

差圧式高压水電解セルの構造とその性能評価

Mechanical Structure and Performance Evaluation of High Differential Pressure Water Electrolysis Cell

針 生 栄 次*
Eiji HARYU
石 川 博 之*
Hiroyuki ISHIKAWA

中 沢 孝 治*
Koji NAKAZAWA
岡 部 昌 規*
Masanori OKABE

樽 家 憲 司*
Kenji TARUYA

要 旨

従来の常圧水電解と機械式コンプレッサによる高压水素製造に代替する手法として、差圧式高压水電解がある。差圧式には電解セル自体に耐圧性が必要であり、ねらいの水素圧力を電解質膜で保持しなければならない。この課題に対し、酸素極給電体の強度と表面の開口を調整し、電解質膜の変形を抑制することで 35 MPa の差圧保持を達成した。ピストン式の差圧式高压水電解セルでの試験により、給電体と触媒の最適接触面圧は 5 MPa であることを明確にし、セル内部の水素圧力によらず接触面圧を一定とすることで、濃度差電圧による理論昇圧エネルギーでの高压水素製造を達成した。また、電流効率は 97% であり、損失分は水素の膜透過のみで、透過した水素によるその他の機能への影響は無いことを確認した。差圧によって酸素の透過は抑制され、製造水素中の酸素濃度は規定値の 5 ppm 以下となり、常圧水電解よりも高純度の水素を得た。

ABSTRACT

High differential pressure water electrolysis is a method that can replace the conventional high-pressure hydrogen production technology that uses normal pressure water electrolysis and a mechanical compressor. The differential pressure method requires a pressure resistant electrolysis cell, and the target hydrogen pressure is to be held by the proton exchange membrane. These issues were addressed by adjusting the strength and surfacial pores of the anode current collector and suppressing proton exchange membrane deformation, enabling the membrane to sustain a differential pressure of 35 MPa. Tests using a piston-type high differential pressure water electrolysis cell clarified that the optimum interfacial pressure between the current collector and the catalyst is 5 MPa. High-pressure hydrogen was successfully produced with a theoretical pressurization energy based on the concentration difference voltage by maintaining a constant interfacial pressure regardless of the hydrogen pressure inside the cell. In addition, it was confirmed that the current efficiency was 97%, the only loss was that due to hydrogen cross-permeation across the membrane, and that the cross-permeated hydrogen had no effect on other functions. Cross-permeation of oxygen was suppressed due to the differential pressure, and the oxygen concentration in the produced hydrogen was the specification value of 5 ppm or less. This means that the obtained hydrogen had a higher purity than that produced by normal pressure water electrolysis.

1. はじめに

燃料電池電気自動車用燃料製造工程のゼロエミッション化へ向け、太陽電池で発生した再生可能電力と水電解を組み合わせたソーラー水素ステーション (Solar Hydrogen Station: SHS) の研究をおこなっている。開発初期型である常圧水電解と機械式コンプレッサを用いた SHS1 の実証試験では、機械式コンプレッサの消費電力がシステム補機の約 4 割を占め^{(1), (2)}、家庭用を目指したさらなる小型化と高効率化には機械式コンプレッサの削減が有効であることがわかった。代替する技術である固体高分子型高压水電解

には、等圧式と差圧式があり、一般的には等圧式が用いられている。等圧式は、水電解セルを高压容器に収納し、水素極と酸素極とともに高压とすることで電解質膜への差圧は生じないが、サイズが大きくなるため商用向きである。このため、水電解セル自体に耐圧性を持たせ、水素極のみを高压とすることで小型化が可能な差圧式を選択した。ねらいの差圧である 35 MPa を電解質膜で保持した例は無かったが、これを達成した技術を適用したソーラー水素ステーション SHS2 の実証試験を 2010 年よりおこなっている⁽³⁾。本稿では、その中心技術である差圧式高压水電解セルの基本構成検討における、セル構造とその性能評価結果について述べる。

* 四輪 R&D センター

2. 差圧式高圧水電解セルの技術課題

差圧式高圧水電解セルの模式図を Fig. 1 に示す。水電解の原理は常圧の場合と同じであるが、製造水素を閉空間に貯蔵し続けることで高圧水素が得られ、水素極のみが高圧となる。

式 (1) に差圧式高圧水電解に必要な電解電圧 E_{WE} を求める式を示す。

$$E_{WE} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2} + ir \quad (1)$$

E_0 : 理論稼働電圧	[V]
T : 絶対温度	[K]
R : 気体定数	[J/(K・mol)]
P_1 : 高圧側水素分圧	[MPa]
P_2 : 低圧側水素分圧	[MPa]
ir : 直流抵抗電圧	[V]
F : ファラデー定数	[C/mol]

常圧水電解に必要な電圧に対して水素の濃度差に起因する電圧を加えることで高圧水電解に必要な電解電圧となる。式 (1) 中第二項に示したネルンスト式が、ガス濃淡電

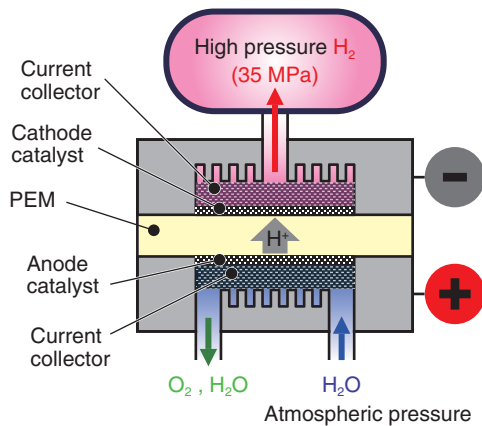


Fig. 1 Schematic of high differential pressure water electrolysis

池に必要な水素濃度差電圧である⁽⁴⁾。この濃度差に起因する 35 MPa までの昇圧エネルギーは、25℃において水素 1 Nm³ あたり約 180 Wh と見積もられ、セルのサイズや電流すなわち水素製造量に依存しない。従って、家庭用を目指した小型の機械式コンプレッサに対して大きな優位性がある。

しかしながら、差圧式高圧水電解を実現するには大きく 3 点の技術課題が存在する。課題とセル構成についての模式図を Fig. 2 に示す。

1 点目に、ねらいの製造水素圧力と酸素極との差圧に対し耐圧性を有する必要がある。それは PEM (電解質膜) で差圧を保持することを意味し、そのためには、酸素極給電体自体が変形せず、なおかつ表面に存在する開口への電解質膜の変形を抑制しなければならない。多孔質体である給電体は、表面開口および内部空孔を小さくすることでバルク体に近づき、強度は向上する。しかしながら、水電解に必要な流体透過性は低下するため、強度と表面開口を調整し、この相反する性質を両立しなければならない。

また 2 点目に、常圧水電解とは異なりセル内部の水素圧力により触媒と水素極給電体を引き離す力 (以下 反発力) が生じるため、水素圧力の上昇に応じて、触媒と水素極給電体間の接触抵抗を低減するための接触面圧 (以下 面圧) を確保しなければならない。

さらに 3 点目として、差圧式水電解特有の現象として、差圧による酸素極への水素の透過量増加がある。水素圧力と透過量に関する理論式⁽⁵⁾を式 (2) に示す。

$$N = \alpha \cdot \left(\frac{P_1 - P_2}{d} \right) \cdot \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (2)$$

N : 単位面積あたりのガス透過速度	[m/sec]
α : ガス透過係数	[m ³ ・m/(m ² ・sec・MPa)]
d : 膜厚み	[m]
P_1 : 高圧側圧力	[MPa]
P_2 : 低圧側圧力	[MPa]
T : 絶対温度	[K]
R : 気体定数	[J/(K・mol)]
E_a : 透過の活性化エネルギー	[J/mol]

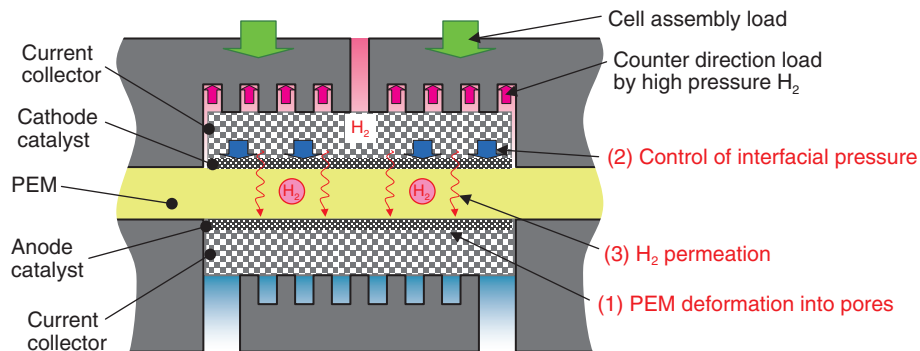


Fig. 2 Three technological issues for high differential pressure water electrolysis cell

この式によると電解質膜のガス透過量は圧力差に比例するため、常圧の場合に比べてより多くの水素が透過する。透過することで、電流に対して得られる水素が減少すること、また酸素との混合ガスの存在が懸念されるため、差圧式高压水電解には、ガス透過量の観点からも検討が必要である。

本稿では、これらの課題について検証可能なセルを作製し、電解質膜による差圧保持達成と 35 MPa 差圧下での電解性能評価を目的とした。

3. 実験方法

3.1. 差圧式高压水電解セルの構造

3.1.1. 試験用高压水電解セル

前項で示した課題を具体的に検証するために、セル内部圧力と面圧を調整可能なピストン式高压水電解セルを作製した。Fig. 3 に、その断面図を示す。

常圧電解セルと基本構成は同じであるが、高压水素によって応力が生じるため、セル全体に高压容器設計をおこなった。また水素極は、給電体と触媒を接触させるためにピストン構造を適用した。ピストン径と水素極給電体径を等しくしたため、ピストンに導入する窒素と製造した水素との圧力差が面圧となる。この窒素圧力を調整することで、反発力に応じて面圧を変化させた。

酸素極触媒として、常圧水電解同様の Ru-Ir-Fe 系複合酸化物触媒を用いた。水素極触媒として、白金ブラックを用いた。厚さ 100 μm のフッ素系固体高分子電解質膜にこれらの触媒をホットプレスした。なおセル材料は、常圧水電解セルと同様にチタン材を用いた。

3.1.2. 給電体

差圧保持のための重要部品である酸素極給電体の素材として、球状チタン粉末を板状に焼結したものを用いた。酸

素極給電体の外観および拡大観察写真を Fig. 4 に示す。この給電体は、水電解に必要な流体透過性を有したまま、高强度化および高緻密化するように焼結条件を調整した。

本セル構造では、35 MPa の差圧は電解質膜によって保持される。酸素極給電体は、表面開口を緻密にすることで電解質膜の変形を抑制し、かつ高压ガスによる荷重に対して給電体自体が変形しない強度を有し、電解質膜全体を支持する。これらを積層し組み合わせることで、その差圧保持機能を発揮する。なお、水素極給電体も同様のものを用いた。

3.2. 差圧保持機能確認および水素透過量測定試験方法

本稿における一連の試験に用いた装置概略を Fig. 5 に示す。

電解質膜を純水に浸漬し給電体上に配置後、高压水素の反発力で各構成部品同士に隙間が生じないようにボルトで締結した。純水を循環させヒータにて温度を調節した。水素極に窒素をコンプレッサにより導入し、背圧弁にて内部圧力を調整した。圧力トランスミッタにて内部圧力を計測し、膜透過による圧力低下以外の急激な圧力降下の有無にて耐圧性を判定した。

水素透過量測定では、水素をコンプレッサにて導入し、膜を透過した水素を循環水にて捕集し、マスフローコント

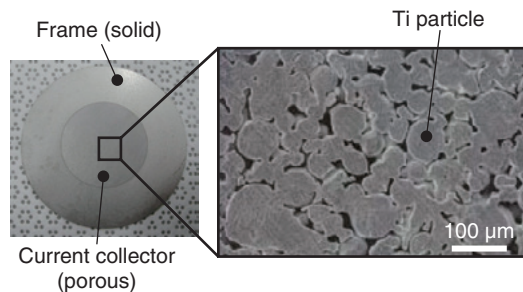


Fig. 4 Current collector

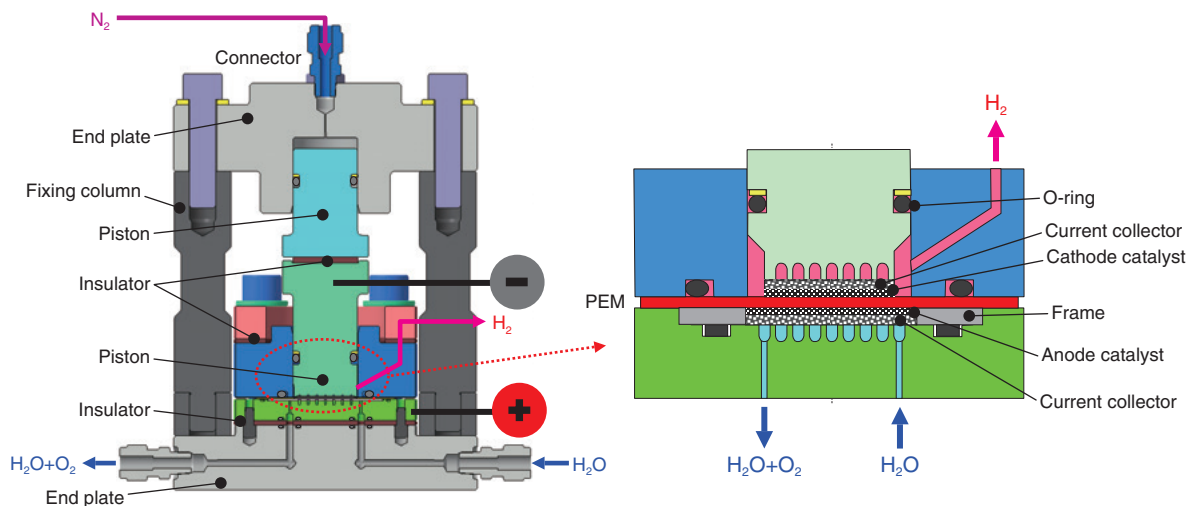


Fig. 3 Structure of experimental electrolysis cell

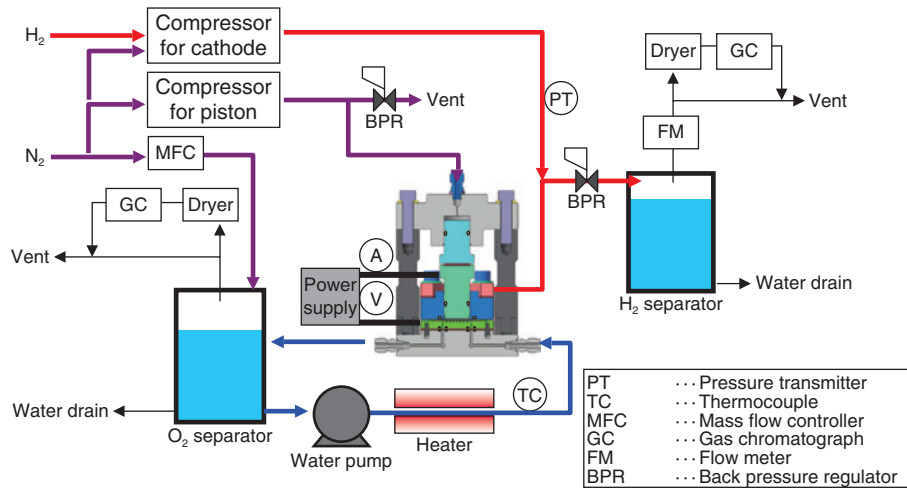


Fig. 5 Evaluation system

ローラによる窒素希釈流量およびガスクロマトグラフによる水素濃度の積から、単位時間あたりの水素透過量を求めた。透過面積は酸素極給電体面積とした。

3.3. 電解性能評価試験方法

まず、給電体と触媒の適正面圧を決定するために、常圧で水電解しながら面圧を 0.2 MPa から 40 MPa まで窒素圧力で調整し、面圧と電解電圧の関係を評価した。

次に、上記操作により決定した適正面圧にて 35 MPa での高圧水電解をおこない、水素圧力と電圧効率の関係を評価した。電圧効率は式 (3) で求めた。

$$\eta_v = \frac{E_0}{E_{WE}} \times 100 \quad (3)$$

η_v : 電圧効率 [%]

E_0 : 理論稼働電圧 = 1.48 [V]

E_{WE} : 電解電圧 [V]

発生した水素は、背圧弁通過後に常圧まで減圧し、水素気液分離器にて水と分離した。分離した水素は、湿式積算流量計で流量を測定した。電流と得られた水素の 1 時間あたりの積算値から電流効率を式 (4) にて計算した。水素の一部を除湿し、不純物である酸素濃度をガスクロマトグラフにて測定した。発生した酸素は未反応水と酸素気液分離器にて分離し、窒素で希釈し排出した。

$$\eta_A = Q \cdot \left(\frac{I_{WE} \cdot 3600}{F} \cdot \frac{1}{2} \right)^{-1} \times 100 \quad (4)$$

η_A : 電流効率 [%]

Q : 水素発生量 [mol/hr]

I_{WE} : 電解電流 [A]

F : ファラデー定数 [C/mol]

4. 結果と考察

4.1. 差圧保持機能確認試験および水素透過量試験

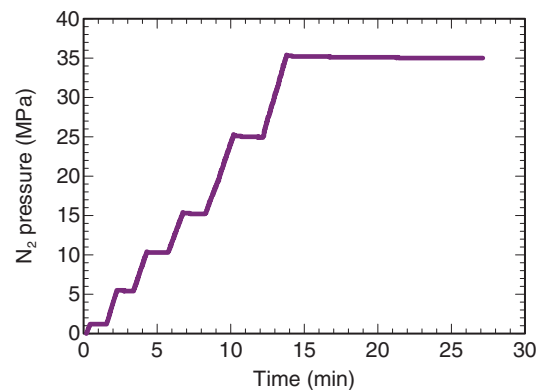
4.1.1. 差圧保持機能確認試験

高圧水電解に先立ち、35 MPa の差圧保持の確認試験をおこなった。Fig. 6 にコンプレッサの窒素昇圧による水素極側圧力の経時変化を示す。1, 5, 10, 15, 25, 35 MPa において窒素の導入を停止し、圧力の降下の有無を確認した。この操作により、膜透過による微少な圧力降下を除いた圧力低下は観測されず、電解質膜による 35 MPa の差圧保持を確認した。

一般的な電解質膜の引張強度は常温において 20 MPa から 30 MPa 程度であり、この差圧は保持できない。本セル構造においては、膜を支持する酸素極給電体の開口を緻密化したことにより、35 MPa の圧力が加わった状態でも電解質膜の変形を抑制し、破断伸びまで至らなかったと推測する。

4.1.2. 水素透過量測定試験

次に、差圧式高圧水電解における水素の膜透過量を確認


 Fig. 6 Pressure sustaining characteristics relative to change in N₂ pressure over time (30°C)

した。Fig. 7に水素圧力と膜透過量の関係および膜透過量から計算される電流効率の推算値を示す。水素圧力の上昇とともに、膜透過量は一次的に増加し、式(2)による膜透過量理論式と傾向が一致した。

30℃, 35 MPaの条件で、膜透過量は $0.20 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ であった。この量は $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ の電流で得られる水素量に対して約2.8%であり、酸素極に透過することで損失となるため、電流効率は約97.2%と予測できる。また、この透過水素は、酸素極において濃度約5.6%の混合ガスを形成する。これは可燃濃度であり、この混合ガスによる差圧式高圧水電解セルの機能への影響を確認するべく、混合ガスの存在している状態および着火源の存在の2点から、セル内部での反応性について検証した。

Fig. 5に示すように差圧式高圧水電解セルでは電解質膜に十分な水を供給するために、反応に使用する量の数倍の水を循環している。この状態での酸素と水は、ガスが気泡として分離したスラグ流であると予測でき⁽⁶⁾、仮に着火源が存在した場合においても、反応は継続しない。これは、井上らが報告している、不活性ガスの存在下水素燃焼波に霧状の水を噴霧し温度と圧力を下げ、燃焼の伝播を抑制する手法からも裏付けられる⁽⁷⁾。また酸素極触媒が着火源となる可能性の検証として、水素と酸素の混合ガスとの反応性を確認したが、2対1の化学量論比の濃度においても触媒の表面温度は上昇しなかった。

以上から、差圧によって電流効率は低下するがその量は

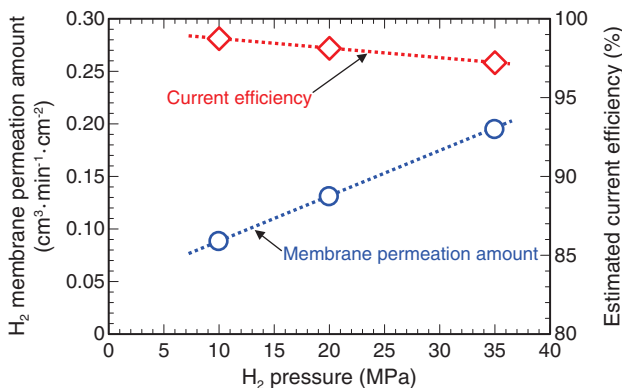


Fig. 7 Influence on H_2 permeation and estimated current efficiency (30°C)

わずかであり、生じる混合ガスによる水電解セルの機能への影響はないことがわかった。

4.2. 電解性能評価試験

4.2.1. 常圧水電解による適正面圧の決定

初めに、ねらいの面圧を決定するために、常圧水電解にて面圧を変えながら電圧を測定した。Fig. 8にその結果を示す。面圧を0近傍から増加させると、電圧が急激に減少し、3 MPaから10 MPaの領域で最小値を示した後、40 MPaにむかって緩やかに上昇した。

面圧3 MPa以下の領域は差圧式水電解用に平滑化した給電体と触媒との接触抵抗が急激に増加する領域であると考えられる。10 MPa以上の高面圧下では、その他の効率低下への要因が存在する。この挙動については、面圧によって、湿潤した電解質膜から水が排出されてしまうことによりプロトン導電性が低下し膜抵抗の増大を引き起こすためと推測する。

この結果から、接触抵抗と膜抵抗の影響を最も受けにくい5 MPaを適正面圧とした。

4.2.2. 自己昇圧による高圧水素製造および水素圧力と電圧効率の関係

次に、実際に高圧水電解をおこない、水素圧力と電圧の関係について、初期面圧型および一定面圧型の2タイプを模擬し評価した。それぞれのセル構造の模式図をFig. 9に示す。

初期面圧型とは、常圧水電解でも用いられ、セルの端部

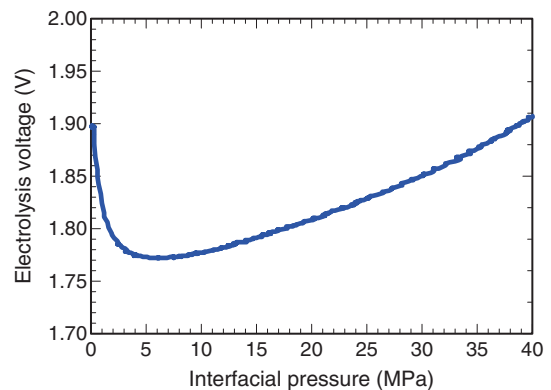


Fig. 8 Influence of interfacial pressure on electrolysis voltage (30°C, $1 \text{ A}/\text{cm}^2$)

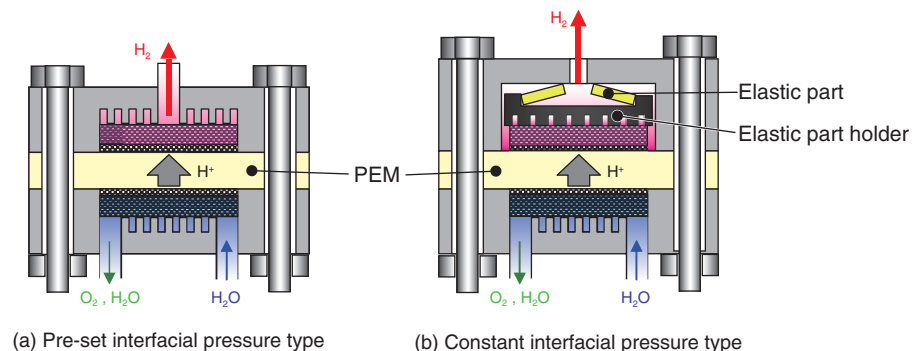


Fig. 9 Comparison of fastening mechanism

からボルト等によって電極を押し付けるセル構造であり、各セル内部に面圧を与える機構が不要なため、部品点数が少なくなり、積層時に薄くできるメリットがある。しかしながら、差圧式高圧水電解セルに適用した場合、セル内部の水素圧力の増大とともに面圧が低下するため、組立時にねらいの水素圧力である 35 MPa と面圧の両方の荷重を加えなければならない。一方で、一定面圧型とは、面圧をセル内部に設置した弾性体 (Fig. 9 では皿パネ) で付与することで、水素の圧力に関わらず一定とする構造である。ピストン内の圧力を調整し、それぞれの構造を模擬した面圧を付与しながら電圧と水素圧力の関係性を評価した結果を Fig. 10 に示す。

初期面圧型では、水素圧力が常圧から 35 MPa となる間に、面圧は 40 MPa からねらいの 5 MPa に変化し、一定面圧型では、常に 5 MPa となる。この操作において、初期面圧型では、常圧時に約 1.93 V となり、昇圧するにつれて減少した。一定面圧型では、常圧時は約 1.76 V と初期面圧型に比べて低く、その後昇圧するにつれて緩やかに上昇した。ともに 35 MPa 時の電圧は 1.9 V 程度となり、ねらいの面圧での電解ができた。

初期面圧型では常圧から昇圧途中において面圧が過剰であるために、膜抵抗が高い状態での電解となるため電圧効率も低い。これは Fig. 8 にて測定した高面圧試験の傾向と一致した。一定面圧型は、面圧が常に一定であるために、接触抵抗や膜抵抗の影響が小さく、濃度差電圧の計算値に近い挙動になった。

両セル構造とも 35 MPa で定常電解をした場合には電圧効率に大きな差は無いが、昇圧途中では電圧効率低下の影響が無い一定面圧型が有利であることがわかった。また、実際の水素の昇圧エネルギーは、30℃において 1 Nm³ あたり 183 Wh となり、SHS1 で用いた機械式コンプレッサ⁽²⁾に対して約 1/4 まで低減可能であった。

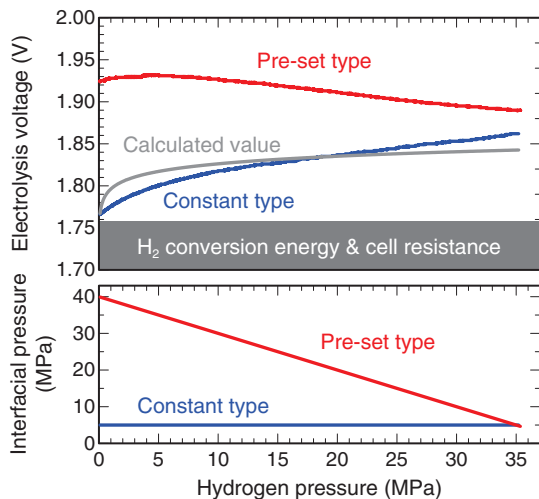


Fig. 10 Comparison of electrolysis voltage and interfacial pressure (30°C, 1 A/cm²)

4.2.3. 電解性能評価

Fig. 11 に 60℃における常圧から 35 MPa までの電流に対する電圧性能の曲線 (以下 IV カーブ) を示す。常圧の IV カーブに対して、10 MPa から 35 MPa までの IV カーブはそれぞれ平行に推移しており、差圧式高圧水電解において水素圧力上昇による抵抗成分の変化はほとんど無い。この挙動は、Fig. 10 において一定面圧型での水素圧力と電圧の関係が昇圧エネルギー理論式によることと一致する。電流密度が 1 A/cm² での、常圧と 35 MPa の電圧差は 78 mV であり、理論濃度差電圧 84 mV と近い値となった。また、IV カーブが 2.3 A/cm² の高い電流密度まで傾きが一定で推移しており、差圧式高圧水電解セルにおいても水が触媒まで不足なく供給されたことを示している。

また、Fig. 12 に 35 MPa における各温度での IV カーブを示す。30℃から 60℃に温度を上げることで IV カーブの傾きは減少した。1 A/cm² における電圧効率は、30℃では 77% であったのに対し、60℃では 84% にまで向上した。

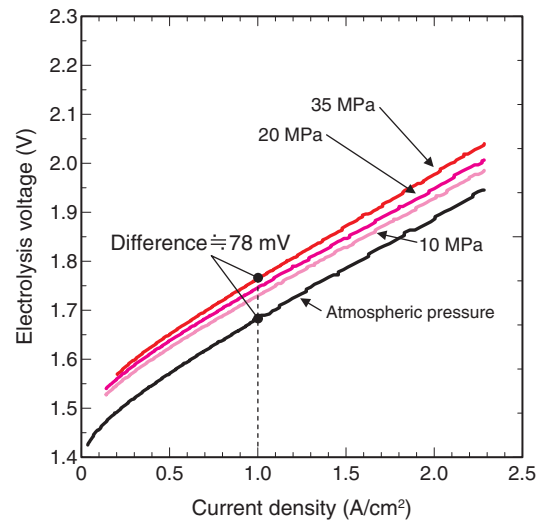


Fig. 11 Effect of H₂ pressure on IV curve (60°C)

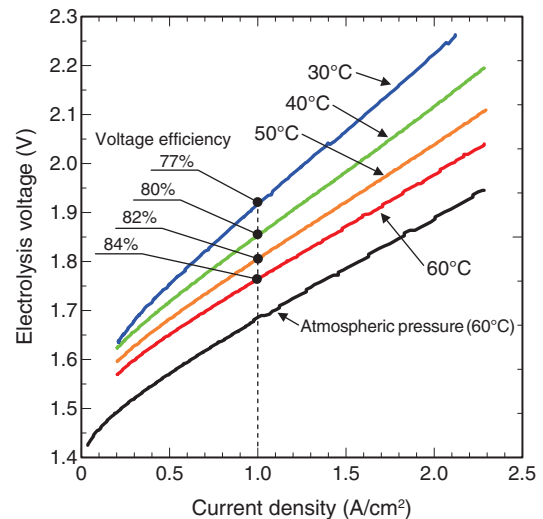


Fig. 12 Effect of temperature on IV curve (35 MPa)

この挙動は常圧水電解と同様であり⁽²⁾、差圧による温度と膜抵抗の関係への影響がないことがわかった。

Fig. 13 に電流効率の経時変化を示す。電流効率は、常圧水電解においては、水素の損失がほとんど無いためほぼ 100% であるのに対し、35 MPa では約 97% となった。これは水素の膜透過量測定結果と同等であり、膜透過以外の損失は無い。また経時的な低下もなかったことから、35 MPa の差圧においても電解質膜は形状が維持されており、差圧に対して変形が起きていないと考える。

4.2.4. 水素品質評価

Fig. 14 に製造水素中の酸素濃度の圧力依存性を示す。常圧時では約 33 ppm 程度あった酸素濃度が、圧力の上昇と共に急激に減少し、1 MPa 近辺で 5 ppm 程度まで減少した。

この挙動は、圧力差によって酸素の対極への移動が抑止されたことを示している。ISO 14687-2 燃料水素品質規定⁽⁸⁾によると、酸素濃度は 5 ppm 以下にしなければならないが、差圧式高压水電解では定常運転条件下でこの濃度条件を満たすことがわかった。常圧水電解では製品水素の純度向上のために、規定濃度以上の余分な酸素を水素と反応させ、水として排出する必要がある。そのための反応器をシステムに備える必要があり、さらに反応後の生成水を

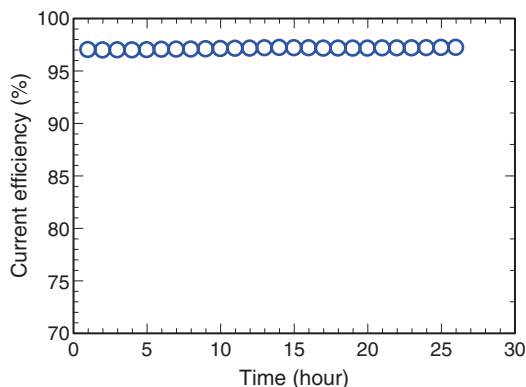


Fig. 13 Duration of current efficiency (integrated values for one hour, at 30°C)

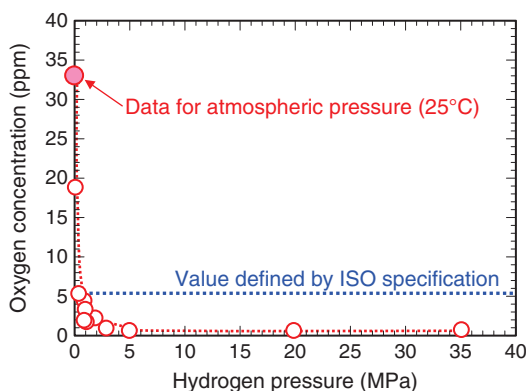


Fig. 14 Oxygen concentration in produced hydrogen (60°C)

除去する工程も必要であったが、差圧式高压水電解ではこの必要がない。

また、高压ガス中の飽和水蒸気量は圧力に反比例し、常圧では 30°C において数万 ppm の水分濃度が 35 MPa では 135 ppm 程度まで減少する。上記、燃料水素品質規定によると製品水素中の水分量もまた 5 ppm 以下であるが、除湿に要するエネルギーを常圧水電解に比べ格段に減少させることができる。

以上から、差圧式高压水電解を用いた水素供給システムでは、従来に比べデバイスの簡素化および効率向上が可能である。

5. 結論

差圧式高压水電解セルの基本構成検討における差圧保持機能確認試験および電解性能評価試験にて、以下の結論を得た。

- (1) 表面開口を緻密化し、強度を向上させた粉末焼結体を酸素極側給電体として用いることで、電解質膜での 35 MPa の差圧保持を達成した。また、差圧によって膜を透過した水素は酸素極において反応性が無かったことから、差圧式高压水電解セルの基本構成を見出した。
- (2) 差圧式高压水電解セル構造として、常圧水電解で用いた初期面圧型より、セル内部の水素圧力によらず面圧を一定とする一定面圧型の方が電圧効率は高かった。
- (3) 理論濃度差電圧によって 35 MPa の水素を製造した。差圧による水素の膜透過により、電流効率は 97% となったが、経時変化はなかった。
- (4) 差圧式高压水電解で 35 MPa の水素を製造した場合、酸素濃度は ISO 規定の 5 ppm を大きく下回り、酸素除去の工程が必要ないことがわかった。規定の水素純度とするためには、除湿のみが必要である。

参考文献

- (1) 上山雅樹, 喜多真佐人, 田口聡, 中沢孝治, 長岡久史, 荒川慎一: 太陽電池を使った水素ステーションの紹介, Honda R&D Technical Review, Vol.15, No.2, p.31-38
- (2) 岡部昌規, 中沢孝治, 樽家憲司, 判田圭: 太陽電池を使った水素ステーション (SHS) の実証試験, Honda R&D Technical Review, Vol.20, No.1, p.67-73
- (3) 中沢孝治, 長岡久史, 武内淳, Frank MOBURG, 山下郁也, 岡部昌規: 差圧式高压水電解型ソーラー水素ステーション (SHS2) の紹介, Honda R&D Technical Review, Vol.22, No.2, p.28-35
- (4) 電気化学会編: 電気化学便覧, 第 5 版, p.155(2000)

- (5) 酒井清孝ほか:気体透過, 膜分離プロセスの理論と設計, アイピーシー, p.196-197(1993)
- (6) 化学工学会編:流動状態とその遷移条件, 化学工学便覧 改訂六版, 丸善株式会社, p.298(1999)
- (7) 井上雅弘, 中原真也:水噴霧による水素の燃焼抑制に関する研究, 水素エネルギーシステム, Vol.34, No.3, p.23-31(2009)
- (8) ISO 14687-2:Hydrogen fuel — Product specification — Part 2, Type 1, Grade D

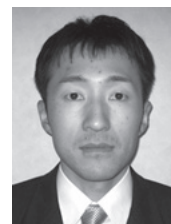
■著 者■



針生 栄次



中沢 孝治



樽家 憲司



石川 博之



岡部 昌規