

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360089

研究課題名（和文） 電気化学方式水素ポンプの熱工学的解析に基づいた高圧化

研究課題名（英文） Pressurizing electrochemical hydrogen pump based on thermal engineering analysis

研究代表者

伊藤 衡平（ITO KOHEI）

九州大学・工学研究院・機械工学部門・教授

研究者番号：10283491

研究成果の概要（和文）：

高圧水素ガスのニーズを踏まえ内部加湿、アノードをデットエンドとした水素ポンプを製作し運転し、過電圧を分離して電圧効率を評価した。更にはポンピングした水素の逆拡散にかかわる電流効率を評価した。水素ポンプは10.5の圧縮比で運転可能で、電圧効率は54%、電流効率は96%、総合効率は45%であった。機械式の水素コンプレッサーと同等と性能であり、過電圧低減への可能性も踏まえると、水素ポンプの優位性を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：

For the demand of high pressure hydrogen gas, a noble electrochemical hydrogen pump was designed and fabricated, which has internal humidifier and dead-end at anode channel to reduce system cost. The pump was successfully operated up to 2 MPa, and evaluated on the voltage and current efficiency with electrochemical measurement. The maximum values of voltage, current and total efficiency were 54, 96 and 45 %, respectively. The total efficiency obtained is same as that of conventional mechanical compressors, suggesting the advantage of electrochemical hydrogen pumps.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2012年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：物質輸送、昇圧最適化、高分子電解質膜

1. 研究開始当初の背景

水素ガスのエネルギー密度が常温・常圧下で低いことから、水素エネルギー社会では高圧の水素ガスを基軸にシステムが構築される。したがって高圧の水素ガスを効率的に製造することが重要となる。

大気圧の水を起源に水電解を経由して高圧

水素を製造するプロセスは、図1のように(A)水をポンピングして高圧下で水電解し、高圧水素を製造する経路と、(B)低圧下で水電解し、低圧の水素をコンプレッサーで加圧して高圧水素を製造する経路の二つに大別される。

水、ガスの実質的な圧縮動力を考慮すると、高圧水電解による高圧水素製造 (A)が優れる。

このような視点から高压水電解の動力を理論解析(K. Onda, K. Ito et al, J. Power Source, 2004)し、実証試験へ展開された実績もあるが、同時に発生する高压酸素の取扱も含めて技術的な敷居が高い。

一方従来型の低圧水電解を経由する高压水素製造(B)は実績を重ねつつあるが、水素のコンプレッサーの効率が実質 5~6 割程度で、保守性も含めて性能向上が求められている。海外では効率、保守性の向上を狙ったイオン液体圧縮機の開発(岡野、水素エネルギーシステム、Vol.34、2009)や、アルカリ型も含めた水電解の高压化(B. Emonts, et.al, WHEC2008)が進められている。しかし何れも設備コストなど多くの課題が残されている。

以上のこれまでの国内外の研究を踏まえ、経路(B)における一段目コンプレッサーの加圧を図中赤線で示す電気化学方式水素ポンプに置き換えることを本研究で提案する。あわせて高効率な高压水素の製造を目指す。0.1MPa から 40MPa への昇圧を想定するとコンプレッサーによる昇圧は多段となる。水素ポンプは原理的に等温圧縮機で、コンプレッサーより原理的に効率が低い。これらを踏まえると一段目コンプレッサーだけでも効率の高い水素ポンプに置き換えることで、システム全体を高効率化できる。

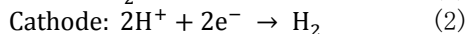
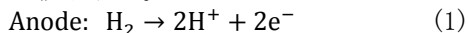
2. 研究の目的

一方で、水素ポンプに関わる材料の物性、実際の水素ポンピングで発生する不可逆損失が明らかにされていない。そこで本研究では水素ポンプの不可逆損失を実験研究から高压域を含めて明らかにする。

3. 研究の方法

水素ポンプの原理と効率

水素ポンプの原理、構造を図 2 に示す。水素ポンプはアノード電極、高分子電解質膜、カソード電極から構成される。アノード電極に水素を供給し、外部から直流電圧を印加すると、アノード電極、カソード電極で水素ガスの酸化、還元反応が速やかに進行し、全体として水素ガスが電極間をアノードからカソードに移動する。



ガス圧力が両電極間で等しく、かつ平衡近傍で反応が進行しているならば、外部からほぼゼロの直流電圧を印加することで水素ガスがアノードからカソードに移動する。

水素ガスをポンピングして昇圧するには昇圧分に相当する電圧を印加する。アノードの水素ガス圧力 P_A に比べて、カソードの水素ガス圧力 P_C を高くするには、この圧力上昇分に対応した電圧、すなわちネルンスト起電力

$$V_{\text{Nernst}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_H}{P_L} \quad (4)$$

分の駆動電圧を外部から印加する。

実際の水素ポンプの運転では不可逆損失である過電圧が重畳される。一つにはプロトンが電解質膜内を伝導する際に課せられる、負荷電流に対して線形に増加するオーム過電圧 V_{ohm} 。一つには活性化過電圧や濃度過電圧に代表される、負荷電流に対して非線形に増加する過電圧 $V_{\text{nonlinear}}$ 。ネルンスト起電力に加えてこれら二つの過電圧がポンピングを進める駆動電圧が必要となる。

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{Nernst}} + V_{\text{ohm}}(I) + V_{\text{nonlinear}}(I) \quad (5)$$

のセル電圧を印加する必要がある。式中示した(I)は、当該項が電流に依存することを意味する。

水素ポンプの性能指標となる電圧効率は過電圧の大きさで定まる。電圧効率は次のように定義される。

$$\begin{aligned} \eta_V &= V_{\text{Nernst}} / V_{\text{cell}} \\ &= V_{\text{Nernst}} / (V_{\text{Nernst}} + V_{\text{ohm}} + V_{\text{nonlinear}}) \quad (6) \end{aligned}$$

過電圧が小さいほど電圧効率は高く、過電圧が 0 のとき、電圧効率は 1 となる。過電圧は負荷電流に依存するため、負荷電流が小さいほど電圧効率は 1 に近づく。

電流効率も水素ポンプの性能を評価する上で重要である。図 2 に示すようにアノードからカソードにポンピングされた水素ガスが、カソードからアノードに向かって高分子電解質膜中を一部逆拡散する。水素ガスの透過性は高く、かつ高分子電解質膜は 100 μm と薄いので逆拡散する。また継手などからも一部漏洩する。これらは水素ポンプの損失となり、電流効率を介して評価される。ファラデーの電気分解の法則により、電流に相当するモル流量 $I/2F$ に対して、実質ポンピングできた水素ガスモル流量として、電流効率を定義する。

$$\eta_I = J_{\text{H}_2}^{\text{produced}} / [I / (2F)] \quad (7)$$

逆拡散や漏洩が少ないほど電流効率は 1 に漸近する。

以上定義した電圧効率、電流効率を使って水素ポンプの総合効率は、次のように定義される。

$$\eta_{\text{Total}} = \eta_V \times \eta_I \quad (8)$$

水素ポンプセルの仕様

図 3 に設計製作した水素ポンプを示す。セル内部で電解質膜を加湿できるよう配慮したこと、またカソードとアノードの間の差圧に電解質膜が耐えられるようアノード GDL 材料を配慮したことの二点に本セルの特徴がある。通常は外部で水素ガスを加湿し、これをアノードに導入することで電解質膜を加湿する。しかしながらシステムの簡素化も念頭にお、カソードセパレーターに水の層がある内部加湿型水素ポンプとした。水素ポンプに組み込

んだ膜電極接合体 (MEA) は PEFC のそれと同様であり、自作した。ナフィオン液、白金カーボン (TEC10E50E、Pt/C、46wt%) を混合したインクをナフィオン 117 電解質膜の両面にスプレー印刷し、ホットプレス (130°C、3 分) して MEA を作製した。触媒層面積は 5.3 cm²、白金担持量は 0.2 mg/cm² とした。カソード GDL には通常の PEFC と同様カーボンペーパー (24AA、thickness:300 μm) を使用した。アノード GDL には、水素ポンプ運転時に約 2 MPa もの差圧がかかる電解質膜を支えるためにカーボンペーパーと SUS316L 焼結体 (thickness:300 μm、fiber diameter: 35 μm、porosity: 75%) の 2 層構造とした。硬い SUS 焼結体が MEA を傷つけないよう、また SUS 焼結体と MEA の電気的な接触が良好となるようアノードのカーボンペーパーは SUS 焼結体と MEA の間に設置した。

水素ポンプ運転・計測システム

図 4 に水素ポンプの運転・計測システムを示す。ガスボンベからアノードに 0.1 MPaG で水素ガスを供給し、直流電圧を印加し、水素ガスをアノードからカソードにポンピングする。カソードのガス圧は背圧弁により任意に調整可能で、本研究では最大 1.9 MPaG (圧縮比換算でおおよそ 10) とした。水素ガスが供給されるアノードセパレーターの流路の出口を閉じて、ガス供給をデットエンド型にした点も本研究の特徴である。これまでの水素ポンプではポンピングされなかった水素ガスはアノードセパレーター出口から排出され、この水素ガスを再循環することを想定していた。本研究ではシステムコスト低減のため、アノードをデットエンド型とした。デットエンド型にするとアノードでの濃度過電圧を増加させる心配があるが、システムコストも重視してここではデットエンド型とした。水素ポンプは温調可能で 20°C、あるいは 60°C で運転した。

任意に設定した運転圧力 (圧縮比)、セル温度、負荷電流に対して、セル電圧、高周波抵抗 (1kHz)、交流インピーダンス、およびポンピングしたガス流量を計測した。セル電圧、高周波抵抗を計測することで不可逆損失であるオーム過電圧、非線形過電圧を分離抽出した。さらに求めた過電圧を式 (7) に代入し電圧効率を算出した。過電圧、特に非線形過電圧が発生する原因を解析するために、交流インピーダンスを計測した。ガス流量は図中に示す背圧弁の下流に設置したマスフローメーターを使って計測し、得られた流量と式 (8) から電圧効率を算出した。

4. 研究成果

電流電圧特性

図 5 は水素ポンプのセル電圧とオーム過電圧である。圧縮比は 10.5、運転温度は 20°C、あるいは 60°C である。負荷電流が 0 のときのセ

ル電圧はネルンスト起電力に相当する。式 (4) よりネルンスト起電力は、20°C のとき 29.7mV、60°C のとき 33.7mV である。一方実測された値は 20°C のとき 32.3mV、60°C のとき 39.2mV であり、理論値よりも 10% 程度高い。各運転条件下で実験を開始する前の圧力調整時には、ガスボンベと概略調整し、その後負荷電流を流して圧力計を見ながら圧力を微調整した。この時、局所的にカソードの圧力が過剰に上昇したと考えられ、理論値より大きな開回路電圧になったと考察される。

図 5 に示すようにオーム過電圧が全過電圧の大半を占める。60°C のオーム過電圧はおおむね電流に対して線形に増加し、かつその勾配はナフィオン 117 膜が十分に湿潤した時のイオン伝導度から計算される値とおおむね一致し、イオン伝導に起因するオーム過電圧である。一方 20°C の場合、電流に対してオーム過電圧は非線形に増加し、またイオン伝導度から予想される値よりも大きかった。20°C の場合、内部加湿によるナフィオン膜の湿潤が高電流密度下で不十分となり、このような電流に対して非線形的なオーム過電圧を示したと考えられる。

事前には小さいと予想した非線形過電圧も、オーム過電圧に比べて無視できないほど大きい。水素ポンプではアノード、カソードともに、水素の酸化・還元反応が速やかに進むために、活性化過電圧は小さい予想される。また、アノードでは単に水素ガスが供給、カソードでは単に水素ガスが排出されるので濃度過電圧も小さいと予想される。しかしながら非線形過電圧も 3 割~4 割をしめた。非線形過電圧、オーム過電圧を以下でさらに考察する。

オーム抵抗

電解質膜内のイオン伝導に起因するオーム抵抗は、水素ポンプの主たる不可逆損失となる。前説したように、カソードセパレーター内に水の層を設け、電解質膜が直接湿潤されるよう内部加湿型のセルとした。カソードの水がカソード電極に達し、電解質膜内をカソードからアノードに向かって拡散することで膜が湿潤し、良好なイオン伝導度を確保し、オーム抵抗の上昇を抑制できると考えた。一方、実施の運転時には水の拡散と対抗する、電気浸透により水が移動し、電解質膜が乾燥するとも予想される。

図 6 は各電流に対する、1kHz 成分のオーム抵抗の計測結果である。60°C と 20°C を比べて 20°C のオーム抵抗が高い。これは、電解質膜のイオン伝導度の温度依存性の影響と考えられる。60°C の場合、電流に対してオーム抵抗は一定であった。拡散による電解質膜の湿潤と電気浸透による膜の乾燥がバランスし、電流に対して一定のオーム抵抗を示したと考えられる。一方 20°C の場合、電流に対してオー

ム抵抗は上昇した。20℃の場合には電気浸透が拡散に勝り、電解質膜が乾燥したと考えられる。このようにイオン伝導度や水の挙動を反映して温度が高いほどオーム抵抗を抑制できたので、水素ポンプは、60℃以上などと温度に注意して運転する必要があることが分かった。

運転圧力（圧縮比）の影響

圧縮比に対する不可逆性を調べるために、図7には各圧縮比に対する過電圧成分を示した。0.1A/cm²の時の過電圧をプロットした。20℃、60℃のいずれの場合にも、圧縮比によらずオーム過電圧は一定であった。このことは、圧縮比によらず前節で示したオーム過電圧を左右する水の拡散、電気浸透が一定であったことを示唆する。圧縮比が変わってもアノードには乾燥した水素、カソードにはバルクの水が供給されるため電解質間の水の濃度差は一定であり、負荷電流も固定しているので、水の拡散、電気浸透は一定であり、結果圧縮比によらず電解質膜内の湿潤状態は維持され、オーム過電圧は一定となったと考えられる。一方、非線形過電圧は、圧縮比が高いほど減少した。後に示すインピーダンス計測結果とともに、この減少挙動に対する考察を与える。インピーダンス計測

図8に運転温度20℃、圧縮比10.5、負荷電流0.1A/cm²の時のナイキストプロットを示す。周波数は1mHzから20kHzとした。低周波領域において二つの円弧が見られる。水素ポンプではアノード、カソードで水素の酸化、還元反応が速やかに進むため、活性化過電圧は小さいと考えられ、また大きな濃度過電圧の原因となる現象も要素も見当たらない。したがってこの二つの円弧に対する考察は現状難しい。以下には、考察の助けとなるよう、さらに負荷電流や、圧縮比をパラメーターにしたナイキストプロットを示す。

図9は温度を20℃、圧縮比を10.5に固定して、負荷電流密度を0.1、0.3、0.5A/cm²と変化した際のナイキストプロットである。電流を大きくすると二つの円弧は不明瞭となり、かつ低周波領域において円弧が大きくなった。この傾向は図5に示す20℃の場合の、電流に対して非線形に増大するセル電圧のプロファイルと合致する。電流とともに拡大した低周波数領域の円弧は水素ガス輸送の妨げによる濃度過電圧の増大と考えられる。しかしながら、妨げの原因も不明で解釈が難しい。

図10は運転温度を60℃、負荷電流密度を0.1A/cm²に固定して、圧縮比をパラメーターにした際のナイキストプロットである。圧縮比が高いほど円弧が小さい。このことは、先に示した図7の非線形過電圧が圧縮比上昇とともに小さくなる傾向に合致する。円弧の原因として図9で導入した濃度過電圧は、負荷電流密度が小さいためここでは除外できると

考えられる。現状、圧縮比上昇とともに円弧が小さくなる原因を与えることは難しい。

水素ガスの逆拡散と電流効率

図11に圧縮比10.5の場合の各負荷電流に対する電流効率を示す。カソード下流に設置した流量計によりポンピングできた水素ガス流量を計測し、式(7)に代入して電流効率を求めた。温度が高いほど電流効率が低い。水素ガスの電解質膜に対する透過率が、温度が高いほど高い。このため温度が高いほど電流効率が低くなったと考察できる。また負荷電流密度が高いほど、電流効率は高い。水素ガスの逆拡散はアノード、カソード間の差圧で決まり、負荷電流密度に依存しない。このため電流密度が高いほど電流効率が高くなったと考えられる。

図12は温度20℃の場合の、各圧縮比にたいする電流効率である。圧縮比が上がれば、逆拡散量が増え電流効率が下がると予想したが、圧縮比によらず電流効率はおおむね一定であった。この傾向は、他の研究者の水素ポンプの運転結果には見られない。本研究ではコスト低減を念頭に、内部加湿を狙ってカソードセパレーター内に水の層を設けた。この水の層が水素ガスの逆拡散の妨げとなり、圧縮比を上げてても電流効率は一定となる特性を与えたと考えられる。

以上図11、12におおむね90%前後の電流効率を示したが、電解質膜の透過率を使って概算される電流効率は99%であり、両者に大きな差がある。圧縮比によらず電流効率が一定であったことから、セルのシールや、配管継ぎ手からの漏洩と考え難く、電解質膜内にマイクロポアが形成されたと考察できる。

以上示した電流効率と、先のパラグラフで解析した過電圧を式(6)に代入して求めた電圧効率を表1にまとめて示す。運転温度と負荷電流密度の影響は電圧、電流効率に対して逆であるが、電圧効率への影響がより大きい。ため、電圧効率に引きずられて総合効率が決まる。もっとも高い総合効率は60℃、0.1A/cm²のときの45%である。単純な比較は難しいが、現状の機械式水素コンプレッサーが50%程度であることを踏まえると、おおむね同じ効率を得ることができた。本研究で示した、特に高電流密度下の非線形過電圧の原因探求と対策、電解質膜の乾燥の対策も可能であり、水素ポンプの優位性が向上すると期待される。

まとめ

今後重要となる高圧水素ガスのニーズを踏まえ、内部加湿、アノードをデットエンドとした水素ポンプを設計、製作し、圧縮比最大10.5で水素ポンプを運転できた。あわせて不可逆損失である過電圧を計測して電圧効率を評価し、またポンピングした水素の逆拡散が反映される電流効率も評価した。電流密度が小さいほど、温度が高いほど電圧効率は高く、60℃、

0.1 A/cm² のときに 54%であった。電流効率は電圧効率と逆の特性であり、20℃、0.5 A/cm² の時、96%であった。総合効率は最大 45%であった。現状の水素コンプレッサーと同等と性能であり、過電圧低減への可能性も踏まえると、水素ポンプの高い優位性を示すことができた。

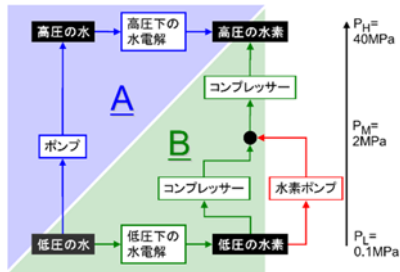


図1 水から高压水素を製造する二つの経路

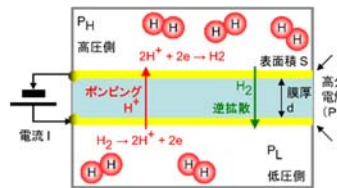


図2 電気化学方式水素ポンプの動作原理

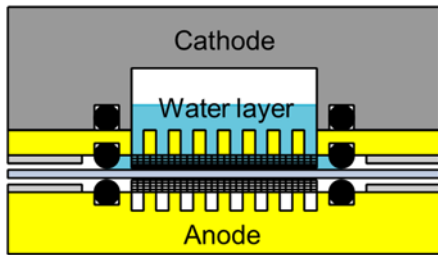


図3 設計製作した内部加湿型水素ポンプ

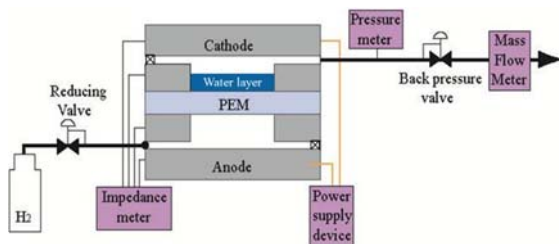


図4 水素ポンプ運転・計測システム

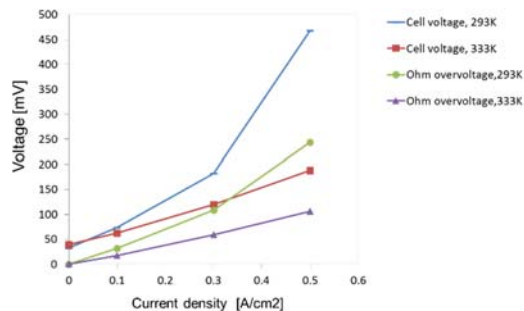


図5 圧縮比 10.5 における電流電圧特性、およびオーム過電圧。

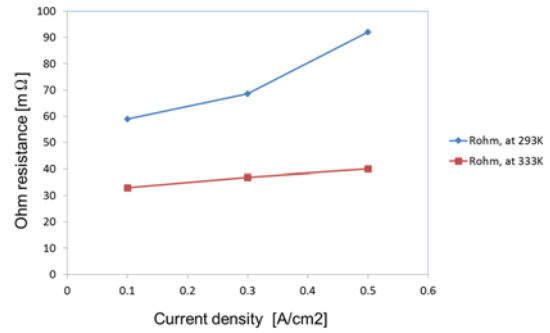


図6 圧縮比 10.5 における 1kHzHFR からえたオーム抵抗

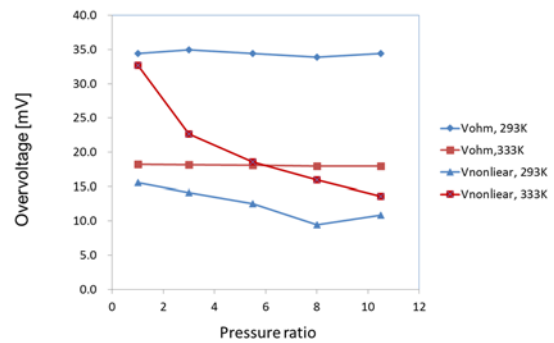


図7 過電圧にたいする圧縮比の影響

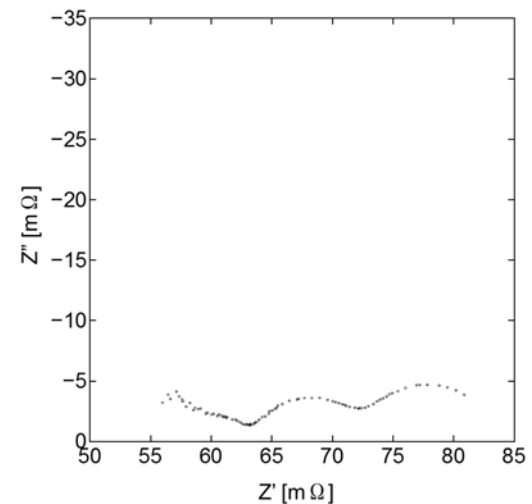


図8 運転温度 20℃、圧縮比 10.5、負荷電流密度 0.1A/cm² の条件下におけるナイキストプロット。

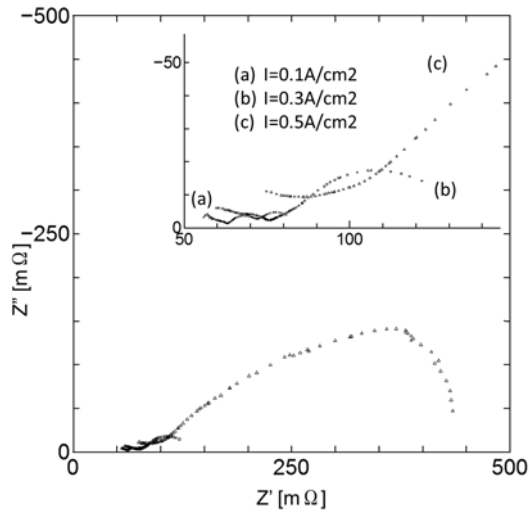


図9 負荷電流のインピーダンスへの影響 (運転温度 20°C、圧縮比 10.5)

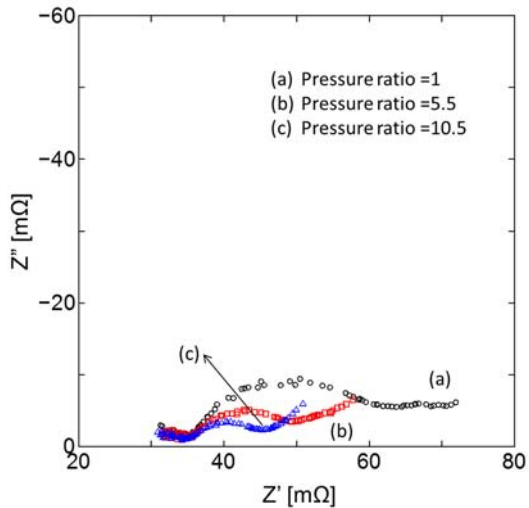


図10 圧縮比のインピーダンスへの影響 (運転温度 60°C、負荷電流密度 0.1 A/cm²)

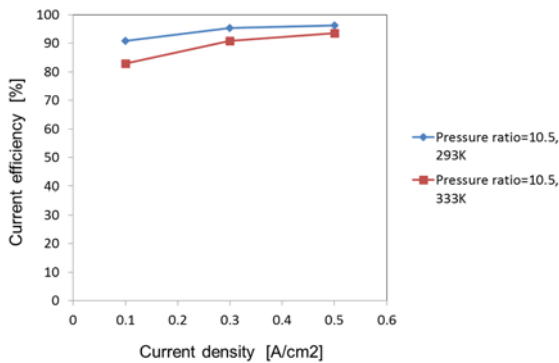


図11 負荷電流の電流効率への影響

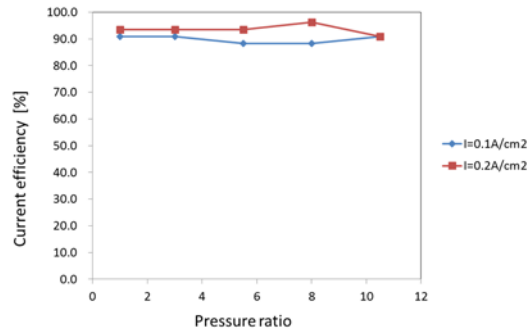


図12 圧縮比の電流効率への影響 (運転温度 20°C)

	293K			333K		
	0.1A/cm ²	0.3A/cm ²	0.5A/cm ²	0.1A/cm ²	0.3A/cm ²	0.5A/cm ²
Current efficiency [%]	90.9	95.4	96.2	82.9	90.9	93.6
Voltage efficiency [%]	40.1	16.3	6.3	53.8	28.1	17.9
Total efficiency [%]	36.5	15.6	6.1	44.6	25.5	16.8

表1 圧縮比 10.5 における電流効率と電圧効率

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

・吉住寛、難波卓、伊藤衡平、'電気化学方式水素ポンプの特性解析'、水素エネルギー協会大会、2011.11.30、東京

・YanMing Hao, Kazunari Sasaki, Hironori Nakajima and Kohei ITO, 'Characterizations of electrochemical hydrogen pump with internal humidifier and dead-end at anode'、電池討論会、2012.11.14、福岡

・Kohei Ito, 'Design and characterization of high pressure electrochemical hydrogen pump', 19th World Hydrogen Energy Conference 2012, 2012.6.6, Canada

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 衡平 (KOHEI ITO)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：10283491

(2) 連携研究者

佐々木 一成 (KAZUNARI SASAKI)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：80322296

(3) 連携研究者

白鳥 裕介 (YUSUKE SHIRATORI)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：00420597