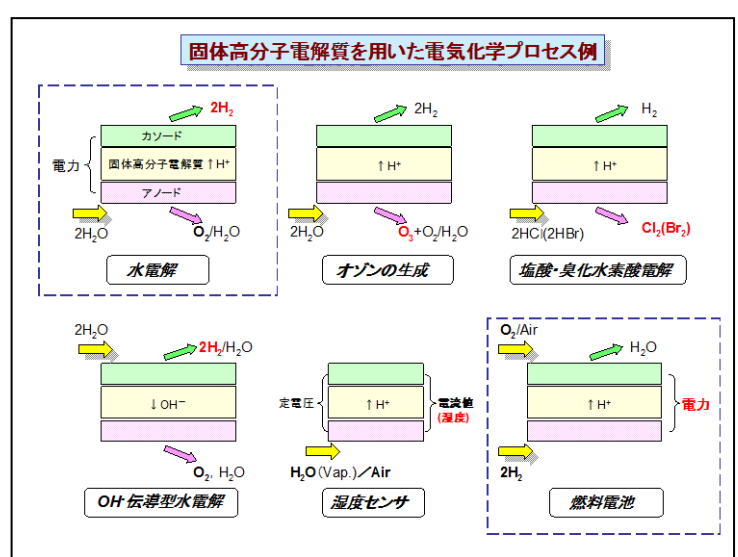
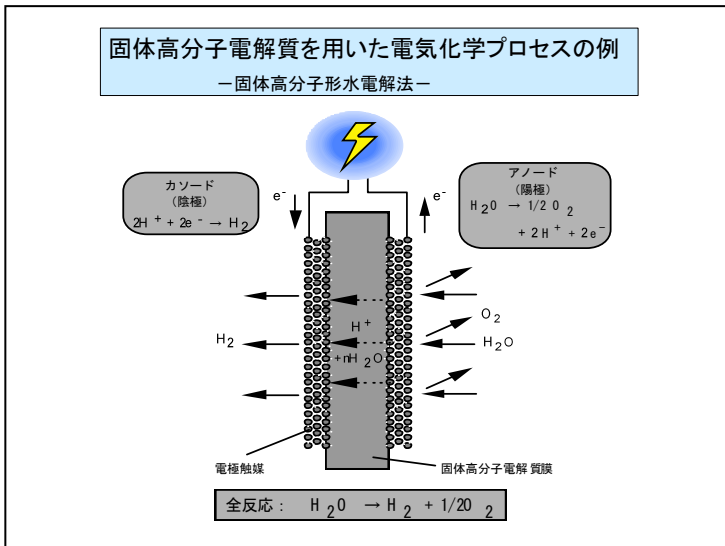
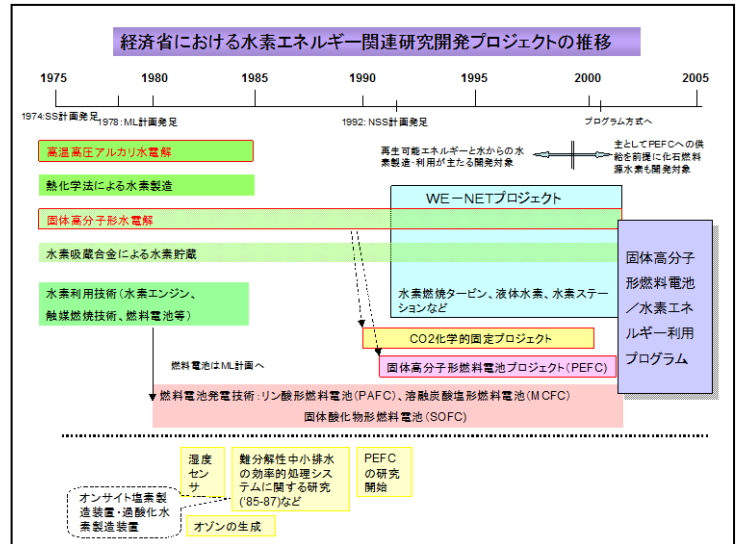


平成17年 2月18日
水素エネルギー協会 一第114回定例研究会一

固体高分子電解質を用いた電気化学プロセスのゆくえ

1. 固体高分子形水電解技術
2. 固体高分子形燃料電池技術
3. エネルギーシステムから見たこれからの期待

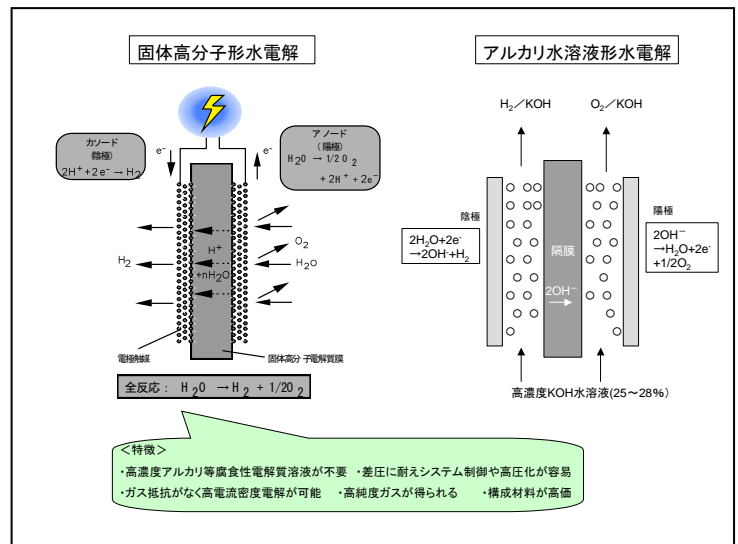
(独) 産業技術総合研究所 関西センター
竹中 啓恭

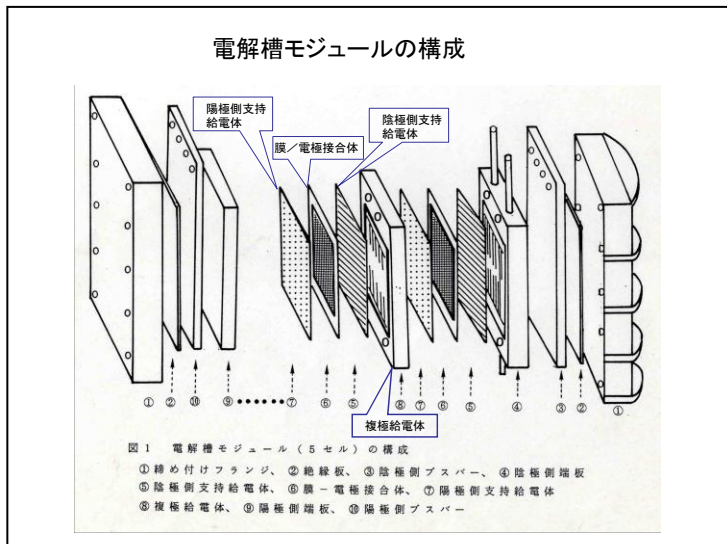


商業用アルカリ水電解プラントの一例

世界最大級工業用アルカリ水電解プラント<Aswan(Egypt), 144槽、水素製造能力33,000Nm³/h>

<単電解槽仕様(旧Brown Bover社製)>: 水素製造能力300Nm³/時・槽、電極寸法 1.5 × 3m, セル数 80cells/槽、運転温度 80℃、運転圧力常圧、電流密度0.2A/cm², セル電圧2.04V, 水素純度99.8%





固体高分子形水電解技術開発における技術課題

触媒電極
陽極: 陽極過電圧が大きい (Pt>Rh>Ir)
陰極: 陰極過電圧は小 (Pt)

電解質膜
フッ素樹脂系陽イオン交換膜 (Nafion®, Flemion®, Aciplex®)
膜抵抗: 膜の厚み、EWIに依存、ガス透過特性、前処理の影響

給電体
陽極側給電体: チタン系素材 (繊維焼結体、メッシュ: 接合体接触面Pt被覆)
陰極側給電体: 炭素系or金属系素材 (C、SUS、Ti等多孔質シート状)
複極給電体: チタン等金属系素材 (溝加工、超塑性加工)

スタック
面同士との均一な電氣的接触の確保、各室への流体供給に対する均一な分配
使用材料の低減とシールの最適設計、大型化に伴う電解槽工学

システム
気液分離、熱交換器、熱収支・圧力・水純度管理、制御システムの最適化

耐久性・経済性の向上

- ・電解質膜への電極の接合法
- ・ガス抜けのよい電極構造
- ・触媒量の低減

水電解の動力学

E_{cv} :セル電圧

⇒

$E_{cv} = E_0 + \eta_a + \eta_c + R \cdot i$

↓

E_0 は温度T、圧力Pにおける理論分解電圧

⇒

$E_0 = E_0^0 + (RT/2F) \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^{1/2}}{a_{H_2O}} \right)$
 ここで $a_{H_2O} = P_{H_2O} / P_{H_2O}^0$ PEWEの場合1、等圧運転では $P_{H_2} = P_{O_2} = P - P_{H_2O}$
 $E_0^0 = \Delta G/2F = 1.5184 - 1.5421 \times 10^{-3} T + 9.523 \times 10^{-5} T^2 + \ln T + 9.84 \times 10^4 T^2$
 例えば、80°C、0.1Paでは、 $E_0 = 1.169V$ となる。

+

η_a : 陽極過電圧、
 η_c : 陰極過電圧

⇒

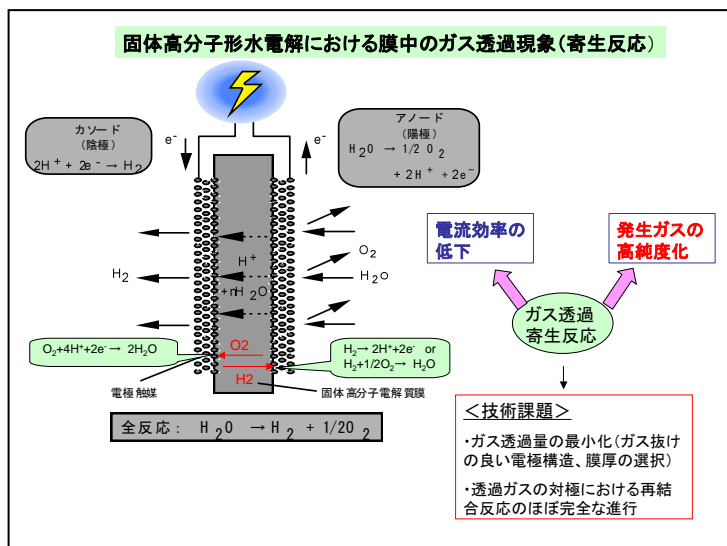
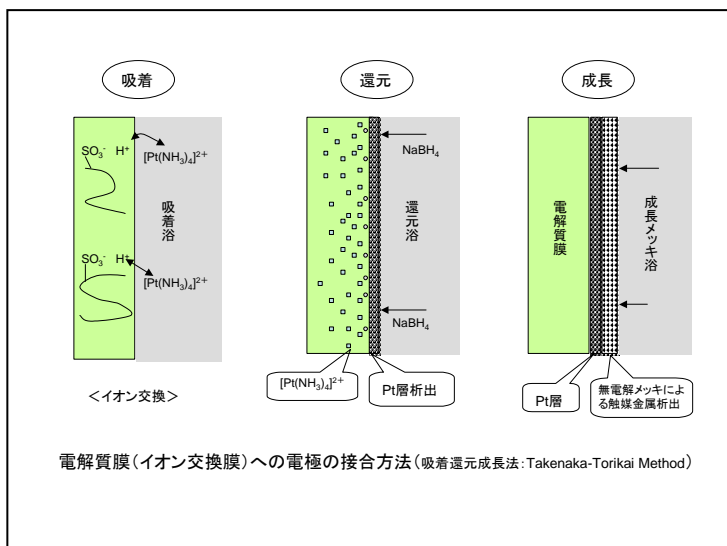
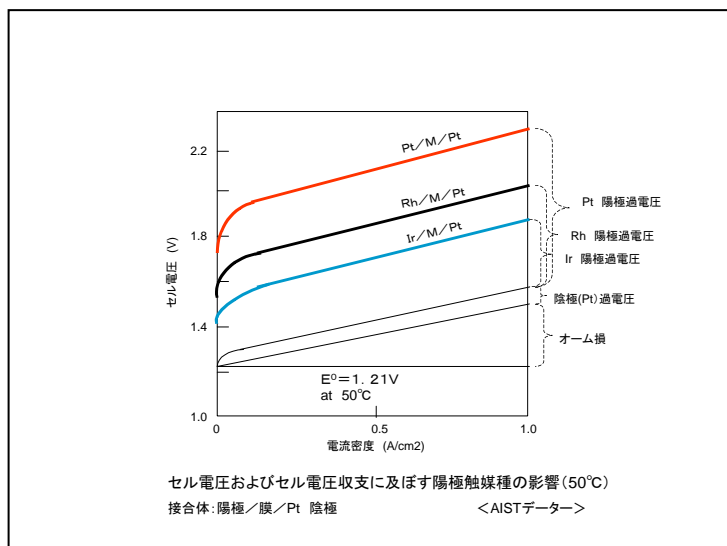
過電圧は次式のターフェルス式 ($\eta = a + b \log i$) に従う (PEWEでは高電流密度まで確認)
 陽極 (酸素発生) 過電圧: $\eta_a = a_a + b_a \log i$ 、陰極 (水素発生) 過電圧 $\eta_c = a_c + b_c \log i$ 、
 両電極の過電圧成分の和は、 $\eta_a + \eta_c = (a_a + a_c) + (b_a + b_c) \log i$
 活性化電圧: $a_a + a_c = 0.33 - 0.34V$ 、 $b_a + b_c = 0.05 - 0.08V$ (AIST特性データ)

+

$R \cdot i$ は抵抗成分Rによる電圧上昇分 (オーム損)

⇒

抵抗は以下の各種抵抗成分の総和で表される。
 $R = R_m + R_e + R_s$ ここで、 R_m は膜抵抗、 R_e は膜/電極間、電極/給電体間、給電体/複極板間の接触抵抗、 R_s は電極、給電体、複極板、端子など金属導体の抵抗の総和。



水電解による水素製造コスト

工業的・工学的課題

水素製造コスト(¥/m³) = [(設備費(¥) × 年経費率) / {8760 × 年稼働率 × 水素製造量(m³/h)}]

+ {電力源単位(kWh/m³) × 電力費(¥/kWh) × 動力補助係数}

設備費J(¥)：電解工業プラントは規模の他に操作電流密度(i: kA/m²)に依存。規模P₀(m³/h)のプラントが電流密度i₀で稼働する設備費J₀とすると、J=J₀ × (P/P₀)^a × (i/i₀)^b

水素製造量P(m³/h) = [(kA/m²) × 電極面積(m²/セル) × セル数 × 0.4179(m³/kAh)] / 電流効率

電力源単位(kWh/m³) = [2.393(kAh/m³) × セル電圧(V)] / 整流器効率(0.97)

年経費率 = 施設設備償却率 + メンテナンス経費率 + 税金保険経費率 + 運営一般経費率

動力補助係数：全投入電力に対する電解槽以外の運転および施設に投入される電力比(> 1.00)

水電解技術の本質的開発目標

高電流密度化(生産性の向上)

低電圧化(エネルギー変換の高効率化)

➔

両立

耐久性試験(2A/cm²)における槽電圧の経時変化

Fig.3 The variation in cell voltage with time for the shown in Table 2 in the durability tests at a current density of 200A/dm² (65-80 °C).

Electrolytic Cell	Membrane	Current Collector Anode	Cathode
No. 1	△	Nafion [®] 117	PT1
No. 2	▽	B-112	PT1
No. 3	□	A-112	WS-1
No. 4	◇	A-112	WS-2
No. 5	○	B-912	WS-2
No. 6	●	A-112	PT1
No. 7	○	A-112	PT1
No. 8	●	A-112	PT1

PT1: Perforated Ti sheet with Pt (1mm × 1.5inch), NF-140 200mesh Ti sheets with 2 double-connection structure (1mm and 2.5mm in thickness); PGC, PGC: Porous graphite component (700 and 500 in porosity); '87 cell: Tests before installation of a ion-exchanger unit in water circulation system.

チェック項目:

- ①セル電圧計測(自動)
- ②ガス純度計測(1~2回/週)
- ③電流効率(適宜)

1988~1993年データ取得

固体高分子形水電解セルの連続運転耐久性試験結果

運転条件:
温度80°C(一定)、電流密度:2A/cm²(一定)、セル:単セル、50cm²、合計5セル

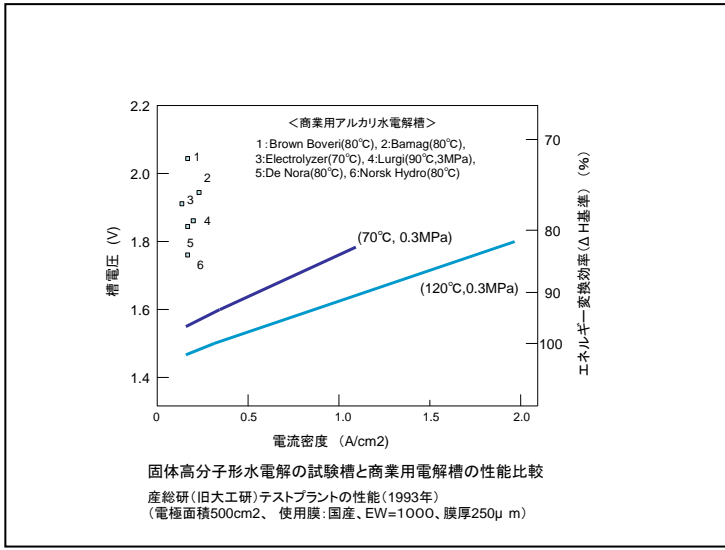
セルNo.	連続運転期間	セル性能電圧(V)		電流効率 (%)	ガス純度 (%)	
		1.0A/cm ²	2.0A/cm ²		H ₂	O ₂
1	4.0年	1.79	2.02	98.1	>99.998	99.998
		(1.76)	(1.99)		(>99.993)	99.997
2	4.7年	1.81	2.06	97.1	>99.997	99.998
		(1.76)	(2.00)		(>99.994)	99.998
3	4.2年	1.84	2.06	95.9	>99.994	99.949
		(1.79)	(2.02)		(>99.994)	(99.999)
4	4.8年	1.91	2.25	97.7	>99.994	99.988
		(1.79)	(2.04)		(>99.992)	99.998
5	3.5年	1.82	2.06	98.7	>99.991	99.998
		(1.75)	(1.96)		(>99.992)	99.999

()内数値は連続運転開始時の初期性能を示す。

<AIST(旧大工研)データ: 1988~1993年に取得>

高電流密度運転用固体高分子形水電解テストプラント(旧大阪工業技術研究所: 1993年)

仕様:
電流密度:2A/cm²、温度120°C、圧力0.3MPa、
電極面積500cm²、5セル、水素発生量2Nm³/h、



実用化製品例

ガスクロ用水素発生器
100cc/min.(株)エステック、
セル: 日本電池社製、1982
→

オンサイト型水電解水素発生装置
0.5~3Nm³/h(日立造船(株)、2001~)

PL2 (1800W×1300L×1800H)

SL6 (1700W×1300L×1800H)

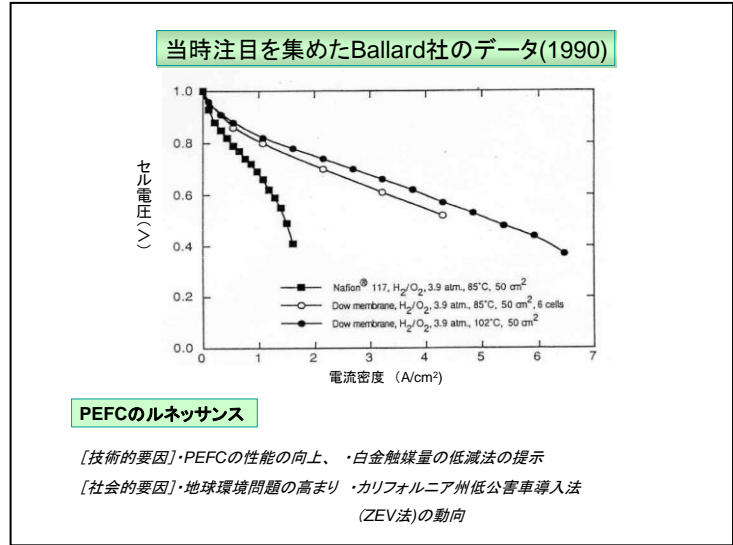
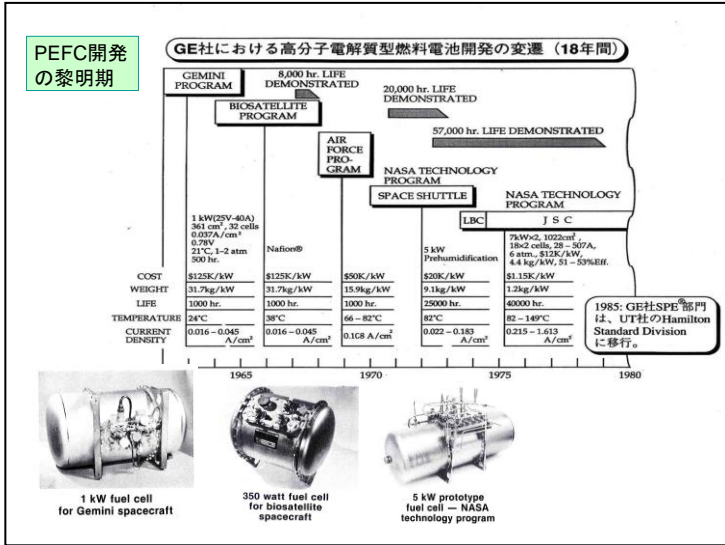
SH10 (3200W×2200L×2500H)

SH30 (5000W×7000L×4000H)

SL10 (3500W×3000L×2000H)

水電解式水素発生装置
2~10Nm³/h(神鋼パナテックス(株)、1996~)

AISTからの技術指導・共同研究が契機となって各社自社開発した製品



Ballard Power System(BPS)社 視察風景(1992. 2)

—FC/バスプロジェクト(1991-1997)—

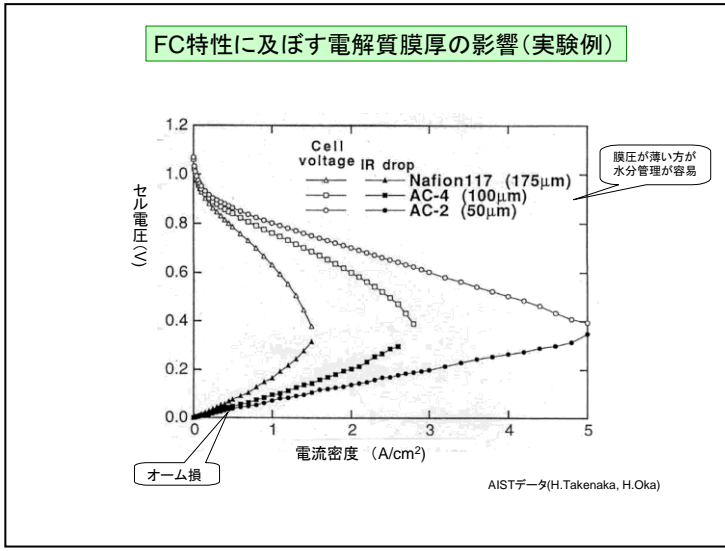
<参考>
 BPSの前身: バラード・リサーチ社(1979: 社長ジェフリー・バラード: 1983年からPEFC開発開始: 1991にバラードは会長に1997年退社)

固体高分子型燃料電池の開発調査に関する「固体高分子型燃料電池検討委員会」委員名簿

委員名	氏名	所属
委員長	竹中啓彦	工業技術院 大塚工業技術試験所 機能応用化学部
委員	小久尾 善八	京都大学工学部 工業化学教室
	岡田 達弘	工業技術院 製品科学研究所 構成性能部
	若林 昇	工業技術院 大塚工業技術試験所 機能応用化学部
	岩田 幸一	住友電気工業株式会社 大塚研究所
	小林 健	富士電機株式会社 総合研究所 セラミック技術研究所
	田村 弘毅	新神戸電機株式会社 開発本部
	西山 隆三	三菱電機株式会社 中央研究所 エネルギー・環境研究部
	藤田 健雄	日本電機株式会社 開発本部 企画室
	古川 修弘	三洋電機株式会社 材料研究所 電子化学研究部
	鈴木 久雄	旭化成工業株式会社 技術本部 開発戦略部
	丸山 隆雄	アイシン精機株式会社 エネルギー企画室
	村田 謙二	株式会社 総合研究所 エネルギー機器研究部
	森本 隆樹	旭硝子株式会社 中央研究所
	菅野 一郎	中央電力協議会 技術開発部
	木本 和雄	朝日日本ガス協会 技術開発室
	松尾 武司	朝日日本電動車協会 研究部

<予備検討項目>
 ガス電極の作成方法、白金の担持法
 接合条件の検討、担持カーボン種の影響
 電極特性に及ぼすNafion溶液量の影響
 多孔質テフロン膜とNafion溶液を用いた新膜
 特性に及ぼす膜厚、圧力、加湿条件の影響

Performance of Dow and Nafion Membranes (Ballard, IJCC(1992))



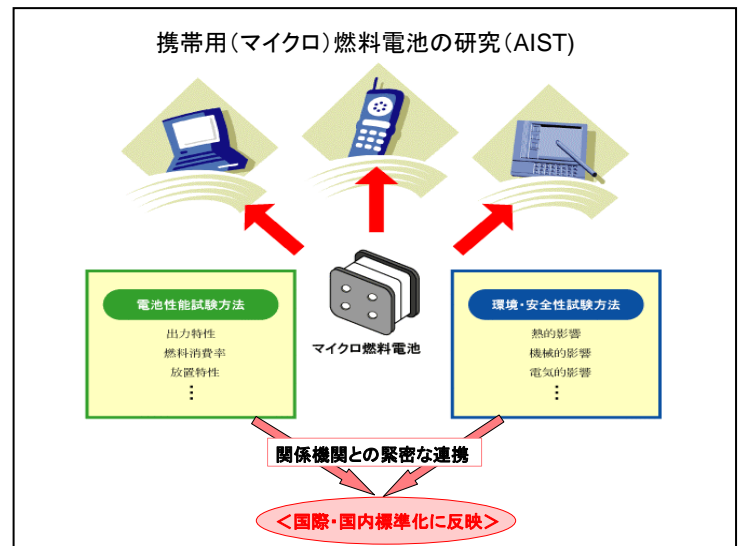
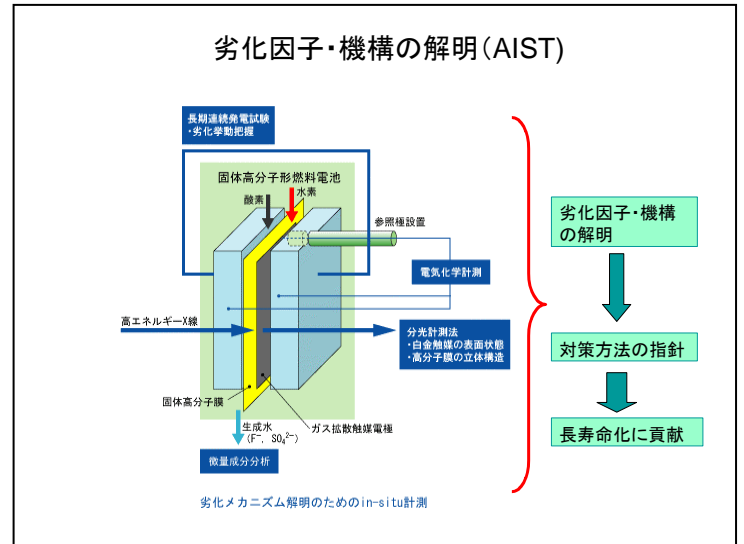
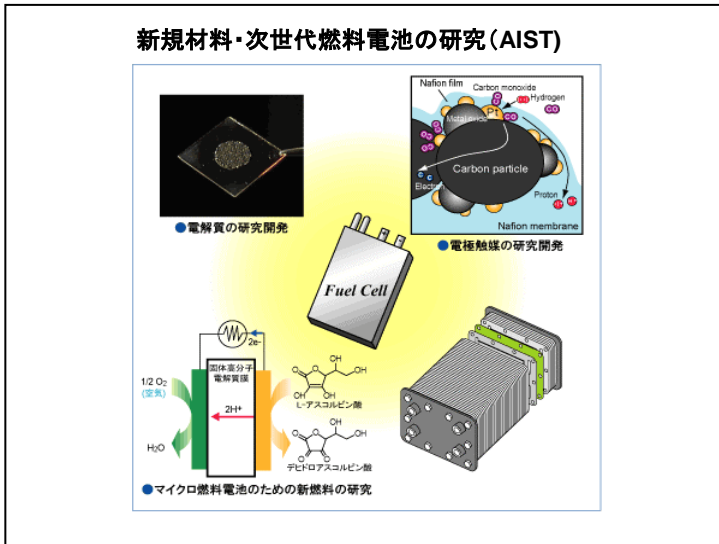
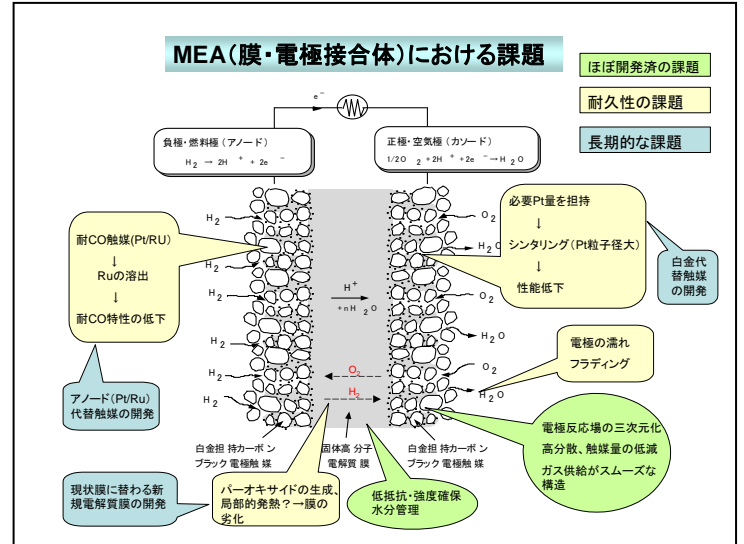
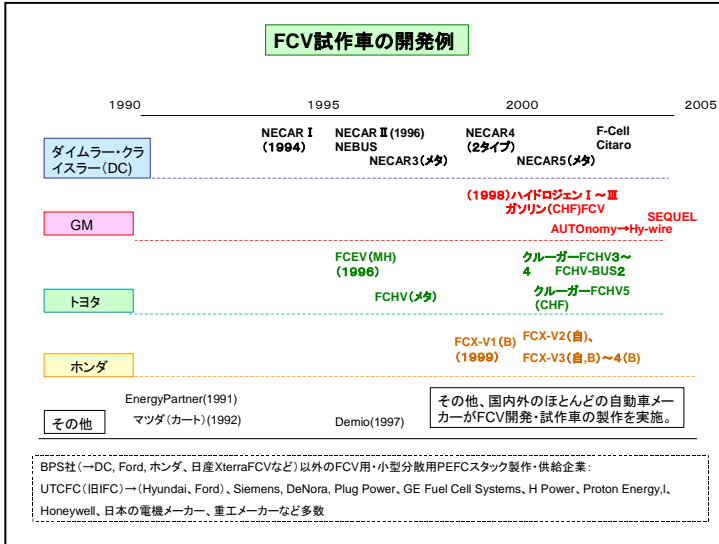
日本の燃料電池開発の経緯

1960年 アルカリ形 1969年 アルカリ形 1981年 アルカリ形 1985年 アルカリ形 1989年 アルカリ形 1993年 アルカリ形 1997年 アルカリ形 2001年 アルカリ形 2004年 アルカリ形 2007年 アルカリ形

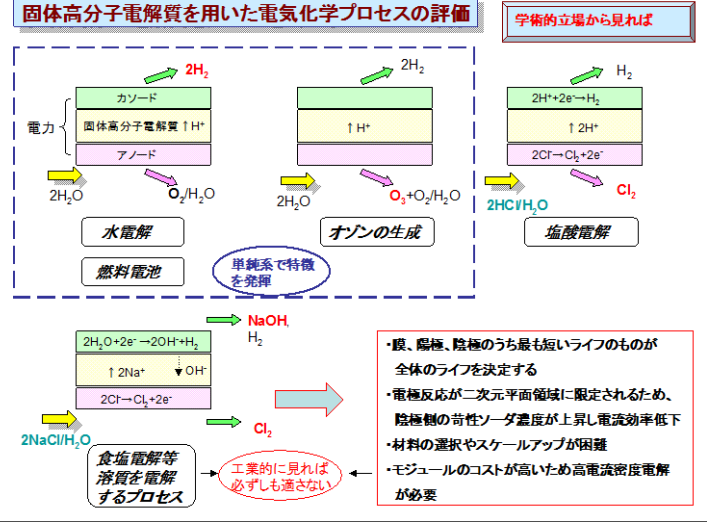
1960年 アルカリ形 1969年 アルカリ形 1981年 アルカリ形 1985年 アルカリ形 1989年 アルカリ形 1993年 アルカリ形 1997年 アルカリ形 2001年 アルカリ形 2004年 アルカリ形 2007年 アルカリ形

1960年 アルカリ形 1969年 アルカリ形 1981年 アルカリ形 1985年 アルカリ形 1989年 アルカリ形 1993年 アルカリ形 1997年 アルカリ形 2001年 アルカリ形 2004年 アルカリ形 2007年 アルカリ形

1960年 アルカリ形 1969年 アルカリ形 1981年 アルカリ形 1985年 アルカリ形 1989年 アルカリ形 1993年 アルカリ形 1997年 アルカリ形 2001年 アルカリ形 2004年 アルカリ形 2007年 アルカリ形



固体高分子電解質を用いた電気化学プロセス (固体高分子形燃料電池、固体高分子形水電解など) のこれからの期待

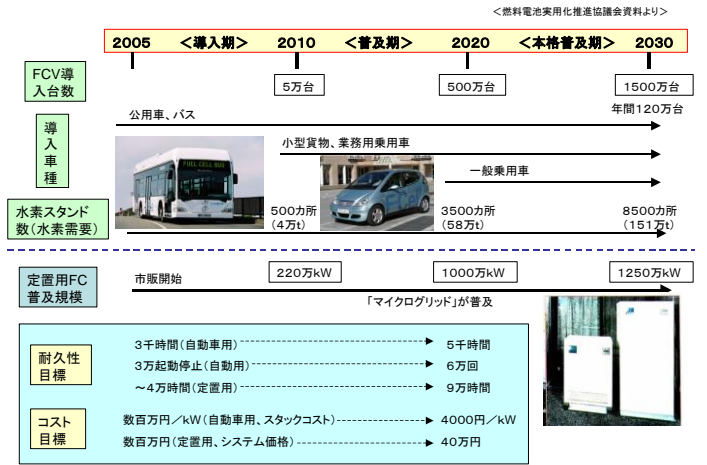


新産業創造戦略 —7つの新産業分野—

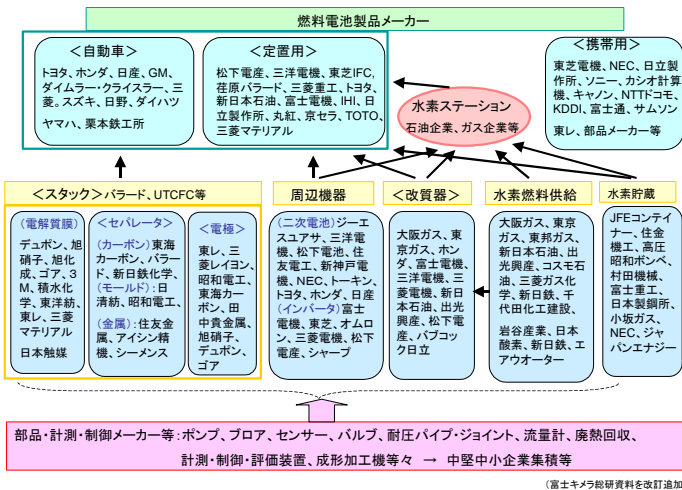
- ＜2010年の先端的新産業群＞
- 「燃料電池」: 自動車産業、エネルギー産業の将来を担う
 - 「情報家電」: 現在の家電の発展形
 - 「ロボット」: 日本が国際的に優位を保てる分野
 - 「コンテンツ」: 世界の市場をリード(アニメ、ゲーム等)

- ＜市場ニーズの広がりに対応する新産業分野＞
- 「健康福祉機器・サービス」
 - 「環境・エネルギー機器・サービス」
 - 「ビジネス支援サービス」

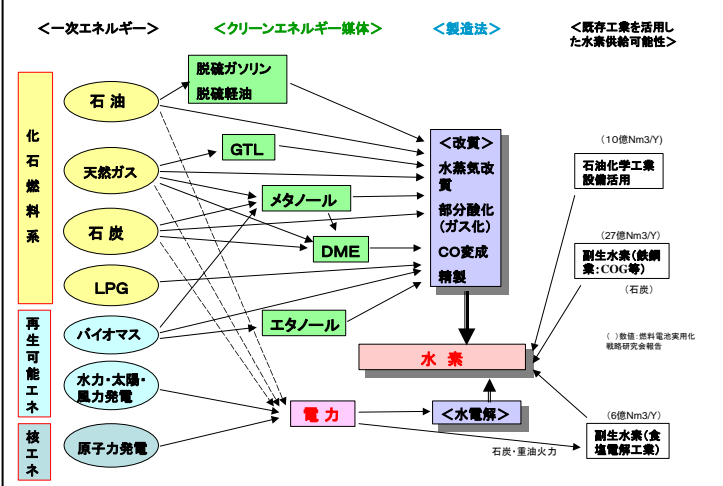
燃料電池自動車(FCV)および定置型燃料電池の導入シナリオ(開発目標)

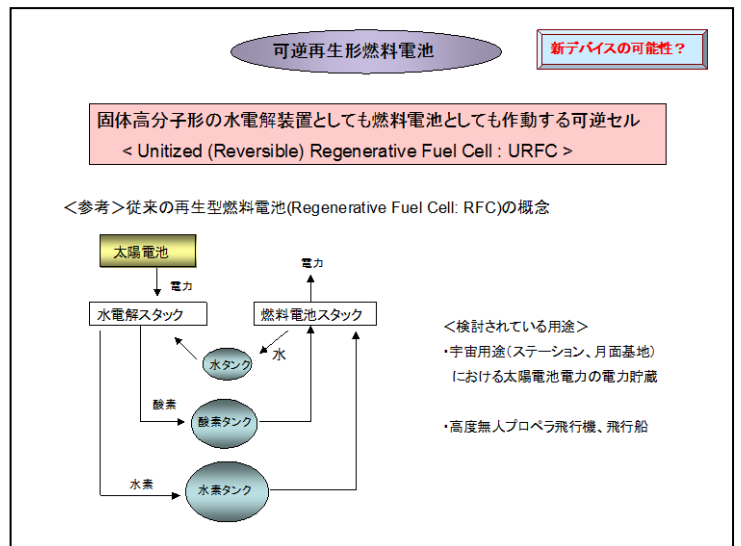
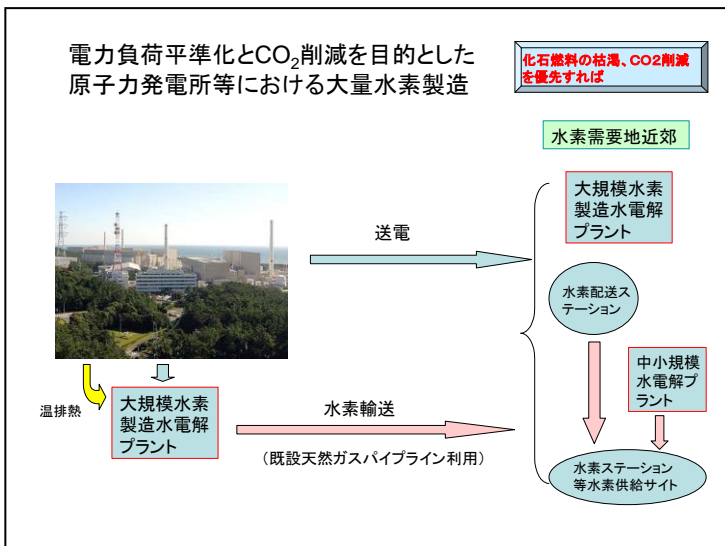
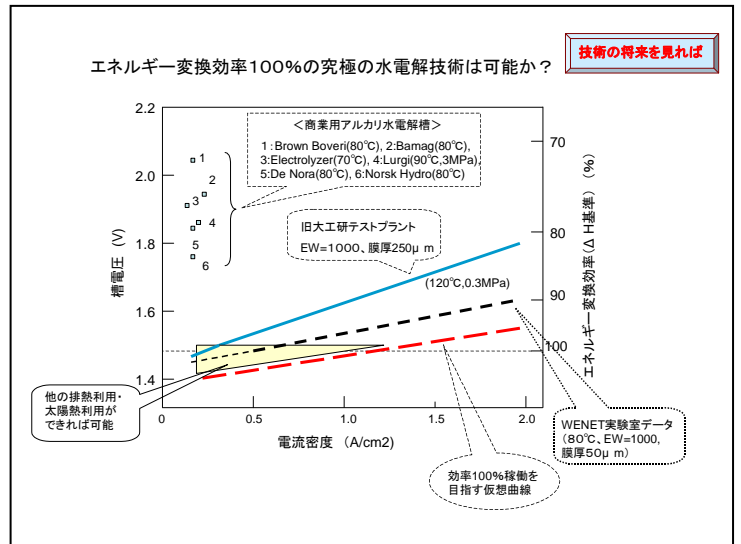
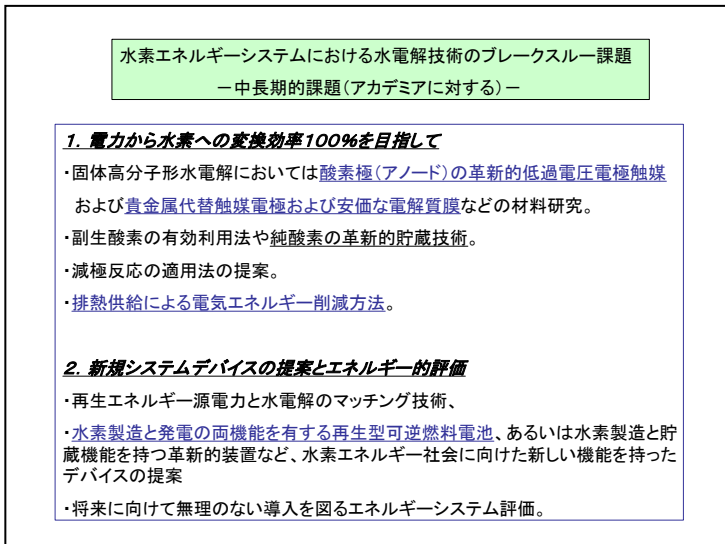
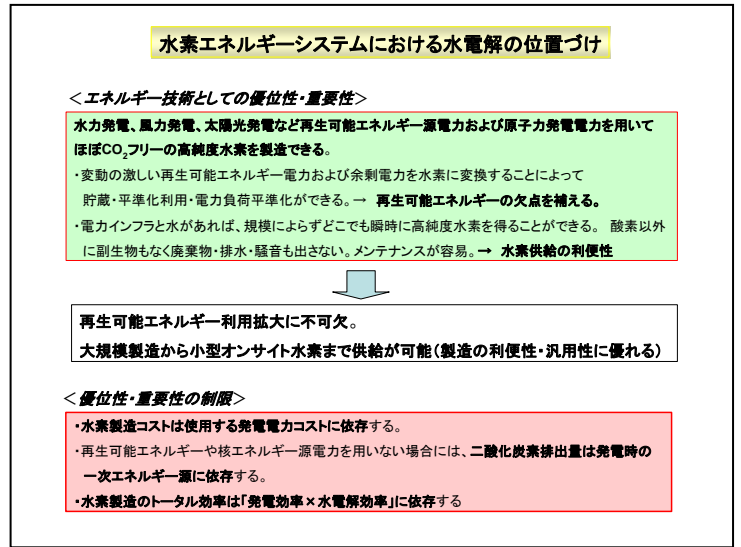
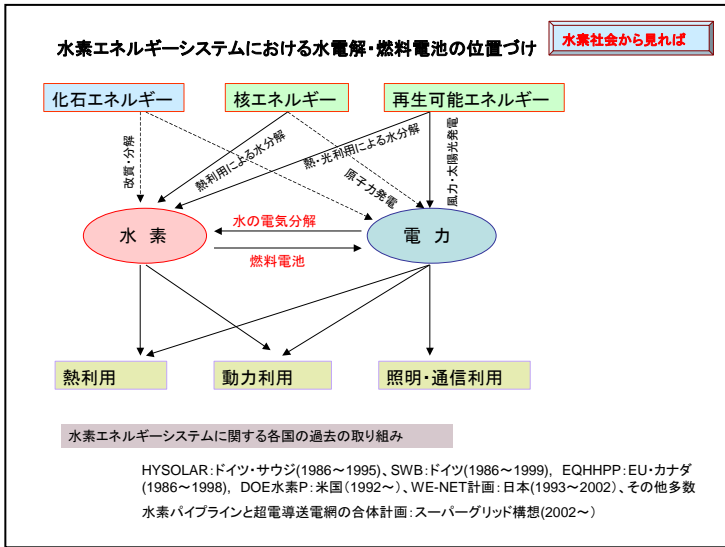


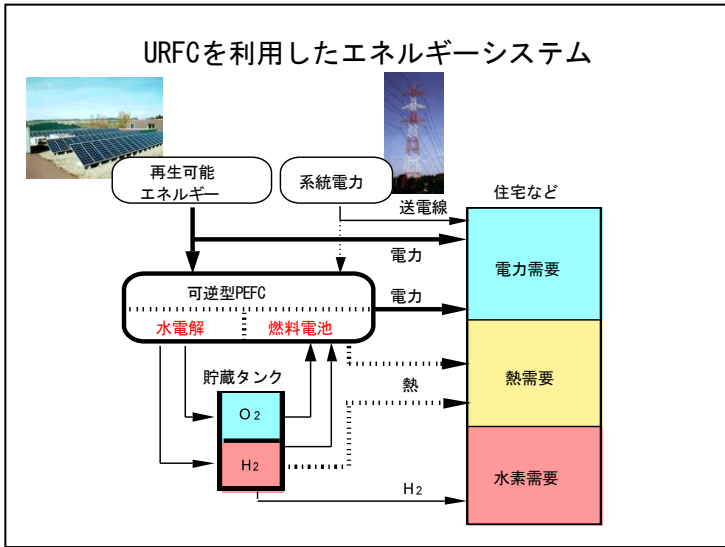
燃料電池の新産業・業界構造と企業の一例



クリーン燃料製造体系における水素製造







UTFC の技術課題

現状の水電解および燃料電池のセル構成材料

	アノード	カソード	支持給電体(集電体)	複極給電体(セパレータ)
水電解	Ir系	Pt系	多孔質Ti 多孔質C(カソード側)	Ti
燃料電池	Pt/C PtRu/C	Pt/C	Cペーパー、織布	カーボン、金属

上記材料をUTFCに適用する場合の問題点

- 水電解モード時のアノード(酸素発生)側材料にカーボンは使用できない
- 水電解モードの電極層には給水性(親水性)、燃料電池モードの電極層には疎水性が必要
- 水電解モードのアノード触媒にPtを用いると過電圧が大きくなる(η_{H_2/O_2} = 約0.4V)。

技術課題

- セル構成材料は水電解仕様の基本
- 疎水性と親水性のバランスをいかにとるか
- 酸素の発生反応と酸素の還元反応の両方に優れた電極触媒の開発

検討例 →

トータルエネルギー変換効率(電気→水素→電気): $\epsilon_{Total} = \epsilon_{FC} \times \epsilon_{WE}$						
電流密度 (mA/cm ²)	IrO ₂ /Pt 原子比	ϵ_{FC} (%)	ϵ_{WE} (%)	ϵ_{Total} (%)		
300	0/100	56.2	76.9	43.2		
	10/90	54.5	90.6	49.2		
	30/70	52.0	93.3	48.5		
500	50/50	48.0	94.6	45.4		
	500	0/100	50.4	73.8	37.2	
	10/90	58.7	86.3	42.0		
30/70	46.2	89.6	41.4			

T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yashuda, and H. Tamura, J. Electrochem. Soc., 147, 2886 (2000).

