Grigoriev, F. Auprêtre; *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 17478-17487(2012).
19. H. Lee, B. Lee, M. Byun, H. Lim; *Energy Convers. Manag.* **224**, 113477(2020).
20. E. Crespi, G. Guandalini, L. Mastropasqua, S. Campanari, J. Brouwer; *Energy Convers. Manag.* **277**, 116622(2023).
21. M. Espinosa-López, C. Darras, P. Poggi, R. Glises, P. Baucour, A. Rakotondrainibe, S. Besse, P. Serre-Combe; *Renew. Energy* **119**, 160-173(2018).
22. G. Sakas, P. Rentschler, A. Kosonen, P. Holtappels, V. Ruuskanen, P. Kauranen, J. Ahola, R. Dittmeyer; *Appl. Energy* **382**, 125199(2025).
23. J. Liu, L. Huang, J. Leveneur, H. Fiedler, S. Clarke, T. Larsen, J. Kennedy, M. Taylor; *J. Electrochem. Soc.* **171**, 054521(2024).
24. K. Wang, J. Liang, C. Xu, Y. Wang, B. Zhang, Z. Chen, X. Ju, F. Ye, Z. Wang, J. Liu; *Energy Convers. Manag.* **323**, 119258(2025).
25. X. Lu, B. Du, S. Zhou, W. Zhu, Y. Li, Y. Yang, C. Xie, B. Zhao, L. Zhang, J. Song, Z. Deng; *Int. J. Hydrogen Energy* **48**, 5850-5872(2023).
26. E. Urbano, E. Pahon, N. Yousfi-Steiner, M. Guillo; *J. Power. Sources* **623**, 235451(2024).
27. E. Kuhnert, V. Hacker, M. Bodner; *Int. J. Energy Res.* **2023**, 3183108(2023).
28. N. Li, S. S. Araya, S. K. Kær; *Electrochim. Acta* **370**, 137748(2021).
29. A. Weiß, A. Siebel, M. Bernt, T. H. Shen, V. Tileli, H. A. Gasteiger; *J. Electrochem. Soc.* **166**, F487-97(2019).
30. A. J. McLeod, L. V. Böhre, B. Bensmann, O. E. Herrera, W. Mérida; *J. Power. Sources* **589**, 233750(2024).

31. M. Kozlova, S. Butrim, M. Solovyev, A. Pushkarev, I. Pushkareva, V. Kalinichenko, S. Akelkina, S. Grigoriev; *C* **8**, 14(2022).
32. A. A. Haleem, K. Nagasawa, Y. Kuroda, Y. Nishiki, A. Zaenal, S. Mitsushima; *Electrochemistry* **89**, 186-91(2021).
33. X. Ge, Y. Xiao, G. Zhao, X. Luo, J. Liu, J. Chen, P. He, M. Huang, J. Qiao; *Fuel* **386**, 134344(2025).
34. T. Krenz, A. Rex, L. Helmers, P. Trinke, B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach; *J. Electrochem. Soc.* **171**, 124501(2024).
35. G. Papakonstantinou, G. Algara-Siller, D. Teschner, T. Vidakovic-Koch, R. Schlögl, K. Sundmacher; *Appl. Energy* **280**, 115911(2020).
36. Q. Feng, G. Liu, B. Wei, Z. Zhang, H. Li, H. Wang; *J. Power. Sources* **366**, 33-55(2017).
37. Z. Su, J. Liu, P. Li, C. Liang; *Materials* **17**, 1331(2024).
38. O. Kasian, J. P. Grote, S. Geiger, S. Cherevko, K. J. Mayrhofer; *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 2488-2491(2018).
39. G. Li, P.-Y. A. Chuang; *Appl. Catal. B Environ.* **239**, 425-432(2018).
40. C. Rakousky, G. P. Keeley, K. Wippermann, M. Carmo, D. Stolten; *Electrochim. Acta* **278**, 324-331(2018).
41. A. Bazarah, E. H. Majlan, T. Husaini, A. M. Zainoodin, I. Alshami, J. Goh, M. S. Masdar; *Int. J. Hydrogen Energy* **47**, 35976-35989(2022).