

電力中央研究所報告

固体高分子形水電解を利用した
常圧・高圧水素製造システムの効率検討

研究報告：Q20005

2021年4月

 電力中央研究所



CRIEPI

**Central Research Institute of
Electric Power Industry**

固体高分子形水電解を利用した 常圧・高圧水素製造システムの効率検討

森 昌史*¹ 李 坤朋*²

キーワード：固体高分子膜
水電解
水素製造
水素貯蔵
システム効率

Key Words : Polymer electrolyte membrane
Water electrolysis
Hydrogen production
Hydrogen storage
System efficiency

Efficiencies of ordinary- and high-pressure hydrogen production system with polymer electrolyte membrane water electrolysis

Masashi Mori and Kunpeng Li

Abstract

It is thought that hydrogen productions by water electrolysis plays an important role to the formation of hydrogen supply chain and effective utilization of renewable energy in hydrogen economy. Two types of water electrolysis are being mainly developed in Japan. One is the alkaline water electrolysis (AWE), and another type is the polymer electrolyte membrane water electrolysis (PEMWE). We already reported the efficiencies of ordinary-pressure hydrogen production systems with AWE. In the present study, the efficiencies of the ordinary-pressure hydrogen production system with PEMWE were calculated using the highest electrolysis performance, and we discussed its advantages.

When hydrogen gas is stored, it is usually pressurized by a mechanical compressor. It, thus, is necessary to discuss not only the production efficiency but also the pressurization power. Because PEMWE can be operated under pressurized conditions, the pressurized hydrogen gas can be directly obtained from the electrolytic bath. There are two ways of the pressure hydrogen gas production system using PEMWE : (1) The combination system with water electrolysis under ordinary pressure and a mechanical compressor and (2) The system of high differential pressure electrolysis cell with electrochemical hydrogen pump. In the present study, efficiencies of two high-pressure hydrogen production and storage systems with PEMWE are discussed.

*¹材料科学研究所 上席研究員

*²材料科学研究所 協力研究員 (令和2年9月30日委任契約終了)

背景

水電解による水素製造には、水素サプライチェーンの形成や再生可能エネルギーの有効活用に加え、電力系統安定化への寄与が期待されている。水電解には材料に貴金属を必要としない特長を有するアルカリ形(AWE : Alkaline Water Electrolysis)と負荷変動適用範囲が広いという利点がある固体高分子形(PEMWE : Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis)の二つのタイプがある。前者は既に事業段階にあり、当所はこれまでに常圧水素製造システムの効率を報告している。一方後者は現在実証段階にあり、高効率な電気化学ポンプ¹⁾機能を活かして高圧水素を効率的に製造可能とされており期待されている。PEMWE の実適用の可能性を評価するためには、その水素製造システムとしての効率を正しく評価する必要がある。

目的

PEMWEの常圧でのシステム効率を計算し、AWEのそれと比較する。また、PEMWEについて二つの高圧システムを想定し、それらのシステム効率を比較し、優劣を検討する。

主な成果

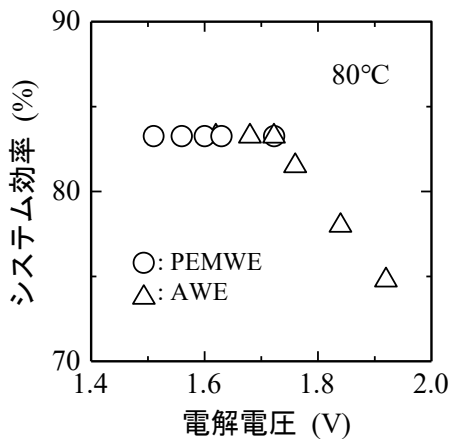
1. PEMWE の常圧でのシステム効率

要素毎の熱・物質収支に基づいた計算手法により、設備の規模と放熱を考慮しない条件等の下で PEMWE の常圧でのシステム効率を計算した。その最大値は 83%で、AWE の常圧でのシステム効率の最大値と同等であった (図 1(a))。PEMWE 常圧システムでは効率を維持したまま電流密度を 3 A/cm²程度まで高くすることができ (図 1(b))、AWE の常圧システム (効率を維持できる電流密度の上限が約 0.5 A/cm²) と比較して、6 倍の水素製造能力が期待できるとの試算結果を得た。

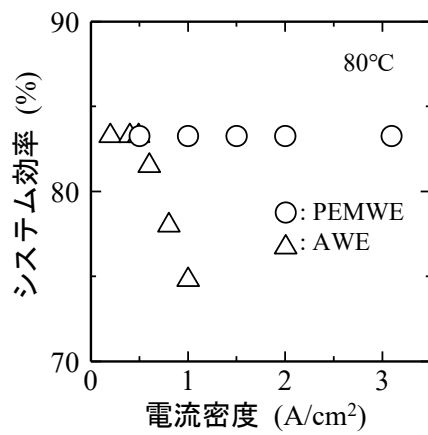
2. PEMWE の高圧でのシステム効率

PEMWE の高圧システムとして、常圧水電解し機械式圧縮する方式 (機械式システム) (図 2(a))、電気化学ポンプで圧縮する方式 (差圧式システム) (図 2(b)) を想定した。これらのシステム効率を上記のシステム計算と条件で試算した水素圧 1 MPa (貯蔵タンクを想定) では差圧式システムの効率の方が高く、水素圧 20 MPa 以上 (輸送容器や水素スタンドの蓄圧器等) では機械式システムの効率の方が高かった (図 3)。

この原因を特定するために、電解および水素圧縮に要するエネルギーを比較した (図 4)。水素圧縮エネルギーは水素圧によらず機械式と差圧式との差は小さかったが、電解エネルギーは水素圧の増大につれて機械式の変化は小さく、差圧式は増加した。差圧式では高圧化による電解エネルギーの増加が大きく、水素圧の増大に伴いシステム効率が低下することが分かった。

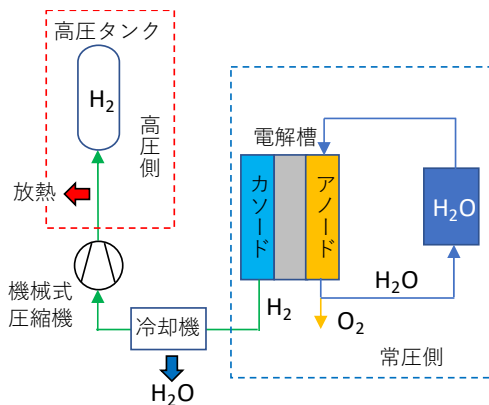


(a) システム効率と電解電圧

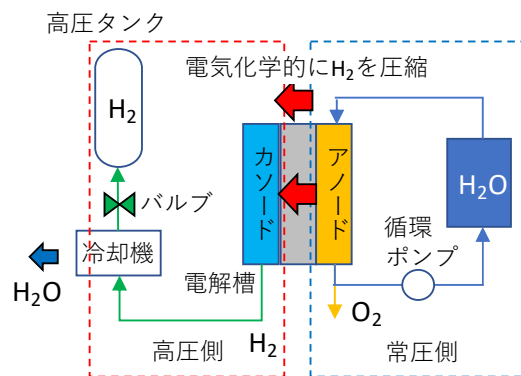


(b) システム効率と電流密度

図1 AWE および PEMWE を利用した常圧システムの効率と電解電圧および電流密度の関係



(a) 常圧水電解と機械式圧縮機の併用方式 (機械式システム)



(b) 電気化学ポンプを利用した差圧水電解方式 (差圧式システム)

図2 システム効率を試算した高圧システム

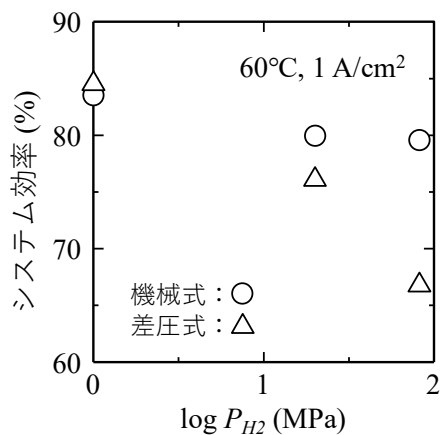


図3 各方式による水素製造・貯蔵システム効率と水素圧 (P_{H_2}) の関係

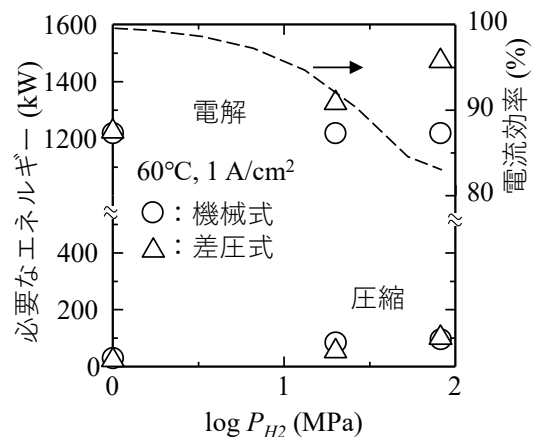


図4 電解と圧縮機に必要なエネルギーおよび電解槽の電流効率(破線は電解効率)

1) プロトン伝導体を用い、電気化学的に水素のみを移動させ、圧縮する方法

目 次

1. はじめに	1
2. 固体高分子形水電解セル	2
2.1 水電解の原理	2
2.2 PEMWE セルを用いた電解電圧	3
2.3 固体高分子電解質膜の種類	4
2.4 電解質膜内の水輸送特性：電気浸透と水の拡散	5
2.5 高圧水素製造プロセスと水素貯蔵法	6
2.6 AWE および PEMWE 常圧システム	7
2.7 PEMWE 高圧システム	9
3. システムと計算手法	10
3.1 AWE と PEMWE 常圧システム	10
3.2 高圧システム	10
3.3 システム要素	17
4. 結果及び考察	19
4.1 AWE および PEMWE 常圧システムの効率	19
4.2 貯蔵法毎の水素圧と水素中の水分量および冷却温度	20
4.3 差圧水電解	21
4.4 水への水素溶解量とシステム効率への影響	22
4.5 高圧システムの効率	23
4.6 システム中の圧縮エネルギーと電解エネルギーの比較	25
5. 今後の課題	26
6. まとめ	26
謝辞	26
参考文献	27

1. はじめに

パリ協定[1]で定められたCO₂排出量の削減目標を達成するため、今後、太陽光発電や風力発電等再生可能エネルギーの導入が促進されていくと考えられる。しかしながら、休日等で電力需要が減少するケースにおいては、再生可能エネルギーによる電力供給が需給を上回り、需給バランスを崩すことが懸念され、大規模停電等社会的なシビアアクシデントにつながる可能性が指摘されている[2,3]。これを回避する手段の一つとして、余剰電力を一旦水素に変換・貯蔵する方法が提案されている[4]。この方法は、電気事業においても電力系統の安定性を維持しながら、増加する再生可能エネルギーを有効利用できるメリットがある。

水電解は運転温度(～80℃)が低く、起動停止が容易とされ、再生可能エネルギーの利用に有利と考えられており、水素製造の有望技術の一つとされている。水電解には材料に貴金属を必要としない特長を有するアルカリ形(AWE : Alkaline Water Electrolysis)と負荷変動適用範囲が広いという利点がある固体高分子形(PEMWE : Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis)の二つのタイプがある。既に事業段階にある AWE については、国外で水素製造能力 21,000 Nm³/h の大規模システムが運用されており、再生可能エネルギーを利用した水素製造が行われている[5]。国内では、旭化成株式会社[6]および株式会社東芝[7]が研究・開発を行っており、特に旭化成株式会社ではMW級の水電解製造設備の実証実験を行っている[8]。

一方、PEMWE については、現在実証段階にある。国外では、Innogy 社が 150 kW 級高圧形水素製造装置(水素製造能力 : 30 Nm³/h、酸素製造能力 : 15 Nm³/h)を開発している[9]。国内では、株式会社神鋼環境ソリューションが、高純度水素発生装置 (High Purity Hydrogen Oxygen Generator,

HHOG) (～50 Nm³/h)を国内外に約 170 基を納入している[10]。また、日立造船株式会社は、200 Nm³/h の水素を製造できる大型水素発生装置「HYDROSPRING®」を開発している[11]。2019年7月に山梨県企業局より受注した大型設備は、本装置をベースにし、太陽光発電由来の電力 1.5 MW を水素 400 Nm³/h に処理する能力を有している[12]。PEMWE の材料面では、東レ株式会社が低コストで環境性に優れた炭化水素系高分子電解質膜の開発に成功しており、その膜を用いた水電解は世界最高レベルの性能を示している[13]。

当所は、水電解による水素製造を水素社会の実現に向けた水素サプライチェーンの形成と再生可能エネルギーの有効活用に重要な技術であると位置付け、NEDO 事業で報告されている常圧運転の AWE の電解性能[13]をもとに、水素製造システムとメタン-水素混合ガス製造システムの効率と都市ガス導管への添加可能性を検討した。

本報告書では、NEDO 事業で報告されている常圧運転の PEMWE の電解性能[13]をもとに、水素製造システムの効率を計算し、AWE のシステム効率と比較した。

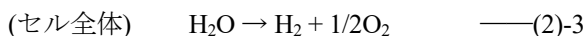
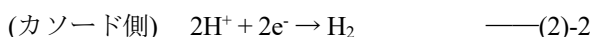
水素は高圧ガスの形で貯蔵するケースが多い。そのため、電解のみのシステム効率だけでなく、容器腐食防止のため水素中の水分除去に必要な冷却エネルギーおよび貯蔵に必要な水素の圧縮エネルギーまで含めた効率で議論する必要がある。AWE でも高圧運転がなされており[14-16]、その性能評価[17]やシステムの効率計算結果[18]が報告されているが、PEMWE を利用した高圧水素製造システムの構成と効率等の議論はほとんど為されていない。

本研究では、1)常圧水電解と機械式圧縮機の併用方式、2)圧縮動力が小さい電気化学ポンプ[19,20]を利用し、水素のみ圧縮する差圧水電解方式の PEMWE による高圧水素製造システムの効率を試算し、それぞれの性能を議論した。

2. 固体高分子形水電解セル

2.1 水電解の原理

図 2-1 に PEMWE セルによる水電解の原理を示す。電解質にプロトン伝導があるポリマー系材料、電極には貴金属が用いられている。アノード(酸素発生電極)側に水を供給し、PEMWEに通電することで、電位がかかったアノードで水を酸素とプロトンおよび電子に分離することにより酸素が発生する(式(2)-1)。そのとき、プロトンは電解質中を通り、カソード(水素発生電極)側に移動する。アノードで発生した電子は外部回路を通り、カソードでプロトンが電子を受け取り水素が発生する(式(2)-2)。その結果、PEMWE セル内では水が水素と酸素に変化していることになる(式(2)-3)。



水が水素と酸素に変化する際、エネルギーが必要となる。そのエネルギー変化は、エンタルピー変化の差として表すことができる(式(2)-4)。

$$\Delta H_t = \Delta G_t + T\Delta S \quad \text{---(2)-4}$$

ΔH_t : 各温度での水のエンタルピー変化 [kJ/mol]

ΔG_t : 各温度での Gibbs エネルギー変化 [kJ/mol]

T : 絶対温度 [K]

ΔS : エントロピー変化 [kJ/mol K]、 t : 温度 [°C]

エンタルピー変化は仕事に変えられる Gibbs エネルギー変化(ΔG)と束縛エネルギー($T\Delta S$)に分け

られ、この Gibbs エネルギーの変化分が電気エネルギーと等価の関係にある。この ΔG が電解に必要な最低限の電気エネルギーであり、電解に用いる電流量(nF , n : 一分子当たりの電子数、 F : Faraday 定数)で ΔG を除すれば、理論電解電圧(E_G)¹⁾を求めることができる。また、 $T\Delta S$ は電解時に必要な熱エネルギーであり、電解が吸熱反応と言われる要因である。

電解時に必要な熱エネルギーが得られない場合、この熱エネルギー分($T\Delta S$)を電気エネルギーにより補うため、電解に必要な電圧は高くなる。この $\Delta G + T\Delta S$, すなわち ΔH を電流量で除すれば、理論稼働電圧(E_H)²⁾を求めることができる。この電圧はサーモニュートラル電圧や熱中立電圧とも言われ、水蒸気電解では電解セルの吸熱状態・発熱状態の判定指標となっている。

一方、水電解では発生するガスに飽和水蒸気が含まれる。そのため、熱中立電圧分に水の気化に必要な電圧分を加えた熱自立電圧(E_S)³⁾が電解セルの吸熱状態・発熱状態の判定指標となる。 ΔH_t は温度により変化するため、電流効率が 100%の場合、常圧、電解温度 60°Cにおける水電解セルの E_G は 1.183 V、 E_H は 1.475 V、 E_S は 1.556 Vとなる。

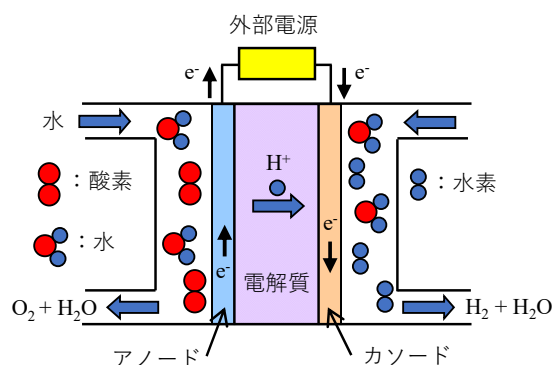


図 2-1 PEMWE セルによる水電解の原理

1) 理論的に必要な最小の電解電圧

2) 電解で加えた電気エネルギーが生成する水素の高位発熱量と一致する電圧

3) 電解槽が一定の温度を維持しながら電解できる電圧

2.2 PEMWE セルを用いた電解電圧

熱力学量から計算できる理論電解電圧(E_G)、理論稼働電圧(E_H)および熱自立電圧(E_S)については、システム計算に不可欠な電解槽の吸熱・発熱状態を判定する上で用いる指標である。

2.1 節でも述べたように、熱力学量(Gibbs 自由エネルギー変化)は Faraday 定数 F を介して標準起電力に変換することができ、式(2)-5 で表される。

$$\Delta G_t = -nFE_t^0 \quad \text{————— (2)-5}$$

F : Faraday 定数[C/mol]、 n : 一分子当たりの電子数、 E_t^0 : 各温度での標準起電力 [V]

2.1 節では $\Delta G_t/2F$ を各温度での理論電解電圧 E_G としたが、ここでは電気化学分野で一般的に用いられる標準起電力 E_t^0 と表記する。

固体高分子形電気化学セルの燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)モードを先に説明する。電流が流れていない状態の PEFC の開回路電圧 (Open Circuit Voltage, OCV)は式(2)-6 で表される。

$$E_t = E_t^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \quad \text{————— (2)-6}$$

E_t : 各温度での開回路電圧[V]、 R : 気体定数 [J/K·mol]、 T : 絶対温度 [K]、 P_{H_2} , P_{O_2} , P_{H_2O} : 生成物, 反応物質の分圧あるいは活量 [—]

燃料電池モードの端子間電圧は、開回路電圧からセル抵抗($ir+\eta$)による電圧変化分を差し引いた式(2)-7 で表すことができる。

$$E_{term} = E_t - ir - \eta \quad \text{————— (2)-7}$$

E_{term} : 端子間電圧[V]、 i : 電流密度[A/cm²]、 r : Ohm 抵抗[Ωcm²]、 η : 電極過電圧[V]

ここでは、Ohm の法則に従って電圧が低下する抵抗を Ohm 抵抗と記載した。Ohm 抵抗には材料自体の電気抵抗とセル部材間の接触抵抗が含まれる。また、 η にはカソード、アノード両方の過電圧が含まれている。電極過電圧は、活性化過電圧と濃度過電圧の2つに分けることができる。活性化過電圧は、反応物質への電子授受が関係する電極の抵抗電圧分である。濃度過電圧は、反応物質の反応界面への拡散が間に合わなくなり、電子授受に追い付かなくなる場合に現れる電極の抵抗電圧分である。この η は式(2)-8 の Tafel の式により表され、電流量に対して電圧は直線的に低下しない。

$$\eta = a + b \log i \quad \text{————— (2)-8}$$

a, b : 定数

一方、電解モードである PEMWE セルの E_{term} は、開回路電圧にセル抵抗($ir+\eta$)による電圧変化分を加えた式(2)-9 で表すことができる。

$$E_{term} = E_t + ir + \eta \quad \text{————— (2)-9}$$

但し、PEMWE の場合、カソードにおいてもアノードにおいても自発的に化学反応が起こらないので OCV は発生しない。

2.3 固体高分子電解質膜の種類

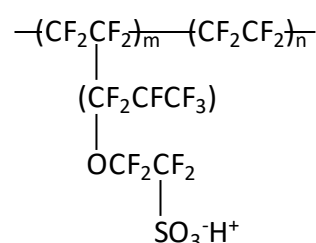
固体高分子電解質膜としては、図 2-2(a)に示す炭素-フッ素系高分子と図 2-2(b)に示す炭化水素系高分子が知られている。炭素-フッ素系高分子の一つにパーフルオロアルキルスルホン酸系ポリマーがあり、Du Pont 社のナフィオン® (Nafion®) がよく知られている[21]。

Nafion®は乾燥状態では絶縁体であるが、水合してゲル化すると水溶液と同様のイオン伝導が発現する[21]。Nafion®中のプロトン移動には水分が不可欠であり、膜の含水率を十分に高く保つことが必要である。Nafion®を PEFC の電解質に用いる場合、カソードではプロトンと酸素が反応して水を発生するが、水素のみを供給するアノードでは膜が乾燥するため、加湿等による電解質の水管理が重要となる。一方、水電解の場合、アノードは水を供給する側であり、膜の乾燥の問題はない。カソード側に水を供給しても効率低下の要因にはなるが、技術上の問題はない。しかしながら、PEMWE の場合、アノードからのプロトンの移動には水を伴うので[22]、水を供給しなくてもカソード側の湿度を維持でき、膜の乾燥を抑制できる可能性がある。

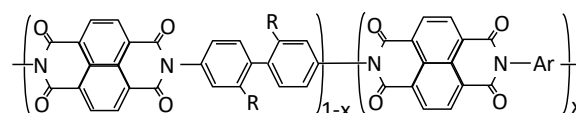
一方、ポリイミドに代表される炭化水素系高分子はイオン交換樹脂として用いられてきた経緯があり、安価な材料として PEFC 用電解質膜への応用も検討され、山梨大学[23]や東レ株式会社[24]の研究が知られている。安定な芳香族(ベンゼン環を含む化合物)骨格で構成されているものであっても、現状では炭素-フッ素系高分子膜に比べて炭化水素系高分子膜の耐久性は劣っている。膜の劣化機構の詳細は明らかになっていないが、加水分解や過酸化水素に由来するラジカル(不対電子をもつ原子、分子およびイオン)による酸化が主な要因と考えられている[23]。炭化水素系高分子では、プロトン伝導性を損なわずに化学的安定性を有する膜構造を得ることが重要な課題となっ

ている。

本研究では、常圧運転 AWE と常圧運転 PEMWE の水素製造システムの効率を比較するため、NEDO 事業で報告されている運転温度 80°C の電解性能[13]を効率計算に用いた。この PEMWE の電解セルには、炭化水素系高分子膜が使用されている。一方、PEMWE を利用した高圧水素製造システムの効率計算には、計算に必要なデータが多く報告されている運転温度 60°C の電解性能を用いた。この PEMWE の電解セルには、Nafion®膜が使用されている。



(a) 炭素-フッ素系高分子(パーフルオロアルキルスルホン酸系ポリマー : Nafion®)



R : スルホン酸基、Ar : フルオレニリデンピフェニル基

(b) 炭化水素系高分子(ポリイミド)

図 2-2 固体高分子電解質膜の分子構造例

2.4 電解質膜内の水輸送特性: 電気浸透と水の拡散

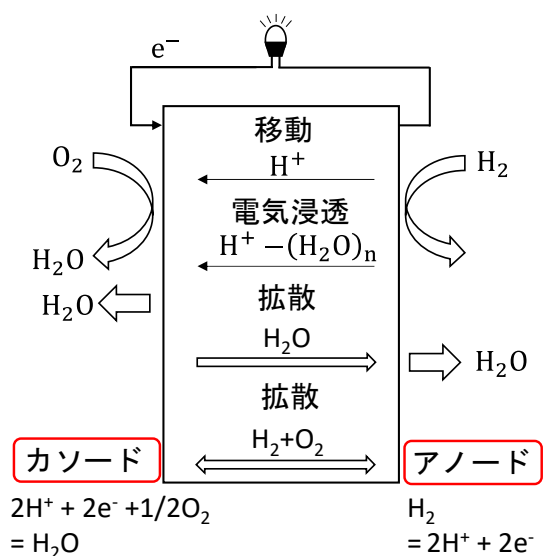
固体高分子電解質膜内ではプロトンだけではなく、電気浸透と水の自己拡散現象により水も移動する [25]。また酸素や水素も微量ではあるが膜中拡散する [26]。

図 2-3(a)に燃料電池モードにおける電解質膜中の物質移動のイメージ図を示す。発電時の電解質膜内の含水率はカソード側で高く、アノード側で低くなるような分布をもつ。これはアノードの水がプロトンに伴われてカソードに移動する電気浸透と呼ばれる現象である[25,27]。また、カソード側で生成した水は条件により膜中を拡散し、アノード側で排出されるケースもある[28]。

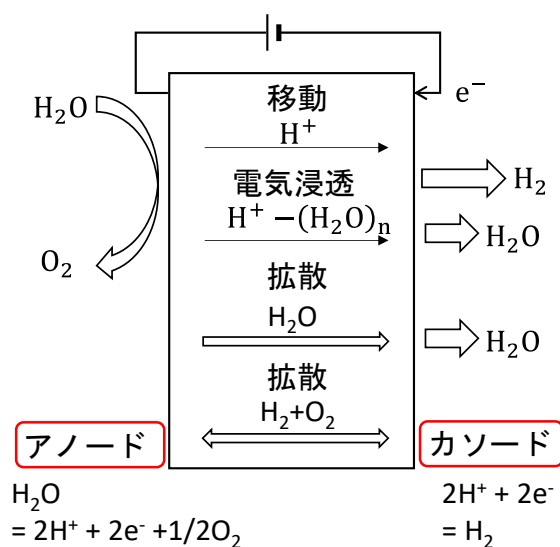
図 2-3(b)に電解モードにおける電解質膜中の物質移動のイメージ図を示す。電解中でもプロトンの移動と電気浸透による水の移動は発電と同様にアノード側からカソード側に移動する。しかしながら、水電解ではアノード側に水を供給するため、アノード側は水で浸され、膜中の水の濃度は十分高く、カソード側に拡散すると考えられ、この量は圧力によっても影響を受けることが報告されている[29]。

水電解の場合、電気浸透による水の移動も拡散による水の移動も同じカソード側へ移動するため、自己拡散による水の移動との区別はつかない。移動する水には水素や酸素が含まれており[29-31]、水の移動により電極触媒上で電解生成したガスと反応し、電流効率を下げる要因となる可能性がある。

本研究では、電解質膜を透過する水の量は、各水素圧条件の飽和水蒸気より多く、かつ電気浸透等による水も存在するため、カソード側は飽和水蒸気雰囲気になっているとし、システムの効率を計算している。



(a) 燃料電池モード



(b) 電解モード

図 2-3 発電および電解中における固体高分子電解質膜中の物質移動のイメージ図

2.5 高圧水素製造プロセスと水素貯蔵法

水素貯蔵時には、水素の圧力や水素中の水分量を貯蔵法毎に適合させる必要がある。例えば、都市ガスのように、ガスホルダー(都市ガスを貯蔵している大型球形タンクの正式名称)に貯蔵するのであれば、高圧ガス保安法[32]で規定されている1 MPa以下の圧力に水素を圧縮するエネルギーを必要とする。また、貯蔵容器や配管等の腐食を防止するため、貯蔵する水素の水分は低い環境温度条件になっても凝縮しない量にしなければならない。水素中の水分除去には水素を冷却するためのエネルギーを必要とする。

2.5.1 各貯蔵法の水素圧

図 2-4 に高圧水素製造プロセスと貯蔵法毎の水素圧を示す。本研究では、水素貯蔵法と水素圧について、1)都市ガスのガスホルダー(1 MPa)、2)大型のポンペを束ねたトレーラ容器(20 MPa) [33]、3)燃料電池車(Fuel Cell Vehicle, FCV)用燃料タンクへの供給を想定した水素スタンドの蓄圧器(82 MPa) [34]を検討した。

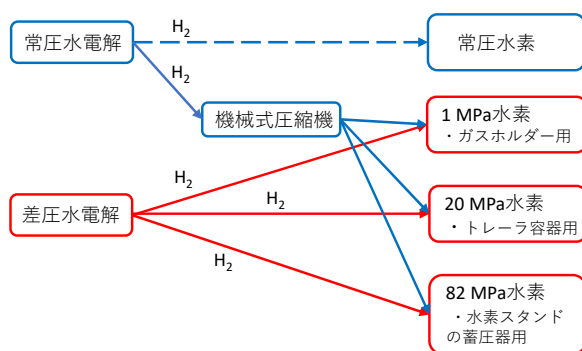


図 2-4 高圧水素製造プロセスと貯蔵法毎の水素圧。差圧水電解：電気化学ポンプを利用し、電解と同時に水素のみ圧縮する高圧水素製造方式

2.5.2 各貯蔵法で求められる水素純度

水素貯蔵の際、水素中の水蒸気量は不純物として扱われる。例えば、35°Cの水素中の飽和水蒸気

量を不純物として扱う場合、水素純度は94.4%(水分量 5.6%(56,000 ppm))となる。

本研究では、水素をガスホルダーとトレーラ容器に貯蔵する際の最低環境温度を5°Cと仮定した。貯蔵・輸送時の温度が5°Cを下回らない限り、水素中の水蒸気は凝縮することはない、腐食に対する問題はない。

しかしながら、水素スタンドで水素を取り扱う場合、最低環境温度の飽和水蒸気とは別の問題がある。水素スタンドでは、高圧水素を車載用燃料タンクに急速充填する際、断熱圧縮により温度が上昇しないように水素をプレクーラーで冷却しながらFCVに充填する。そのため、水素中に微量に残存する水蒸気がプレクーラーで凝縮・凝固し、配管の閉塞や流動系の不安定化の原因となることが懸念されている[35]。現在、70 MPaの水素を3分間で車載用燃料タンクに約5 kg充填する際のプレクーラー温度は-40~-30°Cと想定されており、この温度を基準にした水蒸気量の水素が必要と考えられる。

FCV用水素性状については、国際標準化規格(ISO14687-2FCV)があり、水分量が5 ppm以下と規定されている[36]。一方、水素スタンドで使用する水素の飽和水蒸気濃度の上限値が5 ppmの場合、-40°Cでは約3 MPa、-30°Cでは約20 MPa以上の圧力になると残存水分が霜として析出するという結果も報告されている[35]。そのため、70 MPaの水素をFCVに充填する際、凍結や霜付きによりノズルの装着に支障がでる等のトラブルが予想され、水素中の水分量は2 ppm未満にする必要があると指摘されている。

2.6 AWE および PEMWE 常圧システム

図 2-5 に各常圧システムの効率計算に用いた電解電圧と電流密度の関係を示す[13]。

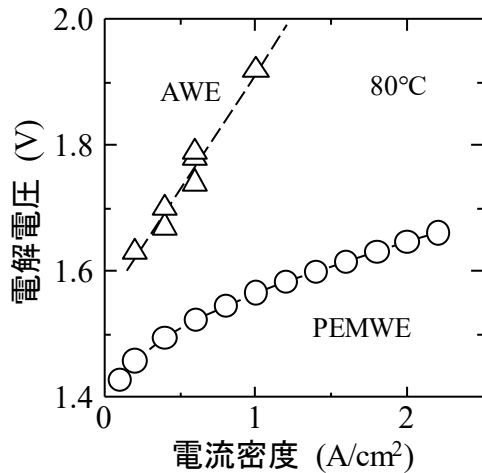


図 2-5 AWE および PEMWE の常圧システムの効率計算に用いた電解電圧と電流密度の関係[13]。図中に示した破線は、文献に記載されていた線を示す

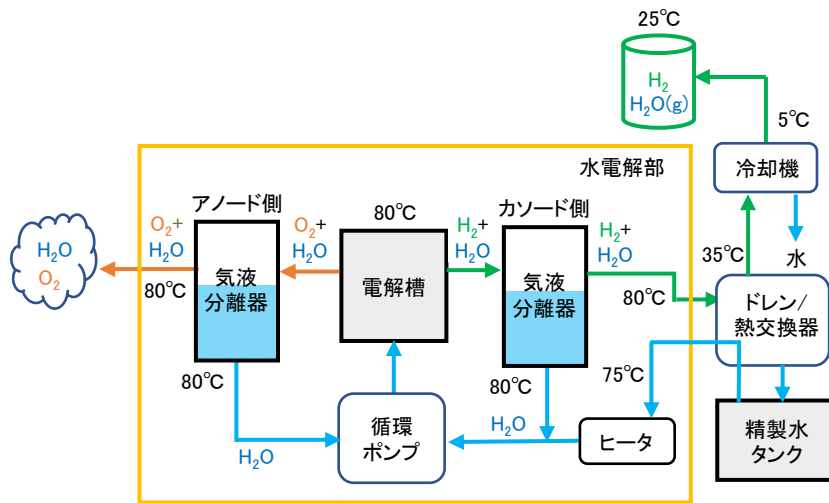
図 2-6(a)に本研究の効率計算に用いた AWE および PEMWE 常圧システムを示す。カソードから排出される熱を用いて、水道水などから不純物をイオン交換膜により取り除いた精製水を加熱する。

熱自立電圧未満の場合、電解槽の温度が 80°C 未満になるため、電解槽に熱を供給する必要がある。本システムでは、システム内で利用できる熱がないため、ドレン/熱交換器から供給される精製水を電気ヒータにより加熱し、電解槽に熱を供給するシステムとしている。

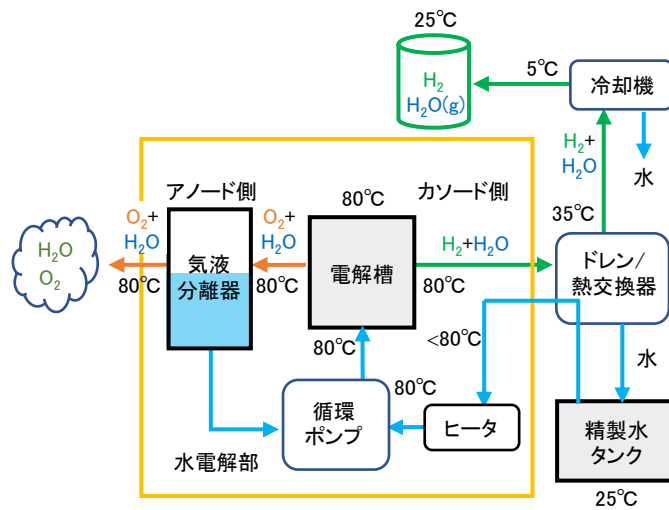
電解槽から水蒸気を含んだ水素と酸素及び温水が排出され、気液分離器により 80°C の水蒸気を含んだガスと温水を分離する。その後、80°C の温水は循環ポンプを用いて電解槽に再供給する。ドレン/熱交換器により 80°C の水蒸気を含んだ水素を 35°C に冷却し、自然冷却で 25°C まで下げた後、冷却機でさらに 5°C まで下げて常圧で貯蔵するとした。発生する酸素については、酸素を貯蔵せずシステムから排出するケ

ースを想定した。

参考までに図 2-6(b)にカソード側に気液分離器がない PEMWE 常圧システムを示す。PEMWE では、アノード側のみに水を供給し、カソード側に水を供給しない場合、カソード側に気液分離器が不要となるケースがある。それ故、AWE と PEMWE の水から水素への製造フローは、気液分離器部の工程のみ異なる。水電解常圧システムにより製造する水素の温度変化を図 2-7(a)(b)にまとめる。



(a) AWE および PEMWE 常圧システム



(b) PEMWE 常圧システム (カソード側に気液分離器が無いケース)

図 2-6 AWE および PEMWE を利用した常圧システム (電解温度 80°C)

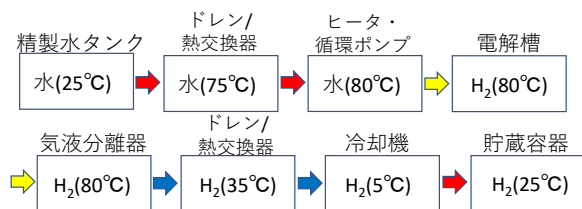


図 2-7 (a) AWE および PEMWE 常圧システムの水素製造フロー (電解温度 80°C)

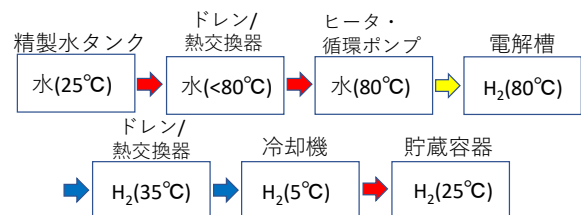


図 2-7 (b) PEMWE 常圧システム (カソード側に気液分離器が無いケース) の水素製造フロー (電解温度 80°C)

2.7 PEMWE 高圧システム

本報告書では、水素の圧縮機を機械式圧縮機、水の機械式昇圧ポンプを昇圧ポンプと記載している。

2.7.1 機械式システム

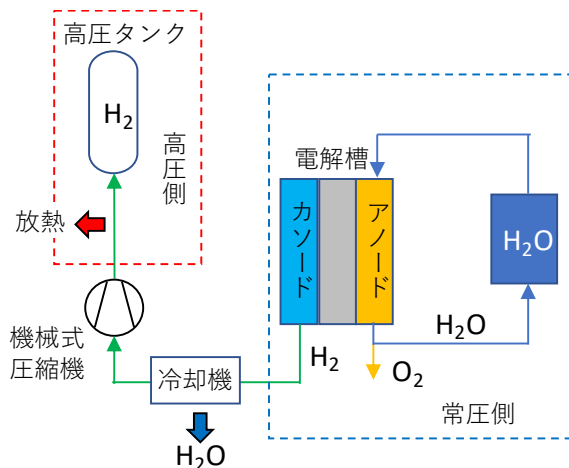


図 2-8 機械式システム

図 2-8 に機械式システムを示す。アノード側で常圧酸素、カソード側で常圧水素が発生する。発生する水素は水分を含んでいるため、圧縮する前段で冷却機により脱水される。水素を圧縮する際、熱が発生し、水素は高温になるため、放熱しながら多段で圧縮される。

2.7.2 差圧式システム

図 2-9 に差圧式システムを示す。差圧水電解は、アノード側で常圧の酸素を発生する。一方、カソード側では常圧の水素を発生するが、発生する水素の逃げ場をなくして(例えば、バルブ等によりカソード側を閉じた系にして)電解を続けた場合、カソード側の圧力は上昇することになる。この電解による圧力上昇が電気化学ポンプの原理である [19, 37, 38]。電気化学ポンプにおいては、水素の高圧化に伴い、カソード側の水素分圧が高くなる。そのため、水の電解電圧はより高くなるが、水素の圧縮工程で発熱がないため、機械式圧縮機と比較し、必要なエネルギーは少ないとされている。

差圧水電解ではカソードで発生した高圧水素中に水分が含まれており、貯蔵タンクや配管等の腐食を抑制するため、水素を冷却機で脱水してから貯蔵する。冷却機から排出される水は、Henry の法則に従い、水素を含んでいる。そのため、高圧状態にある水を常圧下に放出する際、水から急激に水素が発生するので、安全に脱水する技術も開発されている [39]。

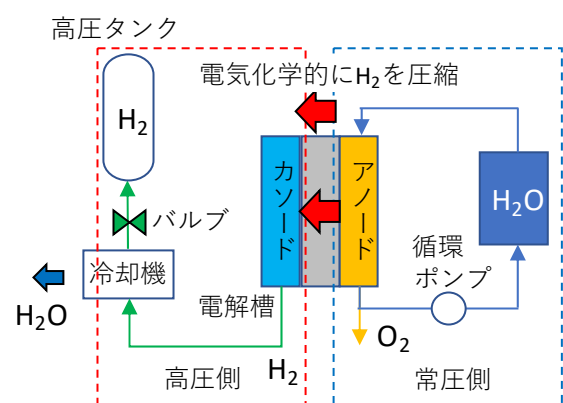


図 2-9 差圧式システム

3. システムと計算手法

3.1 AWE と PEMWE 常圧システム

表 3-1 に本研究に用いた AWE と PEMWE の常圧システムの計算条件、表 3-2 にシステムの各要素における温度条件を示す。

表 3-1 システムの計算条件

パラメータ	設定値	単位
原料(水)の利用率	2	[%]
H ₂ O 供給速度	8.47	[mol/sec]
	0.549	[Nm ³ /h]
水素製造量	294	[Nm ³ /h]
電流効率	98	[%]
電流量	717.5	[kA]
製造水素の燃焼熱	1021	[kWh]
酸素製造量	147	[Nm ³ /h]

表 3-2 システムの各要素における温度条件

要素	温度 [°C]
供給水	25
電解槽	80
貯蔵ガス温度	25
ドレン 1,2 の入口側	80
ドレンの出口側	35
チラー入口側	35
チラー出口側	5

3.2 高圧システム

本高圧システムの効率計算には、1)気体の熱力学量に対する温度と圧力の影響、2)水への水素溶解量、3)差圧下におけるセル電圧、4)電解槽の電流効率を検討した。

3.2.1 各高圧システム

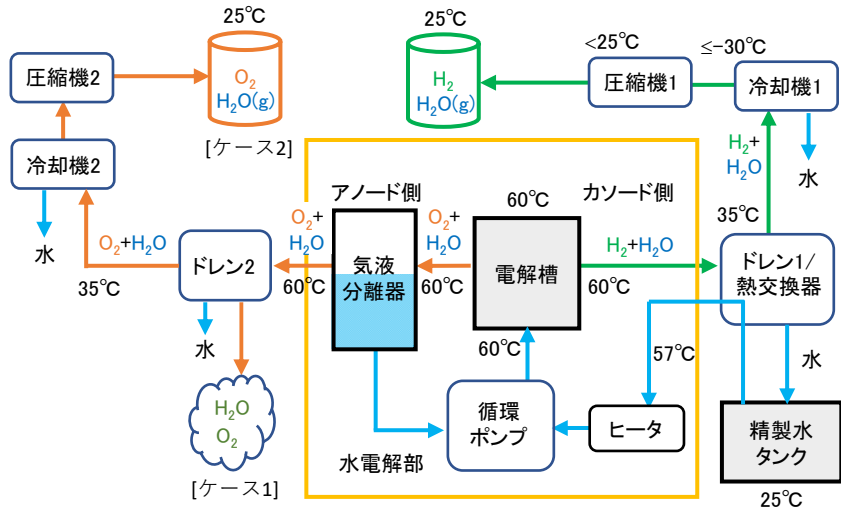
本研究において、システム効率の計算に用いた 2 つのシステムを説明する。図 3-1(a)に 60°Cの常圧水電解を利用した機械式システムを示す。精製水タンクから水がヒータで暖められ、水電解部に供給される。電解により得られた水素と酸素は水蒸気を含んでおり、アノード側では温水とともに電解槽から酸素が排出され、気液分離器により水蒸気を含んだ 60°Cの酸素と温水に分離する。気液分離器中に貯まった 60°Cの温水は、循環ポンプにより電解槽に再供給される。

電解槽のカソード側から排出される 60°Cの水素はドレン 1/熱交換器で 35°Cに冷却後、自然冷却で 25°Cとなる。その水素を冷却機 1 で所定の温度まで下げて脱水した後、機械式圧縮機 1 により所定の圧力まで圧縮して貯蔵する。

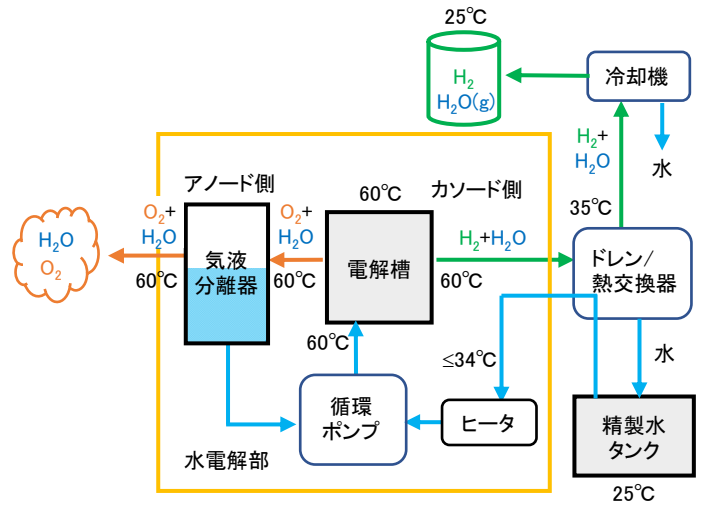
発生する酸素については、回収しないケース 1 と回収するケース 2 を想定した。酸素を回収しないケース 1 では酸素をドレン 2 により放出する。酸素を回収するケース 2 では、酸素はドレン 2 により 35°Cに冷却、自然冷却で 25°Cとなる。その酸素を冷却機 2 で所定の温度まで下げて脱水した後、所定の圧力まで機械式圧縮機 2 により圧縮後、貯蔵するシステムとした。

図 3-1(b)に差圧水電解を利用した差圧式システムを示す。電解槽カソード側から発生する水素は圧力を持ち、水分を含んでいる。そのため、発生する水素をドレン/熱交換器と冷却機により脱水して貯蔵する。

機械式システムと差圧式システムにおける高圧水素製造フロー中の水素の温度と圧力状態を図 3-2(a)(b)にまとめる。



(a) 機械式システム



(b) 差圧式システム

図 3-1 PEMWE を利用した高圧システム (電解温度 60°C)

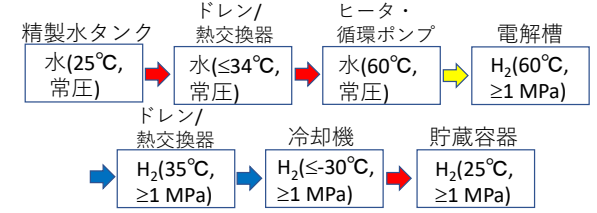
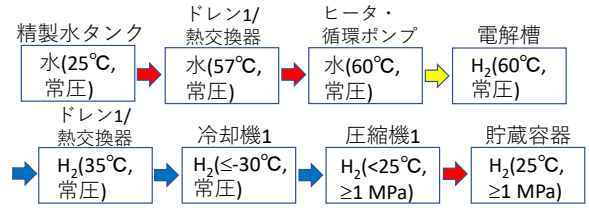


図 3-2 (a) 機械式システムの高圧水素製造フロー (電解温度 60°C)

図 3-2 (b) 差圧式システムの高圧水素製造フロー (電解温度 60°C)

3.2.2 システム効率の計算条件

表 3-3 に本研究に用いた高圧水素製造システム効率の計算条件、表 3-4 にシステムの各要素における温度条件を示す。

表 3-3 システム効率の計算条件(電流効率 100%の場合)

パラメータ	設定値	単位
原料(水)利用率	2	[%]
H ₂ O 供給速度	8.47	[mol/sec]
	0.549	[Nm ³ /h]
水素製造量	300	[Nm ³ /h]
電流効率	100	[%]
電流量	717.5	[kA]
製造水素の燃焼熱	1042	[kWh]
酸素製造量	150	[Nm ³ /h]

表 3-4 システムの各要素における温度条件

要素	温度 [°C]
供給ガス	25
電解槽	60
貯蔵ガス温度	25
ドレン 1,2 の入口側	60
ドレンの出口側	35
チラー入口側	35
チラー出口側	—

PEMWE の運転温度は 80°Cが多いが、本研究では圧力、電解電圧及び電流密度の関係が報告されている 60°Cとした[29,40]。水電解においては、原料となる水が水素や酸素の気体に変化する際、体積が増加し、電極と水が接触する反応場が減少する。このことを考慮し、原料(水)利用率を 2%とした。また本研究では、電解質膜の水の透過により、両電極では各圧力条件の飽和水蒸気量以上に水が存在しているとした [41,42]。さらに、システム中の電解槽や導管部分等のスケールが不明瞭で

あるため、効率計算にシステムからの放熱を考慮しないものとした。

水素製造能力については、既報の固体酸化物形電解セル(Solid Oxide Electrolysis Cells, SOEC)を用いた水素製造システム(水素製造量：300 Nm³/h) [43]と同じ 300 Nm³/hとした。

3.2.3 60°Cにおける各圧力時の水の生成熱力学量

既報[43]の水素製造システムについては、電解槽が常圧運転であり且つ水素貯蔵を考慮しなかったため、水素を理想気体として取り扱ってきた。差圧式水電解の場合、電解槽は差圧下での運転である。電解部、気体貯蔵部および熱交換器部の効率率は圧力が関係するため、本研究では高圧システムの効率計算において、60°Cにおける各圧力時の水の生成エンタルピー変化および Gibbs エネルギー変化を用いた。本研究で用いた各圧力時の熱力学量を表 3-5 にまとめる。

表 3-5 高圧水素製造システムに用いた 60°Cにおける各圧力(P)時の水の生成熱力学量

圧力 (MPa)	$\Delta H(60^\circ\text{C}, P)$ (kJ/mol)	$\Delta G(60^\circ\text{C}, P)$ (kJ/mol)
0.1013	284.7	231.5
1	284.7	237.8
20	285.0	246.4
82	286.3	251.4

3.2.4 水への水素溶解量

3.2.4.1 差圧水電解時の水透過量

差圧水電解においても、水はカソード側からアノード側にプロトンとともに移動する。カソード側に発生する水には水素が溶解しており、その量はシステム効率に影響する可能性がある。水透過量はカソード側の水素の圧力上昇とともに減少することが報告されている[40]。図 3-3 に 60°C, 1.2 A/cm² 時の水透過量と水素圧の関係を示す[40]。70 MPa では 35 MPa と比較して約 60%減少、0.1013 MPa と比較して約 90%減少すると報告されている。

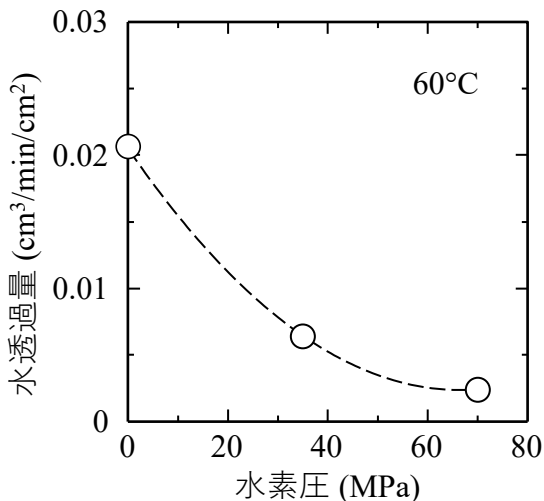


図 3-3 電解質膜の水透過量と水素圧の関係 (60°C, 1.2 A/cm²時) [40]。破線はフィッティングに用いた曲線

本研究では、図 3-3 の水透過量を用い、差圧式システムの高圧水素製造効率を計算した。文献に基づき[40]、水素圧と水透過量の関係を図 3-3 中の 2 次曲線を用いてフィッティングした結果、式 (3)-1 が得られ、相関の高さを示す相関係数[44]は 0.9999 であった。尚、本研究で用いたフィッティング式の相関係数は 0.999 以上であるため、以後記載は省略する。

70 MPa 以上の水素圧域はデータが無いため、

水透過量を 0.00239 cm³/min/cm²で一定と仮定した。

$$J_{H_2O} = 2.051 \times 10^{-2} - 5.450 \times 10^{-4} P_{H_2} + 4.096 \times 10^{-6} P_{H_2}^2 \quad \text{---(3)-1}$$

J_{H_2O} : 水透過量[cm³/min/cm²]、 P_{H_2} : 水素圧[MPa]

水素製造量 300 Nm³/h の本システムでは、1 時間当たりの水の透過量を式(3)-2 により計算した。

$$1 \text{ 時間当たりの水の透過量[cm}^3\text{]} = 60[\text{min}] \times \text{水透過量[cm}^3\text{/min/cm}^2\text{]} \times \text{電極面積[cm}^2\text{]} \quad \text{---(3)-2}$$

3.2.4.2 高圧下での水への水素溶解量

気体は水に溶解し、その量は圧力に比例して増加することが知られている。本研究では、常圧では Bunsen 吸収係数⁴⁾、圧力条件下においては Kuenen 吸収係数⁵⁾を用い、各水素圧時の水への水素溶解量を計算した [45]。

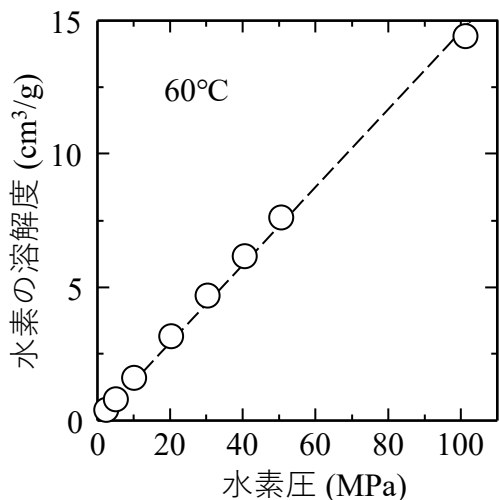


図 3-4 60°Cにおける水への水素溶解度と水素圧の関係 (2.53-101 MPa 間)。破線はデータを最小二乗法で近似した直線

図 3-4 に 60°Cにおける水への水素溶解度と水素圧の関係を示す。水素圧(2.53-101 MPa 間)と水素の溶解度の関係を最小二乗法で近似した結果、式(3)-4 が得られた。

$$\gamma = 1.458 \times 10^{-1} P_{H_2} \quad \text{————— (3)-4}$$

γ : 水素の溶解度[cm³/g]、 P_{H_2} : 水素圧[MPa]

水に溶解した水素量の算出には式(3)-5 および式(3)-6 を用い、60°Cの水の密度は 0.9832 g/cm³ を

用いた[45]。

[常圧下、60°Cの場合]

$$\text{水に溶解した水素量[cm}^3\text{]} = \text{水透過量[cm}^3\text{]} \times \text{水素溶解度[cm}^3\text{/cm}^3\text{]} \quad \text{———— (3)-5}$$

[高圧下、60°Cの場合]

$$\text{水に溶解した水素量[cm}^3\text{]} = \text{水透過量[cm}^3\text{]} \times 60^\circ\text{Cの水の密度[g/cm}^3\text{]} \times \text{各圧力の水素溶解度[cm}^3\text{/g]} \quad \text{———— (3)-6}$$

⁴⁾ Bunsen 吸収係数：気体分圧が 0.1013 MPa であるとき、各温度の溶媒 1 cm³ に溶解する気体の体積(cm³)を 0°C, 0.1013 MPa の条件で換算した値

⁵⁾ Kuenen 吸収係数：気体分圧が 0.1013 MPa であるとき、各温度の溶媒 1 g に溶解する気体の体積(cm³)を 0°C, 0.1013 MPa の条件で換算した値

3.2.5 差圧条件下における電解電圧

常圧下における電解セルの電解電圧(E)は式(3)-7で表すことができる。この式の右辺第二項は生成物と反応物質の濃度(分圧)による電圧差に相当する。

$$E = E_t^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} + ir + \eta \quad \text{--- (3)-7}$$

E : 電解電圧[V]

差圧条件下では、この第二項のガス組成のみ影響を受け、電解電圧は増加し、その増加分(ΔE)は式(3)-8で表すことができる。

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \quad \text{--- (3)-8}$$

尚、本研究では、両電極側の水蒸気圧を飽和水蒸気圧に仮定し、電圧を計算している。

本研究では、高圧水素製造システムの効率計算に、図 3-5 の各水素圧条件下、60°C の PEMWE の電解電圧と電流密度の関係を用いた[40]。

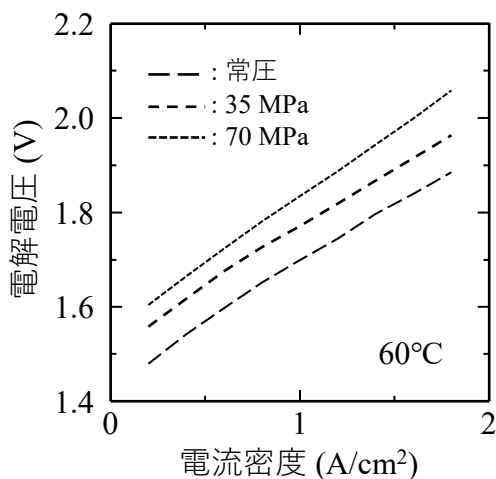


図 3-5 各水素圧条件下、60°Cにおける PEMWE の電解電圧と電流密度の関係[40]。破線は既報データのフィッティングに用いた曲線

既報データ[40]を 2 次曲線によりフィッティングした結果、式(3)-9-11 が得られた。常圧、60°Cの水電解における E_H は 1.475 V である。常圧における電流密度-電解電圧のフィッティング式については、OCV が 1.423 V となり、理論稼働電圧を下回っている。 E_H よりも低い値となっている理由については、引用した文献[40]に記載がない。

[水素圧 0.1013 MPa(常圧)の場合]

$$E = 1.423 + 3.037 \times 10^{-1} i - 2.677 \times 10^{-2} i^2 \quad \text{--- (3)-9}$$

[水素圧 35 MPa の場合]

$$E = 1.505 + 2.876 \times 10^{-1} i - 1.916 \times 10^{-2} i^2 \quad \text{--- (3)-10}$$

[水素圧 70 MPa の場合]

$$E = 1.549 + 2.91 \times 10^{-1} i - 5.277 \times 10^{-3} i^2 \quad \text{--- (3)-11}$$

E : 電解電圧 [V], i : 電流密度 [A/cm²]

3.2.6 差圧式システムの効率計算

水電解では、漏れ電流等により電流効率は必ずしも 100%ではない。図 3-6 に 60°C, 1.2 A/cm²時における電流効率と水素圧の関係を示す[40]。水素圧の増加に従い、電流効率が減少していることが分かる。既報[40]を参考に電流効率と水素圧の関係を 3 次関数でフィッティングした結果、式(3)-12 が得られた。

$$\eta_i = 100 - 4.539 \times 10^{-1} P_{H_2} + 2.997 \times 10^{-3} P_{H_2}^2 + 1.029 \times 10^{-7} P_{H_2}^3 \quad (3)-12$$

η_i : 電流効率 [%], P_{H_2} : 水素圧 [MPa]

この式から差圧水電解時の各水素圧時の電流効率を計算した。

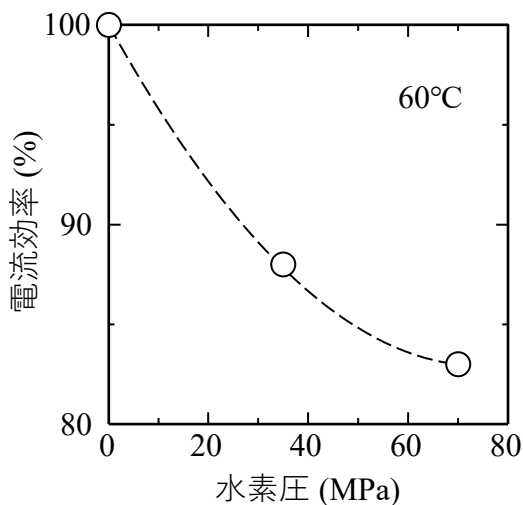


図 3-6 電流効率と水素圧の関係 (60°C, 1.2 A/cm²時) [40]。破線はフィッティングに用いた曲線

既報が多く、結果を比較しやすいため[43]、システム効率 $[\eta_e]$ は高位発熱量基準(High Heat Value, HHV: 25°C 基準, 285.8 kJ/mol)を用い、製造ガスの燃

焼熱の和を供給電力で除した式(3)-13 より計算した。

$$\eta_e = 100 \times \frac{-\sum_i \dot{m}_i \Delta H_{r, st}}{W_{supply}} \quad (3)-13$$

η_e : システム効率 [%], $\Delta H_{r, st}$: 各圧力条件による気体の水素の燃焼熱 [kJ/mol]、 \dot{m} : 単位時間当たりの生成ガスの貯蔵量 [mol/sec]、 W_{supply} : 供給電力 [kW]、添え字 i : 化学種

水(水蒸気)電解では、1 Nm³当たりの水素製造に要する電力使用量を電力原単位⁶⁾として示し、生産設備の効率向上を示す指標として用いられている。本研究でも式(3)-14により電力原単位を計算した。

$$\text{電力原単位 [kWh/Nm}^3\text{-H}_2\text{]} = \text{電力使用量[kWh]} / \text{生産量[Nm}^3\text{-H}_2\text{]} \quad (3)-14$$

⁶⁾ 原単位とは、一定の量の製品などを生産するのに必要な原材料や燃料などのエネルギー、動力、労働力、またはそれにかかる時間のことをいう。

3.3 システム要素

3.3.1 熱交換器

熱交換器は対向流型とし、温度効率 [46] の上限値を 90% と仮定し、熱交換器内の交換熱量と温度は、低温側流体の受熱量と高温側流体の放熱量が一致するように求めた。

3.3.2 ドレン

本研究では、気液分離器や電解槽から排出される電解生成ガスをドレンで 35°C に冷却するとした。

3.3.3 冷却機

水素中の水分量を減少させる方法として、温度スイング吸着法 (Temperature Swing Adsorption, TSA) もあるが [47]、本研究では冷却機により水素を冷却し、水素中の水分を除去する工程を想定した。

気体中の水分量については、気体の温度と圧力に関係する。各圧力時の飽和水蒸気量 $x(t)$ [g/m³] は、式(3-15) から求めた [48]。

$$x(t) = \frac{217e(t)}{(t+273.15)} \quad \text{————— (3-15)}$$

式(3-15) の飽和水蒸気圧 $e(t)$ [hPa] は、式(3-16) の Tetens の式から求めた [49]。

$$e(t) = 6.1078 \times 10^{-\frac{at}{(b+t)}} \quad \text{————— (3-16)}$$

t : 温度 [°C]、水面の場合: $a=7.5, b=237.3$ 、氷面の場合: $a=9.5, b=265.5$

本システムでは、25°C の水素を冷却機により所定の圧力時の飽和水蒸気量になる温度に冷却し、圧縮後、貯蔵するシステムとした。また、酸素を回収するケース 2 においても水素と同様に計算し

た。冷却機の動力は、式(3-17) で表される成績係数 (Coefficient Of Performance, COP) = 1 とし算出した。

$$COP = \frac{Q}{W} \quad \text{————— (3-17)}$$

Q : 熱交換器で吸収した熱量 [kW]、 W : ヒートポンプの消費電力量 [kW]

3.3.4 機械式圧縮機

機械式圧縮機の圧縮エネルギーについては、式(3-18) を用いて計算した [50]。

$$L_{com} = \frac{\dot{w} T_{in} \sum y_i C_{pi}}{\eta_{mech} \eta_{mot} \eta_c} \left[\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{R}{MW \sum y_i C_{pi}}} - 1 \right] \quad \text{————— (3-18)}$$

L_{com} : 圧縮エネルギー [kW]

\dot{w} : 質量流量 [kg/s]

T_{in} : 圧縮前ガスの温度 [K]

y_i : 各ガスの質量パーセント濃度 [mass%]

C_{pi} : 各ガスの定圧比熱 [J/g K]

η_{mech} : 機械効率 [-]

η_{mot} : モータ効率 [-]

η_c : 断熱効率 [-]

P_{out} : 圧縮後のガス圧力 [Pa]

P_{in} : 圧縮前のガス圧力 [Pa]

MW : 混合流体のモル質量 [g/mol]

計算に用いたモータ効率、圧縮比、機械効率および断熱効率は表 3-6 にまとめた [51-54]。

表 3-6 機械式圧縮機の動力の計算に用いたモータ効率、圧縮比、機械効率および断熱効率

水素圧	モータ効率	圧縮比	機械効率・断熱効率
1 MPa	0.900	3.14	0.936
20 MPa		3.82	0.929
40 MPa		4.46	0.922
82 MPa		5.82	0.909

3.3.5 電気化学ポンプ

差圧水電解では、電気化学ポンプの原理を利用して、電解後の水素を圧縮している。機械式圧縮機による気体の圧縮は断熱圧縮過程であるが、電気化学ポンプによる気体の圧縮は等温圧縮過程である。そのため、理想的な電気化学ポンプと機械式圧縮機を比較した場合、電気化学ポンプの圧縮動力は機械式圧縮機の約半分程度であるとの優位性が示されている[55]。

図 3-7 に電気化学ポンプによる水素圧縮の原理を示す。カソード側とアノード側に水素ガスが満たされている場合、プロトン伝導体電解質形の電気化学セルに電圧を加えるとアノード側からカソード側にプロトンが移動し、カソード側の水素の濃度(圧力)は増加する。本研究では、水素圧により電解セル抵抗が変化しているため、水素の電気化学ポンプの作動に必要な電圧(E_p)を式(3-19)と定義した。

$$E_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{high}}{P_{low}} + i(r + \Delta r) + (\eta + \Delta \eta) \quad \text{————— (3-19)}$$

E_p : 電気化学ポンプ作動に必要な電圧[V]、 P_{high} : 高压側水素分圧[MPa]、 P_{low} : 低压側水素分圧[MPa]、 Δr : 各電流密度時の圧力増加による電解セルの Ohm 抵抗の変化[Ωcm^2]、 $\Delta \eta$: 圧力増加による電極過電圧の変化[V]

電解と電気化学ポンプを同時に行っている差圧式水電解の電解電圧は、式(2)-6 の E_t に電解に必要なセルの Ohm 抵抗による電圧増加分と電極の過電圧を加えた式(3)-20 となる。

$$E_{EP} = E_t + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{high}}{P_{low}} + i(r + \Delta r) + (\eta + \Delta \eta) \quad \text{————— (3-20)}$$

式(3)-20 中の水素濃度差分の電圧と抵抗変化分が電気化学ポンプの動力に関係するので、水素の電気化学ポンプの動力(W_{EP})は式(3)-21 となる。

$$W_{EP} = \left(\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{high}}{P_{low}} + i\Delta r + \Delta \eta \right) I \quad \text{————— (3-21)}$$

W_{EP} : ポンプ動力[W]、 I : 電解電流量[A]

水素圧が上昇するに従い、必要な電解電圧、すなわち電気エネルギーも増加するが、機械式圧縮機と比較した場合、電気化学ポンプでは 70 MPa の水素圧縮時のエネルギーが 30%削減できたとされている [40]。

電解セルの電気抵抗については、文献[29,40]では電解質が水素圧、電流密度及び電極性能により変化しているため、本研究では式(3)-9-11 の微分により得られる電解セル抵抗値をシステム計算に用いた。

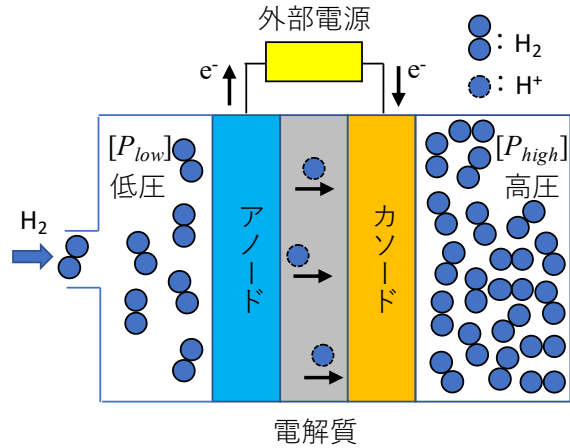


図 3-7 電気化学ポンプによる水素圧縮の原理

4. 結果及び考察

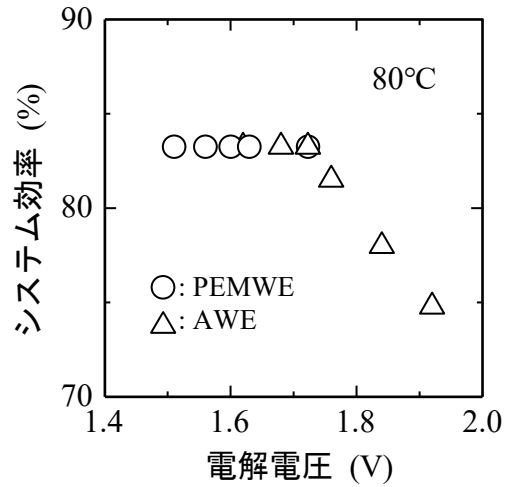
4.1 AWE および PEMWE 常圧システムの効率

図 4-1(a)に PEMWE と AWE を利用した常圧システムの効率と電解電圧の関係を示す。電解槽の熱自立電圧は 1.72 V であり、この電圧以下の電解電圧であれば、システム効率 83% を維持できる。本システム計算では、物質と熱の移動のみの計算である。運転温度、運転圧力と電解電圧および物質の移動原理が同じ場合、システム効率は電解電圧で決まるため、PEMWE と AWE を用いた常圧システムは同じシステム効率となる。システム効率が最も高い熱自立電圧 1.72 V 以下のセル電圧領域では、水素の電力原単位は 4.3 kWh/Nm³ であった。

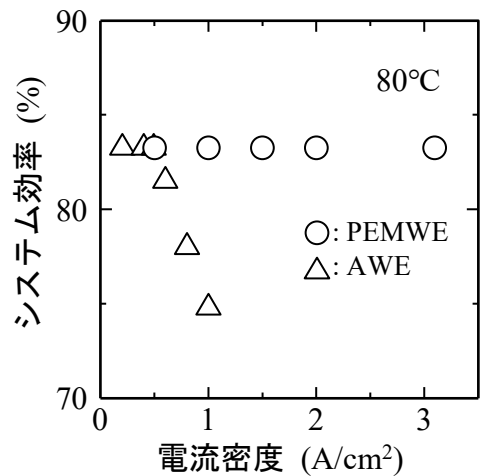
図 4-1(b)に PEMWE と AWE を用いた常圧システムの効率と電流密度の関係を示す。PEMWE の場合、電流密度の増加に対する電解電圧の増加割合が小さく、3 A/cm² でも電解電圧が 1.72 V 以下であるため、この範囲以下であればシステム効率の低下は見られない。

同じ電解電圧で電流密度が高く設定できる電解セルは、単位面積当たりの水素製造能力が高いことを意味する。同じ水素製造量の場合、PEMWE 常圧システムは、AWE 常圧システムと比較し 1/6

以下の電解面積の電解セルでも同等の水素製造能力が得られることが分かった。



(a) システム効率と電解電圧の関係



(b) システム効率と電流密度の関係

図 4-1 PEMWE および AWE 常圧システムの効率とセル電圧および電流密度の関係。電解温度：80°C

4.2 貯蔵法毎の水素圧と水素中の水分量および冷却温度

図 4-2 に各圧力条件下の飽和水蒸気量(δ)と温度の関係を示す。温度の低下に従い、飽和水蒸気量も減少する。また、一定の体積中に含まれる飽和水蒸気量は圧力に依存せず一定であるため、同じ温度でも圧力の増加とともに飽和水蒸気量は減少する。

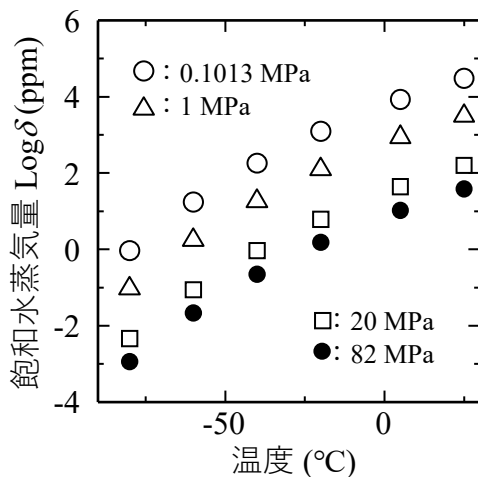


図 4-2 各圧力条件下における飽和水蒸気量と温度の関係

表 4-1 に貯蔵法毎の水素圧、水素中の水分量、水素の冷却温度をまとめる。また、基準水素の燃焼熱に対する冷却及び圧縮エネルギーの割合も示した。本計算では、基準水素(0.1013 MPa, 25°C)の燃焼熱(285.8 kJ/mol)を基準とし、この水素を各圧力条件下においても結露しないように冷却後、機械式圧縮機により圧縮する工程を仮定した。

水素の燃焼熱に対する冷却及び圧縮エネルギーの割合[%] = $100 \times \frac{\text{冷却及び圧縮エネルギー}[\text{kJ/mol}]}{\text{基準水素の燃焼熱}[\text{kJ/mol}]}$ (4-1)

冷却及び圧縮エネルギー：1 mol 当たりの水素を冷却及び圧縮するときの単位時間当たりのエネルギー

基準水素中の水分量は約 3%(30,000 ppm)であり、水素純度は約 97%となる。この水素を 1 MPa まで圧縮し、ガスホルダーで貯蔵するためには、ガスホルダーの環境が 5°C 未満になっても結露しない条件の水分量 871 ppm 未満にする必要がある。そのとき、必要な冷却及び圧縮エネルギーは、基準水素の燃焼熱の 3.6%に相当する。同様に、水素をトレーラ用容器に貯蔵する場合、20 MPa に加圧するため、水素を -60°C まで冷却し、飽和水蒸気未満(<43 ppm)にする必要がある。この場合、必要な冷却及び圧縮エネルギーは、基準水素の燃焼熱の 9.2%に相当する。

表 4-1 貯蔵法毎の水素圧、水素中の水分量、水素の冷却温度及び基準水素の燃焼熱に対する冷却及び圧縮エネルギーの割合

用途 (貯蔵圧力)	水分量 (ppm)	冷却 温度 (°C)	基準水素の燃 焼熱に対する 冷却及び圧縮 エネルギーの 割合(%)
電解製造時 (0.1013 MPa)	30,000	25	—
常圧貯蔵 (0.1013 MPa)	8500	5	0.2
ガスホルダー (1 MPa)	871	-30	3.6
トレーラ用 容器 (20 MPa)	43	-60	9.2
水素スタンド用 蓄圧器 (82 MPa)	4.4 ^{注1}	-70	12.4
	0.92 ^{注2}	-80	12.5

注 1：国際標準化規格では、水分量は 5 ppm 以下と規定されている [36]。

注 2：70 MPa の水素を FCV に充填する際の提起された問題に対応する水分量 [35]。

国際標準化規格の水素スタンド用水素(水分量：5 ppm 以下 [36])は、-70°C まで水素を冷却し、82 MPa に圧縮する。そのエネルギーは、基準水素の燃焼熱の 12.4%に相当する。また、凍結や霜付きのトラブルを避ける水分量：2 ppm 未満の水素の場合 [35]、必要な冷却及び圧縮エネルギーは基準水素の燃焼熱の 12.5%に相当する。

4.3 差圧水電解

本報告書では、常圧～70 MPa の文献値[40]の値を用いて高圧水素製造システムの効率を計算しているが、常圧～35 MPa[29]の文献値の結果も参考にした。

4.3.1 各水素圧における電解セル抵抗

常圧～35 MPa 間[29]と常圧～70 MPa 間[40]の電流密度-電解電圧曲線から各水素圧時の電解セル抵抗を算出した。その結果を図 4-3 にまとめる。

針生ら[29]の実験結果から求めた電解セル抵抗は、常圧(0.221 Ωcm²)と 35 MPa(0.223 Ωcm²)でほぼ同じであった。しかしながら、常圧の電解セル抵抗と比較し、10 MPa では 0.211 Ωcm²、20 MPa では 0.215 Ωcm² と小さい値が得られ、常圧から 10 MPa 付近まで電解セル抵抗は減少していることが分かる。この電解セル抵抗は、Ohm 抵抗と電極過電圧による抵抗である。電解質の観点からは、(1) 圧力による Nafion® の伝導度の上昇[37]と(2) 圧力下の膜厚変化による膜抵抗の減少[38]が考えられる。また、電気化学ポンプの実験値と計算値の差から 20 MPa 付近までの膜と電極間の接触抵抗の減少も示唆されている[38]。

石川ら[40]の常圧～70 MPa 間の圧力条件下においても、常圧と 35 MPa 時の電解セル抵抗はほぼ同じであった。針生ら[29]の実験結果から、この圧力条件下についても、10 MPa までは電解セル抵抗が低下していると推測した。一方、70 MPa の電解セル抵抗は 0.280 Ωcm² であり、35～70 MPa の間で電解セル抵抗が増加している。

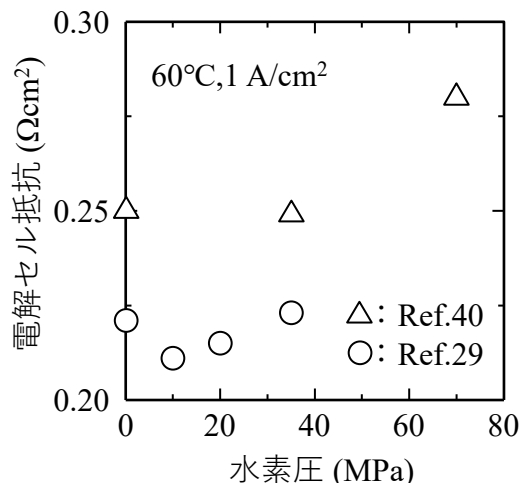


図 4-3 差圧水電解における各水素圧時の電解セル抵抗：60°C, 1 A/cm²時

式(3)-9-11 から電解セル抵抗を求め、水素圧でプロットし、それらデータを 2 次曲線でフィッティングした結果、式(4)-2-5 が得られた。

[電流密度：0.5 A/cm²]

$$r_{cell} = 1.054 \times 10^{-5} P_{H_2}^2 - 6.134 \times 10^{-4} P_{H_2} + 0.2770 \quad \text{--- (4)-2}$$

[電流密度：1 A/cm²]

$$r_{cell} = 1.310 \times 10^{-5} P_{H_2}^2 - 4.850 \times 10^{-4} P_{H_2} + 0.2502 \quad \text{--- (4)-3}$$

[電流密度：1.5 A/cm²]

$$r_{cell} = 1.566 \times 10^{-5} P_{H_2}^2 - 3.567 \times 10^{-4} P_{H_2} + 0.2234 \quad \text{--- (4)-4}$$

[電流密度：2 A/cm²]

$$r_{cell} = 1.821 \times 10^{-5} P_{H_2}^2 - 2.283 \times 10^{-4} P_{H_2} + 0.1966 \quad \text{--- (4)-5}$$

r_{cell} : 電解セル抵抗[Ωcm²], P_{H_2} : 水素圧 [MPa]

これらの式により得られた電解セル抵抗をシステムの効率計算に用いた。

4.3.2 電気化学ポンプの理論濃度差電圧

差圧式水電解と同じ電解セル抵抗を用いると仮定し、電解電圧を計算した。表4-2に差圧式システムの効率計算に用いた各水素圧時の電解電圧と理論濃度差電圧をまとめる。表4-2の電解電圧については、熱中立電圧(E_H)1.475 Vを用いた。

表 4-2 差圧水電解における電解電圧の計算値と常圧から各水素圧時までの理論濃度差電圧 (60°C)

水素圧	電解電圧*1	理論濃度差電圧
0.1013 MPa	1.700 V	—
1 MPa	1.732 V	33 mV
20 MPa	1.770 V	76 mV
82 MPa	1.817 V	96 mV

*1 : 1 A/cm² 時のごときの電解電圧とし、各圧力の電解セル抵抗については既報[40]の図から計算した。

4.4 水への水素溶解量とシステム効率への影響

図 3-3 の電解質膜の水透過量と図 3-4 の水への水素溶解度を用いて、カソード側に発生する水に溶解している水素量が高圧水素製造システム効率に与える影響を検討した。

表 4-3 に水素製造量 300 Nm³ 当たりのアノード側からカソード側への水透過量とカソードに生成する水素の水への溶解量をまとめる。

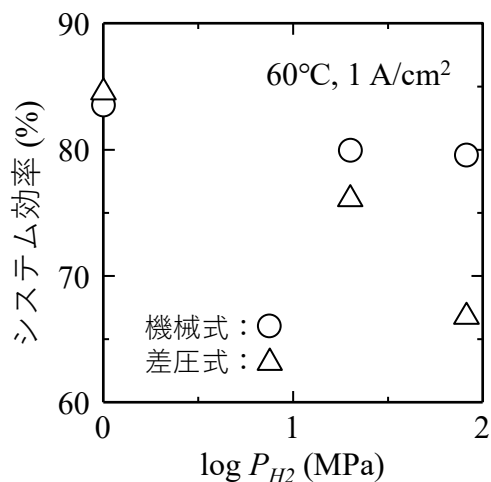
水素圧が増加するに従い、水素溶解量も増加した。常圧下において水素製造量 300 Nm³ に対し、水素溶解量は 0.014 Nm³ であり、製造する水素量の損失分は 5×10⁻³% と極めて少なく、システム効率にはほとんど影響しないことが分かった。一方、差圧式システムにおいては、電流密度 1 A/cm² 時、水素圧 82 MPa 時では 2 Nm³ の水素が水に溶解し、水とともに系外に放出されるが、この量は 82 MPa の高圧水素製造システムへの投入エネルギーの約 0.4% に相当し、非常に小さいことが分かった。そのため、本研究では、システム効率の計算に水に溶解する水素量分の損失を考慮していない。

表 4-3 各水素圧時における水素製造量 300 Nm³/h 当たりの水透過量および水素溶解量 (1 A/cm² 時)

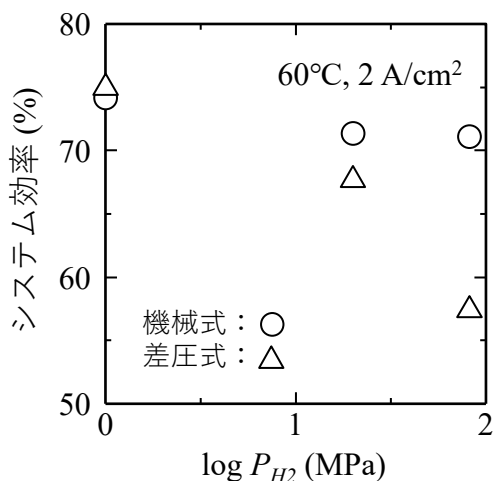
水素圧 [MPa]	水透過量 [m ³ , 60°C時]	水素溶解量 [Nm ³]
0.1013	0.88	0.014
1	0.86	0.12
20	0.53	1.5
82	0.17	2.0

4.5 高圧システムの効率

図 4-4 (a)に電流密度 1 A/cm^2 時、図 4-4 (b)に電流密度 2 A/cm^2 時における各方式による高圧システムの高圧水素製造効率と水素圧の関係(ケース 1)を示す。各方式の高圧システム(電流密度： 1 A/cm^2 時)のエネルギー収支は付録 1 に記載した。水素圧と高圧システムの効率の関係は、電流密度 $0.5\text{-}2 \text{ A/cm}^2$ の範囲で同じ傾向を示した。



(a) 電流密度： 1 A/cm^2



(b) 電流密度： 2 A/cm^2

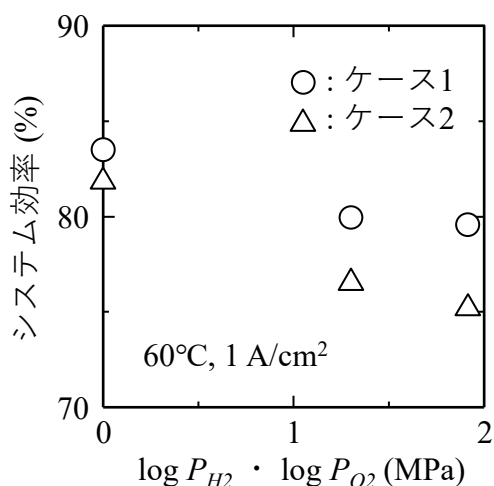
図 4-4 各高圧システムの高圧水素製造効率と水素圧の関係(ケース 1)

水素圧 1 MPa では、差圧式システムの効率の方が高い計算結果となった。この理由は、水素圧縮時における電気化学ポンプを用いたことによる優位性が寄与している。

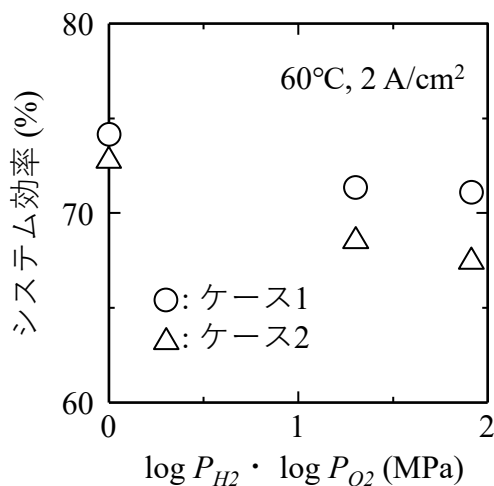
一方、 20 MPa と 82 MPa では、機械式システムの方が高いシステム効率となった。この理由は、水素圧の増加に従い、差圧式システムでは、①電流効率が低くなること、② 35 MPa を超えると固体高分子電解質膜の電気抵抗が増加することに関係する。

図 4-5(a)に電流密度 1 A/cm^2 時、図 4-5(b)に電流密度 2 A/cm^2 時における機械式システムの高圧水素製造効率とガス圧の関係(ケース 1 とケース 2)を示す。

酸素を回収しないケース 1 と異なり、酸素を貯蔵するための圧縮エネルギーと冷却エネルギーが必要になるため、ケース 2 の方がシステム効率は低下する。また、水素圧の増加による電流効率の減少に起因し、水素圧の増加とともにシステム効率が減少する傾向は、ケース 1 の図 4-4 の計算結果と変わらなかった。機械式システム(1 A/cm^2 時)のケース 1 とケース 2 の効率の差は、水素圧及び酸素圧が 1 MPa の時 1.7% であり、各圧力の増加とともに差も増加し、 82 MPa 時では 4.4% であった。



(a) 電流密度 : 1 A/cm²



(b) 電流密度 : 2 A/cm²

図 4-5 機械式システムのケース 1 とケース 2 の高圧水素製造システム効率とガス圧の関係

図 4-6 に水素圧 82 MPa 時の高圧システム効率の電流密度依存性を示す。0.5 A/cm² 以上の電流密度域の電解電圧は熱自立電圧(1.556 V)を超えているため、電解槽で発生する熱を活用できず、電流密度の増加に従い、システム効率は低下する結果となった。

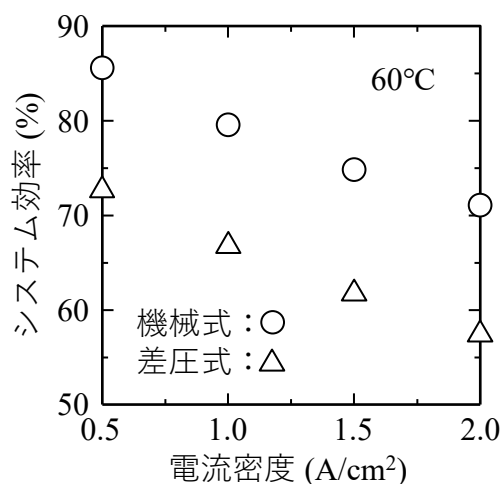


図 4-6 高圧システム効率の電流密度依存性(水素圧 82 MPa 時)

表 4-4 に、各システムで得られる高圧水素製造電力原単位(ケース 1、電流密度 : 1 A/cm² 時)をまとめる。60°C で運転する本システムの高圧水素製造の電力原単位は、常圧では 4.1 kWh/Nm³-H₂ であった。水素圧が増加するに従い、水素の圧縮エネルギーが増加するため、水素製造の電力原単位も増加した。

表 4-4 各システムの高圧水素製造電力原単位(ケース 1、電流密度 : 1 A/cm² 時)

水素圧 [MPa]	機械式システム	差圧式システム
	[kWh/Nm ³ -H ₂]	
0.1013	4.1	
1	4.2	4.2
20	4.4	4.7
82	4.5	5.3

4.6 システム中の圧縮エネルギーと電解エネルギーの比較

電気化学ポンプによる気体の圧縮は等温圧縮過程であるため、圧縮エネルギーが少ないとされている。しかしながら、これらのシステム効率を試算した水素圧 1 MPa では差圧式システムの効率の方が高かったが、水素圧 20 MPa 以上では機械式システムの効率の方が高かった。この理由を考察するため、各システム中の水素の圧縮に必要なエネルギーと電解に必要なエネルギーを比較した。

図 4-7(a)に機械式システムおよび差圧式システム中の圧縮エネルギーと水素圧の関係を示す(電流効率の考慮有)。20 MPa の水素圧までは、電気化学ポンプを用いる差圧式は機械式より水素圧縮エネルギーが小さいことが分かった。一方、82 MPa では、電気化学ポンプによる圧縮エネルギーが、機械式圧縮機によるエネルギーを上回った。これは、既報の結果と異なっている[38-40]。

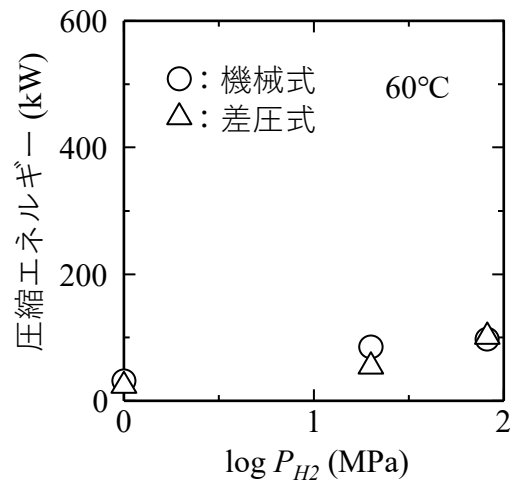
既報には電気化学ポンプの圧縮エネルギーの計算方法の詳細が記載されていないため、この結果の違いは分からない。しかしながら、式(4-6)のように、高水素圧時の電解槽の電流効率低下と電解セル抵抗の増加を考慮しない場合、本研究で計算した電気化学ポンプの圧縮エネルギーは既報の結果とよく一致する[29, 56]。

$$W_{EP} = \left(\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{high}}{P_{low}} \right) I_0 \quad (4-6)$$

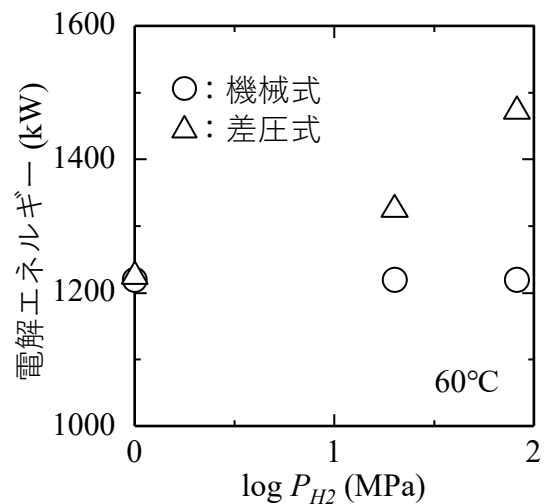
I_0 : 電流効率を考慮しない電解電流量[A]

図 4-7(b)に機械式システムおよび差圧式システム中の電解エネルギーと水素圧の関係を示す。機械式システムでは、電解エネルギーは水素圧に対して一定であるが、差圧式システムでは、低い電流効率分の水素の電解エネルギーが加わる。電解エネルギーの差の方が圧縮エネルギーの差より大

きいため、20 MPa 以上の水素圧域では、機械式システムの効率の方が高い結果となる。



(a) 水素圧縮エネルギーと水素圧の関係



(b) 水電解エネルギーと水素圧の関係

図 4-7 機械式および差圧式システム中の各エネルギーと水素圧の関係。電流密度 : 1 A/cm²

5. 今後の課題

PEMWE については、現在実証段階にあることもあり、各温度・圧力条件における水電解性能、電解セル抵抗および電流効率等の公開データが少ない。電流効率の低下については、電解質膜にかかる圧力差による水素の酸素発生側への透過が要因の一つと考えられている[29]。そこで、高圧下で水電解を行う高圧式システム(カソードーアノード間に圧力差が無い高圧下での水電解)も考えられている[57]。

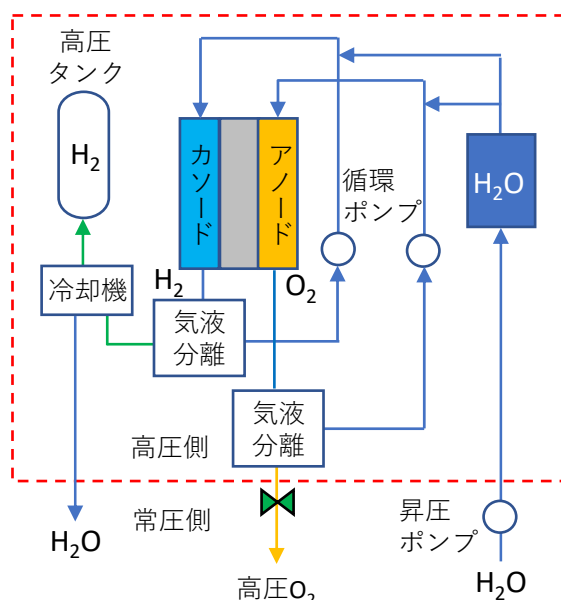


図 5-1 高圧式システム

図 5-1 に高圧式システムの一例を示す。高圧式では、アノードとカソードの両側を同じ圧力にするため、電解質膜に圧力はかからない。そのため、差圧式セルと比較し、電解セルの面積を大きくでき、大型化しやすい傾向をもつとともに、システム効率低下の主要因である電流効率の低下がない可能性もある。また、得られる酸素の圧力も高く、酸素の貯蔵・利用に対しても有利である。高圧式システムは、水素の圧縮だけでなく、酸素の圧縮も電気化学ポンプで行うため、水素圧の増加による電流効率の低下や電解セル抵抗の増加がなけれ

ば、より省エネルギーが期待できる。用途については、大型化になる傾向をもつ高圧式システムは工業用等が考えられる。今後、データを収集し、高圧水素製造システムの効率を計算し、課題の抽出をしていく。

6. まとめ

本研究では、常圧 PEMWE を利用した水素製造システムの効率を計算し、AWE を利用したシステムと性能を比較した。PEMWE による常圧水素製造システムの最高効率は、AWE を利用したシステムと同じ 83% であり、水素製造の電力原単位は 4.3 kWh/Nm³ となった。PEMWE を利用したシステムでは電解面積削減が可能な高電流密度(3 A/cm² 付近)においても効率は低下せず、AWE を用いたシステムと比較し、1/6 以下の電解面積でも同等の水素製造能力が得られることが分かった。

また、本研究では、PEMWE を利用した高圧水素製造システム効率を検討した。水素圧 1 MPa では、差圧式の高圧水素製造システム効率の方が高い結果となった。これは、水素の圧縮エネルギーが少ない電気化学ポンプを用いていることに関係している。一方、水素圧 20 MPa 以上では電流効率の低下が関係し、機械式の高圧水素製造システム効率の方が高い結果となった。

謝辞

本研究を推進するにあたり、国立大学法人 横浜国立大学 大学院工学研究院システムの創生部門の荒木拓人教授からご指導を賜った。

参考文献

- [1] FCCC/CP/2015/10/Add.1 :
https://www.un.org/en/development/desa/population/migration/generalassembly/docs/globalcompact/FCCC_CP_2015_10_Add.1.pdf (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [2] 高野富裕、「自然エネルギー発電と電力貯蔵技術」、電気化学論文誌、**126-9**、857-860 (2006) .
- [3] 日刊工業新聞オンライン : 「九電、太陽光発電「出力制御」を実施 9759 件に停止要請、大規模停電回避へ」 :
<https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00491904> (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [4] 渡邊久夫、亀田常治、山田正彦、「再生可能エネルギーを活用する水素電力貯蔵システム」、東芝レビュー、**68-7**、35-38 (2013) .
- [5] IHT 社 WEB ページ :
<http://www.iht.ch/technologie/electrolysis/industry/high-pressure-electrolysers.html> (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [6] 一般社団法人日本化学工業協会 WEB ページ : SDGs 事例集 2019 旭化成(株)の事例 : 「アルカリ水電解システム」 クリーンエネルギー・「CO₂フリー水素供給システム」の一端を担う :
<https://www.nikkakyo.org/sites/default/files/alkaline%20water%20electrolysis%20system.pdf> (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [7] 株式会社東芝ニュースリリース : 「水素の製造能力が国内最大のアルカリ水電解式水素製造装置を開発」 :
https://www.toshiba.co.jp/about/press/2016_07/pr_j1401.htm (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [8] 旭化成株式会社プレスリリース : 「福島県・浪江町の福島水素エネルギー研究フィールドにおける 世界最大規模の水素供給運転開始について」 : <https://www.asahi-kasei.com/jp/news/2020/ze200403.html> (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [9] Westnetz 社プレゼンテーション資料 : 「Die Rolle der Verteilnetzbetreiber und die Bedeutung der Sektorenkopplung」 :
https://www.energieforum-emsland.de/images/vortraege_19/Praesentation_Joerg_Brand_Westnetz.pdf (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [10] 株式会社神鋼環境ソリューションニュースリリース : <https://www.kobelco-eco.co.jp/topics/pdf/2018/20180727.pdf> (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [11] 日立造船株式会社 WEB ページ : 水素発生装置 HYDROSPRING® :
<https://www.hitachizosen.co.jp/filter/hydrogen-generator/> (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [12] 日立造船株式会社ニュースリリース : 「固体高分子型水電解大型スタック評価設備を受注 ～山梨県が目指す CO₂フリーの水素社会構築に寄与～」 :
<https://www.hitachizosen.co.jp/news/2019/07/003325.html> (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [13] 「Power to Gas に関する取り組み状況」、NEDO 新エネルギー部 燃料電池・水素グループ、平成 28 年 5 月 13 日 :
https://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/co2free/pdf/001_03_00.pdf (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [14] 阿部勲夫、「水電解による水素製造とそのコスト」、水素製造エネルギーシステム、33 [1], 19-26 (2008).
- [15] IHT 社 WEB ページ :
<http://www.iht.ch/technologie/electrolysis/industry/technical-information-benefits-electrolysers.html> (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1

- 日) .
- [16] K. Ota, “Green Hydrogen for the Future Sustainable Growth of Human Beings”, CCUS and Hydrogen Symposium, Feb. 20th, 2020, Belle Salle Kanda, Chiyoda, Tokyo, Japan : <http://www.env.go.jp/earth/ccs/Keynote%206.pdf> (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [17] W. Ju, M. Heinz, D. Burnat, C. Battaglia, U. F. Vogt, “ALKALINE WATER ELECTROLYSIS : MEMBRANE DEVELOPMENT & CHARACTERIZATION”, 1st International conference on electrolysis, Copenhagen, Feb. 2017.
- [18] A. Roy, S. Watson, D. Infield, “Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1964 - 1979.
- [19] 松本広重、「高温プロトン導電性固体を用いた水素分圧」、*まてりあ*, 44 [3], 226-232 (2005).
- [20] 市原敬士、長濱光幸、源保男、荒木拓人、恩田和夫、「固体高分子膜を使った水素の分離・圧縮特性」、*日本機械学会論文集(B編)*, 73 巻 730 号、1369-1376(2007).
- [21] 小久見善八、「燃料電池の技術課題と高分子の役割—固体高分子形を中心に—」、*高分子*, 52 [5], 316-319 (2003).
- [22] 古山通久、佐々木賢治、坪井秀行、畠山望、遠藤明、高羽洋充、久保百司、Carlos A. Del Carpio1、宮本明、「固体高分子形燃料電池用プロトン伝導性電解質の計算化学」、*膜 (MEMBRANE)*, 32(2), 89-94(2007).
- [23] 宮武健治、「固体高分子形燃料電池—電解質膜の進展—」、*高分子*, 54 [12], 866-869 (2005).
- [24] Patent : 「高分子電解質膜、それを用いた膜電極重合体および固体高分子形燃料電池」 : <https://patents.google.com/patent/WO2013031675A1/ja> (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [25] 河原和生、長野進、「高分子電解質型燃料電池」、*豊田中央研究所 R&D レビュー*, 29 [4], (1944)13-22.
- [26] 大阪ガス株式会社 WEB ページ : 大阪ガスの家庭用固体高分子形燃料電池(PEFC)システム : <https://www.osakagas.co.jp/rd/fuelcell/pefc/evaluation/factor.html> (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [27] 群央任、谷内拓哉、荒木拓人、恩田和夫、「固体高分子燃料電池の膜物性測定と電流分布解析」、*電気学会論文誌 B*, 125 [5], (2005)530-536.
- [28] 福永明彦、鈴木修一、「固体高分子形燃料電池における可視化技術への期待—水移送特性と MEA 性能—」、*可視化情報*, 31 [123], 134-138(2011).
- [29] 針生栄次、中沢考治、樽家憲司、石川博之、岡部昌規、「差圧式高圧水電解セルの構造とその性能評価」 *Honda R&D Technical Review*, 23 [2], 90-97 (2011).
- [30] 松田勝彦、田中信寛、真嶋宏、*日本鉱業会誌*、「水溶液中への水素ガスの溶解速度—水溶液からの金属のガス還元に関する研究(第 1 報)—」、93, 969-974 (1977).
- [31] 斉藤紘史、内山英樹、田中良行、*水質汚濁研究*、「純水に対する溶存酸素濃度の測定—主として溶解度について—」、6 [4], 237-244 (1983).
- [32] 高圧ガス保安法 : http://www.japaneselawtranslation.go.jp/law/detail_main?re=&vm=01&id=1974 (最終閲覧日 : 2021 年 3 月 1 日) .
- [33] 岩谷産業株式会社 WEB ページ : 貯蔵・輸送・ハンドリング技術 : <http://www.iwatani.co.jp/jpn/h2/tech/technique.ht>

- ml (最終閲覧日：2021年3月1日)。
- [34] 経済産業省商務流通保安グループ高圧ガス保安室、「82 MPa で水素スタンド技術基準(案)について」、平成24年9月：
https://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/shoju/hydrogen_stand/pdf/001_05_00.pdf (最終閲覧日：2021年3月1日)。
- [35] 石田賢治、高坂祐顕、門出政則、「水素ステーションの高圧水素中における微量水分の露点および霜点の推算」、*Netsu Bussei*, 28 [3] (2014)121-126
- [36] 富岡秀徳、「燃料電池自動車用水素性状に係る国際標準化について」、*JARI Research Journal* 2013, 1-5(2013).
- [37] 道下浩征、松本広重、石原達己、*Electrochemistry*, 76 [4], 288-292(2008).
- [38] 阿部昌規、中沢孝治、「ホンダのソーラー水素ステーション(SHS)開発の取り組み」、水素エネルギーシステム Vol.1.35, No.3 (2010)22-28.
- [39] 本田技研工業株式会社 WEB ページ：スマート水素ステーション(SHS)：
<https://www.honda.co.jp/tech-story/engineer/engineer-talk/SmartHydrogenStation/> (最終閲覧日：2021年3月1日)。
- [40] 石川博之、針生栄次、川崎暢之、大門鋭刀、「70 MPa 差圧式高圧水電解スタックの開発」、*Honda R&D Technical Review*, 28 [1], 80-87 (2016).
- [41] T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 140 [4], 1041-1047(1993).
- [42] S. Motupally, A. J. Becker, and J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.*, 147 [9], 3171-3117(2000).
- [43] 王臻偉、森昌史、荒木拓人、「固体酸化物形電解セルを用いた水蒸気電解-300 Nm³/h の水素製造システムの効率検討-」、電力中央研究所報告、Q09008、平成22年5月。
- [44] 第13章 相関：<https://www.ai.u-hyogo.ac.jp/~arima/lectures/JT-13.pdf> (最終閲覧日：2021年3月1日)。
- [45] 化学便覧改訂3版、基礎編II、日本化学会編、丸善株式会社、(1984).
- [46] 日本機械学会編：JSMEテキストシリーズ 電熱工学、丸善格式会社、189(2005).
- [47] 三宅明子、「PEM型水電解水素製造装置の実用化と展望」、*Electrochemistry*, 71 [4], 287-291 (2003).
- [48] ウィキペディア、「飽和水蒸気量」：
<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%A3%BD%E5%92%8C%E6%B0%B4%E8%92%B8%E6%B0%97%E9%87%8F> (最終閲覧日：2021年3月1日)。
- [49] 山賀進の Web site 「第二部-3- 大気と海の科学」：<https://www.s-yamaga.jp/nanimono/taikitoumi/kukichunosuijoki.htm> (最終閲覧日：2021年3月1日)。
- [50] 上松宏吉、本間琢也、「燃料電池発電システムと熱計算」、オーム社、2004.
- [51] 伊藤芳輝、植田秀作、「水素ステーション用超高压水素ガス圧縮機の概要」、水素エネルギーシステム、30 [2], 10-15(2005).
- [52] 株式会社神戸製作所 WEB ページ：水素ステーション向けコンプレッサーユニット：https://www.kobelco.co.jp/products/rotating_machinery/hyac/hyacmini.html (最終閲覧日：2021年3月1日)。
- [53] 株式会社加地テック WEB ページ：燃料電池用高圧ガスコンプレッサ HyKom340：
<http://www.kajitech.com/product/pro-fc/vt5-110gh-ol/> (最終閲覧日：2021年3月1日)。
- [54] 3種冷凍機械責任者試験「保安管理技術」効力_圧縮機：<http://www.echoland-plus.com/23hoagaku/3hoan/3hoan->

assyukuki7.html（最終閲覧日：2021年3月1日）。

- [55] 岡部昌規、「ホンダにおけるスマート水素ステーションの取り組み」グローバル水素エネルギーコンソーシアム第4回ワークショップ、2016年12月7日。
- [56] 中沢考治、「水素社会実現に向けたホンダの取り組み」、第56回工業物理化学講習会、平成29年10月13日。
- [57] 客野貴広、服部紀公士、伊藤衡平、恩田和夫、「高圧水電解による高圧水素の動力の推定」、電学論B, 124 [4], 605-611 (2004).

付録 1. 各方式の高圧水素製造システムのエネルギー収支

表 1(a) 常圧水電解方式による高圧水素製造・貯蔵システムのエネルギー収支[kW] (1 MPa, 1 A/cm²)

	ケース 1[酸素放出]	ケース 2[酸素貯蔵]
電解電力	1219.7	1219.7
プレヒータ電力	1.3	1.3
水素側冷却器動力	19.8	19.8
酸素側冷却器動力	0.0	10.0
水素側環境寄与エネルギー	9.6	9.6
酸素側環境寄与エネルギー	0.0	4.8
圧縮機動力	31.8	47.7
Total	1282.2	1312.9
水素燃焼熱*	1062.8	1062.6
水素側ドレン熱損失	22.0	22.0
酸素側ドレン熱損失	19.8	17.1
水素側チラー熱損失	39.7	39.7
酸素側チラー熱損失	0.0	19.9
水素側水蒸気潜熱	0.5	0.5
酸素側水蒸気潜熱	2.6	0.2
電解槽発熱	103.1	103.1
圧縮機+水素冷却放熱	31.8	47.8
Total	1282.2	1312.9

* 本研究での水素燃焼熱の計算：

ケース 1：燃焼熱＝水素エンタルピー（高圧）＋酸素エンタルピー（常圧）－水エンタルピー（常圧）

ケース 2：燃焼熱＝水素エンタルピー（高圧）＋酸素エンタルピー（高圧）－水エンタルピー（高圧）

表 1 (b) 常圧水電解方式による高圧水素製造・貯蔵システムのエネルギー収支[kW] (20 MPa, 1 A/cm²)

	ケース 1[酸素放出]	ケース 2[酸素貯蔵]
電解電力	1219.7	1219.7
プレヒータ電力	1.3	1.3
水素側冷却器動力	23.9	23.9
酸素側冷却器動力	0.0	12.0
水素側環境寄与エネルギー	13.2	13.2
酸素側環境寄与エネルギー	0.0	6.6
圧縮機動力	85.4	127.9
Total	1343.5	1404.5
水素燃焼熱*	1063.6	1059.8
水素側ドレン熱損失	22.0	22.0
酸素側ドレン熱損失	19.8	17.1
水素側チラー熱損失	47.8	47.8
酸素側チラー熱損失	0.0	23.9
水素側水蒸気潜熱	0.0	0.0
酸素側水蒸気潜熱	2.6	0.0
電解槽発熱	103.1	103.1
圧縮機+水素冷却放熱	84.6	130.8
Total	1343.5	1404.5

* 本研究での水素燃焼熱の計算：

ケース 1：燃焼熱＝水素エンタルピー（高圧）＋酸素エンタルピー（常圧）－水エンタルピー（常圧）

ケース 2：燃焼熱＝水素エンタルピー（高圧）＋酸素エンタルピー（高圧）－水エンタルピー（高圧）

表 1(c) 常圧水電解方式による高圧水素製造・貯蔵システムのエネルギー収支[kW] (82 MPa, 1 A/cm²)

	ケース 1[酸素放出]	ケース 2[酸素貯蔵]
電解電力	1219.7	1219.7
プレヒータ電力	1.3	1.3
水素側冷却器動力	26.2	26.2
酸素側冷却器動力	0.0	13.1
水素側環境寄与エネルギー	15.4	15.4
酸素側環境寄与エネルギー	0.0	7.7
圧縮機動力	97.0	134.7
Total	1359.6	1418.1
水素燃焼熱*	1069.8	1058.0
水素側ドレン熱損失	22.0	22.0
酸素側ドレン熱損失	19.8	17.1
水素側チラー熱損失	52.3	52.3
酸素側チラー熱損失	0.0	26.2
水素側水蒸気潜熱	0.0	0.0
酸素側水蒸気潜熱	2.6	0.0
電解槽発熱	103.1	103.1
圧縮機+水素冷却放熱	89.9	139.5
Total	1359.6	1418.1

* 本研究での水素燃焼熱の計算：

ケース 1：燃焼熱＝水素エンタルピー（高圧）＋酸素エンタルピー（常圧）－水エンタルピー（常圧）

ケース 2：燃焼熱＝水素エンタルピー（高圧）＋酸素エンタルピー（高圧）－水エンタルピー（高圧）

表 2(a) 差圧水電解方式による高圧水素製造・貯蔵システムのエネルギー収支[kW] (1 MPa, 1 A/cm²)

	ケース 1[酸素放出]
電解電力	1248.8
(水電解分電力)	1225.4
(電気化学ポンプ電力)	23.4
プレヒータ電力	5.1
水素側冷却器動力	3.0
酸素側冷却器動力	0.0
水素側環境寄与エネルギー	2.2
酸素側環境寄与エネルギー	0.0
Total	1259.1
水素燃焼熱*	1062.8
水素側ドレン熱損失	0.0
酸素側ドレン熱損失	20.0
水素側チラー熱損失	6.1
酸素側チラー熱損失	0.0
水素側水蒸気潜熱	0.1
酸素側水蒸気潜熱	2.5
電解槽発熱	167.7
Total	1259.1

* 差圧式水素燃焼熱の計算：

燃焼熱 = 水素エンタルピー (高圧) + 酸素エンタルピー (常圧) - 水エンタルピー (常圧)

表 2(b) 差圧水電解方式による高圧水素製造・貯蔵システムのエネルギー収支[kW] (20 MPa, 1 A/cm²)

	ケース 1[酸素放出]
電解電力	1379.2
(水電解分電力)	1324.8
(電気化学ポンプ電力)	54.4
プレヒータ電力	7.5
水素側冷却器動力	7.4
酸素側冷却器動力	0.0
水素側環境寄与エネルギー	7.0
酸素側環境寄与エネルギー	0.0
Total	1401.2
水素燃焼熱*	1063.6
水素側ドレン熱損失	0.0
酸素側ドレン熱損失	20.0
水素側チラー熱損失	14.9
酸素側チラー熱損失	0.0
水素側水蒸気潜熱	0.0
酸素側水蒸気潜熱	2.5
電解槽発熱	300.2
Total	1401.2

* 差圧式水素燃焼熱の計算：

燃焼熱 = 水素エンタルピー (高圧) + 酸素エンタルピー (常圧) - 水エンタルピー (常圧)

表 2(c) 差圧水電解方式による高圧水素製造・貯蔵システムのエネルギー収支[kW] (82 MPa, 1 A/cm²)

	ケース 1[酸素放出]
電解電力	1573.5
(水電解分電力)	1472.0
(電気化学ポンプ電力)	101.5
プレヒータ電力	8.3
水素側冷却器動力	4.5
酸素側冷却器動力	0.0
水素環境寄与エネルギー	4.2
酸素側環境寄与エネルギー	0.0
Total	1590.5
水素燃焼熱*	1069.8
水素側ドレン熱損失	0.0
酸素側ドレン熱損失	20.0
水素側チラー熱損失	9.1
酸素側チラー熱損失	0.0
水素側水蒸気潜熱	0.0
酸素側水蒸気潜熱	2.5
電解槽発熱	489.2
Total	1590.5

* 差圧式水素燃焼熱の計算：

燃焼熱 = 水素エンタルピー (高圧) + 酸素エンタルピー (常圧) - 水エンタルピー (常圧)

電力中央研究所報告

[不許複製]

編集・発行人 一般財団法人 電力中央研究所
材料科学研究所長
神奈川県横須賀市長坂2-6-1
e-mail msrl-rr-ml@criepi.denken.or.jp

発行・著作・公開 一般財団法人 電力中央研究所
東京都千代田区大手町1-6-1

ISBN 978-4-7983-1897-4

