

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2012-111981
(P2012-111981A)

(43) 公開日 平成24年6月14日(2012.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 B 15/00 (2006.01)	C 2 5 B 15/00 3 0 3	4 K 0 2 1
C 2 5 B 9/10 (2006.01)	C 2 5 B 9/00 M	5 H 0 2 6
C 2 5 B 15/08 (2006.01)	C 2 5 B 15/08 3 0 2	5 H 0 2 7
C 2 5 B 1/10 (2006.01)	C 2 5 B 1/10	
C 0 1 B 3/02 (2006.01)	C 0 1 B 3/02 B	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-259396 (P2010-259396)	(71) 出願人	000169499 高砂熟学工業株式会社 東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 2 番地 5
(22) 出願日	平成22年11月19日 (2010.11.19)	(71) 出願人	000101374 アタカ大機株式会社 東京都港区新橋二丁目 1 6 番 1 号
		(74) 代理人	100096389 弁理士 金本 哲男
		(74) 代理人	100095957 弁理士 亀谷 美明
		(74) 代理人	100101557 弁理士 萩原 康司
		(74) 代理人	100076130 弁理士 和田 憲治
		最終頁に続く	

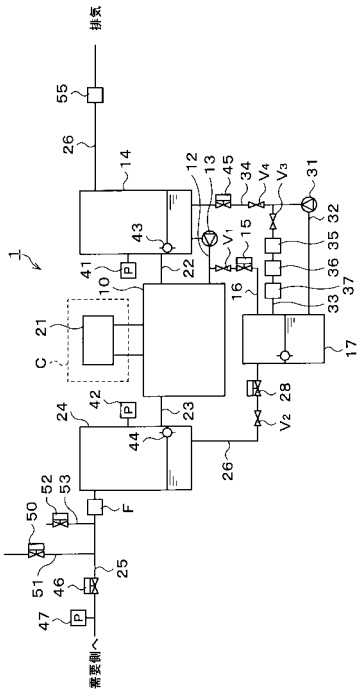
(54) 【発明の名称】 水素製造方法及び水素製造システム

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子電解質膜を用いた水電解によって高圧水素を製造する場合に、従来よりも短時間で水素側の高圧ガスを排気して常圧まで減圧し、エネルギーの無駄を少なくして、迅速な再起動を可能とする。

【解決手段】 水素製造セルスタック 1 0 に対して、ポンプ 1 3 によってタンク 1 4 内の純水が供給され、電源 2 1 からの電力が供給されると、水電解によって水素ガスが発生し、タンク 2 4 に送られる。電解運転の際には、酸素側は常圧としている。水素製造セルスタック 1 0 への電力の供給が停止した場合に、停止時間が計測され、停止時間が所定の値に達した時点で、制御装置 C によって電磁弁 5 0 が開放され、水素ガス側系内のガスが枝管 5 1 を通じて系外に排気される。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電極触媒層が両面に形成された固体高分子電解質膜の両面に集電体が設けられ、前記固体高分子電解質膜を隔膜として、酸素ガス側と水素ガス側に分けられた水素製造セルを有し、当該水素製造セルの陽極側に純水を供給して、当該水素製造セルに供給した電力によって前記純水を電気分解させることで、陰極側に水素ガス、陽極側に酸素ガスを発生させ、前記発生した水素ガスを一旦高圧タンク内に貯留した後、需要側に所定の高圧で前記水素ガスを供給する水素製造システムにおいて、
前記酸素ガス側を常圧とするとともに、
前記水素製造セルへの電力の供給が停止した場合に、停止時間を計測し、停止時間が所定の値に達した時点で、前記水素ガス側系内のガスを系外に排気することを特徴とする、水素製造方法。

10

【請求項 2】

前記電力供給停止時間が 30 秒を超えた時点で、水素ガス側系内のガスを系外に排気することを特徴とする、請求項 1 に記載の水素製造方法。

【請求項 3】

前記電極触媒層に流れる電流密度が 0.15 A/cm^2 未満の場合には、前記水素製造セルへの電力の供給を停止することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の水素製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の水素製造方法を実施するための水素製造システムであって、電極触媒層が両面に形成された固体高分子電解質膜の両面に集電体が設けられ、前記固体高分子電解質膜を隔膜として、酸素ガス側と水素ガス側に分けられた水素製造セルと、前記水素製造セルに電力を供給する電源装置と、前記水素製造セルに純水を供給する純水供給部と、前記水素製造セルで発生した水素ガスを、需要側に供給する前に一旦貯留する高圧タンクと、
前記電源装置からの電力供給の停止時間を計測する停止時間計測装置と、
前記高圧タンクから需要者側に水素ガスを供給する流路の途中に設けられ、系外に通ずる排出流路と、
当該排出流路に設けられた弁と、
前記停止時間計測装置による計測結果に基づいて、前記弁を制御する制御装置と、
を有することを特徴とする、水素製造システム。

20

30

【請求項 5】

前記水素製造セルに流れる電流密度を計測する電流密度計測装置をさらに有し、前記制御装置は、電流密度計測装置によって計測される電流密度が、 0.15 A/cm^2 未満の場合には、前記水素製造セルへの電力の供給を停止することを特徴とする、請求項 4 に記載の水素製造システム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

40

【0001】

本発明は、固体高分子形の水電解装置と燃料電池のセルを一体化した可逆セル（以降、単に「可逆セル」と言うことがある）や、同形の水電解専用セルを用いて高圧の水素を製造する際の水素製造方法及び、当該水素製造方法を実施するための水素製造システムに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

前記した可逆セルや水電解専用セルの内部では、極間のガス分圧差に応じて高分子膜を介したガスの透過があるため、透過量に対して水電解によるガス発生量が少ないと、酸素側の水素濃度、あるいは水素側の酸素濃度が上昇する。もし酸素側の水素濃度が爆発下限

50

濃度の 4 % にまで達した場合には、セル自体に何ら異常がなくても触媒上で燃焼反応が起きてセルが破損してしまう。

【 0 0 0 3 】

これを防止するためには、水素需要がなくても酸素側水素濃度が爆発下限にならない程度の電流で常時または間欠的に運転して、爆発下限濃度とならないように酸素ガスを発生させて水素濃度を低下させるか、あるいは運転を一時停止して水素ガス系内のガスを排気して系内圧力を下げる必要がある。

【 0 0 0 4 】

このような背景の下、近年脚光を浴びているたとえば風力発電や太陽光発電など、自然エネルギー等の変動の激しい電力を使用しての水素製造を想定した場合、電力供給がしばらく停止することが考えられるため、前者の方法を採用するにはバックアップ用として系統電力か内部バッテリーが必要となってくる。

10

【 0 0 0 5 】

しかしながら、自然エネルギーを利用している以上、電力供給がどの程度停止するかは不確定であり、あらゆる状況に対応するためにはバッテリー容量が大きくなるばかりでなく、また系統電力、バッテリーのいずれを使用するにしてもエネルギー効率の面で効率的とは言い難い。そのため、電力供給が長時間にわたり停止する可能性がある変動の激しい電力（風力発電や太陽光発電などの自然エネルギー利用電力）を用いて、前記した可逆セルや水電解セルを利用した水素製造には、エネルギーの有効利用や機器コストの観点から、後者、すなわち運転を一時停止して系内のガスを排気し、系内圧力を下げる方法が採用されている（特許文献 1、2）。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特許第 3 2 2 0 6 0 7 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 7 - 3 1 7 3 9 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

特許文献 1、2 の技術は、酸素側の圧力も水素側と同等の高圧であることから、セル内酸素極の酸素量が多く、水素側から膜を透過してくる水素による酸素側水素濃度の上昇速度は、比較的緩やかである。このため、短時間の電力供給停止に対しては酸素側水素濃度の上昇は緩慢であり、さほど問題とはならない。

30

【 0 0 0 8 】

しかしながら、電力供給停止時間が長くなる場合には、結局系内のガスを排気する必要がある。しかも特許文献 1、2 に記載されたような従来装置で系内のガス圧力を常圧まで低下させるには、数分以上を要していた。その理由は、系内を急激に減圧すると、高圧雰囲気下で稼働させていた水電解用に供する純水の循環ポンプに気泡が混入し、水の循環不良が生じてしまう。正常に純水が循環しない場合には装置の安全装置が働いて再起動ができなくなる。したがって気泡を混入させない、あるいは混入した気泡を排除する必要がある。そのためには数分以上かけて系内を常圧にまで徐々に減圧する必要があるからである。これらのことから、装置の頻繁かつ迅速な起動、停止が想定される水素製造用途に対応するのは困難であり、また通常は系内のガス保有量が多いことから、系内圧力を低下させる場合には排気水素量も多くなり、エネルギー的な無駄も多かった。

40

【 0 0 0 9 】

本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、固体高分子電解質膜を用いた水電解によって高圧水素を製造する場合に、従来よりも短時間で水素側の高圧ガスを排気して常圧まで減圧することができ、前記したようなエネルギーの無駄を少なくすると共に、迅速な再起動も可能とすることを目的としている。

【 課題を解決するための手段 】

50

【 0 0 1 0 】

前記目的を達成するため、本発明の水素製造方法は、電極触媒層が両面に形成された固体高分子電解質膜の両面に集電体が設けられ、前記固体高分子電解質膜を隔膜として、酸素ガス側と水素ガス側に分けられた水素製造セルを有し、当該水素製造セルの陽極側に純水を供給して、当該水素製造セルに供給した電力によって前記純水を電気分解させることで、陰極側に水素ガス、陽極側に酸素ガスを発生させ、前記発生した水素ガスを一旦高压タンク内に貯留した後、需要側に所定の高压で前記水素ガスを供給する水素製造システムにおいて、前記酸素ガス側を常圧とするとともに、前記水素製造セルへの電力の供給が停止した場合に、停止時間を計測し、停止時間が所定の値に達した時点で、前記水素ガス側系内のガスを系外に排気することを特徴としている。なお水素製造セルとは、既述の可逆セル並びに同形の水電解専用セルの総称である。

10

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、まず酸素ガス側を常圧にしているので、循環ポンプに気泡が混入して電解水が循環しなくなるという問題自体が生じない。また酸素ガス側は常圧であるから、酸素側の圧力を考慮することなく、直ちに水素ガス側の系内のガスを排気することができ、酸素側に透過していく水素ガスの量を速やかにゼロに近づけることができる。通常のこの種のシステムにおける高压タンクの容積（たとえば数L程度）の場合、数秒で系内を常圧（大気圧）まで減圧することができる。また後述のように、タンク自体の容積を小さくする事ができるので、その分排気するガスの量も少なくする事が可能であり、エネルギーの無駄を低減できる。

20

そして本発明では、電力供給が停止した場合、その停止時間を計測し、停止時間が所定の値に達した時点で、水素ガス側系内のガスを系外に排気するようにしたので、セルの安全を確保しつつ、迅速な対応が可能である。また停止直後でも瞬時に再起動でき、再起動後数十秒で所定の圧力まで昇圧できる。

【 0 0 1 2 】

本発明においては、たとえば前記電力供給停止時間が30秒を超えた時点で、水素ガス側系内のガスを系外に排気するようにしてもよい。

【 0 0 1 3 】

また電力が供給されている場合であっても、前記電極触媒層に流れる電流密度が 0.15 A/cm^2 未満の場合には、電力供給を停止するようにしてもよい。

30

【 0 0 1 4 】

本発明の水素製造システムは、電極触媒層が両面に形成された固体高分子電解質膜の両面に集電体が設けられ、前記固体高分子電解質膜を隔膜として、酸素ガス側と水素ガス側に分けられた水素製造セルと、前記水素製造セルに電力を供給する電源装置と、前記水素製造セルに純水を供給する純水供給部と、前記水素製造セルで発生した水素ガスを、需要側に供給する前に一旦貯留する高压タンクと、前記電源装置からの電力供給の停止時間を計測する停止時間計測装置と、前記高压タンクから需要者側に水素ガスを供給する流路の途中に設けられ、系外に通ずる排出流路と、当該排出流路に設けられた弁と、前記停止時間計測装置による計測結果に基づいて、前記弁を制御する制御装置と、を有することを特徴としている。

40

【 0 0 1 5 】

またこのような水素製造システムにおいて、前記制御装置は、電流密度計測装置によって計測される電流密度が、 0.15 A/cm^2 未満の場合には、前記水素製造セルへの電力の供給を停止するように制御してもよい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、従来よりも短時間で水素側の高压ガスを排気して常圧まで減圧することができ、またエネルギーの無駄を少なくすると共に、迅速な再運転も可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

50

【図１】実施の形態にかかる水素製造システムの系統を模式的に示した説明図である。

【図２】図１の水素製造システムに使用できる水素製造セルの流路断面を模式的に示した説明図である。

【図３】図１の水素製造システムにおける電源停止時の膜・電極接合体を介してのクロスリークの測定結果のグラフである。

【図４】膜・電極接合体の電極触媒層に流れる電流密度に対する酸素中の水素密度を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

以下本発明の実施の形態について説明する。図１は、実施の形態にかかる水素製造システム１の系統を示しており、この水素製造システム１は、後述の水素製造セル１００を、複数枚、たとえば数十枚程度積層した水素製造セルスタック１０を有している。水素製造セルスタック１０に対して供給される水電解用の純水は、配管１２を通じて、ポンプ１３の駆動により、純水貯蔵兼気液分離用のタンク１４から供給される。ポンプ１３は、バッテリー（図示せず）を有しており、外部からの電力の供給が停止しても、当該バッテリーによって運転を継続することが可能である。

10

【００１９】

タンク１４からの純水の一部は、調整弁Ｖ１、電磁弁１５の作用によって、純水の水質（純度）維持のために、配管１６を通じてタンク１７に供給される。

【００２０】

水素製造セルスタック１０には、電源２１が接続されており、電気分解に必要な電力が、水素製造セルスタック１０の各セルに供給される。そして電源２１からの出力に応じて、配管１２から供給された電解用の純水が、水素イオン、酸素イオンに電気分解される。そのうち酸素イオンは、水素製造セル内の触媒上で酸素分子となり、純水と共にセル外に排出され、配管２２を通じて、前記タンク１４へと送られる。

20

【００２１】

電気分解によって発生した水素イオンは、随伴水を伴って水素製造セル内の水素側に移動し、水素側触媒上で水素分子となってセル外に排出され配管２３を通じて、高压タンクとしてのタンク２４へ送られる。そして、随伴水、電解されなかった電解用の純水を伴ってタンク２４、１４に送られたこれら水素ガス、酸素ガスは、それぞれ各タンク内で気液分離され、水素ガスは配管２５、酸素ガスは配管２６へと送られる。

30

【００２２】

タンク２４で気液分離されて抽出された純水は、高压となっているタンク２４内の圧力を利用して配管２６を通過して、タンク１７に返送される。配管２６には、調整弁Ｖ２、電磁弁２８が設けられている。

【００２３】

配管１６、２６を通じてタンク１７へ供給された純水は、ポンプ３１の駆動によって、配管３２から配管３３、３４へ送られる。水電解運転中は、タンク１４の水は配管１６（定量排水系統）を通過して常に一定量の水（装置を循環して少し汚れた水）がタンク１７に返送される。そうするとタンク１４の水位は低下するので、タンク１７から配管３２（補給水系統）を通過してタンク１４に水を補給する必要がある。ただし、そのままでは水が次第に汚染してしまう。そこでタンク１４に補給する水の一部を配管３３（水処理系統）にバイパスさせることで水質の一定の維持が図られる。

40

【００２４】

すなわち、配管３３はタンク１７の純水の水質を維持するための系統であり、調整弁Ｖ３の下流側に、熱交換器３５、イオン交換樹脂３６、フィルタ３７が設けられている。これは、運転をしていると水素製造セルや他の装置からイオン成分が発生し、そのままでは水質が悪化し続け、結果的にセルの性能低下につながるため、イオン交換樹脂３６によって当該イオン成分を取り除いて水質を維持するために設けられている。そしてイオン交換樹脂３６は、通常耐熱温度が通常４０程度であることから、熱交換器３５によって、イ

50

オン交換樹脂 36 への送水温度を耐熱温度以下に下げている。なおフィルタ 37 は、装置内で発生するゴミ、たとえば配管の削りクズやポンプの摩耗クズ等を取り除くために設けられている。

【0025】

なお配管 16、34、33 への流量制御は、調整弁 V1、V4、V3 によって行なわれるが、これは比例制御では無く、試運転調整時に予め開度調整を行い、以後はそのままの流量が維持される。

【0026】

そしてそのようにしていわば清浄化処理された純水は、再処理された純水として、調整弁 V4 が設けられている配管 34 を介してタンク 14 に補給される。そしてタンク 14 内の純水は、配管 12 を通じて再度水素製造セルスタック 10 へと供給される。

10

【0027】

各タンク 14、24 には、それぞれ対応する圧力計 41、42 が設けられており、各タンク 14、24 内の圧力が測定されている。タンク 24 についていえば、運転中は水素系統が高圧（例えば 0.9 MPa (G:ゲージ圧) やそれ以上) になっており、運転を停止する際は水素系統の圧力を下げる必要がある。そのため当該圧力開放用の電磁弁 50 が、配管 25 に接続された枝管 51 に設けられている。この電磁弁 50 の開閉は、制御装置 C によって行なわれる。

【0028】

たとえば運転を停止する際には、電磁弁 50 を開放することで、水素系統のガスを系外に排気して水素系統の圧力を下げることができる。この際、水素系統の圧力が所定の値（例えばほぼ大気圧である 20 kPa (G)）まで下がったら、電磁弁 50 を閉鎖することになる。また配管 25 には系内圧力が異常上昇した場合に圧力を開放するための安全弁 52 が、配管 25 に接続された枝管 53 に設けられている。

20

【0029】

一方、タンク 14 内の圧力を検出する圧力計 41 は、酸素系統での何らかの異常を感知するために取り付けられているものであり、装置を緊急停止させるためのセンサとして使用される。

【0030】

各タンク 14、24 の水位は、各々対応するフロート式水位計 43、44 により監視されている。水位計 43 からの信号により、電磁弁 45 とポンプ 31 が制御され、タンク 14 内の水位が一定の範囲内に収まるようになっている。また水位計 44 からの信号により、電磁弁 28 が制御され、タンク 24 内の水位が一定の範囲内に収まるようになっている。また、これらの制御も、制御装置 C によって行なわれる。

30

【0031】

配管 25 には、ガス中のゴミ等を除去するガス用フィルタ F が設けられており、また配管 25 における調圧弁 46 の下流側には、圧力測定器 47 が設けられている。調圧弁 46 は、圧力が所定値に達すると開放する弁であり、1 次側圧力（系内圧力）がある値になったら 2 次側（系外：需要側）にガスを流すかを予め開度調整しておくことで、1 次側圧力が設定圧力に到達した時点で、2 次側にガスが流れる。また圧力測定器 47 が検出した圧力は制御装置 C にて常時監視されている。そしてその圧力が所定の値よりも低下すると、電源 21 から電力を供給することで、需要側の負荷に合わせた水素製造が行われる。即ち、水素側の系内圧力（圧力計 42 で計測される圧力）が定格圧力以下であれば、配管 25 に排出された水素ガスは、系内に滞留し圧力が上昇するが、系内圧力が所定の値になったら、調圧弁 46 が開放して、水素ガスが放出され、需要側に供給される。したがって、このような水素ガスの放出については、前記所定の値に応じて、予め調圧弁 46 の開度を調節しておく。なお調圧弁 46 からセル側が系内圧力、調圧弁 46 からセルと反対側が系外圧力である。また、水素製造セルスタック 10 への電源供給は、制御装置 C にて制御された、電源 21 によって行われる。

40

【0032】

50

配管 26 には排気酸素中の水素濃度を測定する水素濃度計 55 が設けられ、安全性が監視される。すなわち、酸素中の水素濃度が一定の値（4%）以上になると、水素製造セルの電極触媒上で燃焼反応を起こすが、燃焼反応が起こるとセルが壊れてしまうので、燃焼反応を起こさせないために酸素中の水素濃度は一定値以下に保つ必要がある。また、セルの故障（たとえば膜・電極接合体に穴があくなど）により、酸素側の水素濃度が上昇することがある。したがって、水素製造セル自体や水素製造システム 1 の運転状態に異常がないかを監視するために、前記した排気酸素中の水素濃度を測定する水素濃度計 55 が設けられている。そしてたとえば、酸素中の水素濃度があるしきい値、例えば 1~2% 以上に達したら、直ちに水素製造システム 1 を停止させる制御が行なわれる。かかる制御も制御装置 C によって行なわれる。タンク 14 が間に介在している関係上、セル内の水素濃度と配管 26 内の水素濃度との間には差があるが、このように配管 26 においても水素濃度計 55 を設置し、かつしきい値を 4% よりも低い 1~2% と設定することで、セル破損のリスクをより未然に防止することができる。

10

20

30

40

50

【0033】

そして制御装置 C は、前記した制御の他に、以下のような制御機能を有している。すなわち、電源 21 からの水素製造セルスタック 10 の各セルに対する電力供給が停止した場合、その停止時間は、制御装置 C の内部に設けられた停止時間計測装置（図示せず）によって計測される。そして、電力供給の停止時間が所定の値になったら、電磁弁 50 に閉指令を出力し、水素ガス系内のガスを、枝管 51 を通じて需要側以外の系外に排気するようになっている。また圧力計 42 の値が 20 kPa（G）以下になった場合には、電磁弁 50 に対して閉指令を出力し、水素系内のガスの系外への排気を停止する。

【0034】

実施の形態にかかる水素製造システム 1 は、以上のように構成されており、次にこの水素製造システム 1 に使用するのに適した水素製造セル 100 の一例を、図 2 に示す。図 2 は、水素製造セル 100 の内部（平面断面）を模式的に示しており、この水素製造セル 100 においては、電極触媒層が両面に形成された固体高分子電解質膜である膜・電極接合体 111 の両面に、方形の酸素側集電体 112 と水素側集電体 113 が配置されている。そして酸素側集電体 112 の外側には、流路 114 を形成するセパレータ 115 が配置され、水素側集電体 113 の外側には、流路 116 を形成するセパレータ 117 が配置されている。このように水素製造セル 100 は、膜・電極接合体 111 を隔膜として、酸素ガス側と水素ガス側に分けられている。

【0035】

酸素側集電体 112 は、水素側集電体 113 よりも大きく（面積が広く）、酸素側集電体 112 の縁部が、全周に渡って、水素側集電体 113 の縁部の外方に位置している。セパレータ 115 の内面側（膜・電極接合体 111 側）には、方形の凹部 115a が形成され、当該凹部 115a 内に、酸素側集電体 112 が設けられている。セパレータ 115 における凹部 115a の外周側、すなわち、酸素側集電体 112 の外方側には、この酸素側集電体 112 を囲むように、溝 115b が形成され、当該溝 115b 内に、Oリングなどのシール部材 121 が設けられている。

【0036】

一方、セパレータ 117 の内面側（膜・電極接合体 111 側）にも、方形の凹部 117a が形成され、当該凹部 117a 内に、水素側集電体 113 が設けられている。セパレータ 117 における当該凹部 117a の外周側、すなわち、水素側集電体 113 の外方側には、水素側集電体 113 を囲むように、溝 117b が形成され、当該溝 117b 内に、Oリングなどのシール部材 122 が設けられている。

【0037】

なおセパレータ 115、117 の形状は、数 mm の厚みを有しているが、その材質は、セパレータ表面に反応流体を流通させる流路 114、116 を形成したり、構成部材を挿入するための凹部 115a、117a を、モールドや切削加工等により設けることができるものが好ましく、たとえば樹脂セパレータや金属厚板セパレータを用いることができる。

。またセパレータの形状は図 2 に示した例に限らず、公知となっている形状のものでもよい。

【 0 0 3 8 】

そして、セパレータ 1 1 7 に設けられるシール部材 1 2 2 の位置は、図 2 に示したように、膜・電極接合体 1 1 1 を介して、酸素側集電体 1 1 2 の面と対面する位置に設定されている。すなわち、シール部材 1 2 2 の位置は、膜・電極接合体 1 1 1 を介して酸素側集電体 1 1 2 の縁部よりも内方側に位置するように設定されている。

【 0 0 3 9 】

水素製造セル 1 0 0 は以上のような構成を有しているので、水素側集電体 1 1 3 から酸素側集電体 1 1 2 に対して、正の差圧がかかったとしても、差圧がかかる膜・電極接合体 1 1 1 の部分は、全体が酸素側集電体 1 1 2 の平面部のみで完全に支持されている。通常、酸素側集電体 1 1 2 には、例えばチタンなどの金属製不織布やフォトリソグラフィ等により複数の微細孔を設けた金属薄板に白金鍍金を施したものが用いられるため、それ自体の剛性が非常に高く変形する恐れがない。したがって、膜・電極接合体 1 1 1 が変形する箇所は一切無く、シール部材 1 2 2 の面圧も確保できる。すなわち、所期のシール部材 1 2 2 の反力が得られ、それに応じたシール効果が得られる。

【 0 0 4 0 】

また、たとえ酸素側集電体 1 1 2 の端部と、セパレータ 1 1 5 の凹部 1 1 5 a との間に隙間があったとしても、酸素側は常圧（大気圧）とするため膜を変形させる力は作用しない。さらに、万が一酸素側集電体 1 1 2 の端部で膜が破損しても、図 2 に示したように、酸素側のシール部材 1 2 1 と水素側のシール部材 1 2 2 とは、直接対向しておらず、水素側のシール部材 1 2 2 が酸素側集電体 1 1 2 の端部よりも、内方側に配置されていることから、両極間のガスが混合する可能性は無く、水素製造セル 1 0 0 外部への漏えい可能性もない。なお、水素側集電体 1 1 3 の端部とセパレータ 1 1 7 の凹部 1 1 7 a との間に隙間があったとしても、本発明の水素製造システム 1 では、酸素側は常圧として運転するため、酸素側から水素側に加圧されることはなく、問題はない。

【 0 0 4 1 】

このような構成を有する水素製造セル 1 0 0 によれば、水素側集電体 1 1 3 から酸素側集電体 1 1 2 に対して、正の差圧がかかったとしても、膜・電極接合体 1 1 1 の破損はなく、またガスがセル外部に漏れ出すこともない。すなわち、酸素側を常圧として運転しても、膜・電極接合体 1 1 1 が破損することなく、水電解による高圧水素の製造が可能である。発明者の試算では膜の強度を一切変更することなくセルの極間差圧耐性を数 1 0 M P a (G) に高めることが可能である。その結果、従来装置では周辺装置側が担っていた安全上の負荷をすべてセル本体で担わせることができ、差圧制御を一切行う必要が無い。

【 0 0 4 2 】

次に本実施の形態にかかる水素製造システム 1 の運転例について説明する。水素製造システム 1 を起動する際は、まずポンプ 1 3 を起動し、水素製造セルスタック 1 0 の各セル内部が十分な湿潤状態になった時点で、電源 2 1 を起動させ、水素製造セルスタック 1 0 の各水素製造セルに電力を供給し、水素の製造を開始する。

【 0 0 4 3 】

水電解運転時は、タンク 1 4 からポンプ 1 3 により、配管 1 2 を通じて、水素製造セルスタック 1 0 の各セルの酸素側にタンク 1 4 からの純水が供給される。供給された純水は、膜・電極接合体の電極触媒上で、電源 2 1 から供給された電流量に応じて電気分解される。電気分解により発生した酸素ガスと、電解されなかった純水は、配管 2 2 を通じて、タンク 1 4 に戻される。

【 0 0 4 4 】

そして電気分解により発生した水素ガスと、プロトンの移動に伴い随伴してきた純水は、タンク 2 4 に送られる。そしてタンク 2 4 内において気液分離された、水素ガスは配管 2 5 へ送られる。一方、タンク 2 4 で気液分離されて抽出された純水は、タンク 2 4 内の圧力を利用して配管 2 6 を通って、タンク 1 7 に返送される。

【 0 0 4 5 】

なお装置を停止する際は、電源 2 1 からの電力を遮断し、電磁弁 5 0 を開とすることで、系内の水素ガスを排気する。そして系内がほぼ常圧になった以後、ポンプ 1 3 を停止させる。また、起動から停止までの間、両極側のタンク 1 4、2 4 の水位制御や、純水の水質維持は通常通り行われる。

【 0 0 4 6 】

そして何らかの事情、たとえば電源 2 1 に対する電力の供給が停止するなどして、電源 2 1 からの水素製造セルスタック 1 0 の各セルに対する電力供給が停止すると、その停止時間は、制御装置 C の内部に設けられた停止時間計測装置（図示せず）によって計測される。そして、電力供給の停止時間が所定の値に達したら、電磁弁 5 0 に対して開指令が出力される。この開指令によって、水素ガス系内のガスは、枝管 5 1 を通じて、系外に排気される。

10

【 0 0 4 7 】

前記した停止時間の所定の値としては、たとえば 3 0 秒を例示できる。図 3 には、電力供給停止時の水素製造システム 1 における、水素ガス側を 0 . 9 5 M P a (G)、酸素ガス側を常圧（外気開放）とした場合の、水素ガス側から酸素ガス側へのクロスリーク量を計測した結果を示す。図 3 において、水素側の圧力低下分は、膜を介して酸素側へ透過したことになり、0 . 5 h (3 0 分) で水素側の圧力が 1 2 0 k P a 低下している。酸素側の圧力は大気圧であり、絶対圧力は 1 0 1 . 3 k P a である。したがって、水素側 0 . 9 5 M P a (G)、酸素側常圧（大気圧）の場合には、酸素側体積に対して 4 % / m i n の割合で水素ガスが酸素側に透過していることが分かる。このことから、安全性を考慮して爆発下限の半分である 2 % に到達する時点、つまり電力供給の停止時間が 0 . 5 m i n (3 0 秒) となった場合には、直ちに電磁弁 5 0 を開とし、系内の水素ガスを排気することで、水素製造セル 1 0 0 の膜・電極接合体 1 1 1 のガス透過による、酸素側水素濃度上昇からセルの破損を確実に保護し、次の再起動にも備えることができる。

20

【 0 0 4 8 】

電源 2 1 からの電力の供給が停止していなくても、ガスの発生量が少ない場合、すなわち電流密度が低すぎても酸素側水素濃度は上昇する。したがって、膜・電極接合体 1 1 1 の電極触媒層の電流密度がある値に達しない場合には、強制的に運転を停止する必要がある。図 3 の結果に基づいて、各電流密度における酸素側水素濃度を算出すると図 4 のようになる。この結果からわかるように、たとえ電解用の電力が水素製造セルに供給されていても、電流密度が 0 . 1 5 A / c m ² 以上でないと酸素側水素濃度は 2 % 未満にならない。そこで、電流密度が 0 . 1 5 A / c m ² 以上であれば運転を継続し、0 . 1 5 A / c m ² 未満であればたとえ運転が可能であっても運転を強制的に停止するように、制御装置 C によって電源 2 1 の制御が行われる。

30

【 0 0 4 9 】

なお固体高分子電解質膜の厚さや、その表面に設けられた電極触媒層の仕様により、酸素側水素濃度の上昇度合いは多少上下するが、一般的な固体高分子電解質膜（約 3 0 ~ 2 0 0 μ m の膜厚）や電極触媒層が使用されている場合においては、前記した電力供給の停止時間が 0 . 5 m i n (3 0 秒)、電流密度が 0 . 1 5 A / c m ² 未満の設定にしておけば、セルを安全に保護することが可能である。なお図 3 に示したデータは、固体高分子電解質膜の膜厚が 1 2 5 μ m のものである。

40

【 0 0 5 0 】

以上のようにして電磁弁 5 0 が開放されて水素ガス側系内の水素ガスが排気された後は、タンク 2 4 内の圧力を検出している圧力計 4 2 の値が 2 0 k P a (G) 以下になった場合には、電磁弁 5 0 に対して閉指令が出力され、水素系内のガスの排気が停止される。

【 0 0 5 1 】

なお電源 2 1 からの電力の供給が停止されても、純水を循環させるポンプ 1 3 は、既述の別途設けられているバッテリー（図示せず）により運転を継続することで、外部から電力が供給された際に直ちに水素製造を行うことができる。

50

【 0 0 5 2 】

また、一定時間以上（たとえば１分以上）外部からの電力供給が停止した場合には、ポンプ１３をも停止させて、水素製造システム１を完全停止の状態にしても良い。その場合には、外部から水電解に十分な電力が供給されたら直ちにポンプ１３を起動し、系内に電解水が十分に循環されるように、１分程度純水を循環させてから、水電解を開始すればよい。

【 0 0 5 3 】

以上のようにこの水素製造システム１によれば、何らかの事情で電源２１に対する電力の供給が停止するなどして、電源２１からの水素製造セルスタック１０の各セルに対する電力供給が停止した場合、水素側ガスの圧力によって酸素側に水素ガスが透過して、酸素ガス側の水素濃度が上昇しても、爆発下限の半分である２％に到達する前に、電磁弁５０が開放されて、水素側ガスの圧力を直ちに減圧することが可能である。

10

【 0 0 5 4 】

またかかる水素ガス系の排気は、酸素側を考慮することなく、電磁弁５０の開放のみで実行することができ、またポンプ１３への気泡の混入の問題もないので、急激に減圧することが可能であり、常圧にするまでの時間が従来よりもはるかに短い。さらにまた、再度昇圧する場合にも、酸素ガス側の圧力を考慮する必要意がないので、急激に圧力上昇させることが可能であり、再起動までの時間も大幅に短縮できる。したがって、起動停止が頻繁、かつ不規則に起こるような変動が激しい、自然エネルギー由来の電力を用いた高圧水素製造にも好適に採用可能である。

20

【 0 0 5 5 】

さらに、水素側、酸素側の水貯蔵兼気液分離用のタンク２４、１４についても、気層部に差圧調整用としてのパuffa機能を持たせる必要はなく、気液分離機能と給排水に対して水位制御を確実に行える程度の容量があればよいので、従来のこの種のタンクに比べるとはるかに小型化が図れる。したがって、かかる点からしても、水素側の系内の圧力を常圧にするまでの時間、常圧から再昇圧するまでの時間を、従来よりも短縮することが可能である。それに伴ってエネルギーの浪費も抑えられる。

【 0 0 5 6 】

以上の実施の形態でもわかるように、本発明は、太陽電池を用いた太陽光発電や風力発電等の発電量の変動が激しい電力での水素製造に適している。また前記したように、短時間で所定の圧力まで昇圧でき、頻繁な起動停止にも対応できることから、従来の水電解装置で対応していた水素需要のみならず、将来的には燃料電池自動車等の水素を必要とする機器に対して、水素需要に応じた瞬時の水素製造が可能である。なお、その時の電力源は系統電力、太陽光や風力といった自然エネルギーなどあらゆる電力を利用可能である。

30

【 0 0 5 7 】

本発明は、固体高分子形の水電解装置と燃料電池のセルを一体化した可逆セルに対しても適用がある。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 8 】

本発明は、水電解を利用して高圧水素を製造する際に有用である。

40

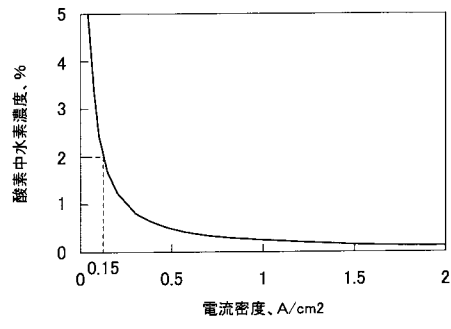
【符号の説明】

【 0 0 5 9 】

- １ 水素製造システム
- １０ 水素製造セルスタック
- １３、３１ ポンプ
- １４、１７、２４ タンク
- ２１ 電源
- ４１、４２ 圧力計
- ５０ 電磁弁
- Ｃ 制御装置

50

【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
H 0 1 M	8/00	(2006.01)	H 0 1 M	8/00	Z	
H 0 1 M	8/06	(2006.01)	H 0 1 M	8/06	R	
H 0 1 M	8/10	(2006.01)	H 0 1 M	8/10		

(72)発明者 加藤 敦史

東京都千代田区神田駿河台四丁目2番地5 高砂熱学工業株式会社内

Fターム(参考) 4K021 AA01 BA02 CA05 CA08 CA09 CA10 CA11 CA13 DB43 DC03
DC15
5H026 AA06
5H027 AA06