

差圧式高压水電解セルの気密構造に関する研究

Study of Seal Structure of High-differential-pressure Water Electrolysis Cell

川崎 暢之*
Nobuyuki KAWASAKI
中沢 孝治*
Koji NAKAZAWA

針生 栄次*
Eiji HARYU
岡部 昌規*
Masanori OKABE

石川 博之*
Hiroyuki ISHIKAWA

要 旨

35 MPa の高压水素製造技術である差圧式高压水電解において、電解セルの高压水素気密を確保する手法について検討した。固体高分子電解質膜を用いた電解セルで差圧式高压水電解を実施する場合、弾性体である電解質膜で高压水素の気密保持を担うことが課題となる。課題解決のため電解質膜の使用条件が膜厚変化に与える影響を評価した。結果として電解セルを押付ける荷重は水素極空間周囲で気密を担う膜の面圧が高压水素圧以上になるように設定する必要があること、およびシール材の硬度は膜の乾湿に由来するはみ出し隙間から選定する必要があることを見出した。また、得られた知見を適用した差圧式高压水電解スタックで耐久評価をおこない、長期の気密保持性能を実証した。

ABSTRACT

A study was conducted of a method of realizing airtightness for high-pressure hydrogen in an electrolysis cell using high differential pressure water electrolysis, a high-pressure (35 MPa) hydrogen production technology. When conducting high differential pressure water electrolysis in an electrolysis cell using a proton exchange membrane, the maintenance of airtightness against high-pressure hydrogen via the membrane, an elastic part, represents an issue. To resolve this issue, the effect of the use conditions of the membrane on changes in the thickness of the membrane was studied. The results indicated that it was necessary to set the holding loads in the cells so as to help ensure that the surface pressure of the membranes maintaining airtightness around the cathode space was greater than the pressure of the high-pressure hydrogen, and to select the hardness of the seal parts with consideration of the gaps occurring due to the state of wetness or dryness of the membrane. Evaluation of the durability of a high differential pressure water electrolysis stack applying the findings of this study verified that airtightness was maintained over the long term.

1. はじめに

究極のクリーンカーとして、水素を燃料とし、水以外の排出物がない燃料電池電気自動車がある。燃料電池電気自動車の普及には燃料である水素のインフラ整備が重要なポイントであり、Honda では水素供給手段の一つとして太陽光発電で得た電力で水を電気分解して製造した水素を燃料電池電気自動車に充填するソーラー水素ステーション (Solar Hydrogen Station: SHS) を提案している。

SHS は開発当初、水電解で得た水素を機械式のコンプレッサで昇圧貯蔵し車載の水素タンクに充填する方式であったが、機械式コンプレッサで消費する電力が運転効率を低下させているという課題があった^{(1), (2)}。

そこで水の電解と同時に水素を昇圧する機能を持った差圧式高压水電解技術を開発し、機械式コンプレッサを用いた方式と比較してシステム効率で 25% の向上と容積 60% の省スペース化を達成した⁽³⁾。そしてこの技術を用いた第二世代の水素ステーションである SHS2 を国内外の実証試験で運用している⁽⁴⁾。

この差圧式高压水電解では電解装置に求められる特性は、電解性能、差圧保持性能、気密性能に分類され、このうち電解性能と差圧保持性能について検討した結果は既報⁽⁵⁾のとおりである。気密性能に関わる構造については固体高分子電解質膜 (Proton Exchange Membrane: PEM) と O リングという共に弾性体の組合せにより高压水素をシールする構造である。同様の気密構造は内部圧が常圧付近で

*四輪 R&D センター

ある燃料電池や常圧水電解においては一般的である。一方で PEM には膜にかかる圧力や乾湿によって膜厚が変化する性質がある。この性質が差圧式高圧水電解ではシール構造の課題となる。このためシール材である O リングには PEM 膜厚が変化する条件下でもシール性を保持することが求められる。

本稿では課題に対して PEM の湿潤高圧条件で膜厚変化特性を測定することで実環境下での挙動を把握し、セル押付け荷重とシール材である O リングに求められる条件を検討した。また、以上の検討結果を反映して製作したスタックで耐久試験をおこなうことで気密保持性を実証した。

2. 差圧式高圧水電解の特徴

2.1. 差圧式高圧水電解セル構造

2.1.1. 基本原理と気密構造

高圧水電解の基本原理は PEM を用いる水の電気分解である。電解生成物である水素の下流への流れを規制すれば発生量の増加に従い圧が上昇する。この際水素と酸素の両極を同時に昇圧する等圧式と比較して、水素極のみを昇圧する差圧式は装置全体を小型化することが可能であるため、本研究では差圧方式を採用した。差圧式高圧水電解セルの模式図を Fig. 1 に示す。

ここで PEM は水素極空間と酸素極空間を隔てるのみならず、電解部の外周部分ではシール材の O リングとの組合せで水電解セルの気密を保つ部材としての役割も担う。この高圧水電解のセル構造は PEM を用いた一般的な常圧水電解セルの構成と同一であるが、高圧水素をシールするために高い押付け荷重で使用されることに特徴がある。

2.1.2. 電極の押付け構造

電解セルの電極同士を押し付ける締結力は内部圧による反発力以上である必要がある。一例として水素極空間の底面積を 100 cm^2 とした場合、水素圧が 35 MPa のとき反発力は 350 kN となる。この締結力を発生させる手法としては、バネやボルト軸力といった金属の弾性を利用する方法

[Fig. 2(a)]と水電解で得られる高圧水素をピストンに導いて締結力を発生させるピストン方式 [Fig. 2(b)]がある。ピストン方式においてもシリンダ内に弾性体を併用するのは、常圧時の必要締結力と電解面で電解に必要な接触面圧を確保するためである⁽⁵⁾。前者では生成水素圧が上昇すると内圧による反発力のために両極を押し付ける力は低下する。このため初期の押し付け荷重を過剰に与える必要があるのに対して、後者のピストン方式では内圧に比例して押し付け力が上昇するため初期荷重は必要最低限とすることが可能である。それぞれの方式の内圧に対する締結力と両極部材で挟まれるシール部の PEM 面圧の変化を Fig. 3 に示す。Fig. 3 図中 (a) は高水素圧時に所定の PEM 面圧を維持するため、低水素圧時から PEM 面圧は高くなる。このため PEM の静的変形量が大きくなり、弾性体は発生荷重が低下するため初期荷重としてはさらに大きく設定する必要がある。そのような荷重を付与するための弾性体としては大型のバネが必要となり装置全体のサイズアップに繋がる。一方、Fig. 3 図中 (b) では水素圧によらず PEM に適切な面圧を与えられる。このため本研究では Fig. 3 図中 (b) のピストン方式を採用した。

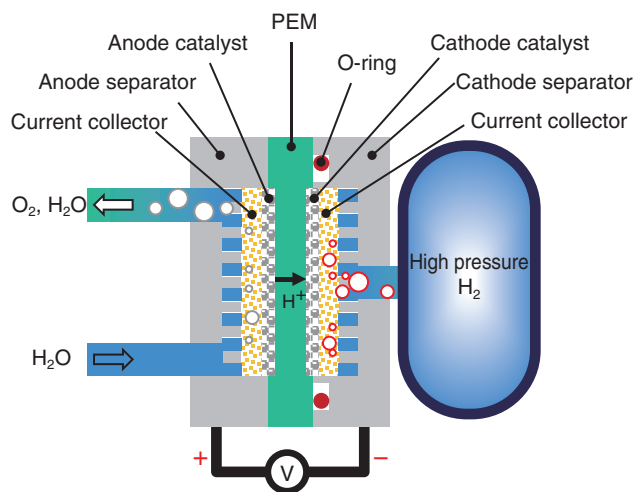


Fig. 1 Schematic of high-differential-pressure water electrolysis cell

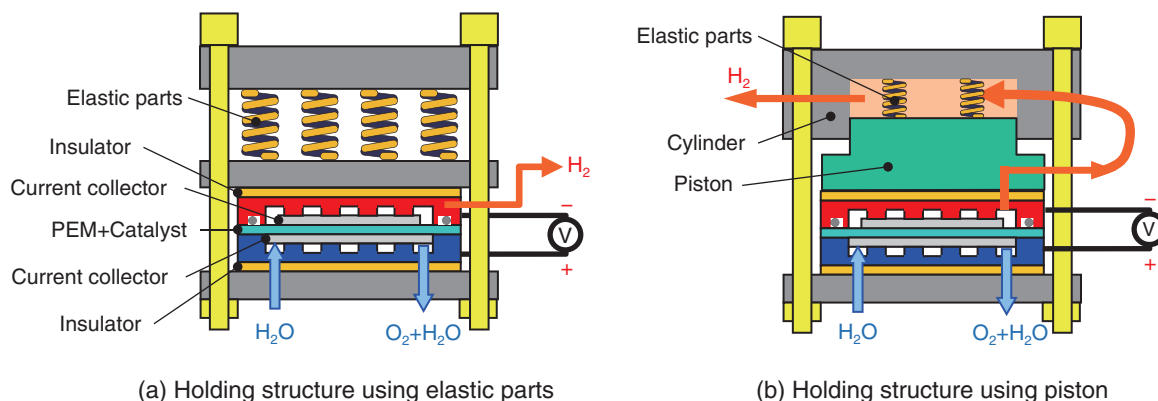


Fig. 2 Holding structure of electrolysis cell

2.2. 気密性の検討

差圧式高圧水電解セル構造において PEM は O リングとの組合せで気密を保つ役割も担う。O リングは通常、変形のない固体部材間のシール材として用いられるが、本構造の場合 O リングが接する PEM は荷重によって変形するため PEM の特性が気密性に影響する。特に本開発で用いているフッ素系の PEM は比較的弾性率が低いいため変形しやすく、また水を吸収した際の膨潤率も大きい。このため気密性を確立する上では適切な荷重設定および荷重や乾湿による PEM の厚さ変化の評価が必要となる。

2.2.1. セル押付け荷重の検討

電解セルにおいて電解部とシール部の PEM に最適な面圧を付与するため、押付け荷重を発生するピストンの最適径を設定する必要がある。内圧によって発生する荷重はそのピストンの受圧面積で決まる。大径であればより大きな荷重を発生するが、電解装置が大型化する点と PEM の面圧が過大に上昇する懸念がある。このため必要最小サイズの設計をする目的からは適切な荷重設定をすることが必要となる。

ピストンは押付け荷重において以下の式 (1) が成立する。

$$F_{pis} = S_{pis} \cdot P_H + F_{sp} \quad (1)$$

F_{pis} : ピストン押付け荷重 [N]

S_{pis} : ピストン受圧面積 [mm²]

P_H : 水素圧 [MPa]

F_{sp} : シリンダ内弾性体発生荷重 [N]

電解部で電解に必要な面圧は接触抵抗と膜抵抗の関係から 5 MPa である⁽⁵⁾。この面圧は F_{sp} の設定を基に水素圧には関係なく PEM の有効な面積全範囲に付与される。

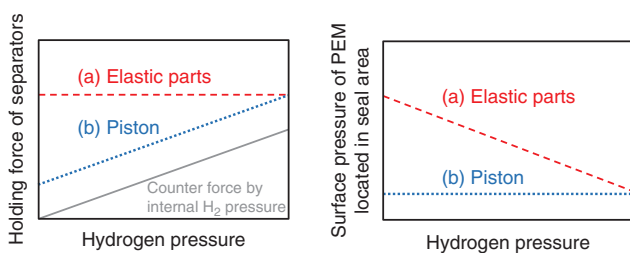


Fig. 3 Comparison of holding force of separators and surface pressure of PEM located in seal area

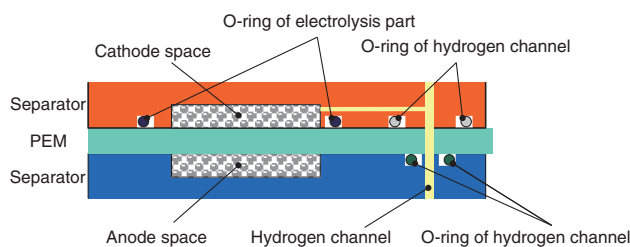


Fig. 4 Schematic of hydrogen channel designed on outside of electrolysis part

2.2.2. シール材の仕様検討

シール材である O リングの一般的な選定基準は JIS⁽⁶⁾に記載されているが、高圧水電解構造では接する相手が PEM であるため特有の選定条件が必要となる。それはシール部位で PEM に乾湿差が存在する場合に膨潤量による膜厚変化から生じるはみ出し隙間である。はみ出しが想定される部位としてセルを積層する場合に Fig. 4 に示すように電解部の外部に設ける水素の流路形状がある。この通路のシールも PEM と O リングが担うことになる。この部位の PEM は O リングの内側部分は生成水素中の水分により膨潤しているが、外側は外気に面しているため乾燥し、Fig. 5 に示すように膜厚差から O リング外側に隙間が生じる。このため該当部位の O リングはこのはみ出し隙間に応じた選定をする必要が生じる。

セル押付け荷重の設定および O リングはみ出し隙間への対処という二つの課題において、高圧下における PEM の状態変化という高圧水電解特有の事象がシール構造設定のポイントである。そこで実用条件での PEM の膜厚変化を把握することでこれらの課題を解決した。また、その成果を適用して作成したスタックで長期間の耐久試験をすることで気密性能を実証した。

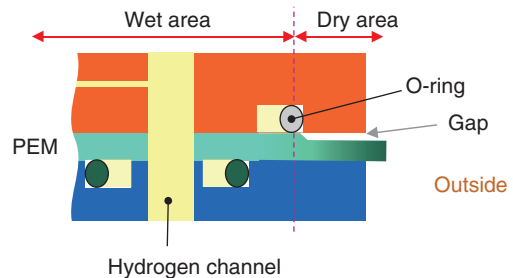


Fig. 5 Generation of gap by dryness of PEM of seal area

3. 試験方法

3.1. PEM の圧縮特性試験

PEM の湿潤高圧条件での膜厚変化特性を把握するために圧縮試験をおこなった。サンプルの PEM はあらかじめ水中に浸して飽和状態まで膨潤させ、所定の面積の圧子で押付けて変位と荷重を測定した。この際に機器自体のひずみ特性を計測しておき測定値を補正した。測定雰囲気については電解時の条件を基に温度範囲を 35℃ から 80℃ とし、湿度は PEM を湿潤状態に保つために 95%RH とした。また圧の繰り返し試験はサンプルを再膨潤させるために 25℃ の水中に浸して膜の変位量を計測した。

3.2. ピストン式高圧水電解セルによる電解試験

電解セルの模式図を Fig. 6(a) と Fig. 6(b) に示す。ピス

トン荷重の最適設定を確認するため、ピストン受圧面積 S_{pis} を (a) は最小設定である水素極空間底面積 S_H と同等, (b) は S_H にシール部面積 S_{seal} を加えた面積相当で作成して電解時の挙動から PEM の変化を確認した。

電解セルの基本構成は常圧水電解と同様であり、本体はチタン合金で製作した。ピストン内のバネ荷重は高压時に電解に必要な面圧である 5 MPa となるよう設定し、上部シリンダと底部を締結する支柱の剛性は発生水素の反発力による変形量がピストン内のバネ荷重に影響がないように設定した。PEM にはフッ素系の電解質膜を用い、酸素極には Ru-Ir-Fe 系複合酸化物触媒を、水素極には Pt ブラック触媒をそれぞれ用いた。給電体は両極ともに金属焼結体を用いた。

電解性能評価にあたり指標となる差圧式高压水電解における電解電圧 E_{WE} は以下の式 (2) で求められる⁽⁷⁾。

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

E_0 : 理論稼働電圧 [V]

T : 絶対温度 [K]

R : 気体定数 [J/mol·K]

P_1 : 高压側水素分圧 [MPa]

P_2 : 低压側水素分圧 [MPa]

ir : 直流抵抗電圧 [V]

F : ファラデー定数 [C/mol]

ここで式中の第二項はガス濃淡電池における水素濃度差電位に相当する。

3.3. スタック構造での耐久試験

高压水電解スタックの耐久性の確認のため、Fig. 7 に示す試験装置で耐久運転を実施した。運転モードとしては連続的な高压水電解と、昇圧と 35 MPa の高压保持そして常圧までの減圧を繰り返す昇減圧電解をおこなった。シール性能の指標を示す数値としてスタックで製造している水素流量から算出される電流効率がある。電流効率の算出式を式 (3) に示す。電流効率は高压電解 1 時間あたりの水素発生量をガスメータで計量して算出した。

$$\eta_A = Q \cdot \left(\frac{I_{WE} \cdot 3600}{F} \cdot \frac{1}{2} \right)^{-1} \times 100 \quad (3)$$

η_A : 電流効率 [%]

Q : 水素発生量 [mol/hr]

I_{WE} : 電解電流 [A]

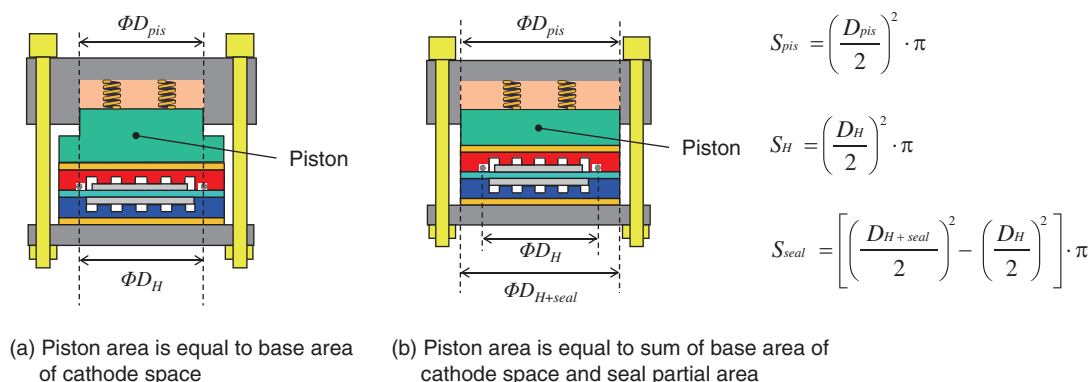


Fig. 6 Structure of piston type high-differential-pressure water electrolysis cells

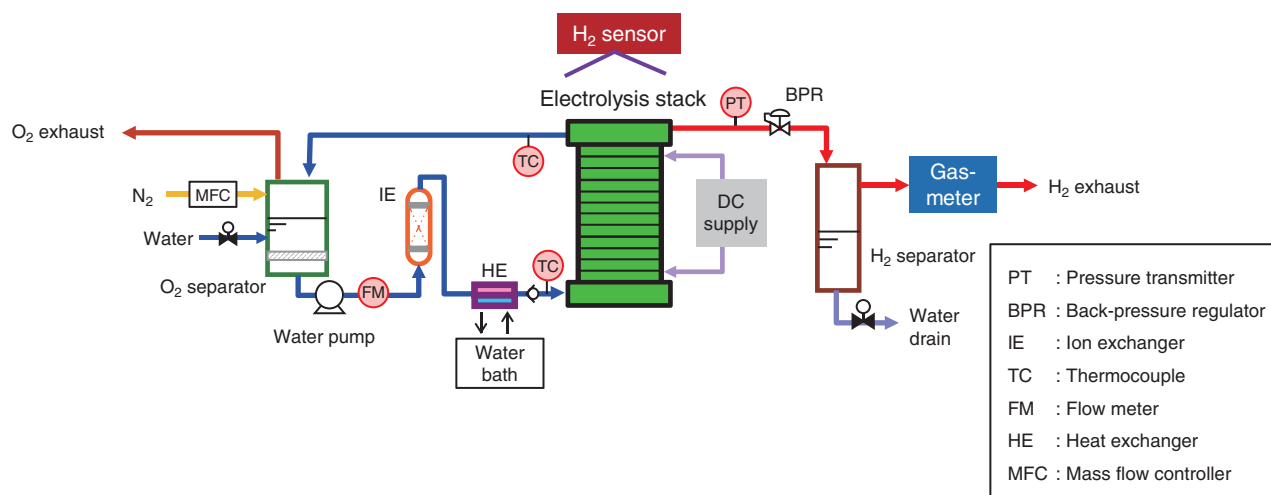


Fig. 7 Evaluation system of electrolysis stack

また、スタック近傍に水素センサを設置し、スタック外部に水素の漏えいがないことを確認した。

4. 結果と考察

4.1. セル押付け荷重の設定

4.1.1. PEM の圧縮特性

高圧水電解セル中で用いられる PEM は高圧で圧縮を受けると厚さが減少する。これは母材自体の圧縮および酸素極側に常に電解原料の水が存在するため膜は水で膨潤しているが、高圧でこの水が脱離することによるものである。湿潤条件において PEM に加える面圧に対する厚さの低下率を圧縮試験機で測定した結果を Fig. 8 に示す。変位量は測定温度によらず 5 MPa 付近から大きく変化し、面圧の上昇と共に増加している。

4.1.2. 電解セルによる評価

Fig. 6 で示した電解セルを用いて電解試験を実施した際の生成水素圧に対するセル電圧の変化を Fig. 9 に示す。Fig. 9(a) の水素極空間相当の場合、15 MPa 付近からセル電圧が急上昇したのに対して Fig. 9(b) のシール部分も加えた面積相当の場合はほぼ式 (2) で算出される電解電圧に

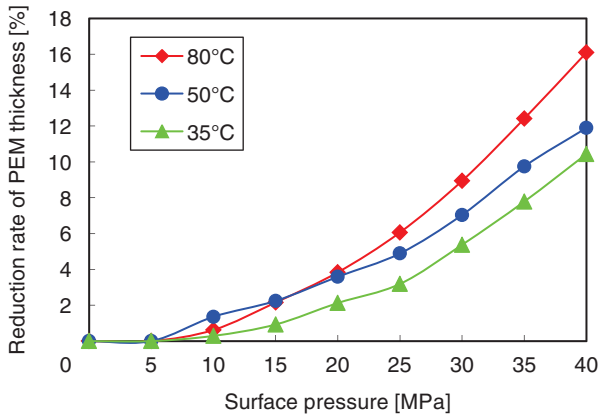


Fig. 8 Reduction rate of PEM thickness to surface pressure

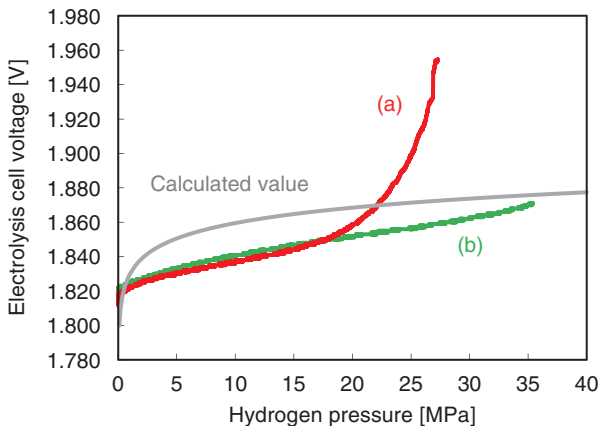


Fig. 9 Comparison of electrolysis cell voltage change

等しいセル電圧を示した。Fig. 9(a) のようなセル電圧上昇は電解面の給電体と触媒の接触面圧が低下することで発生する⁽⁵⁾。

この面圧低下の原因について外周シール部の PEM 面圧 P_{seal} から考察する。 P_{seal} は式 (1) で示したピストンの荷重と高圧水素による反力およびシール部面積を用いて式 (4) で表される。

$$P_{seal} = (S_{pis} \cdot P_H + F_{sp} - S_H \cdot P_H) / S_{seal} \quad (4)$$

Fig. 9(a) では、 $S_{pis} = S_H$ であり、式 (4) は式 (5) で示すようになるため、 P_{seal} は F_{sp} の設定から 5 MPa で一定となる。

$$P_{seal} = F_{sp} / S_{seal} = 5 \text{ [MPa]} \quad (5)$$

Fig. 9(b) では、 $S_{pis} = S_H + S_{seal}$ であるから式 (4) は式 (6) のようになるため、 P_{seal} は水素圧に対して一次関数的に変化する。

$$P_{seal} = (S_{seal} \cdot P_H + F_{sp}) / S_{seal} = P_H + 5 \text{ [MPa]} \quad (6)$$

Fig. 9(a) と Fig. 9(b) の構造で電解部を含む水素極空間部分と外周シール部で PEM が受ける面圧を Fig. 10 に示す。Fig. 9(a) の構造では内圧上昇に伴い水素極空間部とシール部の面圧差は拡大する。この場合電解部を含んだ水素極空間部の膜厚は Fig. 11 に模式的に示すように周囲のシール部と比較して減少する。このため電解面の接触面圧低下によりセル電圧上昇が発生する。一方、Fig. 9(b) の構造ではシール部分は水素極空間部以上の面圧設定であるためこのような事象は発生しない。

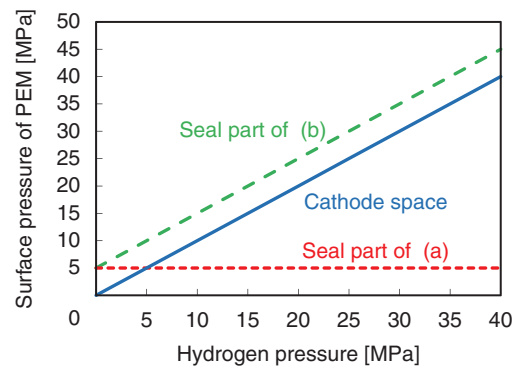


Fig. 10 Comparison of PEM surface pressure of cathode space and each seal part of (a) and (b)

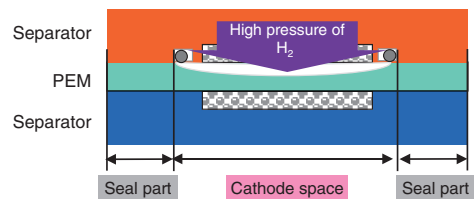


Fig. 11 Modification situation of PEM at time of high pressure in electrolysis cell (a)

このような面圧差は Fig. 12 に示すような O リングの変形を発生させ、シール性能低下の原因となる場合がある。これはセル内の水素圧よりも O リング外側の PEM 面圧が低い場合、O リングを外側に押し出す力が働くためである。

以上の点からピストン荷重はシール部面圧が生成水素圧以上となる設定であることが必要である。すなわちピストン受圧面積 S_{pis} は、水素極空間部の底面積 S_H と周囲のシール部面積 S_{seal} の和以上であることが必要である。

4.2. PEM の乾湿とシール材の選定

4.1. 節では PEM の圧縮変形量を高压ガス部と周囲のシール部で均一にする理由を述べたが、シール部位内において PEM の乾湿差が生じる場合にはその膜厚差を考慮したシール材の選定も必要となる。

加湿条件において PEM に非電解時の面圧 (5 MPa) と電解時の面圧 (40 MPa) を繰り返し加えた場合の乾燥時に対する膜厚変化率を Fig. 13 に示す。この図からは、高压付与と同時に膜厚は減少し始めるがその変位速度は比較的遅いため、高压運転開始時に乾湿の膜厚差が最大になる条件が存在することがわかる。この場合、最大で膜厚の 15% のはみ出し隙間が生じているが、許容される最大はみ出し隙間は O リングに加えられる圧とその硬度によることが知られている。平面シールの許容値は内圧が 35 MPa の場合、硬度 A 80 材では 20 μm 、A 90 材では 55 μm 程度が推奨されている⁽⁸⁾。例えば PEM 膜厚が 100 μm の場合

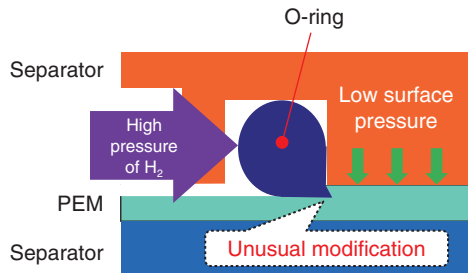


Fig. 12 Sectional view of seal portion

には、15 μm の隙間に相当するため A 80 材で使用可能であるが、膜厚が 200 μm の場合には 30 μm の隙間になるため A 90 材を選択する必要がある。

4.3. スタック構造での耐久試験結果

SHS2 で必要とされる水素供給量を得るためには電解セルを積層してスタック構造を形成する必要がある。既述のように PEM の特性を把握してピストン荷重設定および O リング仕様選定をおこなうことで電解セルを積層したスタックを設計し、Fig. 7 の評価装置で耐久性能評価をおこなった。耐久運転において気密性が保たれていれば計測する水素量は変化なく一定値を維持することから、水素流量変化を計測することで高压水電解スタックの気密構造の成立性を判断できる。

連続電解 10000 時間、昇減圧電解 330 回までの生成水素量の指標である電流効率とスタック近傍に設置している水素センサ濃度を Fig. 14 に示す。電流効率は水素が PEM を通して酸素極に透過する約 5% の損失が初期から存在するがその値は耐久試験を通して一定を維持しており、また水素センサにおいても水素漏れを検知しなかったことからスタック構造においても長期の気密性確保ができていたことが実証できた。

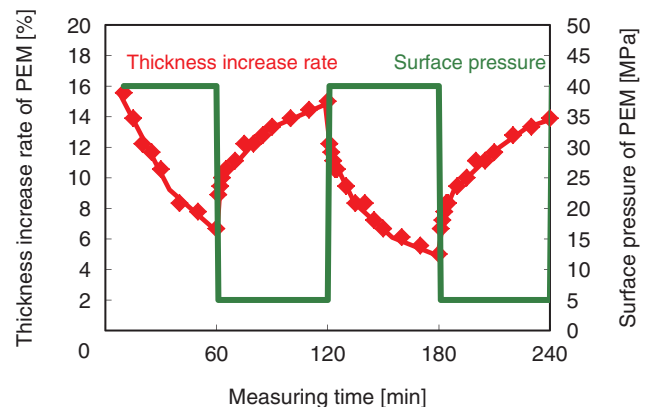
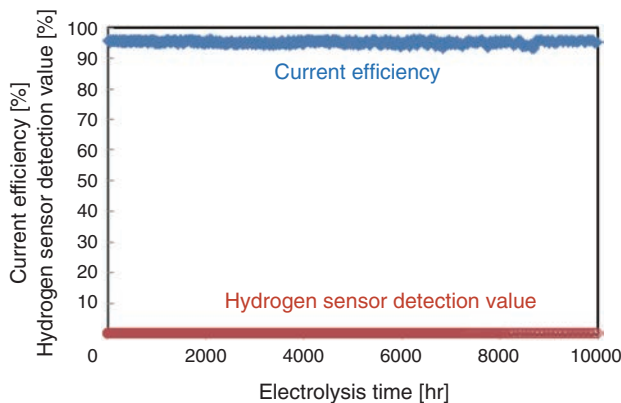
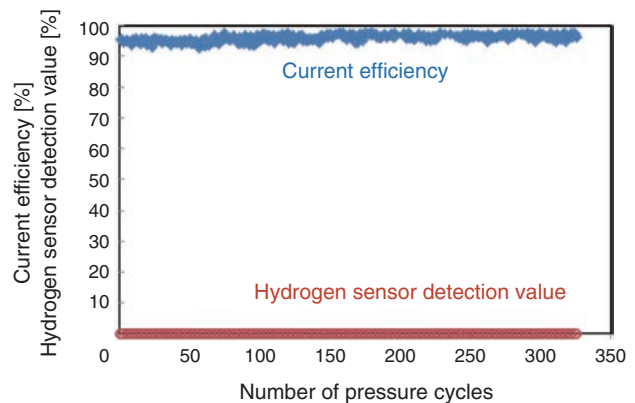


Fig. 13 Change of thickness increase rate of PEM to surface pressure change in humidification conditions



(a) Continuation electrolysis



(b) Pressure cycle electrolysis

Fig. 14 Change of current efficiency and hydrogen sensor detection value at time of stack durable electrolysis

5. まとめ

35 MPa の高圧水素製造技術である差圧式高圧水電解セルの気密構造について以下の結果が得られた。

- (1) 押し付け構造であるピストンはその面積を水素極空間の底面積と外周シール部の面積との和以上とすることで必要な押付け荷重が得られた。
- (2) PEM の乾湿によるはみ出し隙間に応じた O リング硬度を設定することで気密性を保持することができた。

また、得られた知見で作成したスタックで長期の気密保持性の実証ができた。

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: 差圧式高圧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) 長岡久史, 吉田喜祐, David CUN, 山下郁也, 岡部昌規: 差圧式高圧水電解型ソーラー水素ステーション (SHS2) の実証試験, Honda R&D Technical Review, Vol.24, No.2, p.72-78
- (5) 針生栄次, 中沢孝治, 樽家憲司, 石川博之, 岡部昌規: 差圧式高圧水電解セルの構造とその性能評価, Honda R&D Technical Review, Vol.23, No.2, p.90-97
- (6) JIS B2401:2005, O リング
- (7) 電気化学会編: 電気化学便覧, 第 5 版, p.155(2000)
- (8) 日本フルードパワー工業会規格 JFPS 1003:1999, 油圧シリンダ用パッキンの仕様・選定方針

■ 著 者 ■



川崎 暢之



針生 栄次



石川 博之



中沢 孝治



岡部 昌規