

# 高純度水素酸素発生装置のコストダウン

Cost reduction of HHOG



(技)研究開発部  
平井 清 司  
Kiyoshi Hirai  
三宅 明 子  
Akiko Miyake  
UC事業室  
森岡 輝 行  
Teruyuki Morioka

固体高分子電解質膜を使った水電解装置は種々の特長を有したオンサイト型水素発生装置である。当社ではこの固体高分子電解質膜を使った水電解による高純度水素酸素発生装置 HHOG (High-purity Hydrogen Oxygen Generator) を開発し、商品化してきた。今回、HHOG の構成機器の機能の見直し、コンパクト化等により設備費を従来の HHOG に比較して 50 %削減した。また電解触媒に Ir の採用、および高温電解により電力費を従来の HHOG に比較して、20 %削減した。

Water electrolyzer, HHOG (High-purity Hydrogen Oxygen Generator) using proton exchange membrane is an on-site hydrogen generation system having many merits. The cost of HHOG has been reduced to 50 % in comparison with conventional HHOG by reviewing components. The cost of electricity for water electrolysis has been reduced to 80 % by applying Iridium to electrocatalyst and high electrolysis temperature.

## Key Words :

水 素	Hydrogen
固体高分子電解質膜	Proton exchange membrane
水 電 解	Water electrolysis
水 素 発 生 装 置	Hydrogen generator
オ ン サ イ ト	On-site
コ ス ト 削 減	Cost reduction

## まえがき

水素は半導体工業、化学工業のプロセスガスとして使用されている。また発電機の冷却用ガス、原子力発電プラントの応力腐食割れ対策用ガスとしても使用されている。一般的にこれらの水素は高压容器に充填されてユーザサイトに運搬される。このためあるまとまった量の水素が貯蔵される場合には爆発の危険性があり、安全対策に万全を期さなくてはならない。このような背景から第1表に示すようなオンサイ

ト型水素発生装置が使用されている。固体高分子電解質膜を使った水電解装置 (PEM Electrolyzer) 以外の水素発生装置にはガス純度、エネルギー効率、操作性、メンテナンス性等に問題がある。

固体高分子電解質膜を使った水電解装置は1970年代に宇宙船等の生命維持装置として開発されたのが最初である。<sup>(1)</sup> 一般的には水電解により製造した水素は高価であり、経済的に成り立たないと考えられていた。しかし固体高分子電解質膜を使った水電解

第 1 表 オンサイト型水素発生装置の比較  
Table 1 Comparison of on-site hydrogen generators

	PEM Electrolyzer	Alkaline electrolyzer	Methanol reformer	Natural gas reformer	Ammonia disassociator
Feed stock	Deionized water	Deionized water & alkaline	Methanol & deionized water	Natural gas & Steam	Ammonia
Waste Material	No waste	Alkaline water	CO & CO <sub>2</sub>	CO, CO <sub>2</sub> & Hydrocarbon	N <sub>2</sub>
Purity	99.999 %	99.9 %	99.99 %	99.99 %	99.99 %
Impurity	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , Alkaline mist	CO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	CO, CO <sub>2</sub> , Hydrocarbon	N <sub>2</sub>
Start up	Prompt	30 min required	30 min required	2 ~ 3 hours required	30 min required
Operation range	0 ~ 100 %	20 ~ 100 %	—	—	—
Maintenance	Deionizer	Deionizer Errosion & corrosion	Deionizer & catalyst	Catalyst	Catalyst

装置には次のような特長がある。

- ・運転操作が容易である。
- ・発生ガスが高純度である。
- ・装置がコンパクトである。
- ・メンテナンスが少ない。

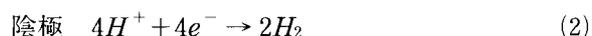
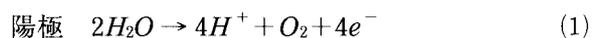
当社ではこの優れた点に着目し、固体高分子電解質膜を使った水電解による高純度水素酸素発生装置 (HHOG, High-purity Hydrogen Oxygen Generator) を開発、商品化してきた。そして半導体製造プロセスガス、化学プロセスガス、発電機冷却用ガス等のオンサイト型水素発生装置として納入実績を有している。<sup>(2)</sup>

近年地球温暖化問題の点から石油、石炭等にかわる燃料として、燃焼時に二酸化炭素の排出がない水素への期待が高くなっている。「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術」(WE-NET) 計画では、この水素を世界各地に未利用の形で存在する水力、太陽光、風力などの自然エネルギーと固体高分子電解質膜を使った水電解装置を組み合わせ発生する技術の開発がなされている。<sup>(3)</sup>

このような背景の中で HHOG のはたすべき役割は今後、ますます大きくなるものと考えられる。特に燃料としての水素には安価であることが要求される。このためには HHOG の設備費の削減、エネルギー効率の向上が必要である。今回、水素発生単価を安価にするために HHOG の設備費、電力費の削減を行った。その結果について報告する。

## 1. ガス発生 の原理

HHOG におけるガス発生 の原理を第 1 図に示す。固体高分子電解質膜は第 2 図に示す構造のスルホン酸基を持ち、プロトン伝導性のあるフッ素系カチオン交換膜である。電解電圧を下げるために白金族金属の電解触媒が固体高分子電解質膜の両面に接合されている。純水を固体高分子電解質膜の陽極側に供給し、固体高分子電解質膜の両極に直流電流を通電する。純水は次式に従って、電気分解される。



酸素が陽極側に発生する。陽極側に発生したプロトンが固体高分子電解質膜中を移動して、陰極側で電子と結合し水素になる。結果として次の式に従って、水は水素と酸素に電気分解される。



水を電気分解する電解セルは第 3 図に示すように電極板、白金族金属を両面に接合した固体高分子電解質膜、給電体、ガスカートから構成されている。陽極側の電極板には純水を供給するポートと酸素と純水を放出するポートが設けられている。また陰極側の電極板には水素と純水ミストを放出するポート

が設けられている。水素発生量にあわせて必要な固体高分子電解質膜の表面積が決まる。その結果、第3図に示した構造の電解セルの必要数が決まり、これらの部品が積層されて、電解モジュールが構成される。

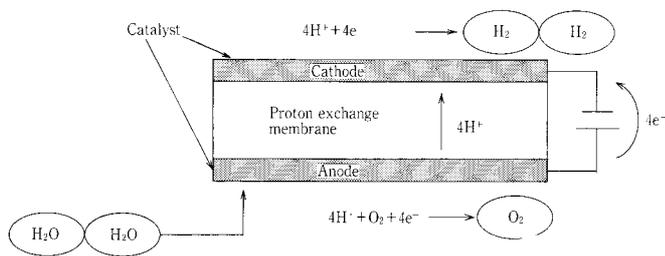
## 2. 水素発生単価

水電解における水素発生単価  $C$  (¥/Nm<sup>3</sup>) は次式により計算される。

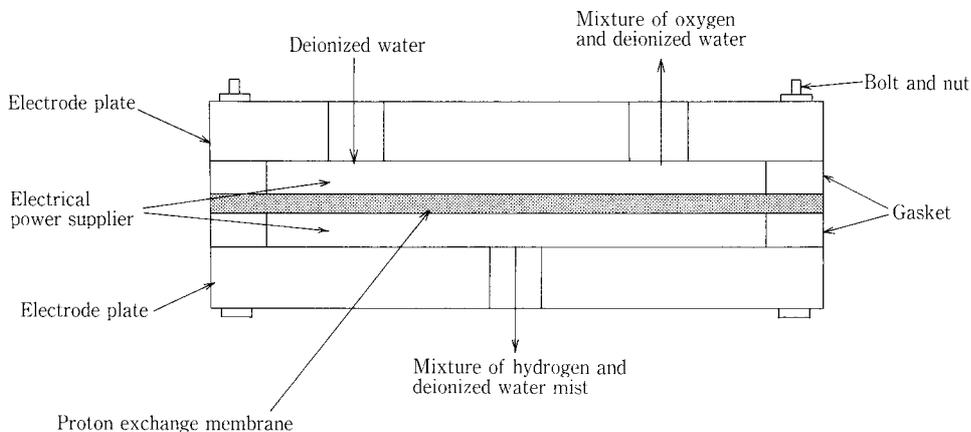
$$C = \text{電力単価 (¥/kWh)} \times \text{電力原単位 (kWh/Nm}^3\text{)} + \text{設備費 (¥)} \times \text{年償却率 (\%)} / \text{年間水素発生量 (Nm}^3\text{)} \quad (4)$$

$$\text{電力原単位 (kWh/Nm}^3\text{)} = \text{電解電流 (kA)} \times \text{電解モジュールの電圧 (V)} / \text{水素発生能力 (Nm}^3\text{/h)} \quad (5)$$

$$\text{年間水素発生量 (Nm}^3\text{)} = \text{年間稼働時間 (h)} \times \text{水素発生能力 (Nm}^3\text{/h)} \quad (6)$$



第1図 ガス発生の原理  
Fig. 1 Principle of gas generation



第3図 電解セルの構造  
Fig. 3 Structure of electrochemical cell

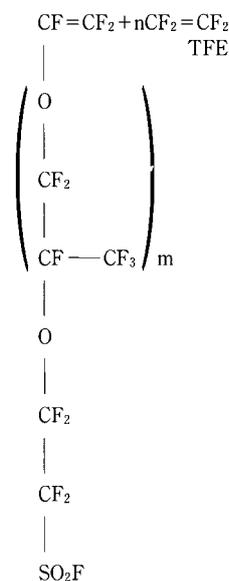
水素発生単価は HHOG の水電解に消費される電力費と設備費の合計になる。すなわち水素発生単価を下げるためには HHOG の電力原単位と設備費の両方を削減する必要がある。

## 3. 電力原単位の低減方法

電解電流と水素発生量  $Q$  (Nm<sup>3</sup>/h) の関係を次式に示す。

$$Q = \text{電解電流 (kA)} \times (22.4/2) \times (1/96\,485) \times 3\,600 \times \eta_F \quad (7)$$

$\eta_F$ : 電流効率



第2図 固体高分子電解質膜（フッ素系イオン交換膜）の構造  
Fig. 2 Structure of proton exchange membrane (Perfluorosulfonic acid polymer membrane)

固体高分子電解質膜を使用した電気分解の場合電極反応に関与するイオンは $H^+$ イオンのみであり、他種イオンの副反応による電流効率の低下がない。また循環液が非導電性の純水であるためアルカリ水電解にみられるような漏洩電流などによる損失もない。しかし発生したガスの一部が膜中を対極に向かって透過し、対極で再結合反応を起こすことによる電流効率の低下があり数値としては約0.98である。

電圧効率は次式で示される。

$$\eta_V = \text{理論稼働電圧 (V)} / \text{電解電圧 (V)} \quad (8)$$

上記電流効率および電圧効率によって電力から水素へのエネルギー変換効率 ( $\eta_E$ ) が次式で示される。

$$\eta_E = \eta_F \times \eta_V \quad (9)$$

エネルギー変換効率を上げることが電力原単位の低減につながる。電流効率 ( $\eta_F$ ) は既に100%近く大巾な改善は望めなく、電圧効率 ( $\eta_V$ ) の向上、すなわち電解電圧の低減のみが電力原単位の低減の手段となる。

### 3.1 電解セルの電解電圧<sup>(4)</sup>

電解セルの電解電圧は以下の電圧から構成される。

$$V = V_i + \eta_c + \eta_a + IR \quad (10)$$

$V$  : 電解セルの電解電圧

$V_i$  : 理論電解電圧

$\eta_c$  : 陰極側過電圧

$\eta_a$  : 陽極側過電圧

$IR$  : オーム損失

#### 3.1.1 理論電解電圧

水の電解反応式において理論電解電圧は次式で表される。

$$V_i = V^0 + 2.303RT/2F \times \log(P_{H_2}P_{O_2}^{1/2}/a_{H_2O}) \quad (11)$$

$V^0$  : 標準理論分解電圧 (V)

$R$  : 気体定数

$F$  : ファラデー定数

$T$  : 電解温度 (K)

$P_{H_2}$  : 水素の分圧 (atm)

$P_{O_2}$  : 酸素の分圧 (atm)

$a_{H_2O}$  : 水の活量 (-)

HHOGの場合、純水を直接電解するため、 $a_{H_2O} = 1$ となる。 $V^0$ は電解温度の関数で、標準ギブスエネルギー変化 $\Delta G$ から $V^0 = \Delta G/2F$ で与えられる。また $V^0$ は電解温度によって次のように近似される。

$$V^0 = 1.52 - 1.54 \times 10^{-3}T + 9.52 \times 10^{-5}T \cdot \ln T + 9.84 \times 10^{-8}T^2 \quad (12)$$

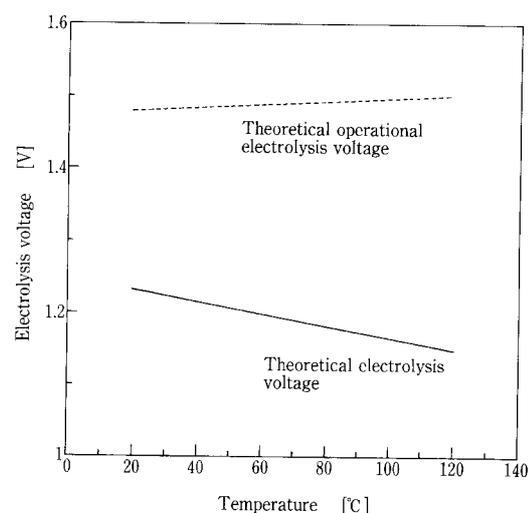
水素側と酸素側を同圧の $P$  (atm) で運転した場合、電解温度 $T$ における純水の飽和蒸気圧を $P_{H_2O}$  (atm) とすると次のようになる。

$$P_{H_2} = P - P_{H_2O} \quad (13)$$

$$P_{O_2} = P - P_{H_2O} \quad (14)$$

例えば25℃、1気圧の条件では $\Delta G = 237.19 \text{ kJ/mol}$ であるから、 $V^0 = 1.229 \text{ V}$ となる。圧力による理論電解電圧の上昇は少ない。25℃、30気圧の条件で電解を行うと $V_i$ は1.294Vとなり、1気圧の時と比較して5%の上昇になる。

電解セルに供給されるべき、水を電気分解するための全エネルギーは(3)式のエンタルピー変化 $\Delta H$ に相当する。このような電解セルにおける熱的平衡電圧、あるいは理論稼働電圧は $V_d = \Delta H/2F$ で表される。実際の水電解槽においては $V_d$ と $V_i$ の差に相当する電力、もしくは熱量を供給する必要がある。通常の工業電解セルでは過電圧、オーム損失などに起因する発熱がこれに利用される。工業用水電解の



第4図 電解温度と理論電解電圧、理論稼働電圧の関係  
Fig. 4 Relation between the temperature and the theoretical electrolysis voltage and theoretical operational electrolysis voltage

電圧効率，エネルギー効率は，通常この理論稼働電圧を基準に評価される。

$V_d$  は電解温度によって次のように近似される。

$$V_d = 1.42 + 2.21 \times 10^{-4} T + 1.0 \times 10^{-8} T^2 \quad (15)$$

1気圧25℃，1気圧の場合には1.48Vとなる。各温度における理論分解電圧と理論稼働電圧を第4図に示す。電解温度の上昇に伴って，理論分解電圧は下がり，理論稼働電圧は若干上昇する。

### 3. 1. 2 過電圧

水電解用電極の活性化過電圧と電解電流密度には次式の関係がある。

$$\eta = 2.303 (RT/2\alpha F) \times \log(i/i^*) \quad (16)$$

- $i$  : 電解電流密度
- $i^*$  : 標準交換電流密度
- $\alpha$  : 移動係数

$i^*$  は電極材料の性質，例えば有効表面積，あるいは活性点密度により決まる。また電解温度の上昇による電極反応の活性化エネルギーの減少に対して $i^*$

は指数関数的に増大する。その結果(16)式に示すように電解温度が上昇すると過電圧は減少する。

HHOGの場合，固体高分子電解質膜には $H^+$ が伝導しており，強酸性となるため，固体高分子電解質膜に接合されている電解触媒は耐酸性，触媒活性の点から白金族金属，およびこれらの合金，酸化物が使用される。

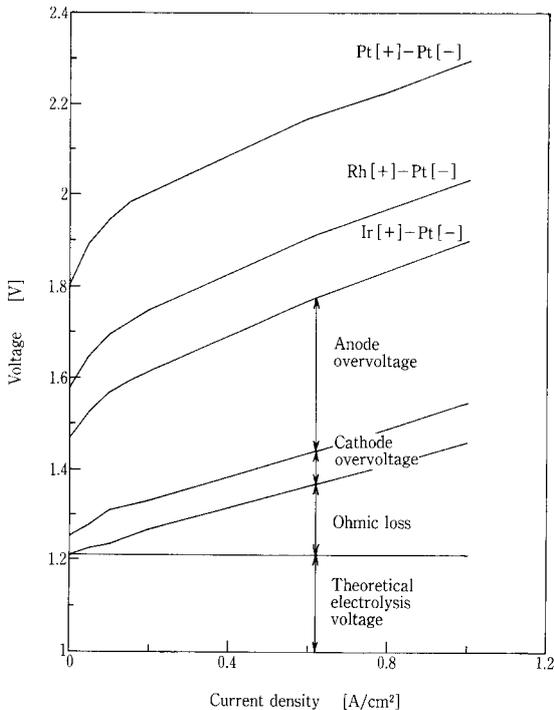
第5図に陰極側にPt，陽極側にPt，Rh，Irを接合した場合の電解電圧の測定例を示す。陰極側の過電圧は0.1V以下と小さい。これに対して陽極側過電圧は電解電圧の内，大きな部分を占める。また触媒金属の種類によって，大きく変化する。白金族金属の場合，Pt，Rh，Irの順で陽極過電圧が低くなる。

### 3. 1. 3 オーム損失

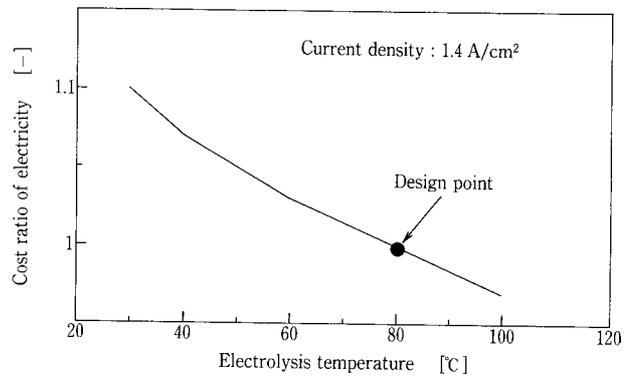
固体高分子電解質膜を使った水電解の場合，第3図に示す電解セルの構造においては電解により発生した水素と酸素は給電体側に抜けるため，生成ガス気泡による抵抗はほとんど無視できる。

固体高分子電解質膜の抵抗はイオン交換基濃度が高く，膜厚さが薄いほど小さくなるが，固体高分子電解質膜中を対極に向かって拡散移動する水素，酸素の量が増加する。この結果，ガス純度，電流効率が低下する。また機械的強度は低下する。この点から使用する固体高分子電解質膜には適正な厚さがある。

第3図に示す電解セルの構造においては，固体高分子電解質膜—電解触媒金属—給電体—電極板間のそれぞれにおいて接触抵抗が生じる。固体高分子電解質膜と電解触媒金属の接触抵抗は接合技術を選択することによってほぼゼロにすることができる。電解触媒金属と給電体，給電体と電極板間の接触抵抗



第5図 電解セルの電圧  
Fig. 5 Electrochemical cell voltage



第6図 電解温度と電力費の関係  
Fig. 6 Relation between the electrolysis temperature and the cost ratio of electricity

は電解セルの構造、電解セルの締め付け力、給電体の形状等によって決まる。

### 3. 2 電解触媒

第5図に示すように Ir が最も陽極側過電圧が低い。今回の HHOG においては通産省大阪工業技術研究所の指導を受けて、無電解メッキ技術により固体高分子電解質膜の両面に Ir を接合した。

### 3. 3 電解温度

既に述べたように電解セルの電圧は電解温度を上げるほど低下する。しかし固体高分子電解質膜の膨潤による機械的強度の低下、固体高分子電解質膜中のガス拡散量の増加による電流効率の低下などから、電解温度の上限は150℃程度である。

第6図に電解電流密度を1.4 A/cm<sup>2</sup>にして Ir を電解触媒とした場合の電解温度による電力使用量の変化を示す。第6図の縦軸は電解温度を80℃にした時の電力使用量を1にし、この電力に対する比を示す。電解温度が低下すると電力使用量は増加する。この結果からも電解温度を高くする方が良い。今回の HHOG においては汎用品を使用し、コスト削減を行うこと、およびチタンの水素脆化を考慮して、電解温度を80℃で設計した。

## 4. 設備費の低減方法

### 4. 1 電解電流密度

HHOG のように固体高分子電解質膜を使用した水電解装置の場合、設備費全体に占める電解モジュール費用の割合が高い。電解電流密度を上げると電解モジュールは小さくなり、設備費が安価になる。しかし第5図に示すように電解電流密度を上げると電解電圧が上昇するためエネルギー効率が低下する。一方電解電流密度を下げると電解モジュールは大き

くなり、設備費が上昇する。そしてエネルギー効率は上昇する。このような関係があるため、水素発生単価を最小にする電解電流密度を決定する必要がある。

電解温度を80℃、電解触媒を Ir にし、電解電流密度を変えた時の電解に必要な電力費の変化を第7図に示す。第7図の縦軸は電解電流密度を1.4 A/cm<sup>2</sup>にした時の電力費を1にし、この電力費に対する比を示す。電力密度を0.6 A/cm<sup>2</sup>まで下げると、電力費は8%さがる。

電解温度を80℃、電解触媒を Ir にし、電解電流密度を変えた時の電解モジュール費用の変化を第8図に示す。第8図の縦軸は電解電流密度を1.4 A/cm<sup>2</sup>にした時の電解モジュールの費用を1にし、この費用に対する比を示す。電流密度を0.6 A/cm<sup>2</sup>まで下げると、電解モジュールの費用は2.4倍になる。

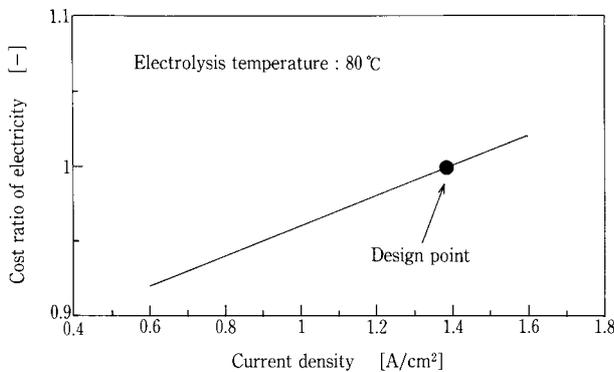
電力費の減少よりも電解モジュール費の増加の方が圧倒的に大きいため、1.4 A/cm<sup>2</sup>で電解モジュールを設計した。

### 4. 2 コンパクト化

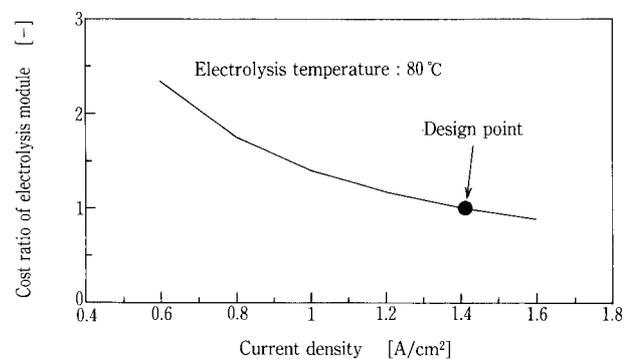
装置のコストダウンには全体を小型化すると同時に輸送、据付を容易にすることが不可欠である。よって、まず装置全体を4トントラックに積載可能なスキッド架台上に組み込む前提で電解タンク、水素ガスターラ等全体を小型化した。

### 4. 3 電解タンク

電解タンク内のモジュールに供給された循環純水は電解セル内酸素側に供給され、発生した酸素とともに電解タンク内へ流出して純水と酸素に分離される。



第7図 電解電流密度と電力費の関係  
Fig. 7 Relation between the current density and the cost ratio of electricity

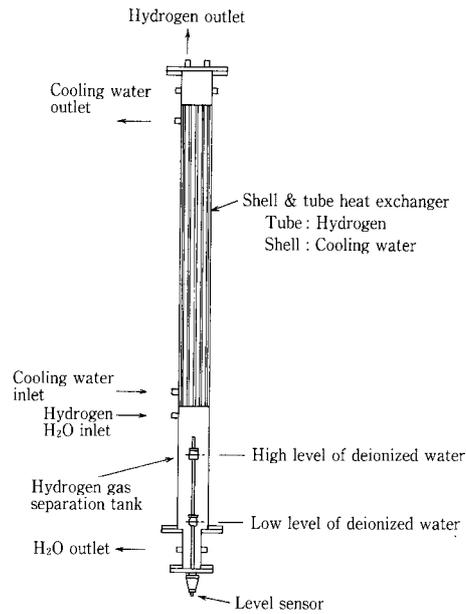


第8図 電解電流密度と電解モジュールのコストの関係  
Fig. 8 Relation between the current density and the cost ratio of electrolysis module

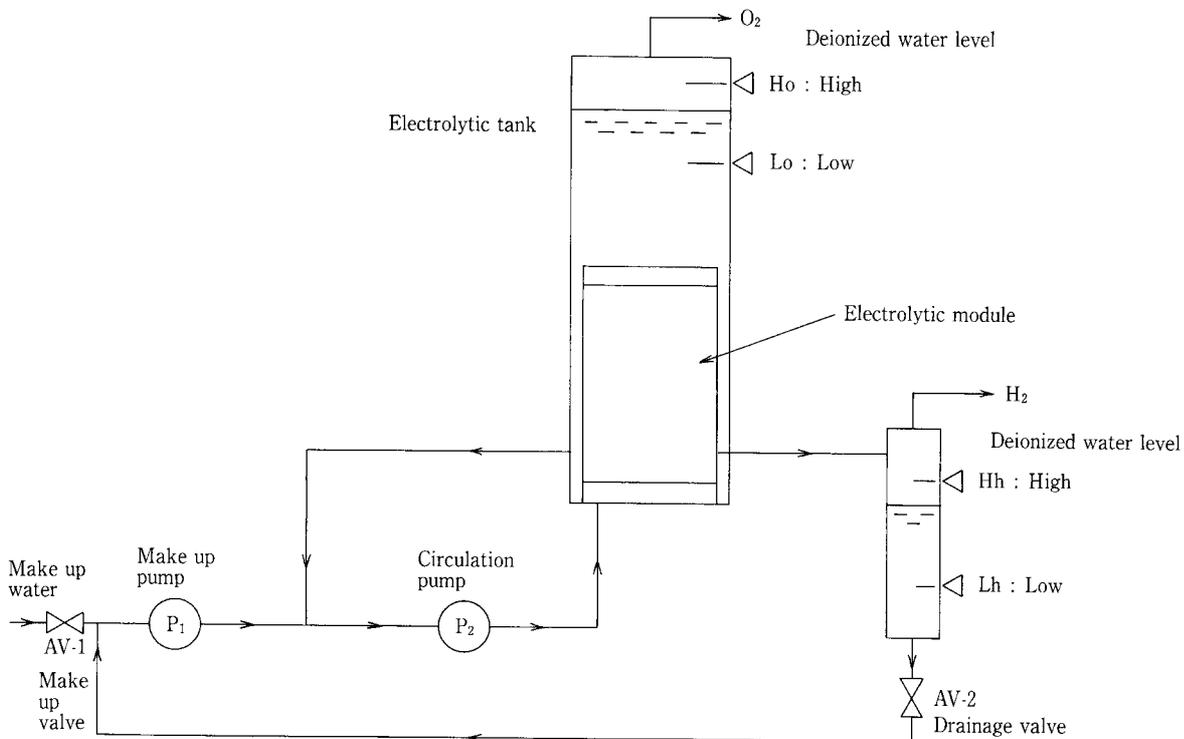
今回は水素発生に必要な電解セルのすべてを1つのモジュールに積層し、電解タンクのコンパクト化、電解タンクの小型化を行った。すでに述べたように設備費の削減のために高電流密度で電解を行う。このためには電解モジュールを構成する個々の電解セルに循環純水を一様に流して、個々の電解セルを確実に冷却する必要がある。電解モジュール内循環水の分配について検討し、冷却に問題が無いことを確認した。

#### 4.4 水素ガスクーラ

従来は運転温度が45℃と低いため、水素と酸素側から固体高分子電解質膜を透過した純水を水素分離タンクで重力分離しているのみであった。今回は電解電圧低減のため、電解温度を80℃にしており水素を冷却する必要がある。個別に水素分離タンクとガス冷却器を設置すると設置面積、設備コストとも増加するので両者の一体化により小型化、コストダウンを行った。第9図に示す水素ガスクーラは多管式熱交換器を縦型に設置してその下部液たまり部の容積を大きくすることにより水素ガス分離タンクの機能を持たせた。水素は管内を上昇する間に管外胴部の冷却水にて冷却され、発生する凝縮水は下部液たまりに流下する。



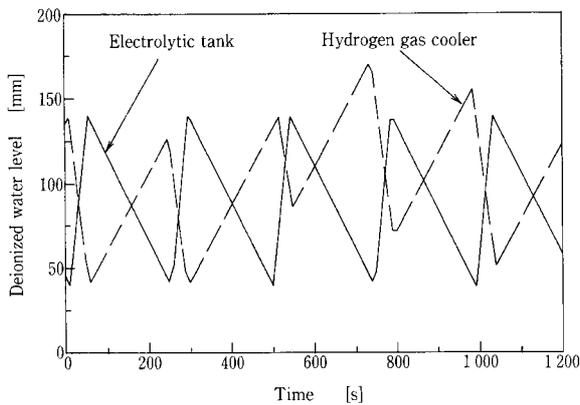
第9図 水素ガスクーラ  
Fig. 9 Hydrogen gas cooler



第10図 レベルコントロール  
Fig. 10 Level Control

#### 4.5 レベルコントロール

電解モジュールの酸素側のみを循環している循環水の内わずかな量が水素ガスクーラへ移動する。一方電解タンク内のモジュールは冷却のために水没していることが必須であり、電解モジュールが水面上に露出しないように水面制御している。水素ガスクーラへ移動した循環水は溶解した水素を脱気した後に、酸素側へ戻される。電解に伴い消費される純水と水素ガスクーラから流出する水素、および電解タンクから流出する酸素に含まれる水分の合計に相当する水量が補給される。



第11図 水位の時間変化  
Fig.11 Deionized water level

第2表 HHOGの主要諸元  
Table 2 Specifications of HHOG

Capacity	10 Nm <sup>3</sup> /h
Hydrogen gas pressure	9.5 kg/cm <sup>2</sup> G
Hydrogen gas purity	99.999 %
Hydrogen gas dew point	-80 °C
Electrolytic temperature	80 °C
Dimensions	Length Width Height 2.2 m × 3.2 m × 2.7 m

第3表 水素ガス純度分析結果  
Table 3 Impurities in hydrogen

N <sub>2</sub> (ppm)	CnHm (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)	CO (ppm)	O <sub>2</sub> (ppm)	Ar (ppm)	Purity (%)
0.28	0.02	0.20	0.01 以下	3.60	0.01	99.9996

電解タンク、水素ガスクーラの水面制御は簡易化のため、第10図に示すように補給水ポンプ P1 と補給水弁 AV-1、水素ガスクーラ排水弁 AV-2 の3部品のみの動作の組み合わせによって行っている。水位制御の時間変化の一例を第11図に示す。

#### 4.6 安全対策

可燃性ガスである水素を発生する装置であるため、従来の HHOG と同様に万全の安全対策を施している。大気中に水素が漏洩した場合には水素ガス漏洩検知器が作動し、直ちに HHOG を停止する。水素ガスクーラおよび電解タンクには二重に安全弁を取り付けて異常な圧力上昇を防止している。酸素中の

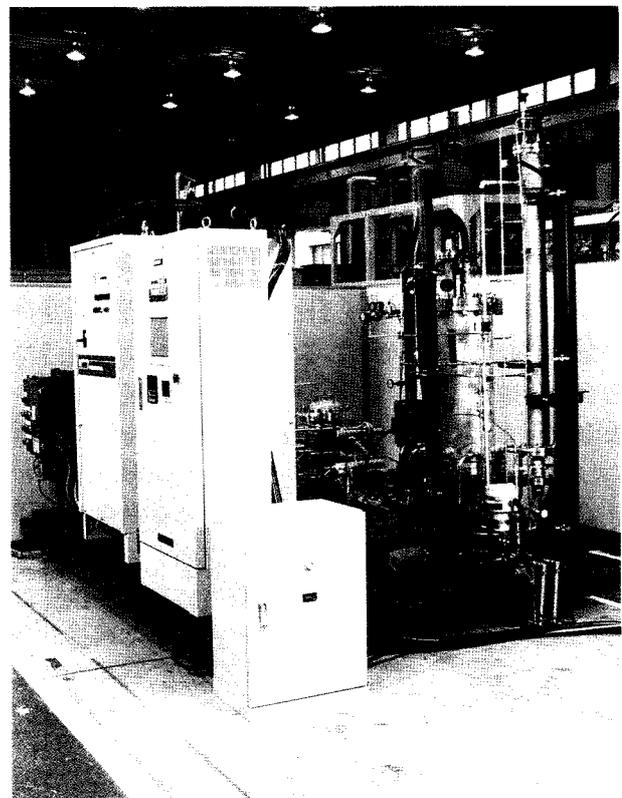
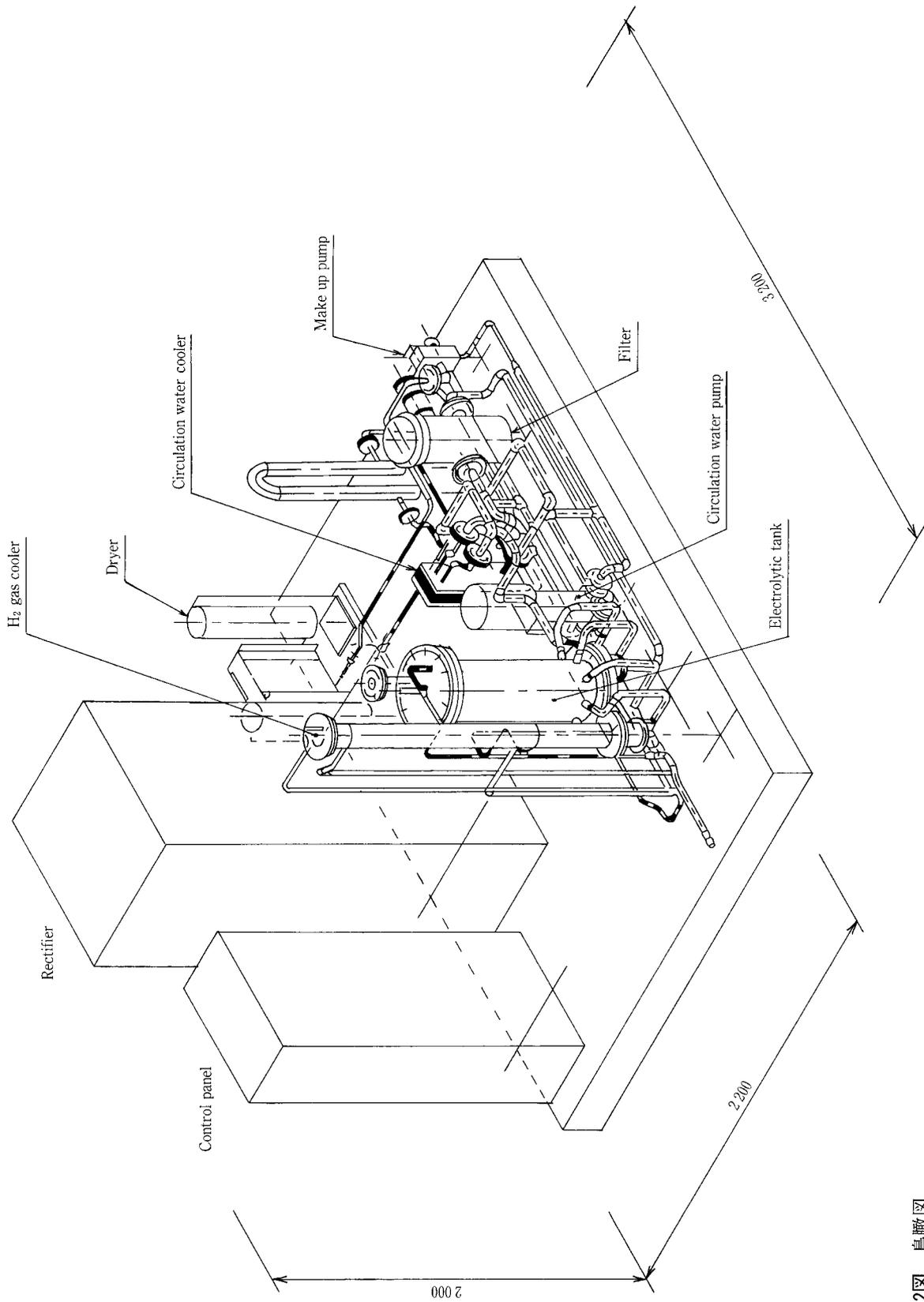
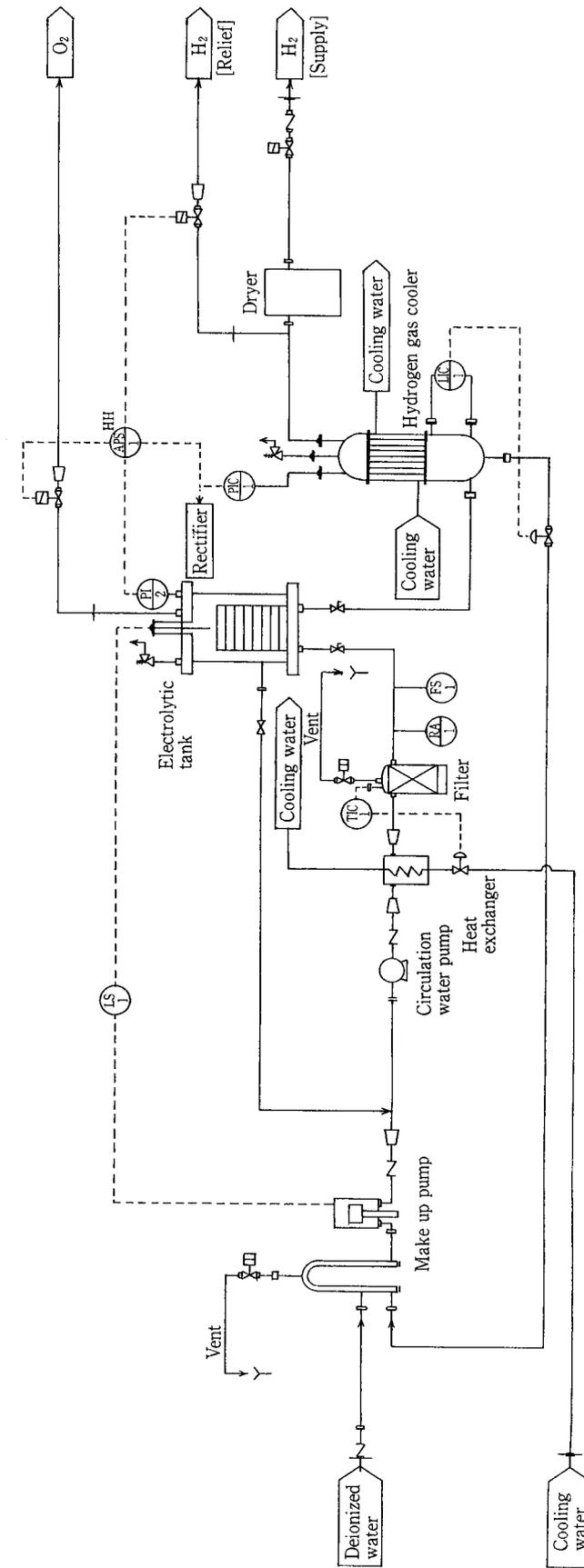


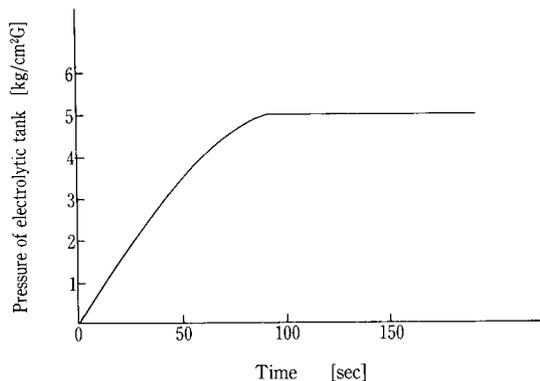
写真 1 HHOG 全景  
Photo.1 Complete View of HHOG System



第12図 鳥瞰図  
 Fig. 12 Bird's-eye view drawing



第13図 フローシート  
Fig.13 Flow diagram



第14図 電解タンクの圧力変化  
Fig.14 Pressure of electrolytic tank

水素濃度を濃度計で常時監視し、異常時に水素が酸素側に混入した場合には水素濃度1%でHHOGを停止する。電解モジュールが電解タンク内の水面より上にでた場合にもHHOGを停止する。整流器の出力を監視し異常電流、異常電圧でHHOGを停止する。

## 5. HHOG 装置

写真1に装置の全体を、第12図に鳥瞰図を示す。第2表には主要諸元を、第13図には全体のフローを示す。

装置の主要部は内部に電解モジュールを設置した電解タンクと、電解モジュールの酸素側のみに純水を循環させる循環ポンプライン、発生した水素を冷却・除湿する水素ガスラインおよび補給水ラインで構成されている。

### 5.1 ガス純度

第3表に水素の純度分析結果を示す。ガス純度としては99.999%が確保されている。

### 5.2 制御応答性

装置全体がコンパクトでガスが占める容積が少ないため昇圧時間が短い。水素側と酸素側の差圧制御を実施しているにもかかわらず圧力は変動することなくほぼ一定に保持されている。昇圧時間の一例を第14図に示す。

### むすび

従来のオンサイト型水素発生装置としてのHHOGだけでなく、近い将来実現するエネルギー分野への適用を考慮して設備費、電力原単位の両方をコストダウンしたHHOGを開発した。今後様々な分野でHHOGが使用されるものと期待される。今後もユーザーニーズに沿ったHHOGとして性能、コスト面でより完成度の高い装置にしていく所存である。

#### [参考文献]

- (1) L. J. Nuttall, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 2 (1977), P395
- (2) 広瀬潤ほか, 神鋼パンテック技報, Vol. 40, No. 2 (1997), P48
- (3) 平成8年度成果報告概要集 NEDO-WE-NET-96 「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET)研究開発」, 平成9年3月, 新エネルギー・産業技術総合開発機構
- (4) 電気化学協会編: 電気化学便覧(第4版), 丸善東京(1993)

#### 連絡先

平井清司	技術開発本部 研究開発部 主任研究員	三宅明子 (学術博士)	技術開発本部 研究開発部	森岡輝行	UC事業室
TEL 078-992-6525		TEL 078-992-6525		TEL 078-232-8100	
FAX 078-992-6504		FAX 078-992-6504		FAX 078-232-8110	
E-mail k.hirai@pantec.co.jp		E-mail a.miyake@pantec.co.jp		E-mail t.morioka@pantec.co.jp	