4 kWh/Nm³ 高効率水電解システム

Development of High Efficient Water Electrolysis System with 4 kWh/Nm³ of Power Consumption



(技)研究開発部第1研究室 三宅明子 Akiko Miyake 泰永順久 Yorihisa Yasunaga

固体高分子電解質膜を使用した高純度水素酸素発生装置 HHOG において,実用的なコストで電 解効率90 %以上,消費電力量4 kWh/Nm³ を実現できる高効率水電解システムを開発した。高効率 化のため, Ir 系電極触媒をもちいた薄膜電極膜接合体を使用した。プレス成形電極板と突起付き平 ガスケットを組合せた新型電解モジュールを開発し,酸素側大気圧で水素側のみ加圧する差圧電解 を可能にした。この新型電解モジュールを使用して5 Nm³/h 実証システムを製作し,補助加熱装置 なしで80 ℃以上に昇温できること,および電解性能を確認した。

A highly efficient water electrolyzer with polymer electrolyte membrane has been developed for highly pure hydrogen and oxygen generator, HHOG. This system achieves electrolysis efficiency over 90 % at power consumption of 4 kWh/Nm³ at practical initial costs. To obtain the high efficiency, a thin membrane electrode assembly with Ir catalysts was used. By developing a new electrolysis module combining pressed electrode plates with flat gaskets, electrolysis was realized under pressure difference between the H_2 side and O_2 side (ambient pressure). Testing the demonstration unit of 5 Nm³/h incorporating the new electrolysis module confirmed that electrolysis temperature could exceed 80 °C without any additional heating units to achieve the performance.

Key Words :

水	素	Hydrogen
水 電	角军	Water electrolysis
固体高分子電解質膜		Polymer electrolyte membrane
電極膜接合	~ 体	Membrane electrode assembly
高 効	率	High efficiency
電解モジュー	- ル	Electrolysis module
消費 電力	量	Power consumption

まえがき

水素製造技術の中で,PEM (Polymer Electrolyte Membrane,固体高分子電解質膜)をもちいたPEM 型水電解は,通常のアルカリ水電解よりも高電流密 度条件で高効率化が可能である。NEDO (新エネル ギ産業技術総合開発機構)では、WE-NET (World Energy Network,水素利用国際クリーンエネルギシ ステム技術)プロジェクトにおいて、PEM型水電 解による大規模な水素製造技術の開発がおこなわれ ており、エネルギ効率90%以上の高効率化が達成 された。また、近年、水素利用技術のひとつである 燃料電池自動車の開発が急速に進んでいるのに対応 し、実用規模の1/10に相当する30 Nm³/hの水素供給 ステーションの実証テストがおこなわれた。

PEM 型水電解による水素製造の実用面での特長 は, 操作が簡単で, メンテナンスが容易であること, 水素ボンベを貯蔵するよりもオンサイトで安全に高 純度水素がえられることである。当社では、早くか らこのような点に着目し、PEM 型水電解による水 素酸素発生装置 HHOG (High-purity Hydrogen Oxygen Generator) を独自に商品化し、1~100



写真1 水素サーバー Photo 1

BL-1

Hydrogen server

Nm³/hの装置を国内外を含めこれまでに50基近く納 入してきた。その間、装置をコンパクト化し、より 手軽な新シリーズのパッケージ型 HHOG「水素サー バ」を発売している(写真1)。1)

一方、水電解では水素発生に要する消費電力量を 如何に下げるかが重要であり, ランニングコストを 低減するため、電解モジュールの高効率化にも取組 んできた。これまでに、電解効率90%の1Nm³/h 電解モジュールを開発し某自動車メーカに納入した 実績をもつ。この電解モジュールを使用して、米国 カリフォルニア州の同メーカの研究所において,太 陽光発電と組み合わせた水電解-燃料電池システム の実証テストが実施されている。

当社では,その後,さらに実用的なコストで高効 率電解を可能にする新型電解モジュールの開発を進 めている。また、周辺機器類の動力低減を含め、水 電解システム全体の高効率化の検討もおこなってき た。その結果、低コストで電解効率90%以上、消 費電力量4kWh/Nm³の水電解システムを開発した ので報告する。

電極膜接合体と電解効率 1.

PEM 型水電解では、図1に示すように陽極側に 接合した電極触媒の作用で純水が分解されて酸素が 発生し、同時に生成した水素イオンが膜中を陰極側 へ移動し、陰極側に接合された触媒の作用で水素が 発生する。



固体高分子型水電解の原理 図 1

Fig. 1 Principle of water electrolysis using polymer electrolyte membrane

PEM は、スルホン酸基(−SO₃⁻H⁺)を有するフッ 素樹脂膜であり、電極板を通して通電するとスルホ ン酸基の水素イオン(H⁺)が陽極から陰極へ移動 する。このため、通常の水の電気分解と異なり電解 質を添加する必要がなく、純水を電気分解すること ができる。

電解電圧は、次式で表される。2)

$$E = E_0 + \eta_a + \eta_c + iR \tag{1}$$

ここで,

- E:電解電圧 (セル電圧)
- E_0 :理論分解電圧
- η_a :陽極過電圧
- η_c : 陰極過電圧
- iR:オーム損

理論分解電圧は,電解温度と圧力に依存し熱力学的 に決定される。陽極および陰極過電圧,オーム損失 は,電極触媒の種類,膜厚,電極触媒の膜への接合 方法によって変わる。

電解効率 η (エネルギ効率)は、次のように電圧 効率 η_E と電流効率 η_I から求められ、一般に80 °C、 1.0 A/cm²の条件で定義される。

$$\eta_E$$
=理論稼働電圧 [V]/電解電圧 [V] (2)

$$\eta = \eta_E \times \eta_I \tag{4}$$

PEM 型水電解では、電流効率は100%近い値であり、 電圧効率の向上、すなわち電極膜接合体 (Membrane Electrode Assembly, MEA)の性能向上により電解 電圧を低減することが重要である。

2. 高性能薄膜電極膜接合体

電極触媒は, 陽極, 陰極ともに化学的に安定な Pt が使用されているが, 電圧を低減するためには Ir 系触媒が良いことが知られている。Pt よりも Ir の ほうが陽極の水の分解反応の活性が高く, 陽極過電 圧を下げることができるためである。また, 電解温 度を上げると触媒活性が増し, 電解電圧はさらに下 がる。

PEMの膜厚を薄くすることによりオーム損失を 下げることもできる。PEMは、いろいろな膜厚の ものが市販されており,乾燥状態での膜厚が50~ 200 μm のものが水電解で使用される。従来から使 用されているのは DuPont 社製 Nafion117 (膜厚: 183 μm) が多い。これに対し,50 μm の薄膜は効率 は高いが長期電解中に PEM が破損しやすく,実用 的には100 μm 前後の薄膜が検討されている。

このように Ir 系電極触媒と薄膜を組合せ,電解 温度を80℃以上に上げることにより,90~95%の 電解効率が達成される。このため,Ir 系電極触媒の 薄膜への接合方法が,各社・各研究機関で開発され ている。

薄膜化すると電解電圧は下がるが,膜のガス透過 量が増加する。このため,電解時に発生した水素あ るいは酸素が対極へ透過し,水素中酸素濃度および 酸素中水素濃度が高くなり,ガス純度が低下する。 HHOG は高純度水素のオンサイト供給装置である ため,電解効率だけでなくガス純度も重要な因子で ある。当社では,薄膜でも厚膜と同等のガス純度が えられる高性能 MEA の製造方法を開発した。

図2に、膜厚の異なる高性能 MEA の電解効率を 従来の Pt 電極触媒の MEA と比較して示した。ま た、図3に、80 °C、1 A/cm² におけるそれぞれの過 電圧、オーム損失を示した。両図において、N117 は前述の Nafion117を示しており、N115 (Nafion 115) は127 μ m、N1135 (Nafion1135) は89 μ m, N112 (Nafion112) は51 μ m の膜厚である。それぞ れのガス純度は、精製器を設置せずに MEA のみで 水素中酸素濃度が10 ppm 以下、酸素中水素濃度が 1 000 ppm 以下であった。

3. 新型電解モジュール

今回開発した新型電解モジュールは、高効率を達 成するだけでなく低コスト化を図っている。

3.1 ガスケットと電極板

電解モジュールは単位セルを積層し、両端を端板



Fig. 2 Electrolysis efficiency of high-performance thin MEA

で挟みボルト締結するのが一般的である。電解モジュー ルの締め付け状態が悪いと,MEA/多孔質給電 体/電極板の接触抵抗が高くなり,電解電圧が上昇 するため,適正面圧で均一に接触するようにする必 要がある。一方,純水を各セルの陽極室へ供給し, 発生する酸素と水素が混合しないよう陽極室と陰極 室から取出す必要がある。このため,陽極側と陰極 側とが異なるポートを通る構造となっており,これ らの純水やガスが混合しないよう,また,外部へ漏 れないようシールすることが必須である。シール方 法として,平ガスケットやOリングが使用される。 平ガスケットは,面シールであるためMEAとの接 触がソフトであるが,シール性はOリングにくら べると弱くなる。Oリングは,線シールであるため シール性は良いが,局所的に大きな面圧がかかるた



Fig. 3 Reduction of overvoltage over high-performance thin MEA



Fig. 4 Structure of unit cell of new electrolysis module

め MEA が破損しやすくなる。

新型電解モジュールでは, 平ガスケットとOリ ングの長所を活かし, 平ガスケットに突起をつけた 形状を考案した。電極板は, 突起付き平ガスケット の形状に合わせてプレス成形により凹凸を形成した。 電極板の外周部は, 電極板を積層したときにハニカ ム形状になるようにした。

図4に新型電解モジュールの概略構成図を示した。 この構造により、薄膜でもガスケットのシール部で 過度の面圧がかかり破損することなく、シール性を 上げることができた。その結果、数 MPa の耐圧性 を有する電解モジュールがえられた。

3.2 差圧電解

電解で発生する水素と酸素の圧力は MEA の両面 にかかるため、水素と酸素の差圧が大きいと MEA は破損しやすい。したがって、従来から、水素側と 酸素側の差圧が大きくならないよう差圧制御をおこ ないながら電解する方式を採用している。今回の新 型電解モジュールは、耐圧性だけでなくこの耐差圧 性も向上させることを目的に開発されたものである。

酸素側を大気圧として,水素側の圧力を0.85 MPagまで上げたときの電流一電圧特性を図5に示 した。平均セル電圧は水素側圧力が増加するとわず かに増加するが,20mV程度であった。大気圧と 0.85 MPagの差圧電解を繰返す加速テストをおこなっ た後も,電圧上昇は見られなかった。また,差圧電 解では,酸素側への水素ガスの透過量が増加するが,



図 5 差圧電解における電流―電圧特性

Fig. 5 Cell voltage-current density relation in defferential pressure electrolysis

*The test was multiple defferential pressure electrolysis under pressure range from 0 to 0.85 MPag of H₂.



図 6 実証装置のフロー図

- Fig. 6 Flow diagram of demonstration unit
 - WT: Deionized water tank
 - PD : Non-regenerative polisher
 - FF : Final filter
 - EM: Electrolysis module
 - HS : H₂/water separator
 - $CL: H_2$ cooler

酸素中水素濃度は若干増加する程度で2 000 ppm 以 下であった。

このように,新型電解モジュールを使用すること により差圧制御が不要となり,水電解システムを簡 素化し,装置をコンパクト化できる。

4. 実証装置によるテスト

前述した高性能 MEA と新型電解モジュールを使 用して,水素発生量 5 Nm³/h の装置を製作し,高効 率水電解システムの実証テストをおこなった。

4.1 実証装置の構成

純水は,非再生型イオン交換樹脂筒を通して水質 を維持しながら循環使用する。循環水の温度は,電 解により発生するジュール熱のため上昇する。高性 能 MEA を使用した場合は,電解電圧が低いため ジュール熱の発生量が少なく,電解温度を上げるに は補助加熱装置が必要になる。しかし,これでは電 解モジュールの電解効率を上げても装置全体の消費 電力量はかえって増加する。このため、システム全 体の見直しをおこない,補助加熱装置なしで80℃ 以上に昇温できるようにした。

図6に、実証装置のフロー図を示す。酸素側の循 環水ラインは大気圧で、水素側のみ加圧するシステ ムになっている。なお、この実証装置では除湿器は 設置しておらず、水素ガスは水素ガスクーラで35 ℃以下に冷却後、放出している。写真2に実証テス ト装置を示した。

4.2 昇温特性

電流負荷が50%, 70%, 100%の場合で, 循環



写真2 5 Nm³/h 実証テスト装置 Photo2 Demonstration unit of 5 Nm³/h





水の温度上昇を測定した。その結果をシミュレーション結果と合わせて図7に示した。

昇温挙動のシミュレーションは、電解モジュール、 循環水ライン、水素分離器、純水タンクについて、 それぞれの物質収支および熱収支をとり、微小時間 △tの純水温度の微小変化△Tを求める式を導出し、 測定値と比較しながらカーブフィッティングし、そ れぞれの総括伝熱係数を決定して求めた。

図7より、電流負荷が高いほど昇温速度が大きく、 電流負荷50%で65℃、70%で75℃、100%で80℃ 以上に昇温できることがわかった。80℃への昇温 は装置を起動後1時間以内であった。図中で、昇温 途中に温度減少が見られるのは、水電解で純水が消 費され純水タンク水位が下がった際に、室温純水が 補給されたためである。

測定値とシミュレーション結果はほぼ一致してお り、今後の設計指針とすることができる。

4.3 電解性能

表1に,装置の仕様と性能をまとめて示した。消 費電力量は次式で定義される。

消費電力量 [kWh/Nm³] =モジュールの電解電圧 [V]×

2.393 [kAh/Nm³]/ η_I +補機電力量 [kWh/Nm³] (5)

補機電力量は,循環水ポンプと計装機器を含めた電力量である。温度が80℃に昇温した時点で装置全体の消費電力量を測定した結果,4.0 kWh/Nm³であることを確認した。また,水素ガス純度は,99.999%以上であった。

むすび

PEM 型水電解による水素製造技術は、燃料電池 との組合せによる夜間の余剰商用電力の有効利用を

連絡先

Ξ	宅	明	子	技術開発本部
	(学術	博士)		研究開発部
				第1研究室
				主任研究員
			ΤEL	078 - 992 - 6525
			FΑΧ	078 - 992 - 6504
		E-1	mail a.miy	/ake@pantec.co.jp

表 1 実証テスト装置の仕様とテスト結果 Table1 Specification and test results of demonstration unit

5 Nm³/h
Max. 0.85 MPag
Max. 90 °C
650 W×800 D×1 200 H
700 W×900 D×1 200 H
>90 %
4.0 kWh/Nm ³
> 99.999 %

はじめ,将来は太陽,風力などの自然エネルギ利用 において重要な役割を果たすと思われる。高効率の PEM型水電解を安価に実現するための開発は不可 欠であり,今後さらに大きなブレークスルーが期待 される。

[参考文献]

- 1)上村全弘ほか:神鋼パンテツク技報, Vol.46, No.2 (2003) p.61
- 2) 電気化学協会編,電気化学便覧(第4版),丸善(株) 発行, p.273