



Title	太陽電池を用いた固体高分子型水電解法による水素製造
Author(s)	鷲田, 伸也; 三村, 富雄; 久留, 長生 他
Citation	電気材料技術雑誌. 1997, 6, p. 40-46
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81567
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

太陽電池を用いた固体高分子型水電解法による水素製造

鷲田 伸也^{*1}、三村 富雄^{*1}、久留 長生^{*2}、谷 俊宏^{*2}

^{*1} 関西電力株式会社総合技術研究所
〒661 兵庫県尼崎市若王寺三丁目11番20号

^{*2} 三菱重工業株式会社長崎造船所
〒850-91 長崎県長崎市飽の浦町1番1

Hydrogen Production through the Process of Solid Polymer Electrolyte Using Solar Battery

Shinya Washida^{*1}, Tomio Mimura^{*1}, Nagao Hisatome^{*2}, Toshihiro Tani^{*2}

^{*1} Technical Research Center, The Kansai Electric Power Company, Inc.
3-11-20 Nakouji, Amagasaki, Hyogo 661, Japan

^{*2} Nagasaki Shipyard & Machinery Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.
1-1 Akunoura, Nagasaki 850-91, Japan

Kansai Electric Power Company, Inc. and Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. have been conducting research on Solid Polymer Electrolyte Water Electrolyzer (SPWE) connected with Solar Battery, because SPWE have high efficiency and capacity for large current density.

But we found that the current efficiency of SPWE has declined. And we also found that there is a relationship between that decline and temperature or alteration of current.

Now we are investigating a new type of Membrane Electrode Assembly (MEA) for SPWE & Solar Battery system. Stable performance is obtained by new type MEAs.

キーワード：水素、電気分解、固体高分子、ナフィオン膜、電解温度、太陽電池

1. 緒 言

水素を製造するための水の電気分解は従来から化学工業において重要なプロセスであり、国内でも多くのアルカリ水電解装置が稼働していた。しかし、現在では主にコストの点から天然ガスやナフサ等の地下資源のリフォームによる製造が主流であり、世界的に見ても一部の地域を除いて大規模なアルカリ水電解による水素製造は行われていない。

一方、WE-NET等のプロジェクトをはじめとする水素エネルギーシステムの提唱によって、水素が燃焼時に地球温暖化の要因である炭酸ガスの発

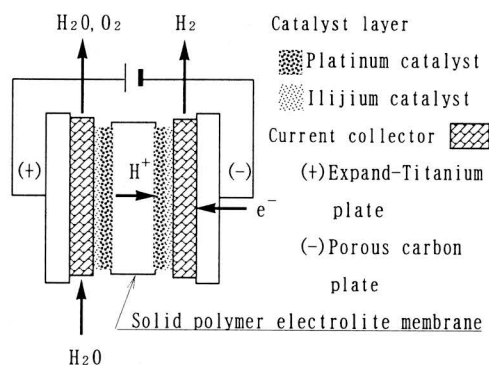
生を伴わないことや、水から作られた水素は燃焼後に再び水に戻るために化石燃料のような資源の枯渇に対する懸念がないことなどから、水素が環境に優しくクリーンな次世代のエネルギー媒体として注目されている。水素製造手法としての水電解法は上述のリフォームの際の副産物としての炭酸ガスの発生がなく、かつ化石燃料に依存しない製造方法として関心が持たれており、とりわけ固体高分子型水電解法は従来のアルカリ水電解法に対し、エネルギー効率や配管等の設備に対する腐食性の点で優れ、コンパクトで高効率な水素製造方法として期待されている。¹⁾

我々は太陽電池を電源に用いた固体高分子型水

電解装置による水素製造試験を実施したので、その結果について報告する。²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾

2. システム構成

試験装置は容量2025W(25°C, 1 kW/m²時)の太陽電池に固体高分子型水電解装置を直接接続したものであるが、電解装置に供給される純水は室温～約90°Cの範囲で任意に温度設定できるようヒータを組み込み、日射量や発生電力および発生ガス量などの計測データは1秒毎にデータ収録装置に自動保存し、集計される。また、今回試験した膜電極接合体(以下、セルと称す)は膜厚約180μmのナフィオン膜に触媒として白金とイリジウムを使用し、その有効電極面積は50cm²であるが、電源である太陽電池側との電圧整合のため、8枚直列に重ねたスタック構造となっている。なお、用いたセルは大坂工業技術研究所で開発された化学メッキ法⁶⁾に準じた方法で製作した。図1に1枚あたりのセルの



reaction formula

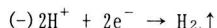


図1 セルの構成と反応式

Fig.1. Structure and reaction formula of SPWE



図2 試験装置外観

Fig.2. Appearance of SPWE test apparatus

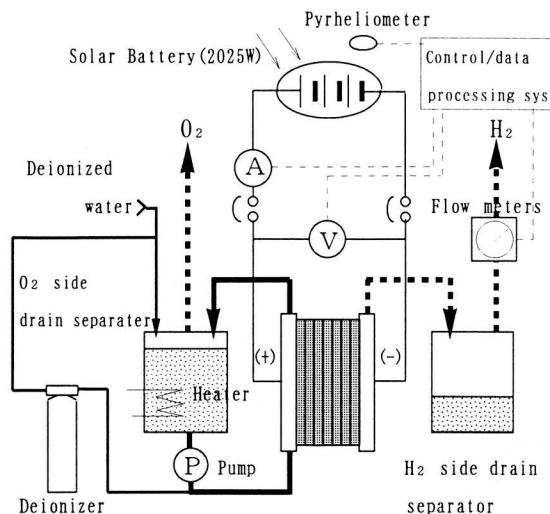


図3 概略システム構成

Fig.3. Schematic Diagram of SPWE test apparatus

構成と反応式、図2に試験装置外観、また図3に概略のシステム構成を示す。

3. 性能指標

一般に水電解に関する性能指標については電圧効率、電流効率およびこれらの積であるエネルギー効率で評価することができる。⁷⁾また、ここでは太陽電池も含めたシステム全体の効率をシステム効率と呼ぶこととする。いま、各効率の算出式はそれぞれ下式となる。

$$\text{電圧効率 } (\eta_v) = V_{\text{HHV}} \div V_e \times 100 (\%) \quad \cdots \cdots (1)$$

$$\begin{aligned} \text{電流効率 } (\eta_f) &= I_f \div I_e \times 100 \\ &= Q_e \div Q_f \times 100 (\%) \quad \cdots \cdots (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{エネルギー効率 } (\eta_{\text{En}}) &= C_Q \div P \times 100 \\ &= \eta_f \times \eta_v \div 100 (\%) \quad \cdots \cdots (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{システム効率} &= C_{\text{QHHV}} \div S \times 100 \\ &= \eta_{\text{En}} \times \eta_{\text{sb}} \div 100 (\%) \quad \cdots \cdots (4) \end{aligned}$$

ここで

V_{HHV} : HHV ベースでの理論電圧(1.481V)

V_e : 実際の電解電圧(V)

I_f : 電解に寄与した電流(A)

I_e : 実際の電解電流(A)

Q_e : 発生水素ガス量(m³)

Q_f : 理論発生水素ガス量(m³)

C_Q : 発生水素ガス熱量(kW)

P : 電解電力量(=太陽電池出力, kW)

C_{QHHV} : HHV ベースでの発生水素ガス熱量(kW)

S : 太陽電池パネル面での日射量 (kW)
 η_{sb} : 太陽電池効率(=P/S, %)

4. 試験結果

4. 1 室温条件での電解試験

化学メッキ法に準じた方法で製作したセル（以下、標準型セルと称す）を用い、太陽電池を電源として水素製造試験を行った。図4は晴天時の日射量とガス発生量、各効率との関係を示す。時刻とともに日射量変動しているが、それに応じて水素ガスの発生量も推移しており、日射、すなわち変動する太陽電池出力に対する水電解装置の追随性は良好である。また太陽電池から見た水電解装置のインピーダンスが一定であることから、電解電圧は太陽電池出力の増加によって上昇するため、(1)式で求める電圧効率は低下する。一方、(2)式の電流効率は0~0.9kW/m²の日射量下において98%前後の一定の値を示した。

試験期間中の毎日のデータの平均値をプロット

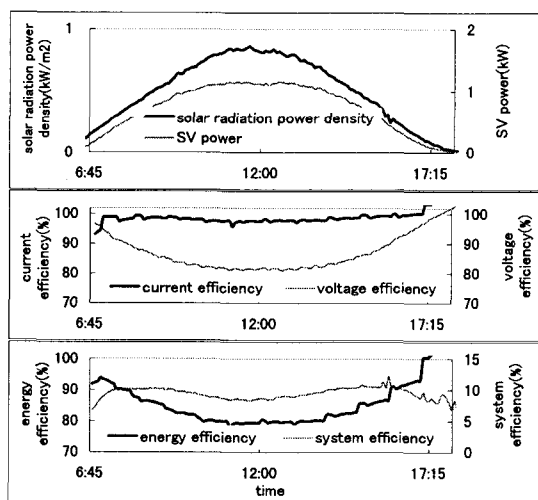


図4 日射量と水電解の各効率

Fig.4. Daily trend data of SPWE efficiency and PV power at R.T.

したグラフを図5に示す。日射量は天候によって不規則に変化しているが、電解性能を示すエネルギー効率は初期値が80%程度で日射量の変動によらずおおむね一定の値を示している。しかし時間の経過とともにエネルギー効率はやや低下傾向にある。そこでセルの正確な性能推移を見るために定期的に電源を太陽電池から試験用電源に切り替えて一定電流密度にて性能測定を行った結果を図6に示す。図6から、長期的に見ると電流効率の

経時的な低下が見られ、セルに性能低下を引き起こす何らかの変化があったものと考えられる。なお、図5、6の横軸は実際に日射があった延べ時間で表示しているが、試験は平成7年6月末から10月までの期間で行った。

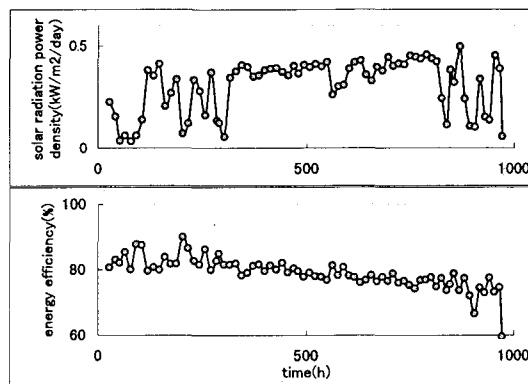


図5 標準型スタックの室温での性能推移

Fig.5. Efficiency transition of standard type SPWE stack at R.T.

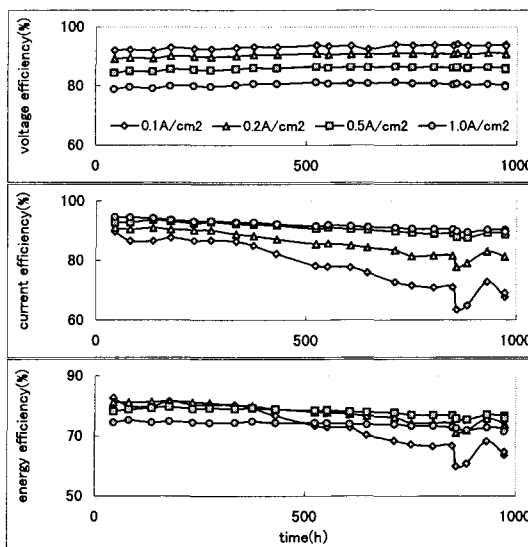


図6 試験用電源による性能測定

Fig.6. Efficiency transition of standard type SPWE stack at R.T. measured by well-defined power supply.

4. 2. 1 電解温度をパラメータとした基礎電解試験

4. 1項ではセルに供給する純水の温度は室温であったが、ヒータにて電解温度を昇温し、単セルに試験用電源を接続して性能の推移を測定した。電解温度をパラメータとした測定結果を図7、8

に示す。電源条件は図7では電流密度を $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 一定とした場合、図8は太陽電池などの変動電源を想定し電源を変動させた場合である。電源の変動周期は20秒の正弦波形、変動幅は電流密度 $0\sim 0.5\text{A}/\text{cm}^2$ とした。図7、8の測定値はともに $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ の時のものであるが、一定電源での場合には、 60°C 程度で性能はほぼ安定傾向を示すのに対し、変動電源の場合はいずれの温度でもセル性能は低下した。これらの結果からセルの耐久性は電解温度を上昇させることで向上する傾向があり、また電源条件は一定時よりも変動時のほうがセルにとってより厳しいものであることがわかる。

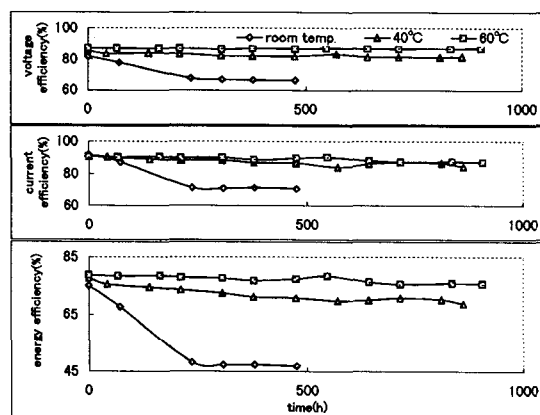


図7 一定電源時の電解温度別セル性能推移
Fig.7. Effect of temperature on cell durability (Constant current electrolysis)

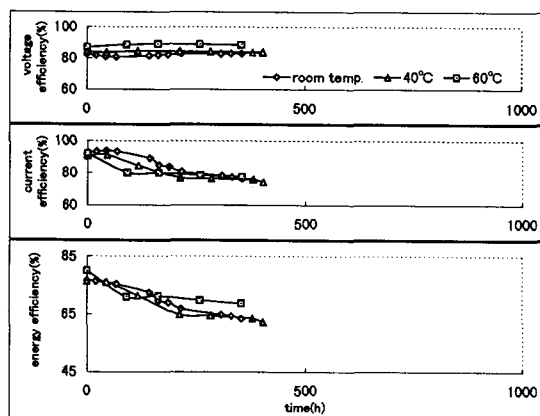


図8 変動電源時の電解温度別セル性能推移
Fig.8. Effect of temperature on cell durability (Variant current electrolysis)

そこで電解温度をさらに昇温して 80°C とした場合の性能推移を図9に示す。ここでの電流の変動

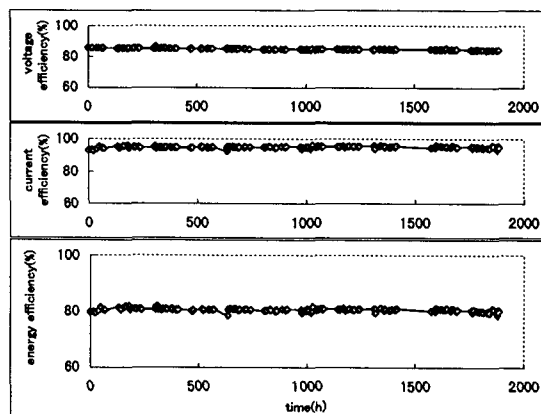


図9 変動電源時の 80°C でのセル性能推移
Fig.9. Endurance test result of variant current electrolysis at 80°C

幅を $0\sim 1.0\text{A}/\text{cm}^2$ とし、図の測定値は $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ の時の値である。この試験では図7、8での場合より大きな変動幅を与えたにもかかわらず、ほぼ2000時間経過時においても安定したセル性能を維持しており、変動する電源では電解温度を 80°C とすることでセルの経時的な性能維持の効果が期待できると考えられる。

4.2.2 80°C での電解試験

そこで電解温度を 80°C とし、太陽電池を電源とした場合の電解性能の推移を図10に示す。試験期間は平成7年10月から平成8年7月までである。図10では図5と同様に日射は不規則に変化している。一方、エネルギー効率は初期値が約80%であ

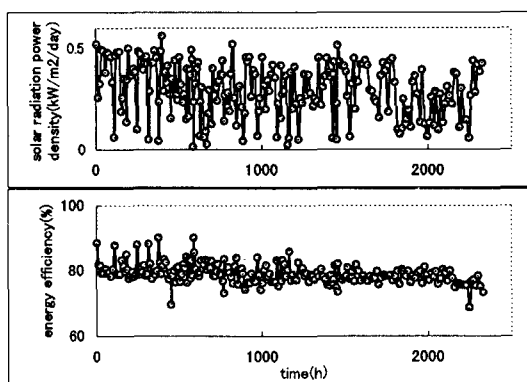


図10 標準型スタックの 80°C での性能推移
Fig.10. efficiency transition of standard type SPWE stack at 80°C

るが時間の経過とともにゆるやかに低下する傾向があるように見える。図11に示すとおり、定期的

に太陽電池から試験用電源に切り替えて行った性能測定では、特に小電流密度域での電流効率の低下が顕著である。耐久性に対しては80°Cの電解温度とすることで十分に効果を発揮すると考えた図9での試験との相違は試験用電源での電源波形模擬と実際の太陽電池の差、単セルとスタック化したセルの差の2点であり、模擬した電源波形よりも実際の太陽電池の変動量の方が不規則で大きかったことや、スタック化によって電解温度の不均一が生じたことがセルの性能低下に影響を与えたものと考えられる。

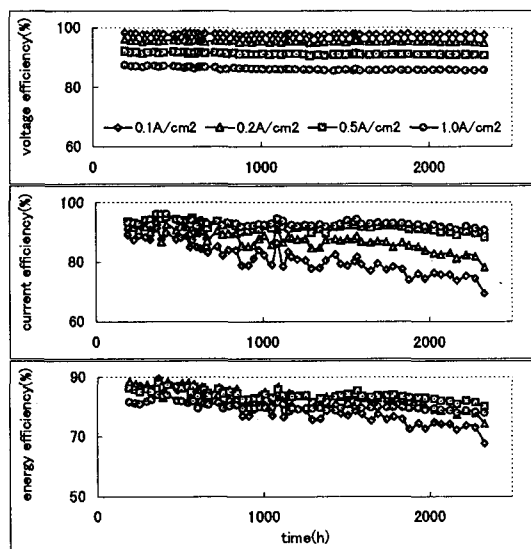


図11 試験用電源による性能測定

Fig.11. efficiency transition of standard type SPWE stack at 80°C measured by well-defined power supply.

4. 3 改良型セルの製作と電解試験

図12に化学メッキ法による標準型セルの製作工程のフローを示す。前項までの性能低下の原因は主に電流効率に関するものであり、セルの構造に原因があるものと考えられた。そこでフロー中のの工程を見直した製法にて新たなセル（以下、改良型セルと称す）を製作し、電解試験に用いた。その結果を図13, 14に示す。

本試験の測定は平成8年9月から行っているが、現在のところ実電解時間が2000時間程度である。従来の標準型セルであればエネルギー効率の低下がすでに見られる時期であるが、そのような傾向はなく、この改良型セルは耐久性の点において優れた性能を有している可能性がある。特に図11とれた性能を有している可能性がある。特に図11と

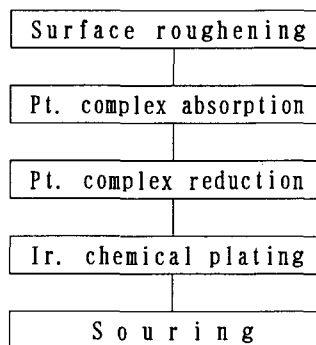


図12 標準型セルの製作工程フロー

Fig.12. flow diagram of manufacturing process

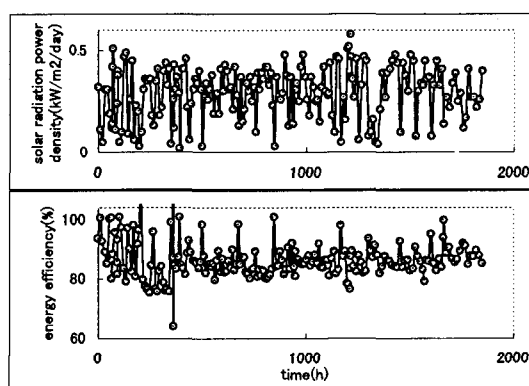


図13 改良型スタックの80°Cでの性能推移

Fig.13. efficiency transition of new type SPWE stack at 80°C

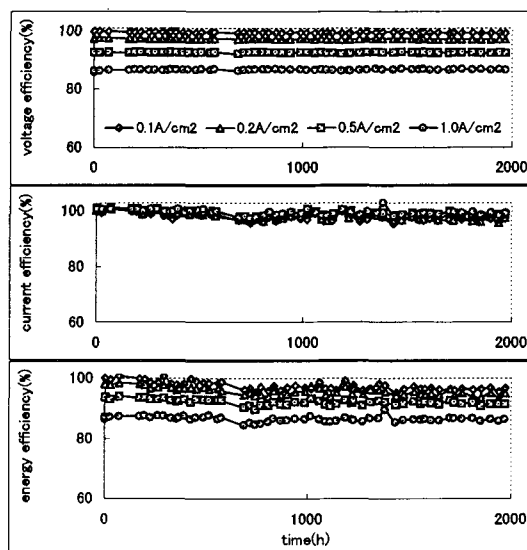


図14 試験用電源による性能測定

Fig.14. efficiency transition of new type SPWE stack at 80°C measured by well defined power supply.

図14を比較すると、小電流密度域での性能低下はかなり改善されたと言える。またエネルギー効率においても $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ 時の値を比較すると、1000時間経過時点では標準型セルで約80%であったのに対し、改良型セルでは約88%と向上している。

4. 4 大型化セルによる耐久性評価

水素製造プラントとして商用化する際のセルの有効電極面積は 1m^2 程度と言われているが、ラボセルサイズである 50cm^2 から将来の実用化に向けての基礎データの取得のために改良型セルを 200cm^2 にスケールアップし、試験用電源にて耐久性試験を実施した。電源の変動周期は20秒の正弦波形、変動幅は $0\sim 0.5\text{A}/\text{cm}^2$ である。その結果を図15に示す。図15では約5000時間経過後においても、電圧効率、電流効率ともに安定しており、大型化に対して触媒種や給電体材料の選択が妥当であったと考えられる。ただし、さらに大型化した場合にはスタック化したセル間のシール性能のほか、給水の均一性、発生ガスのスムーズな排出性が要求されるとともに、電流分布や給電体との接触圧のばらつきによる局所的な固体高分子電解質膜の焼損や接触抵抗の増大などの問題が生じ、将来的に検討を要する課題となると考えられる。

5. まとめ

従来から試験に用いていた標準型セルでは電解温度が室温であった場合、エネルギー効率、特に

水素発生量で定まる電流効率が時間とともに低下する傾向にあったが、電解温度を升温させることによりその傾向が減少した。また電解電源についても、一定の電源を用いる場合と変動する電源を用いる場合では後者の方が性能低下が顕著であり、固体高分子型水電解装置を太陽電池のような変動する電源を直結するシステムにおいて長期的な耐久性を有するためには、電解温度を高温化するとともにセルの構造についても再検討を要するものと考えられた。

そこで耐久性の向上を主な目的とした改良型セルを製作し、試験に供したところ標準型セルよりも耐久性能が向上している可能性が見出された。また大型化した改良型セルによる耐久性試験では5000時間に及ぶ連続試験の結果、エネルギー効率で示す耐久性には問題がないことが判明した。

参考文献

- 1) 太田時男:水素エネルギー最先端技術 (1995).37
- 2) 下條繁, 赤野徹, 清水克俊, 久留長生: 第12回エネルギー・資源学会講演論文集 (1993).91
- 3) 下條繁, 三村富雄, 清水克俊, 久留長生: 第13回エネルギー・資源学会講演論文集 (1994).295
- 4) 鷲田伸也, 三村富雄, 嶋吉淑進, 久留長生, 谷俊宏: 第15回エネルギー・資源学会講演論文集 (1996).207
- 5) 鷲田伸也, 三村富雄, 久留長生, 谷俊宏: 第16回エネルギー・資源学会講演論文集 (1997).206
- 6) 太田時男: 水素エネルギー最先端技術 (1995).75
- 7) 例えば鳥養栄一, 竹中啓恭: 特開昭57-134587
鳥養栄一, 竹中啓恭, 川見洋二, 仲幸彦,
長屋喜一: 特開昭60-162780 など

(1997年7月15日受理)

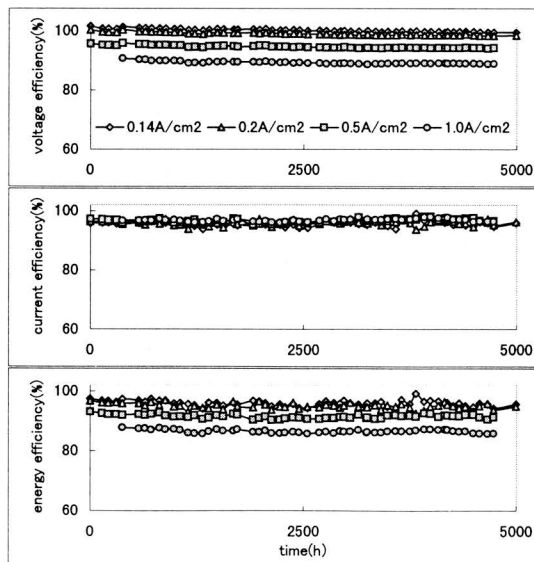


図15 大型化セルによる耐久性試験結果

Fig.15. endurance test results of scaled up cell



鷲田 伸也

昭和37年3月12日生。昭和61年3月大阪市立大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月関西電力株式会社入社。固体高分子型水電解システムの研究に従事。



三村 富雄

昭和23年6月16日生。昭和47年3月関西学院大学理学部化学科卒業。同年4月関西電力株式会社入社。主に炭酸ガス分離溶剤の研究に従事。



久留長生

昭和32年10月7日生。昭和58年3月早稲田大学大学院理工学研究科修士課程修了。同年4月三菱重工業株式会社入社。燃料電池および水電解装置の開発に従事。日本機械学会会員。



谷俊宏

昭和40年10月2日生。平成2年3月早稲田大学大学院理工学研究科修士課程修了。同年4月三菱重工業株式会社入社。水電解装置および燃料電池の開発に従事。日本物理学会会員。