

新型水素酸素発生装置 「高圧水素サーバ」

A New Model of High-purity Hydrogen and Oxygen Generator "High Pressure Hydrogen Server"



技術開発本部
プロセス技術開発部新規プロセス室
三宅 明子
Akiko Miyake
(学術博士)
プロセス機器事業部 UC事業室
平井 清司
Kiyoshi Hirai

高圧型 HHOG (High-purity Hydrogen and Oxygen Generator) をコンパクト化した「高圧水素サーバ」を開発した。従来の高圧型 HHOG は、電解モジュールを電解タンク内に設置し酸素側と水素側の差圧を制御することにより高圧水素を発生させていた。耐圧性および耐差圧性の高い新型電解モジュールを搭載し、酸素側を大気圧にし水素側を加圧する方式により大幅にシステムを簡素化した。また、電極膜接合体の改良により、高圧水素サーバは実運転条件で消費電力量 $5.5 \text{ kWh/m}^3_{\text{N}}$ 以下 (エネルギー効率64 %以上) を達成した。

By improving the current high pressure type of HHOG (High-purity Hydrogen and Oxygen Generator), a more compact High Pressure Hydrogen Server has been developed. In the current HHOG, high pressure H_2 was generated with controlling the pressure difference between O_2 side and H_2 side. The electrolysis module should be located in the high pressure electrolysis tank. In the newly developed High Pressure Hydrogen Server, the electrolysis module was redesigned and had high resistance against the high pressure and pressure difference. It can be operated under atmospheric pressure at O_2 side without any pressure control, maintaining high pressure at H_2 side. Therefore, the total system can be simplified and becomes more compact. The improvement of the Membrane electrode assembly also brings about reduction of power consumption. Less than $5.5 \text{ kWh/m}^3_{\text{N}}$ was established under the practical condition ($>64 \%$ of energy efficiency).

Key Words :

水 素 発 生 装 置

水 電 解

固体高分子電解質膜

電 極 膜 接 合 体

Hydrogen generator

Water electrolysis

Polymer electrolyte membrane

Membrane electrode assembly

ま え が き

近年の中国を中心とした途上国の経済発展は目ざましく、それにともなうエネルギー需要の拡大は化石燃料資源の枯渇問題を一層深刻化させている。加えて、地球温暖化問題の原因とされる温室効果ガスの二酸化炭素の排出削減に関し、日本は1990年を排出量の基準年として6 %の削減目標がCOP3において設定された。このような状況で、化石資源の有効利用と地球環境保全の観点から、人類社会の持続的発

展を可能とするエネルギーシステムの開発が重要なテーマとなっている。そして、環境負荷の低いエネルギーシステムへの転換の最終形として、「水素」がクリーンなエネルギー媒体として期待される。

水素は炭化水素系ガスの改質からも製造されるが、水の電気分解はクリーンな水素の製造方法として注目される。とくに、固体高分子電解質膜をもちいた水電解はメンテナンスが容易であり、精製装置なしで高純度の水素がえられるなど実用面でも優れた特

長をもつ。当社では、この固体高分子型水電解による水素発生装置 HHOG (High-purity Hydrogen and Oxygen Generator) を商用化し、工業ガス用途向けにオンサイト水素発生装置を提供してきた。これまでに海外を含め80基以上の納入実績がある。

当社は、固体高分子型水電解方式のオンサイト水素発生装置の普及に向けて、高効率化、高性能化、コスト削減の開発を進めており、既報において4 kWh/m³_N 高効率水電解システムの開発について報告した。¹⁾ 本報では、このシステムを基に開発した新型水素酸素発生装置「高圧水素サーバ」について報告する。

1. HHOG とは

1.1 水素発生原理

水素と酸素は水の電気分解により発生させるが、電解質溶液の代わりに固体高分子電解質膜 (PEM=Polymer Electrolyte Membrane) をもちいることにより純水を電気分解する。固体高分子電解質

膜は、厚さ20～200 μm のパーフルオロカーボンスルホン酸膜であり、プロトン伝導性高分子膜である。この固体高分子電解質膜の両面に白金族金属の電極触媒を接合したものを電極膜接合体 (MEA=Membrane and Electrode Assembly) と呼ぶ。

MEA の陽極に純水を供給し直流電圧を印可すると、陽極の電極触媒作用により水が分解し酸素とプロトン (H⁺) が生成する。プロトンは、電解質溶液中で電解質イオンが対極へ向かって移動するように、固体高分子電解質膜中のスルホン酸基 (-SO₃H) を介して水和イオン (H⁺(H₂O)_n) の形で陽極から陰極へ移動する。陰極の電極触媒作用によりプロトンが結合し水素を発生する (図1)。このようなしくみにより、純水を電気分解することができ、その結果として高純度の水素と酸素を生成し、また、濃厚アルカリ溶液等の電解質を使用する電気分解にくらべクリーンで扱いが容易であるという特長がある。

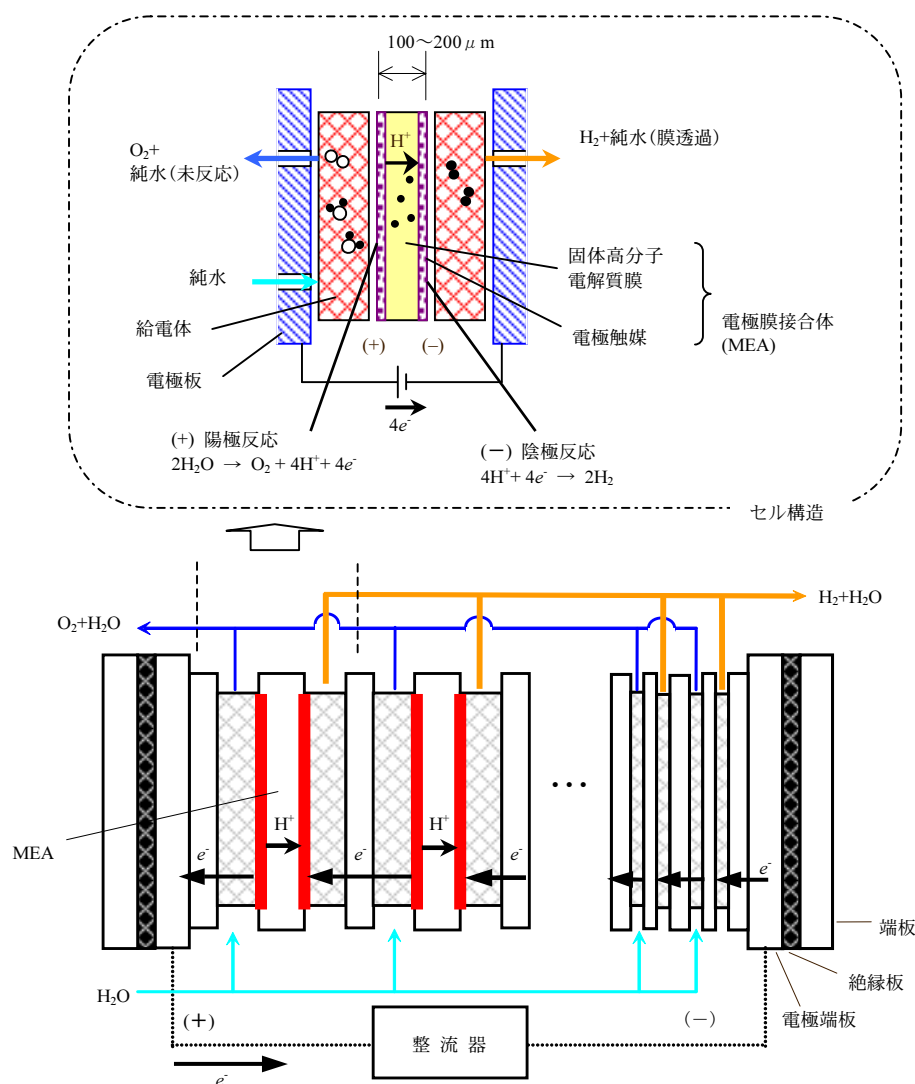


図1 固体高分子型水電解の原理



写真1 低圧型 HHOG スキッドマウントタイプ納入装置 SL-50
(50 m³_N/h, 0.37 MPa)

実際の装置では、図1に示すように電極板／給電体／MEA／給電体／電極板から成る単位ユニット（セル）を直列に積層し、複極式電解モジュールを組む。電解モジュールは、主に電極板、給電体、MEA、ガスケットから成り、MEAと電極板で仕切られた陽極室と陰極室が交互に並ぶ。陽極室には純水を供給する経路および酸素と未反応の純水を取り出す経路を設け、陰極室には水素と透過純水を取り出す経路を設ける。

固体高分子電解質膜は絶縁体であり、MEAの陽極面で発生する電子は給電体を通して隣のセルのMEAの陰極まで移動し、プロトンはMEA内を陰極へと移動する。したがって、電解モジュール全体の電気の流れは、MEA内のプロトンの移動とそれ以外の導電体部での電子の移動から成り、陽極電極触媒層でプロトンと電子の分離、陰極電極触媒層でこれらの再結合が起こる。導電体部の電子の移動にくらべ、MEA内のプロトンの移動が電解モジュール全体の律速段階となる。

固体高分子型水電解では、溶液抵抗や電極間のガス抵抗はないが、電極板—給電体—MEA間の固体同士の接触抵抗があり、これを最小にする電解モジュールの設計が重要である。

1.2 経緯

1993年にMEA製造技術を導入し、10 m³_N/h規模の装置化開発をおこなった。その一方で、高圧型装置を開発し、水素の最高使用圧力によって0.4 MPaまでの低圧型と0.9 MPa未満の高圧型の2機種の販売を1996年から開始した。水素発生量によって低圧型と高圧型それぞれについて、10～80 m³_N/h（スキッドマウント、写真1）と10 m³_N/h以下（パッケージ）がある。前者は、工場のマルチユース向け水素ガス



写真2 水素サーバ CL-5
(5 m³_N/h, 0.4 MPa)

供給設備として、後者は各ユースポイントで単体機器と組合せた水素供給設備としている。

2003年には、10 m³_N/h以下の低圧型装置に動的分離機構による気液分離器を採用することにより装置のコンパクト化を図った。これにより、機器類をひとつの筐体に収容した新シリーズパッケージ型「水素サーバ」を発売した（写真2）。²⁾

1.3 特長

(1) 水素ガス純度

純水を電気分解するため、炭化水素系の不純物や薬品ミストの混入が少ない。また、固体高分子電解質膜は非多孔質膜であり発生する水素と酸素のセパレータとなる。極少量の水素と酸素が膜を透過するが、膜両面に接合した白金族金属触媒の作用により、電気化学的あるいは化学的に水に戻すことができる。このため、精製装置なしで99.999%以上の高純度水素ガスがえられる。酸素ガス純度は水素透過量が若干多いため99.9%である。超高純度の水素が必要な場合は、精製装置との組合せで99.9999%以上を達成できる。

(2) 操作性

必要時に電源スイッチのONにより瞬時に水素を発生させることができる。水素発生量はファラデー則に基づき電流値に比例するため、水素の必要量に応じて0～100%の範囲で調節することができる。急激な負荷変動に対しても対応可能である。

(3) メンテナンス性

純水水質を維持するためイオン交換樹脂（非再生ポリシャ）を1回／年程度で交換するほかは特別なメンテナンスを要しない。廃液処理も不要である。

(4) 安全性

電源を遮断することによりガス発生を止めることができ、各種インターロックを装備し異常発生時に安全に装置を自動停止させることができる。とくに酸素中の水素濃度は常時監視し、停止の際に自動で窒素ガスパージをおこなう。

1.4 適用分野

工業用水素ボンベ供給の代替として、半導体製造やセラミックコンデンサ等の電子部品製造、金属熱処理、アルゴンガス精製、発電機冷却用など様々な分野で使用されている。また、中東、中国、東南アジアなど水素供給体制が整備されていない地域ではオンサイト装置のニーズが高い。従来は水電解法の中でもアルカリ水電解装置が多かったが、固体高分子型水電解装置が薬品を使用せずトラブルが少ないため採用されつつある。

最近では、国立大学・国立研究機関の独立法人化

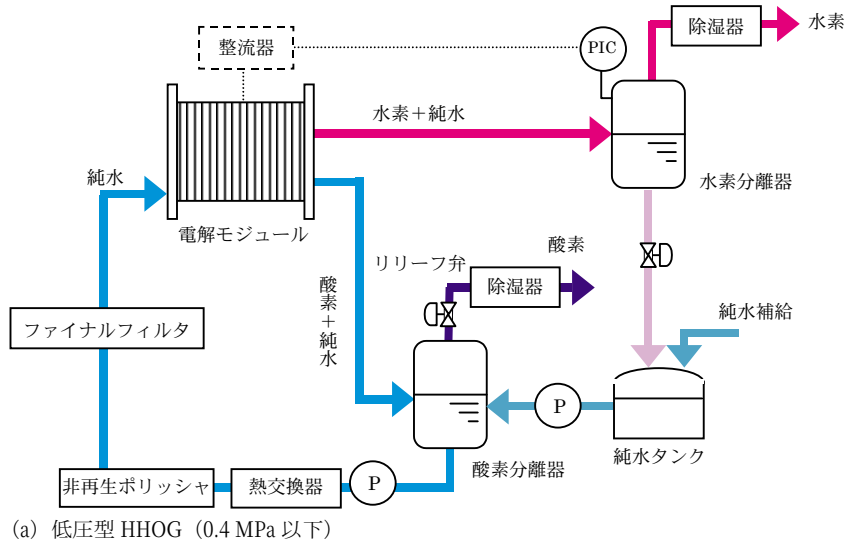
により法令遵守が強く求められるようになり、高压ガス容器の保有量を減らすためオンサイト装置へのニーズが高まっている。また、燃料電池試験用など研究開発用の需要も増えている。

2. 高压水素サーバの概要

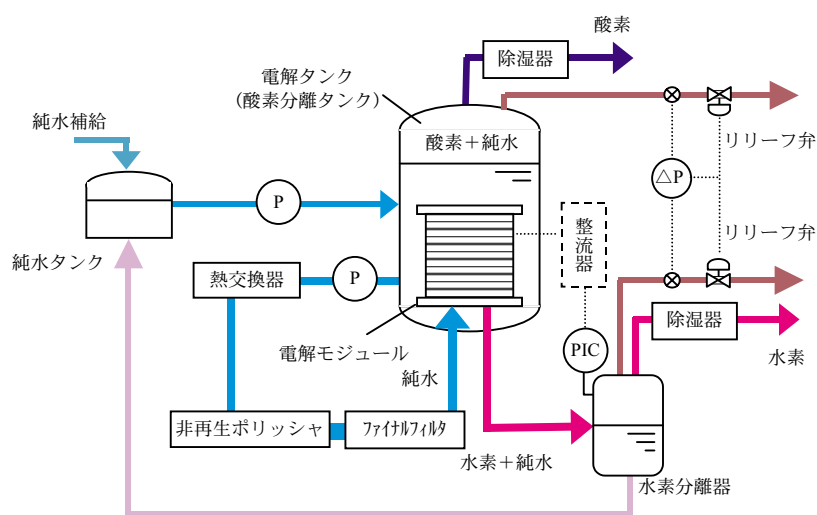
2.1 低压型 HHOG と高压型 HHOG

現状の HHOG 装置で使用している電解モジュールは、耐圧0.4 MPa、水素と酸素の耐差圧0.1 MPaである。耐差圧を超える圧力差が MEA の両側にかかる場合 MEA が破損する危険性があるため、0.1 MPa 以内の差圧制御が必要である。このため、低压型 HHOG では水素および酸素の気液分離器の圧力をそれぞれ制御し差圧を保つ。高压型 HHOG では酸素気液分離タンク（電解タンク）の中に電解モジュールを入れ、水素気液分離器と電解タンクの差圧を制御する。

図2をもちいて、装置フローを少し詳しく説明す



(a) 低压型 HHOG (0.4 MPa 以下)



(b) 高压型 HHOG (0.4-0.9 MPa)

図2 現状の装置フロー

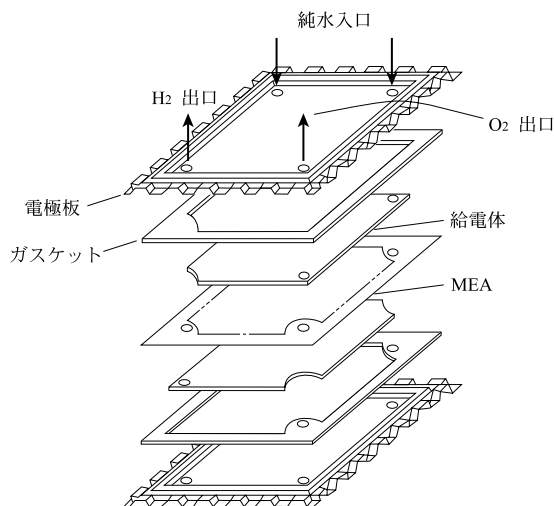


図3 新型電解モジュールの単位セルの構成

る。装置の基本的な構成は低圧型も高圧型も同じであり、純水製造ユニット、電解モジュール、気液分離器および除湿器から成る。発生した酸素ガスと水素ガスは、それぞれ酸素側気液分離器と水素側気液分離器で純水と分離し、水素は除湿器を通してユースポイントへ供給する。気液分離された純水は、循環ラインに戻し、熱交換器、非再生型ポリリッシャーおよびファイナルフィルタを通して水質を維持し循環使用される。

高圧型 HHOG は、電解モジュールを電解タンク内に配置しているため、水素気液分離器と電解タンクの差圧制御により MEA の両側の圧力差をなくすだけでなく、電解モジュールの内部と外部をほぼ同圧に保つ。このため、低圧型 HHOG と同じ電解モジュールを使用して高圧水素を発生させることができる。高圧ガス保安法の規制を考慮しなければ、この方式で 1 MPa 以上の水素を製造できる。

しかし、いっぽうで高圧型 HHOG は電解タンクが大きいためコンパクト化が難しく、低圧型 HHOG より高コストであった。

2.2 新型電解モジュール

新型電解モジュールは、高圧型 HHOG に必要な耐圧 1.5 MPa、耐差圧 0.9 MPa を保つことができる。

このため、酸素側は大気圧とし水素側のみを加圧して 0.9 MPa の水素を発生させることが可能になった。図 3 に、新型電解モジュールの構造図を示す。耐差圧を可能にしたポイントは、給電体を従来のエキスパンドメタルから焼結体に変え MEA の支持を強固にしたこと、水素と酸素が混合しないようガスケットのシール構造を強化したことなどによる。

新型電解モジュールの耐差圧性に関する実験結果

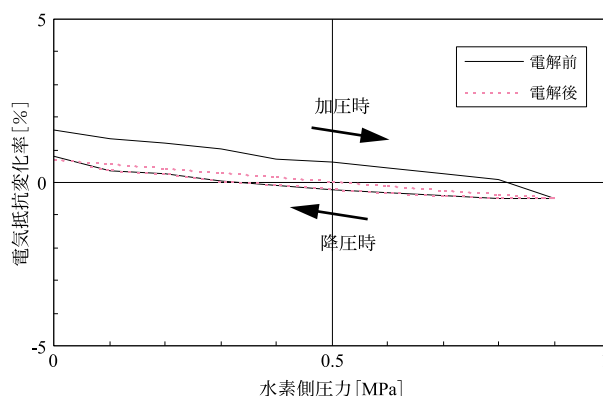


図4 差圧時の電解モジュールの電気抵抗変化

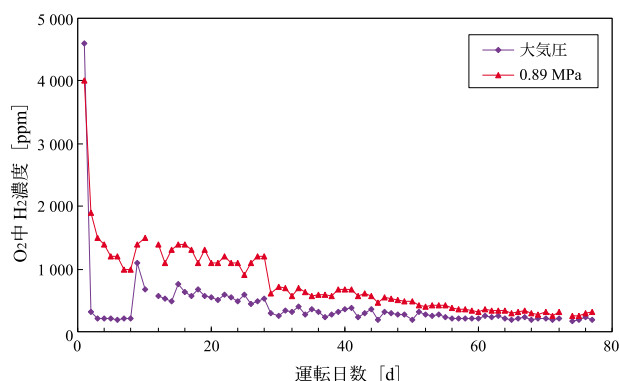


図5 差圧運転時の酸素中水素濃度変化 (DSS 運転)

を示す。

(1) 接触抵抗

運転時の差圧を模擬して、水素側を窒素で加圧し差圧をかけたときの電解モジュールの電気抵抗変化を示す。電気抵抗は電解モジュールの電極端板間で測定した。図 4 に実験結果を示す。大気圧と 0.9 MPa の昇圧、降圧を繰り返しても電気抵抗変化率は ±2 % 以内と小さく、モジュール部材の接触抵抗が良好であることを確認した。

(2) 差圧運転時の酸素中水素濃度

酸素側を大気圧にして運転するため、MEA の破損あるいはガスケットのシール漏れがあると高圧水素が酸素側に漏れ込み、酸素中水素濃度が上昇する。大気圧と 0.9 MPa の差圧繰り返しテストを DSS (Daily Start and Shutdown) 運転により約 80 日間おこなった。図 5 に実験結果を示す。酸素中水素濃度は安定しており、電解モジュールの耐差圧性は良好であることがわかった。

2.3 高圧水素サーバ

図 6 に、高圧水素サーバの装置フローを示した。新型電解モジュールを搭載することにより、従来の高圧型 HHOG の電解タンクをなくすことができる。

また、酸素側ラインが大気圧になるため、酸素分離器を純水タンクと兼用にし純水補給ポンプをなくすることができる。さらに、配管・バルブ・継手類を大気圧仕様にすることができ、低圧型 HHOG と比較しても大幅にシステムを簡素化し、機器類や電気計装品の点数削減が可能になった。その結果、これまで低圧型 HHOG しかパッケージ型「水素サーバ」にできなかったが、高圧型 HHOG も同様に装置をコンパクト化し、「高圧水素サーバ」を実現した。

3. 消費電力量の低減

水電解では電力費が運転コストのほとんどを占める。これまでに、電流密度 1 A/cm²、電解温度 353 K の標準的条件において 1 m³_N の水素を発生するのに必要な消費電力量が 4 kWh/m³_N 以下（エネルギー効率 90 %）の高効率装置を開発してきている。

ここで、消費電力量とエネルギー効率は表 1 のように定義する。

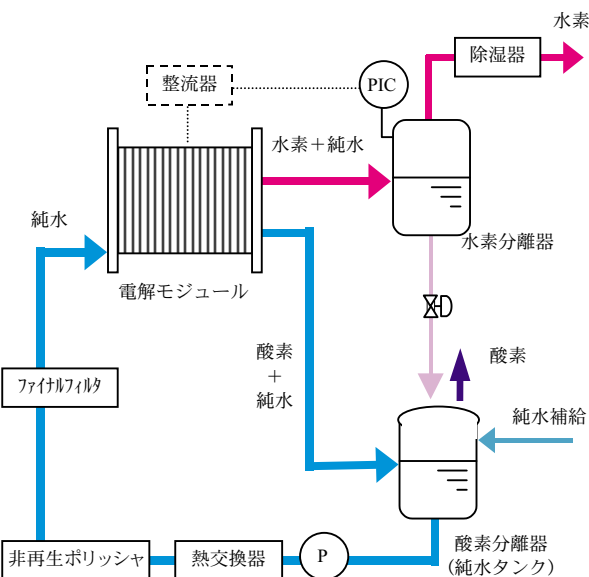


図 6 高圧水素サーバの装置フロー

商用機では、設備コストを低減するため比較的高い電流密度で、加熱器を使用せず 323 K 以下で運転する。この実運転条件での商用機の補機を含めた消費電力量は 6.5 kWh/m³_N（エネルギー効率 55 %）であり、消費電力量の低減が求められていた。

3. 1 電極膜接合体 MEA-Ver. 5

固体高分子型水電解では電流効率はほぼ 100 % に近いので、電解電圧を下げて電圧効率を向上させることが重要である。電解電圧を低減するには、①陽極電極触媒の高活性化（活性化過電圧の低減）、② PEM の薄膜化（電気抵抗の低減）が必要である。

4 kWh/m³_N 以下の高効率は①と②により達成しているが、薄膜 MEA の長期耐久性が課題として残されており、商用機向けには①のみをおこなって消費電力量の低減を図った。

陽極電極触媒として、従来の Pt 系触媒より高活性な Ir 系触媒を使用した MEA 製造方法（MEA-Ver.5）を開発し、その量産技術を確認した。

3. 2 性能および耐久性

図 7 に MEA-Ver.5 の電流－電圧特性を従来 MEA と比較して示した。MEA-Ver.5 は従来 MEA より電

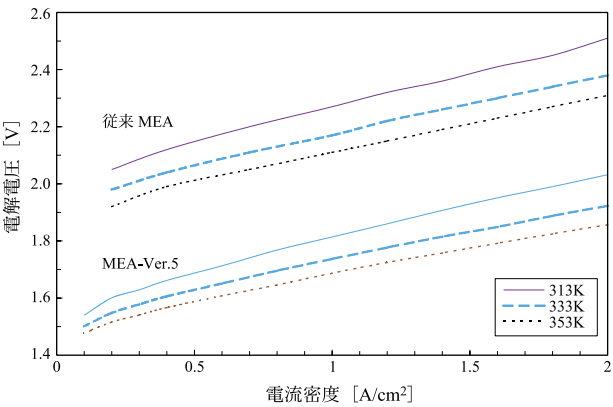


図 7 高効率電極膜接合体 MEA-Ver.5 の電流－電圧特性

表 1 水素製造に関する定義式

	定 義 式
電 流 効 率 [%]	水素発生量 [m ³ _N] ÷ 理論水素発生量 [m ³ _N] × 100
電 圧 効 率 [%]	理論稼働電圧 [V] ÷ 電解電圧 [V] × 100 * 理論稼働電圧 : 1.48 [V]
電 解 効 率 [%]	電流効率 [%] × 電圧効率 [%] ÷ 100
電 解 電 力 量 [kWh/m ³ _N]	電解電圧 [V] × 理論電気量 [kAh/m ³ _N] ÷ 電流効率 [%] ÷ 100 * 理論電気量 : 2.393 [kAh/m ³ _N]
消 費 電 力 量 [kWh/m ³ _N]	電解電力量 [kWh/m ³ _N] (+ 補機電力量 [kWh/m ³ _N])
エ ネ ル ギ 効 率 [%]	理論電解電力量 [kWh/m ³ _N] ÷ 消費電力量 [kWh/m ³ _N] * 理論電解電力量 : 3.54 [kWh/m ³ _N]

表 2 MEA-Ver.5の水素ガス純度

	不純物ガス濃度 ¹⁾ [ppm]						純度 [Vol%]
	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CnHm	Ar	
MEA-Ver.5	0.44	1.21	<0.01	0.32	<0.01	0.02	99.9998
従来 MEA	0.93	0.17	<0.1	<0.01	<0.01	0.01	99.9999

1) 不純物ガス濃度は水分を除去して測定した

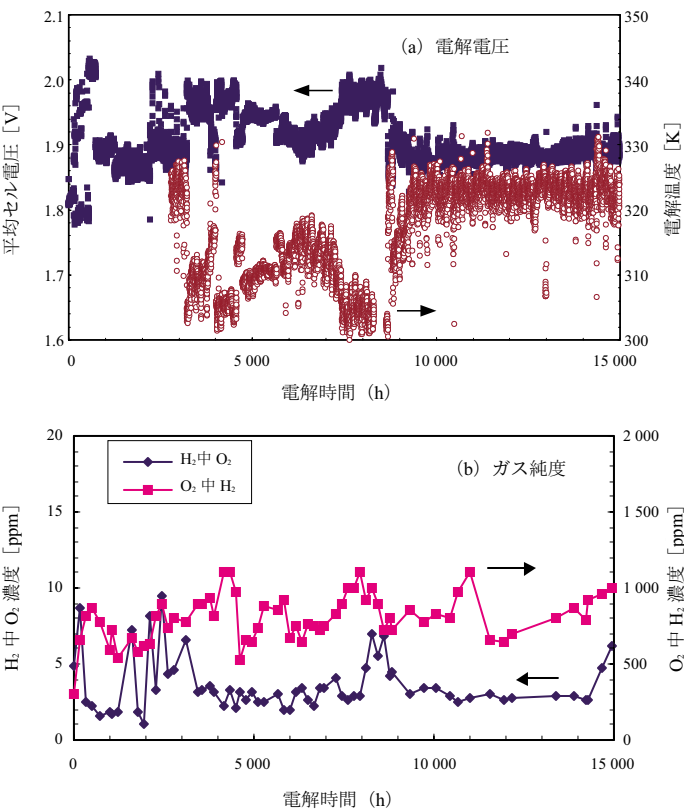


図 8 MEA-Ver.5の耐久性テスト結果

解電圧が大幅に低減した。また、水素ガス純度は表 2 に示すとおり従来 MEA と同等であった。

MEA-Ver.5の耐久性を、実運転条件での長期連続運転テストで調べた結果を図 8 に示した。電解温度の変動により電解電圧の変動があるものの、15 000 時間以上経過し電解電圧はほぼ一定で、消費電力量は 4.7 kWh/m³_N (エネルギー効率 75 %) に相当した。また、ガス純度の目安として水素中の酸素濃度と酸素中の水素濃度を測定した結果、前者は 10 ppm 以下、後者は 1 000 ppm 以下を示しており、ガス純度も良好であった。

MEA-Ver.5により、補機を含めた消費電力量を 5.5 kWh/m³_N 以下 (エネルギー効率 64 % 以上) に低減した。

4. 高圧水素サーバの仕様

高効率 MEA-Ver.5を採用した高圧水素サーバの



写真3-1 高圧型 HHOG スキッドマウントタイプ 納入装置 SH-30D (除湿器付帯) (30 m³_N/h, 0.82 MPa, 5 700 W×2 000 L×2 500 H)



写真3-2 高圧水素サーバ CH-5D (除湿器付帯) (5 m³_N/h, 0.82 MPa, 900 W×1 700 L×2 000 H)

仕様をまとめた。また、写真 3 に装置の外観を高圧型 HHOG と比較して示した。

- 水素発生量：5 m³_N/h
- 水 素 圧 力：0.82 MPa
- 水 素 純 度：99.999 % 以上
- 消費電力量：5.5 kWh/m³_N 以下 (補機類を含む)
- 装 置 寸 法：900 mmW×1 700 mmL×2 000 mmH

5. 家庭用コジェネシステムへの適用例

2003～2004年度に中国電力(株)と、固体高分子型水電解と燃料電池を組合せた家庭用コジェネレーションシステムの共同研究を実施した。このとき、高圧水素サーバのコンセプトに基づく水電解装置を試作し、燃料電池と組合せてパッケージ型1kW級コジェネレーション装置を開発した。装置の主な仕様は表3にまとめた。写真4に、装置本体と水素貯蔵タンクおよび貯湯槽の全景を示す。

本コジェネシステムを一般家庭向けに実用化するには水素貯蔵タンクが大きく設備全体のコンパクト化が課題であるが、高圧水素サーバの適用例として今後期待される。

共同研究の概略を紹介する。

5. 1 コジェネシステムの概要

本コジェネシステムは、安価な夜間電力を利用して水を電気分解して水素を製造・貯蔵し、昼間の電力ピーク時に系統電源に加えて燃料電池で発電した電力を供給すると同時に、333 Kの温水として熱回収し給湯・暖房器具に利用するものである。図9にイメージ図を示す。

5. 2 実証試験

中国電力(株)のグループ会社であるエネルギー・

ソリューション・アンド・サービス (ESS) のエネルギー利用技術開発センター（島根県松江市ソフトビジネスパーク内）において実証試験を実施した。

総合効率などの性能評価をおこなった結果、季節変動の影響を考慮した年間を通しての水素製造・貯蔵効率は、整流器の効率を入れて約63 %であった。また、燃料電池発電と温水回収については、気温が



写真4 1 kW級固体高分子型水電解/燃料電池コジェネ装置（島根県松江市ソフトビジネスパーク内、ESS技術開発センター設置）

表3 コジェネレーション装置の仕様

水電解部	方式	固体高分子型
	水素発生量	1 [m ³ /h]
	水素供給圧力	0.85 [MPaG]
	水素純度	99.99 [%]
燃料電池部	方式	固体高分子型（水冷式）
	発電量	1 [kW]
	排熱回収温度	333 [K]
水素貯蔵タンク	容量	0.6 [m ³]
貯湯槽	容量	200 [L]

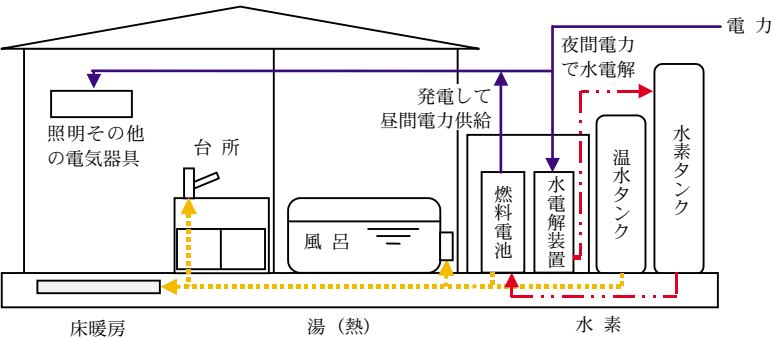


図9 家庭用コジェネレーションシステムのイメージ図

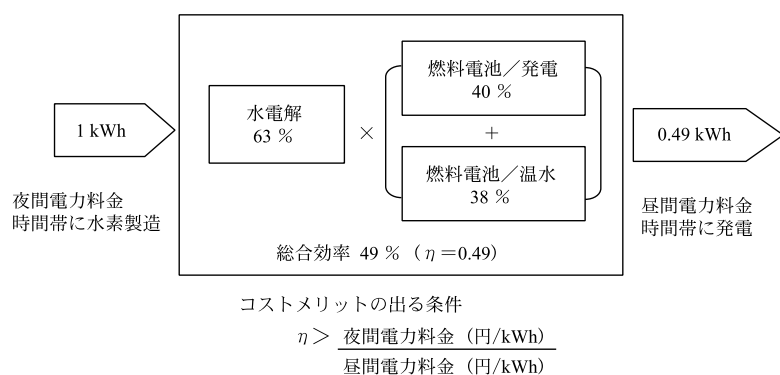


図10 水素製造／燃料電池コジェネシステムの効率とコストメリット

低い冬季に温水回収効率が低下する傾向が見られたが、平均して発電効率40 %、温水回収効率38 %であり、熱電併給の効率は約78 %であった。水素製造からの総合エネルギー効率は約49 %となった。

夜間電力で製造した水素を使用して燃料電池発電と温水製造をする場合、図10に示すように、昼間ピーク電力で同量の電気を消費し、電気温水器で温水製造する場合との差額がランニングコストメリットとなる。実証試験でえられた49 %の総合エネルギー効率は夜間電力料金と昼間ピーク電力料金の比率以上であり、コストメリットが出ることがわかった。

む す び

電極膜接合体にはもっと差圧をかけられるはずという1997年当時の想いから「高圧水素サーバ」を開発した。現状の高圧型 HHOG 方式はさらなる高圧

化に際してその真価を発揮するはずであり、たかだか1 MPa 程度の水素圧力に対しては手軽な「高圧水素サーバ」で対応できる。今後、「高圧水素サーバ」を商品化し、量産化を進めていく予定である。

なお、固体高分子型水電解と燃料電池の組合せによる家庭用コジェネレーションシステムの共同研究においてご指導を賜りました、中国電力（株）火力事業企画担当 小林克嘉氏に謝意を表します。

【参考文献】

- 1) 三宅明子，泰永順久：4 kWh/m³ 高効率水電解システム，神鋼パンテック技報，Vol.47，No.1（2003）pp.14-19
- 2) 上村全弘，平井清司，安井信一：新シリーズパッケージ型 HHOG 「水素サーバー」，Vol.46，No.2（2003）pp.61-63