

8. タスク8 水素製造技術の開発

8.1 研究開発目標

本研究開発は従来の水素製造法に比べ高効率化、低コスト化が期待できる固体高分子電解質水電解法による水素製造技術の確立を目指すものである。

WE-NET第一期の3年目にあたる平成13年度は大型セルの積層化技術の開発（電極面積：2,500cm²、10セル）及び製造技術の実証化に向けた連続運転に取り組むと共に、タスク7「水素供給ステーションの開発」において進められている水電解型水素供給ステーション用電解セルの製作（電極面積：1,000cm²、25セル）に取り組む。

又、高温で使用可能な耐高温固体高分子電解質膜を数種製作しその特性評価を実施する。

8.2 平成13年度の研究開発成果

8.2.1 無電解メッキ法による水素製造技術の開発

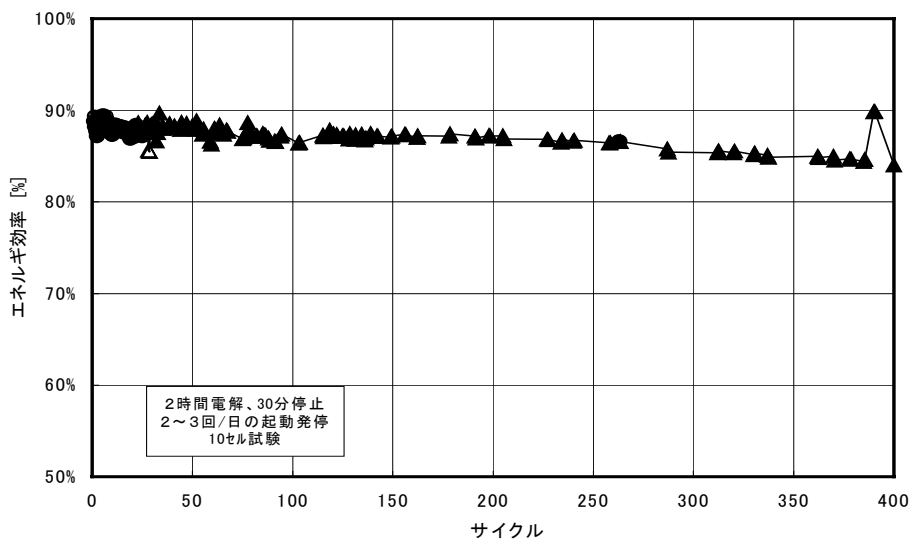
大面積セルの構造、製作方法、セパレータ構造、及びスタック積層構造について検討した。実運用を配慮し加圧下での水電解セルの長期電解試験を行い耐久性検証を行うと共に、大面積セル積層化技術の実用化として、水素供給ステーション用スタックを製作し評価試験を実施した。

8.2.1.1 平成13年度研究開発目標

- (1)長期耐久性試験・評価
- (2)セル構造の最適化検討
- (3)大面積セル積層技術の開発
- (4)水素供給ステーション用スタックの試作・評価

8.2.1.2 長期耐久性試験・評価

実運用を念頭におき水電解スタックにて長期耐久性評価試験を実施した。その結果を図8.2.1-1に示す。400回の起動停止後においても、大きなエネルギー効率の低下は見られず、また、電解温度100℃においては、400回発停後においてもほぼ90%近くのエネルギー効率があることも確認された。図8.2.1-2に10セルスタック電解試験状況を示す。水素供給ステーション用スタックについては、本耐久性試験に供したセルと同等品を用いてスタック化を図ることとした。



< 試験条件 >

- ・セル面積：1,000cm² (10セル)
- ・運転パターン：電解2Hr / 停止30min
- ・作動条件：温度80 / 圧力0.7MPa
- ・電流密度：1A/cm²

図8.2.1-1 1,000cm²セル 10セルスタック電解試験結果

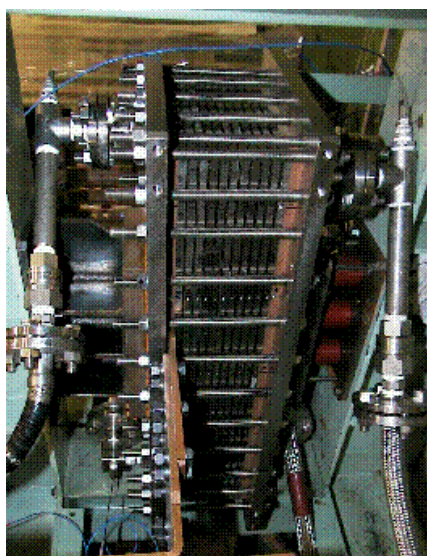


図8.2.1-2 1,000cm²セル 10セルスタック電解試験状況

8.2.1.3 セル構造の最適化検討

セパレータの水分部（ヘッダ部）構造の最適化検討を行なう為に、セパレータ溝部の流動解析を下記検討条件においてシミュレーションを行なった。

項目		条件
セパレータ面積		1,000cm ²
電極形状		25cm × 40cm
セパレータ	溝幅	25cm
	溝長さ	40cm
1セル当たり循環水量		0.06m ³ / h
最大電流密度		1.5A / cm ²

この結果から、循環水の分布は0.55～0.7m/sであり、平均すると流速分布は±10%に入っている事が確認され、循環水の偏流による電解水不足や局所的な温度上昇は起こらない事が確認できた。これらの検討結果を基に2,500cm²セパレータ、水素供給ステーション用1,000cm²セパレータを設計、試作し、各々のセルスタックを試作、電解評価試験を行い目標のエネルギー効率90%を確認した。

8.2.1.4 大面積セル積層化技術の開発

水素供給ステーション向けセルと同製法にて2,500cm²セルスタックの製作・組立を行った。膜電極接合体の高性能化にはセパレータ/給電体、給電体/膜電極接合体、その他スタック構成部品の接触性を向上させる事、水をシールする気密性が重要であり、本研究においては、面圧試験により良好な接触性及び機密性を調査し、セルスタックを締め付ける最適条件について検討した。図8.2.1-3に製作した膜電極接合体、図8.2.1-4にセパレータ組立状況を示す。セルは外観上のムラもなく、電解質膜への触媒担持状態としては、非常に良好であった。2,500cm²セルについても2セルスタックを製作、評価を行い、1,000cm²セルスタックと同様目標エネルギー効率90%以上を確認することができた。図8.2.1-5に試験状況、表8.2.1-1に試験結果示す。



図8.2.1-3 2500cm² 膜電極接合体（全景）



図8.2.1-4 セパレータ（全景）



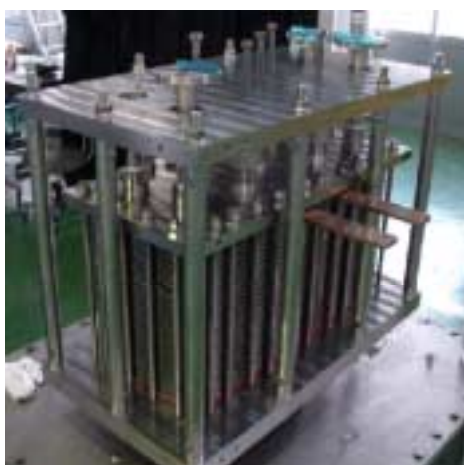
表8.2.1-1 2,500cm²、2セルスタック
試験結果

項目	仕様
セル面積	2,500cm ²
セル数	2
電解温度	80
電流密度	1A/cm ²
電流効率	98.8%
エネルギー効率	91.1%

図8.2.1-5 2,500cm² 2セルスタック
試験状況

8.2.1.5 水素供給ステーション用スタックの試作

水素供給ステーション向けスタックは、1スタック当たり1,000cm²セルを25枚積層しており、これを2基ステーションシステムに設置している。25セルスタックの外観を図8.2.1-6に示す。尚、システム電解圧力は0.6MPaGとし、ガス生成後は圧縮機を必要



としないシステム構成を採っている。本装置は据付先の(株)四国総合研究所(高松市)にて本年1月より運転調整、初期性能試験を行った。その初期性能試験結果を表8.2.1-2に示す。本表に示す通り水電解装置単体として初期目標性能を達成していることを確認することができた。

図8.2.1-6 1,000cm²セル 25セルスタック

表8.2.1-2 水素供給ステーション向け水電解装置初期性能試験結果

項目	仕様	試験結果(定格)	試験結果(最大)
水素発生量	20/30Nm ³ /h(定格/最大)	20.6Nm ³ /h	30.3Nm ³ /h
電流密度	1.0/1.5A/cm ²	1.0A/cm ²	1.5A/cm ²
圧力	0.5MPa G	0.507MPa G	0.522MPaG
エネルギー効率	90%以上(定格時)	90.3%	85%(参考値)
露点	-60 以下	-60	-60
水素中酸素濃度	10ppm以下	1ppm	1ppm

条件：セル面積：1,000cm²

セルスタック数：50セル（25セル×2スタック）

電解温度：81

8.2.1.6 まとめ

本年度上期は、特に水素供給ステーション向けスタックの仕様固め、及びその製作に注力し取り組んできた。その結果、耐久性、性能的に実用に耐えうる1,000cm²セル、スタックの開発に取組み水素供給ステーション向け水電解装置用電解スタックとして本編記載の成果をあげることができた。現在、本成果を織り込んだ電解スタックを製作、水素供給ステーション向け水電解装置に組み込み、初期性能を評価した段階にある。

今後は、水素供給ステーションとしてのシステム検証試験を行い、その適用性評価を進めていく予定である。

また、2,500cm²セルスタックについても、水素供給ステーション向け1,000cm²セルスタックのノウハウを活用しセルスタックを試作、目標とする性能を確認できた。今後電解スタックの実用化を進める上において本成果を活用していく予定である。

8.2.2 ホットプレス法による水素製造技術の開発

固体高分子電解質膜を用いた大型積層電解槽の製作技術の確立を目的として、昨年度得られた大型セル製作技術を基に製作した大型セル10セル積層電解槽の連続運転の評価、更なる大型セル製造技術の改良、高温高圧運転技術の研究開発を実施し、次の成果が得られた。

8.2.2.1 大型セル10セル積層電解槽の連続運転の評価

平成12年度末に製作された大型セル10セル積層電解槽を今年度も引き続いて運転評価を行い、今年度は累積運転時間 約5,700時間の運転を実施した。図8.2.2-1に大型セル10セル積層電解槽の連続運転状況を示す。電解槽の初期エネルギー効率は94%であったが、約1,100時間後、セルの電解電圧が急激に増加し、その後電解電圧は増加傾向を示し、エネルギー効率83%まで低下した。約1,100時間後での急激な電解電圧の増加は、電解用水の水質低下が原因であると推定している。

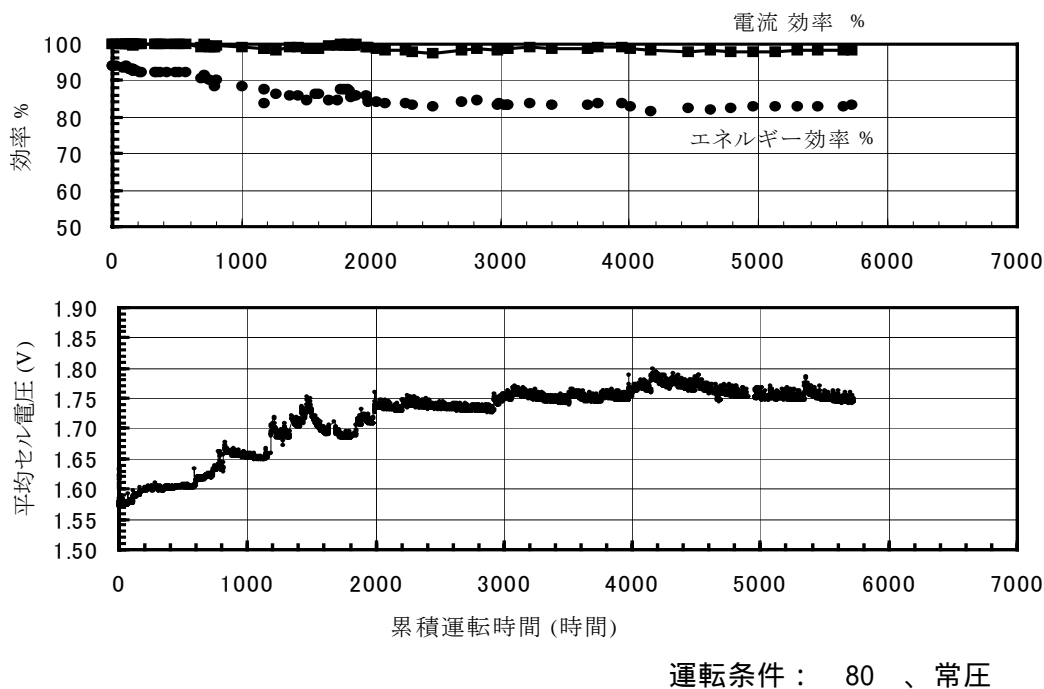


図8.2.2-1 大型セル10枚積層電解槽の連続運転履歴

8.2.2.2 大型セル接合対の製作技術の開発

今年度は、大型セルの製造品質安定化のために、膜電極接合体 (MEA) 製作方法の更なる改良を行った。

(1) 触媒層製作方法改良

大型セル膜電極接合体の触媒層製作過程で次の2点の見直しを行った。

触媒層吸引ムラの防止

触媒層吸引ムラは、触媒層の製作時に使用するメンブレンフィルターの親水処理が不十分な場合に発生する。この親水処理に使用される溶剤と触媒を適正な混合比で製作し吸引ムラを防止した。

MEA 破損およびシール不良防止 (ろ過枠寸法の見直し)

ろ過枠寸法の見直しは、MEAの破損やシール不良の発生を防止するためである。触媒層端部に近接する部分の電解質膜は、MEA温水膨潤後の寸法変化による皺の発生等、機械的弱点となる徴候がみられた。シール用パッキンと触媒層端部が近接する、あるいはその上にのりあげると、MEAの破損またはシール不良の要因になると推定されたため、MEAの温水膨潤後寸法のバラツキを把握し、その範囲内でシール部と干渉しない触媒層製作枠 (ろ過枠) 寸法を決めた。

(2) 接合不良や皺の無いMEA製作方法の改良

大型MEAのホットプレス接合の際、長手方向端部の電解質部にちりめん状の皺が発生した。この皺はMEA製作工程で不良の原因、膜自体の破損の原因となり、またセルの長寿命化のためにはこの皺を無くす必要がある。この皺はホットプレス時の面圧の不均一さが原因していることが分かり、面内の不均一さを調査してその対策を行った。その結果、特に触媒層と電解質膜との境界部の皺発生が大幅に低減できた。

(3)大型セル面内特性分布の調査

上記改良の製作方法で製作した大型セルの面内での特性バラツキを調査した。製作した大型セルを50cm²セルに切り出して小型セルで電解特性評価を行った。その結果特性のバラツキは従来と変わらないことを確認した。

8.2.2.3 大型セル陽極側給電体の特性向上

昨年度の大型給電体製作において、偏肉の原因が平面プレスの加圧板の撓みによるものであることが判明していた。今年度は更に偏肉改善を行うためにプレス当て板(直接試料を押す板)の形状を改善して特定部位の偏肉を改善する検討を行った。その結果、球面形状の支持をした当て板のみでは偏肉改善が見られず、球面支持周囲への調整板(ラッパ)を挿入することで改善を計った。しかし面内全体での偏肉傾向は昨年度とほぼ同等であったが、給電体の短辺方向に見た偏肉の平均は昨年度と比べ改善が見られた。これは給電板の板厚の傾きが改善された事によるもので、多セル積層には重要な改善結果である。

8.2.2.4 高温高圧運転技術の開発

(1) 大型セル高圧運転電解試験

2,500cm²・2セルの大型積層電解槽による80℃一定で高圧運転を行い、熱収支計算を行った。図8.2.2.-2、8.2.2.-3にテスト装置を示す。表8.2.2-1に示す高圧時の電解特性を元にした熱収支計算結果から、80℃の場合、0.2MPa以上であれば、電解槽セル温度を維持するための外部ヒーターは必要ないことが分かった。また、常圧においてはエネルギー効率90%を維持していたが、高圧では、高圧化に伴う電解電圧の上昇の影響がありエネルギー効率は低下した。

表 8.2.2-1 熱バランス計算結果

運転圧力 MPa(ゲージ圧)	平均セル 電圧(V)	利用可能 発熱量(W)	電解槽の熱収支 (W)	
0	1.605	2108.2	63.6	放熱を考慮すると熱量不足
0.2	1.619	2178.2	1353.6	熱量余剰
0.4	1.628	2223.2	1544.7	熱量余剰
0.6	1.643	2298.2	1676.5	熱量余剰
0.8	1.659	2378.2	1786.5	熱量余剰



図 8.2.2-2 電解槽締付装置と 2 セル電解槽



図 8.2.2-3 試験装置 水・ガス給排部分

(2) 200cm²セル高温高圧運転特性評価

電極面積200cm²のセルを2セル積層した電解槽で高温高圧運転を実施した。運転温度一定で運転圧力 常圧、0.4MPa 及び0.7MPaで電解特性を測定した結果、図8.2.2-4に示すように、運転圧力が上昇すると電圧が上昇し、エネルギー効率が低下した。電流密度1A/cm²の場合、常圧ではセル電圧1.56V、エネルギー効率94%であったが、0.7MPaではセル電圧1.62V、エネルギー効率90.5%であった。

運転圧力0.7MPa一定で電解温度80、100、120 での電解温度特性を測定した。図8.2.2-5に0.7MPa、電流密度1A/cm²での電解におけるセル電圧と電解温度の関係を示す。電解電圧は温度が高くなるほど低くなり、エネルギー効率が高くなった。

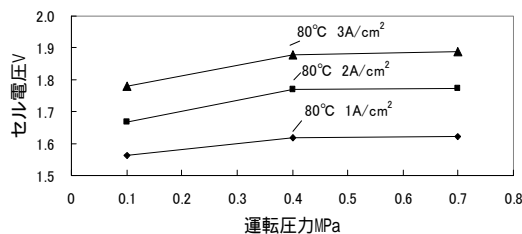


図8.2.2-4 各電流密度での電解電圧の圧力特性

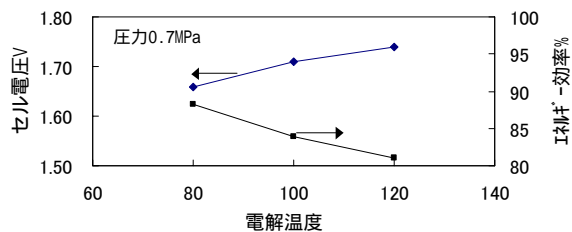


図8.2.2-5 セル電圧と電解温度の関係

8.2.2.5 小型セル耐久性試験

小型セル耐久性評価では、主に給電体表面の平滑化とセル寿命の検討を行っており、給電体表面の平滑化には、同一材料で表面を充填材などで改質する方法と新素材による改善を検討してきた。今年度は、プレス成形時に発生する段差の影響の評価及び新素材として2種類の給電体の評価を行った。

(1)No.3 セル：チタン細繊維焼結板（プレス段差有り）

経過時間が1,500hを超えた現在、H13年度試作セルの中では最も特性が安定しており、プレスによる給電体の表面平滑化は効果が高いといえる。

(2) No.4セル：チタン極細繊維焼結板（繊維径 20 μm 、プレス加工を無し）

プレス加工工程を省略する事を検討するために試作したが、小型セル連続運転時間500h未滿で短絡が発生し、分解調査において表面粗さ測定を行った結果、最大高さ R_y (R_{max}) を比較すると、この給電体(A社製)は従来のチタン細繊維焼結板と比較し表面状態がほとんど改善されていないことがわかった。一方、同じ繊維径 20 μm を用いたB社製(今後評価予定)のチタン極細繊維焼結板の表面粗さは、A社製よりも良いことが確認された。

(3) No.5セル：チタン球状粉末焼結板（新しい素材と製法の評価）

チタン球状粉末焼結板は素材が球状であることから給電体の表面が滑らかであり、繊維状の突起がない利点がある。また、白金スパッタでメッキ加工したことにより、従来の電解メッキ試料（H12年度製作チタン粉末焼結板）よりも内部に残存する汚れが少ないと考えられたが、実際の運転では循環水の水質がセル電圧により大きく影響していることが解った。今後は、セル電圧上昇原因について、水質管理と部材の劣化両面から調査する。

8.2.3 耐高温高分子電解質膜の開発

優れた伝導性や機械的性質を有する新しい高分子膜を開発するために、フッ素化したスルホン酸エーテルエーテルケトン高分子をベースにしたものに、PBI(Polybenzimidazole)の添加量を最適化した、3種類の膜が合成された。これらの膜は、性能評価のため、独立行政法人産業技術総合研究所(AIST)に提出された。

高分子膜13752-52(平成13年9月発送分)及び13752-63(平成13年12月4日発送分)は、スルホン化度をより正確に制御可能なスルホン化最適法により合成したFSPEEK (Fluorinated sulfonated polyetheretherketone)から調整した。高分子膜13752-52(平成13年9月発送分)は、スルホン化度が低いFSPEEKより調製されたため、吸水量が低く、伝導度も低かったが、高分子膜13752-63(平成13年12月4日発送分：サイズ12cm \times 12cm)は、スルホン化度が最適であると判明している値(スルホン化度80%)のFSPEEKから調製したものである。また、PBIの代わりに、アミノ機能化シリカを用いたフッ素化スルホン酸PEEKの合成も開始した。

高分子膜13752-63は、吸水量(重量)が52%(1時間水中で沸騰後)で、室温伝導度(乾燥した膜厚を基に) = 0.073 S/cm、150 $^{\circ}\text{C}$ の伝導度(乾燥した膜厚3.2ミル(81 μm)) = 0.4 S/cmを得た。本膜は、3種類の中で唯一コータによって作成した膜である。同じ組成でもマニュアルキャストで作製した膜はコータを用いた膜とは性質が異なることが判明した。特に、コータ装置内において、膜が非常に急速に乾燥するため、これが高分子混合物(FSPEEKとPBI)の相分離を防ぎ、膜の機械的性質を向上させたと考えられる。

コータを用いて下記のような幅12cm、長さ90cmの従来よりはるかに大面積の膜を作成する事ができた。



8.2.4 耐高温固体高分子膜の評価

耐高温高分子電解質膜のイオン伝導率評価、水電解性能の評価等を行なった。本年度は耐高温高分子電解質膜の開発において、純水中にて100℃以上150℃程度までの温度領域でイオン伝導率評価・水電解性能評価を行った。3.3mil膜については、100℃以下では、比較的良好的な性能を示したものの、100℃を超えると性能低下の現象が認められた。導電率は、80℃において0.0065 S/cm、100℃において0.07 S/cm、120℃において0.03 S/cm、150℃において、0.02 S/cmであった。電解性能については、電流密度1 A/cm²において、温度80℃の場合、1.7V、100℃、120℃においてはそれぞれ1.64V、1.82Vであった。電圧効率それぞれ、約87%、90%、81% (Hbase)の結果が得られた。また、温度100℃において、電流密度は3 A/cm²まで評価した。槽電圧は1.95Vで、効率75%であった。

今後さらに高い温度領域、さらに高い電流密度域での検討や、機械的強度を含め膜の耐久性・信頼性の向上が望まれる。膜そのもの及び接合体の耐久性は、現段階においては決して良いわけではなく、測定中にも槽電圧が上昇したり、膜が破損するなどしたことから、安定的かつ定常的な条件下で測定されたデータではないことに注意したい。

8.2.5 水電解に関する文献調査

水電解は、アンモニア合成をはじめとする化学工業において必要不可欠な水素の製造を目的として古くから工業的に実施されてきた重要な工業プロセスであった。しかし、最近では石油や天然ガスなどの水蒸気改質による安価な水素製造法におさされているが、クリーンな二次エネルギーとして注目されている水素を水から作り出す、唯一工業的に確立された方法として近年注目されており、これらの関連する研究状況を把握することは、非常に重要なことであると思われる。今年度も引き続き、最近の学会誌等で報告されている水電解に関する文献調査を実施した。調査対象として、今回は2000年7月～2001年6月の1年間に報告されたものとし、各論文の概要と主要な図あるいは表を示した。なお、ここでは研究の大きな流れの把握を主な目的としており、各論文についての詳しい内容は原報を参照していただきたい。