

70 MPa 差圧式高圧水電解スタックの開発

Development of 70 MPa Differential-pressure Water Electrolysis Stack

石川 博之*

Hiroyuki ISHIKAWA

川崎 暢之*

Nobuyuki KAWASAKI

針生 栄次*

Eiji HARYU

大門 鋭刀*

Hayato DAIMON

要 旨

燃料電池自動車の燃料タンク貯蔵圧 70 MPa 化に伴い、Honda 独自の差圧式高圧水電解技術を用いた水素ステーションの高圧化対応をおこなった。70 MPa 化に際しては、高圧水素流路をセルの中央に設けた気密構造にすることで、長期使用に耐えうる仕様を確立した。また、固体高分子電解質膜の破断メカニズムを明確にし、差圧を保持する仕様を設定した。これらの知見を踏まえた高圧水電解スタックを作製し、機械式コンプレッサを用いた既存の水素ステーションと比較して、70 MPa に圧縮した水素を生成する電力は約 30% 低減できた。さらに、水素中に含まれる水分量を 35 MPa の圧縮水素と比べて 60% 削減し、燃料電池自動車用の水素燃料として使用するための除湿エネルギーを小さくした。

ABSTRACT

In order to accommodate the increased fuel tank storage pressure of fuel cell vehicles to 70 MPa, measures were taken to enable hydrogen stations that use Honda's proprietary differential-pressure water electrolysis technology to support higher pressures. Specifications capable of enduring long-time operation at 70 MPa were established by using a sealing structure with a high-pressure hydrogen channel in the center of the cell. In addition, the break mechanism of the proton exchange membrane was clarified, and specifications capable of sustaining the differential pressure were set. A high-pressure water electrolysis stack based on this know-how was manufactured and compared with existing hydrogen stations that use a mechanical compressor, and it was confirmed that the electric power needed to produce hydrogen compressed to 70 MPa was reduced by approximately 30%. Moreover, the water content of the hydrogen was reduced by 60% compared to that of hydrogen compressed to 35 MPa, which reduced the dehumidification energy needed for use as hydrogen fuel for fuel cell vehicles.

1. はじめに

Honda は CO₂ の排出削減と化石燃料の枯渇の二つの課題に対して、水素をエネルギー源とした燃料電池自動車 (FCV) の開発をおこなってきた。その燃料タンク貯蔵圧については、近年 35 MPa から 70 MPa への高圧化を図り、FCV の航続距離を伸ばしユーザの利便性を高めている。一方で、燃料となる水素は化石燃料を極力使用せず再生可能エネルギーから製造する必要がある。そのため、FCV 開発と並行して水素インフラの拡充に貢献すべく、太陽電池を入力電源に使用したソーラー水素ステーションを国内外で実証試験をおこなっている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。また、水素製造からディスプレイまでを世界で初めてパッケージ化したスマート水素ステーションを 2014 年からさいたま市と北九州市で運用している^{(5),(6)}。これらの水素ステーションは、

Honda 独自の水電解と水素昇圧機能を統合させた差圧式高圧水電解技術を用いており、機械式コンプレッサを用いる既存のステーションと比較して小型、省スペースを実現している (Fig. 1)。しかしながら、これらに用いられている既存の差圧式高圧水電解スタックは 35 MPa 仕様であり、70 MPa に対応する必要が出てきた。

Fig. 2 には差圧式高圧水電解の模式図を示す。高圧における水電解反応は、常圧と同じであり、固体高分子電解質膜 (PEM) を用いた水電解反応である。また、電気化学的な水素昇圧方法で水素極のみを高圧にして高圧水素を得ることを原理としている。そのため、機械式コンプレッサとは異なり、水素昇圧時の振動音やモータによる回転音がなく静粛性に優れていると共に、フリクションロスやモータ損失がなく高効率である。一方で、セル構造として電気化学反応器と高圧容器の両方の機能が求められ、外部へガス

* 四輪 R&D センター

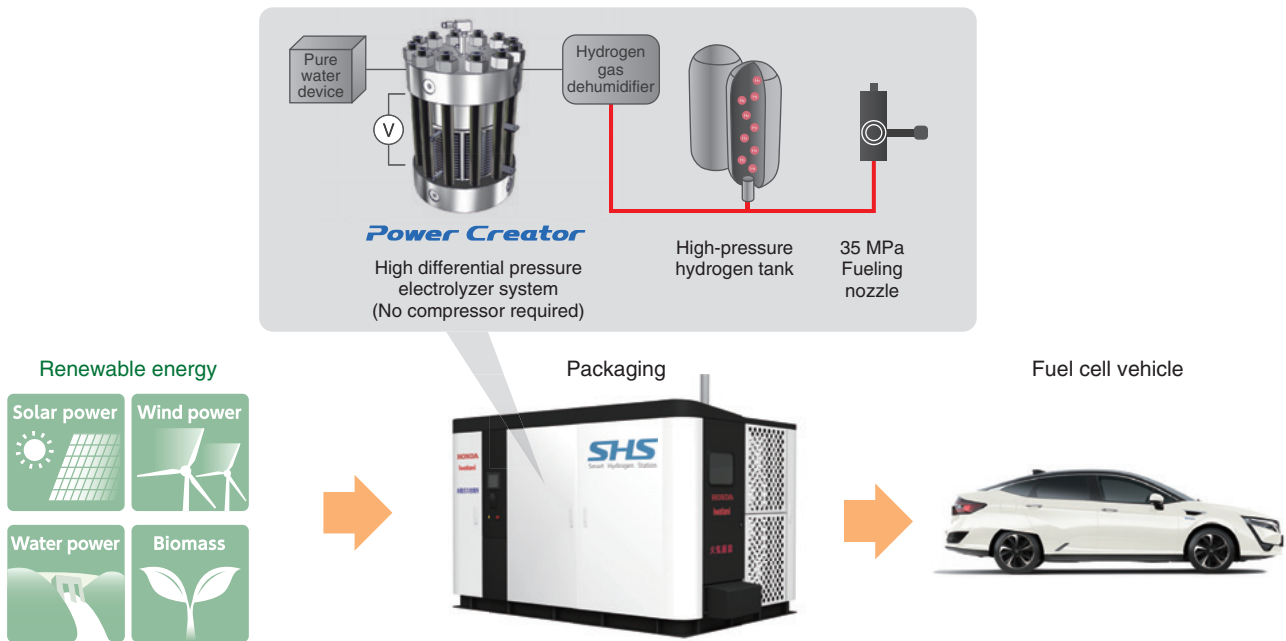


Fig. 1 Concept of Honda original smart hydrogen station

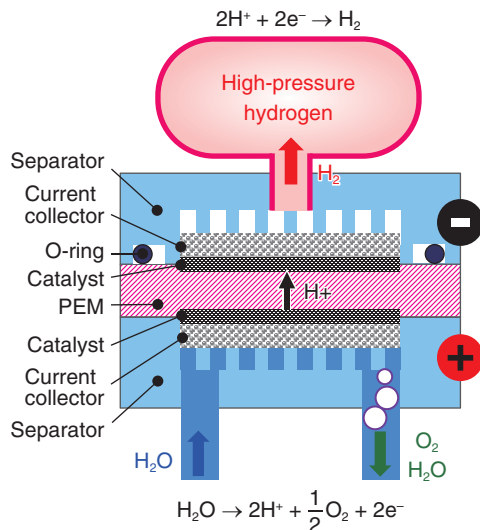


Fig. 2 Overview of high differential pressure water electrolysis

漏洩しないような気密構造が必要とされる。同時に、水電解反応を阻害しない水供給性、ガス排出性を備える構造にしなければならない。我々は 35 MPa における差圧式高圧水電解研究の中で、水電解性能、差圧保持性能、外部気密性能を満たす構造を確立してきた^{(7), (8)}。一般的には、十数 MPa での差圧式高圧水電解については開発されているが⁽⁹⁾、機械式コンプレッサを全く使用しない差圧式高圧水電解で 70 MPa の水素が得られた報告はまだされていない。

本研究では、70 MPa 差圧式高圧水電解が成立する構造を検討すると共に、実スタックを作製して性能評価をおこなった。

2. 70 MPa に対応する差圧式高圧水電解システム構築の考え方

2.1. 差圧保持メカニズムの把握

差圧式高圧水電解では、PEM で差圧を保持し、ねらいの水素圧と酸素極側の圧との差圧に対し耐圧性を有する必要がある。この耐圧性を担うのが酸素極給電体であり、給電体自体は変形せずかつ表面に存在する開孔に対して PEM の変形を抑制しなければならない。したがって、70 MPa の差圧が PEM に生じて、膜が破断しないことを保証するために、保持可能な最低膜厚を把握するとともに、差圧保持メカニズムを明らかにすることが求められる。

2.2. 70 MPa 気密構造の確立

Fig. 3(a) に従来の 35 MPa における気密構造を表し、Fig. 4 に従来構造における乾湿差による膜厚差が生じる部位を示す。従来の構造では、PEM において外気に触れる部位が存在し、生成した水素中に含まれる水分で湿潤状態を保持している高圧水素流路部と O リングを挟んだ外側に膜厚差が生じる。この乾湿差による膜厚差は Fig. 5 に示すように、70 MPa では 35 MPa と比べて差異が大きくなる。一般的に、O リングによってシールするには、取付け溝すきまに O リングが噛み込み、はみ出しが進行しないような設計をおこなう必要がある。この溝すきまは、O リングが受ける圧力が大きくなるにしたがい小さくする必要があるが、70 MPa という高圧では許容される溝すきまの規定がされていない⁽¹⁰⁾ように、70 MPa の気密耐久性を保証するには、溝すきまを設けてはならない。そこで、Fig. 3(b) に

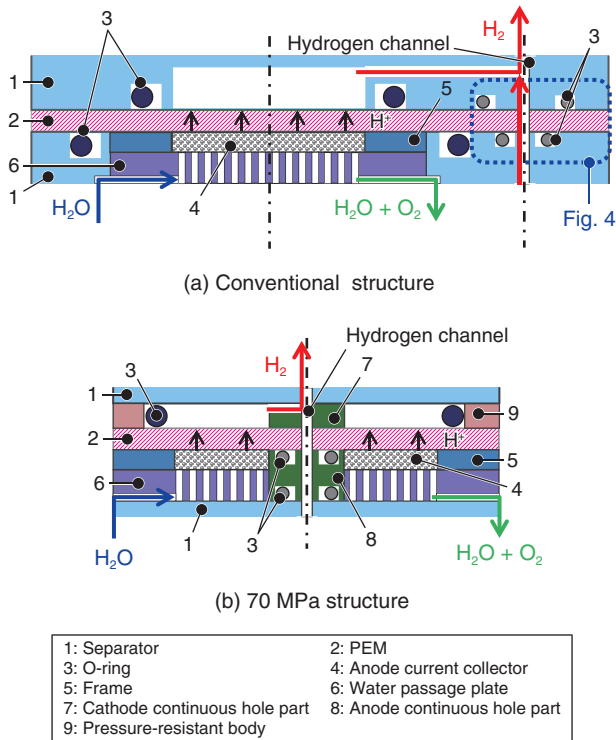


Fig. 3 Schematic of conventional and 70 MPa sealing structures

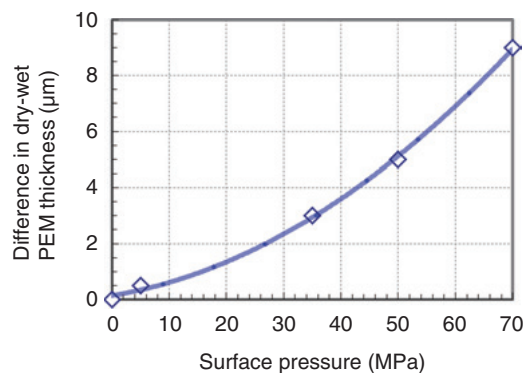
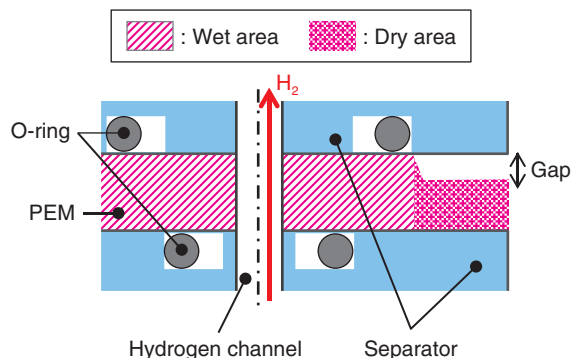


Fig. 5 Relation between surface pressure and difference in dry-wet PEM thickness (50°C, 100 μm)

示すように、高圧水素流路部品〔Fig. 3(b)の部品7、8〕をセルの中央に設ける構造を考案した。この構造では、PEMには外気に触れる部位がないため、乾湿差による膜厚差の発生によってOリングがはみ出す懸念はない。この気密構造により、70 MPaでの耐圧が確保され、かつセル部品が損傷していないことを耐久実証で確認する必要がある。

3. 実験方法

3.1. PEMの最低膜厚把握手法

Fig. 6に70 MPa耐圧構造検討に用いたセルの断面図を示す。前述したように、水素流路をセルの中央に設け、給電体がPEMを支持し、Oリングが気密機能を担う構造とした。ピストン内のバネによって一定の面圧がセルに付与され、セル全体は高圧容器の設計指針にしたがい作製した。試験に使用したガスは窒素で、ガス昇圧コンプレッサを用いて段階的に昇圧をおこない、70 MPaまで圧力が保持できることを確認した。また、気密性能を担うOリング、給電体の部品にも損傷がないか確認した。耐圧試験のため試験温度は80°Cとし、セルに温水を循環させながら温度を保持した。試験に使用したPEM厚さは200 μm から段階的に下げ、差圧保持が可能な最低膜厚を把握した。この結果をもとに、試験後のPEMは膜厚違いで断面観察し、差圧保持できるメカニズムを考察した。

3.2. 構造耐久試験方法

Fig. 7に70 MPaのセル構造耐久テストの装置システムを示す。耐久モードとして、最大85 MPaまでの昇圧と常

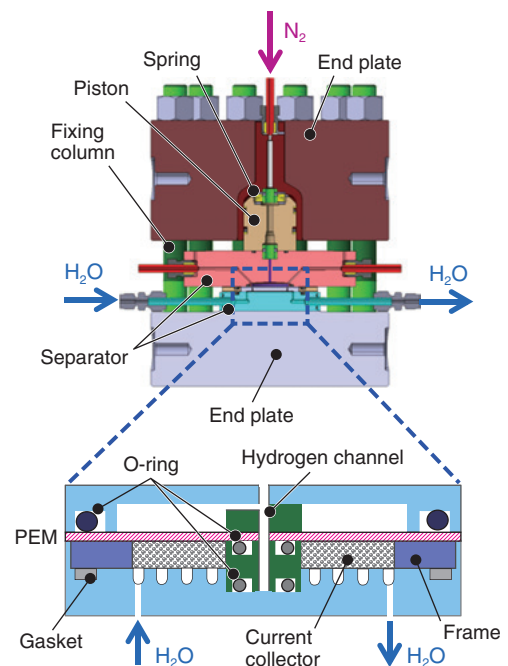


Fig. 6 Structure of 70 MPa pressure-resistant cell

圧までの減圧を繰り返す圧力振幅試験とし、1000 回達成を目標にして実施した。これは、国内で実証しているソーラー水素ステーションが年間 100 回程度起動停止することに由来し⁽⁴⁾、その 10 年分を目標に定めた。漏れ確認の容易さと耐久試験の短縮化をねらい、試験媒体は非圧縮性の水とし、十分な耐圧性を有するエア駆動の水圧ポンプを用いて試験をおこなった。昇減圧はあらかじめ減圧弁と流量調整弁の開度を調整し、電磁弁をタイマーでオンオフすることでおこなった。さらに安全性の観点から、高圧フィルタの前段と減圧弁の後段にリリーフ弁を設置した。耐久試験中の温度はスタック最高使用温度の 65℃ とした。セル構造の耐久性評価は、前述した 70 MPa での窒素ガス気密試験 (25℃) をおこない、高圧側から対極へ透過する窒素透過量を水上置換法で捕集し、耐久試験前後で比較することで判断した。

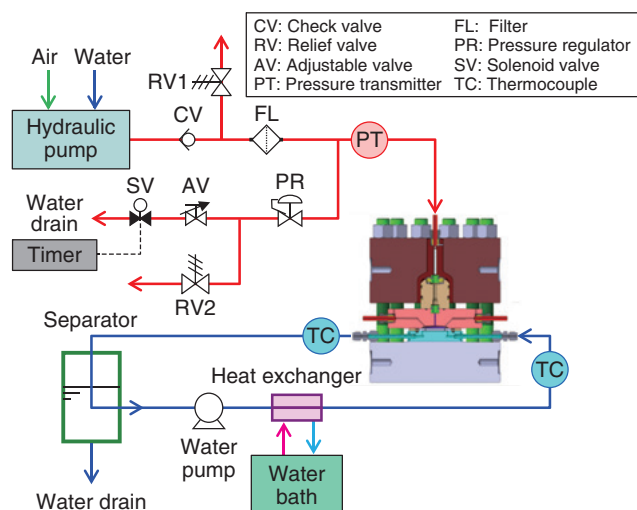


Fig. 7 Evaluation system of hydraulic durability test

4. 結果と考察

4.1. 差圧保持メカニズムと必要膜厚

Fig. 8 に PEM 厚さ違いでの差圧保持性能の差を示す。膜厚 60 μm 以上では、70 MPa の差圧を保持することができたが、50 μm では 70 MPa 到達の 4 分後に破断し、30 μm では 50 MPa 到達直後に破断した。また、膜厚 60 μm 試験後、PEM、O リング、給電体に損傷はなく、高圧水素流路を中央に設けた構造で差圧保持機能と気密構造の両方を満足することがわかった。

上記の試験後、各膜厚で膜断面を観察し、差圧保持した状態と膜が破断した状態を模式的に示した図が Fig. 9 である。膜が破断した条件では、給電体の開孔に対して膜全体が引張状態になっていたが、差圧を保持した膜厚では給電体の開孔に対して圧縮状態を保っていることがわかった。

したがって、70 MPa の耐久性を担保するためには、差圧保持できる最低膜厚に加えて、給電体の開孔に変形することで減少する膜厚分と圧縮クリープで減少する膜厚分を把握すれば良いことが明らかになった。結果として、開孔への PEM 変形量は開孔容積を膜厚に換算して求めて、20 μm と算出された。一方、PEM の圧縮クリープは PEM 単体での物性取得し、20 μm を見積もる必要があることがわかった。以上の結果から、PEM 膜厚が 100 μm 以上あれば耐久要件を満たすことが明確になった。

4.2. 構造耐久試験結果

Fig. 10 は、水圧昇減圧による耐久試験時の圧力と温度プロファイルを示す。1 サイクルあたり約 25 秒で昇減圧試験をおこない、1000 回を達成した。Table 1 は、水圧による圧力振幅試験初期と 1000 回後の 70 MPa 気密試験時に対極側へ透過する窒素ガス量の比較を示す。耐久試験前後で窒素透過量に差はなく、差圧保持と気密構造の両方で長期使用に耐えうる構造であることが実証された。また耐久試験後、PEM、O リング、給電体に損傷はなく、部品の耐久性もあわせて確認された。

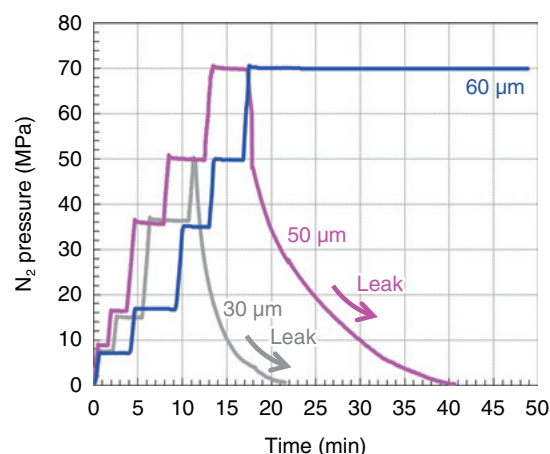


Fig. 8 Pressure sustaining characteristic by PEM thickness difference (80°C, N₂)

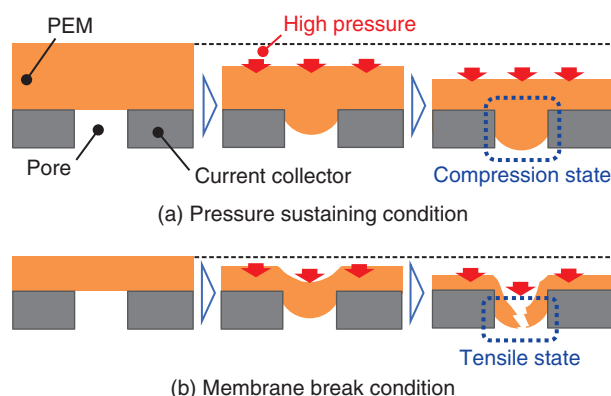


Fig. 9 Schematic of PEM cross section at pressure sustaining and membrane break conditions

Table 1 N₂ permeation amount before and after hydraulic durability test (25°C, N₂)

Measurement point	PEM permeation amount of N ₂ (cm ³ /min/cm ²)*
Before durability test	0.046
After 1000 cycles	0.046

* Average value of 3 times

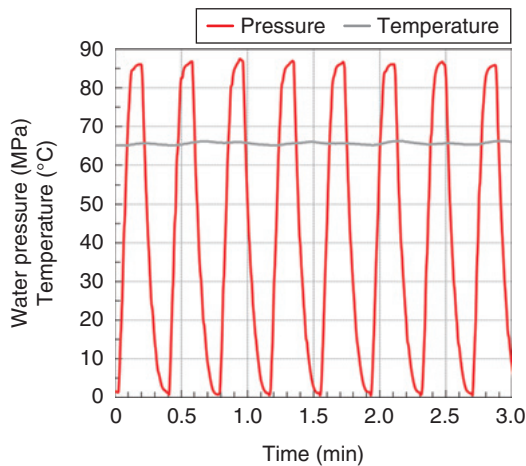


Fig. 10 Water pressure and temperature profile in hydraulic durability test

5. 70 MPa スタック性能評価

5.1. 性能評価項目

70 MPa スタックにおいては、セル構造を変えたことにより電解性能に影響がないか確認する必要がある。そのため、これまでの35 MPa用スタックと高压水電解中の電解電圧の差異を比較検証した。また、既存の70 MPa水素ステーションで消費する圧縮装置電力と高压水電解で必要とする昇圧エネルギーを比較して、差圧式高压水電解の優位性を検証した。

一方で、70 MPa 高压水電解で生成した水素をFCV用水素燃料として使用するためには、SAE J2719⁽¹¹⁾やISO14687-2⁽¹²⁾で規格化されている水素品質が求められ、水分濃度を5 ppm未満にする必要がある。水電解反応ではPEM中をプロトンが移動する際に水分も一緒に随伴するため、生成した水素中には水分は必ず含まれる。この水分量を定量的に把握することによって、水素中に含まれる水分を後工程で取り除くのに必要なエネルギーを見積もることができるため、システム設計にとって重要である。したがって、作製した70 MPaスタックにおいて高压水電解で発生する水素中に含まれる水分量を測定した。

5.2. スタック性能評価方法

試験に用いたPEMの膜厚は100 μmとし、酸素極触

媒としてRu-Ir系複合酸化物触媒、水素極触媒にPtブラックを用いた。これらの触媒をPEMの両面にホットプレスをして作製しテストに用いた。Fig. 11には作製した70 MPa差圧式高压水電解スタックを性能評価する装置システムを示す。水素安全上、高压水電解中は、対極から透過する水素が酸素側に含まれるため、酸素側気液分離器のところで窒素で希釈し、十分低い水素濃度であることを水素センサで計測しながら試験した。

試験条件はスタックの常用温度である60°Cになるように、スタックを循環する水温で温度調整した。使用する水質は純水とし、電流密度を1.2 A/cm²とした。スタックの性能評価は、70 MPaまでの昇圧に必要な電解電圧を計算値と実測値で比較することで検証すると共に、各圧力で電流値を変えてI-V測定をおこない、圧力違いによるセル電圧の比較をおこなった。また、生成した水素量は、背圧弁から常圧に下げた後、湿式流量計で計測した。さらに、高压水電解中に高压水素側に透過する水分量は、水素側の気液分離器の水位上昇速度と発生する水素に含まれる飽和蒸気量を足して求めた。

5.3. スタック性能評価結果

前述した差圧保持性能、気密性能、水電解性能に関する知見を得て、70 MPa差圧式高压水電解スタックを作製した。Fig. 12にはその外観写真を示す。

Fig. 13には70 MPaまでの昇圧に必要な電解電圧をこれまでの35 MPaスタックと比較したグラフを示す。この結果で明らかなように、35 MPaまではこれまで報告してきた昇圧曲線と同様の結果であった。よって、70 MPaスタックとこれまでの35 MPaスタックでセル構造を変えたことによる水電解性能への悪影響はないことがわかった。また、式(1)にて i_r をゼロとした時に導出される高压水電解に必要な電解電圧 E_{WE} の計算値⁽¹³⁾と実測値を比較した

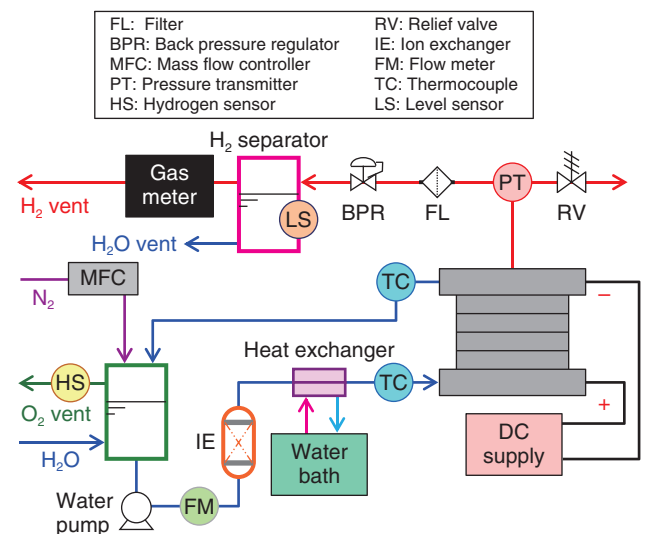


Fig. 11 Evaluation system of electrolysis stack

のが, Table 2 である. 計算値と比較して 42 mV 大きくなるのは, PEM が高圧縮されることにともなう膜抵抗の上昇に由来する直流抵抗成分の増加と推定される.

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

E_{WE} : 電解電圧実測値 [V]

E_0 : 理論電解電圧 [V]

R : 気体定数 [J/(K・mol)]

T : 絶対温度 [K]

F : ファラデー定数 [C/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]

これらの結果から, Table 3 では水素 1 kg が 70 MPa に圧縮するに要する電力量を既存の水素ステーションと比較した⁽¹⁴⁾. この結果が示すように, 差圧式高圧水電解で必要

Table 2 Electrolysis voltage for 70 MPa compression

	Electrolysis voltage for 70 MPa compression (mV)
Calculated value	78
Measured value	120

Table 3 Comparison of energy consumption for hydrogen compression

Manufacturer (Location)	Energy consumption for Hydrogen compression (kWh/kg-H ₂)
Honda 70 MPa stack	3.71
JHFC (Asahi, Yokohama)	6.44
JHFC (Daikoku, Yokohama)	4.54
JHFC (Senju, Tokyo)	4.82



Fig. 12 Photograph of 70 MPa differential-pressure water electrolysis stack

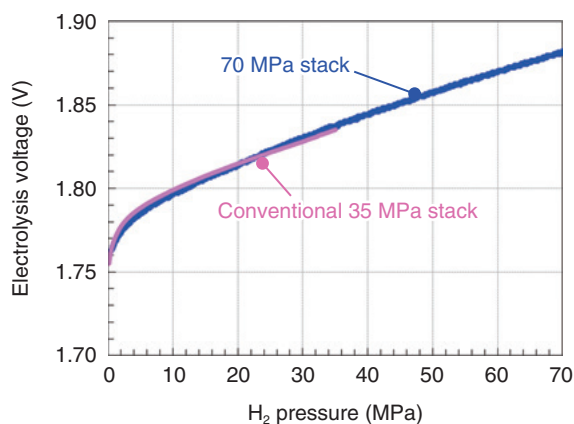


Fig. 13 Hydrogen compression curve of 70 MPa stack and conventional 35 MPa stack (60°C, 1.2 A/cm²)

とされる水素昇圧エネルギーは, 現在運用されているどの水素ステーションより少なく, 機械式コンプレッサで消費する電力量と比較して約 30% 低減できることがわかった.

Fig. 14 では各圧力で I-V 測定をおこない, 電圧効率 (HHV 換算) として以下の式 (2) で求め, グラフ内に記載した. 70 MPa では 35 MPa と比較して I-V の傾きが大きくなるが, これも膜抵抗上昇による直流抵抗成分 [式 (1) の ir 項] の増加によるものと推察される. 結果的として, 得られた電圧効率は 70 MPa, 1.2 A/cm² において 78% であることがわかった. これは, 35 MPa の電圧効率である 81% より低いものの, 当初予想していた 75% よりも高いものであり, 想定以上の効率が得られた.

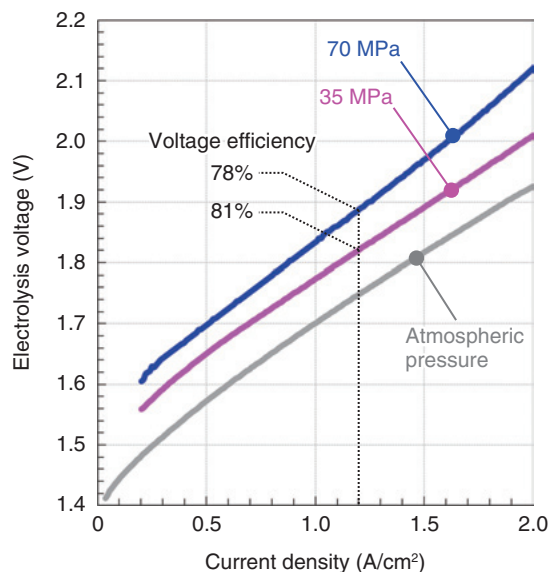


Fig. 14 Effect of H₂ pressure on I-V curve (60°C)

$$\eta_v = \frac{E_0}{E_{WE}} \times 100 \quad (2)$$

η_v : 電圧効率 [%]

Fig. 15 は圧力に伴う電流効率の推移を示す。電流効率とは、印加電流に対して生成した水素の製造割合を指し、式(3)から算出した。電流効率は圧力が増加するにしたがい低下するが、35 MPa 以上の高压では低下率が小さくなることがわかった。当初電流効率は圧力に比例して低下すると思っていたため75%と想定していたが⁽⁷⁾、結果的に70 MPa では83%の電流効率を達成することができた。

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

η_A : 電流効率 [%]

Q : 水素発生量 [mol/hr]

I_{WE} : 電解電流 [A]

Fig. 16 には、高压水素極へ透過する水分量と圧力の関係を示す。水分量は圧力が高くなるにしたがい小さくなり、70 MPa では35 MPa と比較して60%減少し、常圧と

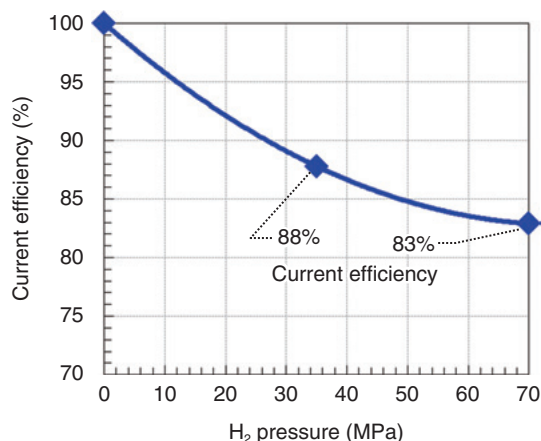


Fig. 15 Effect of H₂ pressure on current efficiency (60°C, 1.2 A/cm²)

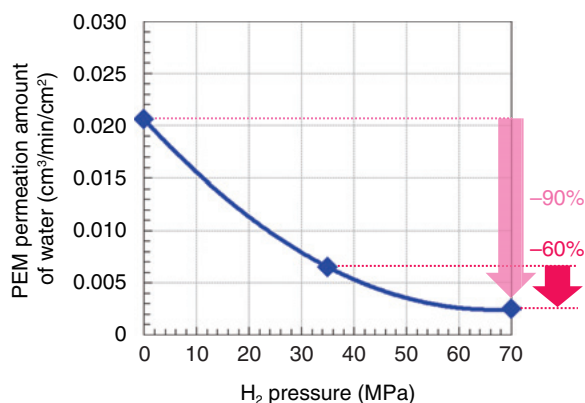


Fig. 16 Effect of H₂ pressure on PEM permeation amount of water to cathode (60°C, 1.2 A/cm²)

比較すると90%減少することがわかった。これは、発生する水素に含まれる水分が少なくなることを示し、高压気液分離器の内容積を小さくできるだけでなく、除湿に必要なエネルギーを35 MPaより小さくできることを示唆し、システムのさらなる簡素化の可能性を見出した。

6. まとめ

70 MPa 差圧式高压水電解スタックの耐圧構造検討とその耐久試験をおこない、以下の結論を得た。

- (1) 70 MPa で差圧保持できる限界膜厚を把握すると共に、PEMによって差圧保持できるメカニズムを明らかにした。
- (2) 70 MPa スタックでは高压水素流路を中央に設けた気密構造を採用し、耐久10年相当の使用に耐えうる構造を実証した。

以上の知見を元に70 MPa 差圧式高压水電解スタックを作製し、性能を検証した結果以下を得た。

- (1) 70 MPa の差圧式高压水電解にすることにより、機械式コンプレッサを用いた既存の水素ステーションと比較して、70 MPa に圧縮した水素を生成する電力を約30%低減することに成功した。
- (2) 生成された70 MPa 水素中に含まれる水分量は35 MPa と比べて60%削減し、除湿に必要なエネルギーが小さくなり、システムのさらなる簡素化の可能性を見出した。

参考文献

- (1) 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
- (2) 長岡久史, 吉田喜祐, David CUN, 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) の実証試験, Honda R&D Technical Review, Vol. 24, No. 2, p. 72-78
- (3) 武内淳, 中沢孝治, 吉田喜祐, 伊藤潤, 岡部昌規, 山下郁也: 国内仕様ソーラー水素ステーションの紹介, Honda R&D Technical Review, Vol. 25, No. 1, p. 85-90
- (4) 吉田喜祐, 三宅葵: 国内仕様ソーラー水素ステーションの実証試験結果, Honda R&D Technical Review, Vol. 26, No. 2, p. 190-195
- (5) <http://www.honda.co.jp/news/2014/4140918.html>
- (6) <http://www.honda.co.jp/news/2014/4141215.html>
- (7) 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
- (8) 川崎暢之, 針生栄次, 石川博之, 中沢孝治, 岡部昌規: 差圧式高圧水電解セルの気密構造に関する研究, Honda R&D Technical Review, Vol. 25, No. 2, p. 131-137
- (9) Grigoriev, S. A., Porembskiy, V. I., Korobtsev, S. V., Fateev, V. N., Auprêtre, F., Millet, P.: High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 3, p. 2721-2728, (2011)
- (10) JIS B2401-2:2012, O リングー第2部:ハウジングの形状・寸法
- (11) SAE J2719: 2011, Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles
- (12) ISO/TS 14687-2: 2008, Hydrogen fuel - Product Specification - Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles
- (13) 電気化学会編: 電気化学便覧, 第5版, p. 155, (2000)
- (14) 一般財団法人日本自動車研究所: 総合効率と GHG 排出の分析, p. 58, (2011)

■ 著 者 ■



石川 博之



針生 栄次



川崎 暢之



大門 鋭刀